

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DIRECTOR

ENRIQUE HERRERO DUCLOUX

SECRETARIOS

CARLOS A. GRAU CLEMENTE ORLANDI

TOMO I



LA PLATA
TALL. GRAF. OLIVIERI Y DOMINGUEZ
Calle 4, 42 y 43

1923

Apareció el 15 de Febrero

AVISO

Con el fin de evitar extravíos en la correspondencia, rogamos se nos hagan los envíos a la siguiente dirección:

AVIS

Afin que la correspondance ne s'égaré, prière, de l'envoyer à l'adresse ci-dessous:

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Calle 47 esq. 1. — LA PLATA (República Argentina)

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DIRECTOR

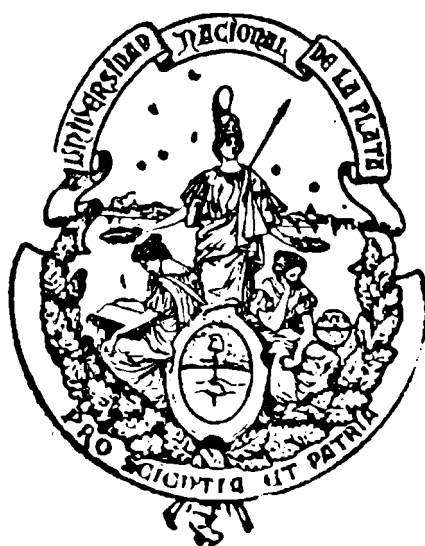
ENRIQUE HERRERO DUCLOUX

SECRETARIOS

CARLOS A. GRAU

CLEMENTE ORLANDI

TOMO I



LA PLATA

TALL. GRAF. OLIVIERI Y DOMINGUEZ

Calle 4, 42 y 43

1923

Apareció el 15 de Febrero

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CONSEJO ACADÉMICO (1922)

Decano

Profesor Augusto Scala

Consejeros

Doctor Angel Bianchi Lischetti	Doctor Manuel V Carbonell
— Juan Carlos Delfino	— Enrique Herrero Ducloux
— Alejandro M. Oyuela	— Pedro T. Vignau

Consejero Suplente

Doctor Juan E. Machado

Secretario

Señor Felix Mouzo

Delegado al Consejo Superior

Profesor Edelmiro Calvo

Delegados de Egresados

Señor Juan B. Belano	Doctor Juan M. López
----------------------	----------------------

Delegados de Estudiantes

Señor Pedro Carriquiriborde	Señor José Ursini
-----------------------------	-------------------

LA REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Creada la Facultad de Ciencias Químicas, por decreto del Poder Ejecutivo de fecha 9 de octubre de 1919, la primitiva Escuela de Química y Farmacia anexa al Instituto del Museo, entraba a formar parte integrante de la Universidad como nuevo organismo independiente, aunque continuaban funcionando sus aulas y laboratorios, así como su administración, en el local del mismo Museo.

Interrumpida poco tiempo después su marcha, en virtud del movimiento estudiantil que bregó tesoneramente durante nueve meses, hasta lograr la implantación de la reforma, y aplicadas, como consecuencia de ésta, las nuevas disposiciones estatutarias que dan intervención a los alumnos y egresados, conjuntamente con los profesores, en la elección de sus autoridades, cumpome el alto honor de ser elegido para desempeñar el primer Decanato.

Dedicué desde el primer momento preferente atención a la reorganización de la Facultad, y obtenido un local más apropiado para su instalación, logré, entre otras iniciativas, dar forma al pensamiento de exteriorizar la labor de nuestra casa de estudios, con una publicación, que aun siendo modesta, pudiese figurar dignamente a la par de otras similares existentes ya en nuestra Universidad y otras del país y del extranjero.

Si bien es cierto que muchos trabajos importantes de sus profesores, han sido publicados en la *Revista del Museo*, o en publicaciones variadas, no lo es menos que el carácter de las mismas, restaba individualidad a esas producciones, pues aparecían bajo un título que las sustraía a la bibliografía química.

Por tanto, hechos los trámites necesarios para obtener una partida que permitiera la creación de una Revista apropiada a sus fines, como

contenido e independencia absoluta y lograda aquella de inmediato, por la adhesión entusiasta y unánime del H. Consejo Superior, detalle éste que me complace en recordar en estas líneas, propuse al H. Consejo Académico de la Facultad la creación de la Revista, así como la designación de su comisión redactora, que quedó constituida por un profesor como Director, un egresado y un alumno, para que tanto aquéllos como éstos estuvieran representados, formando un conjunto armónico, de indudables beneficios futuros.

Así mismo se resolvió se hallaran siempre representadas, en la Comisión redactora, las dos disciplinas científicas: Química y Farmacia, que cultivadas en la casa común, son la base de sus enseñanzas y de sus actividades científicas.

Entrará la *Revista de la Facultad de Ciencias Químicas*, en el amplio campo de la ciencia y ejercerá su acción saludable en nuestro ambiente científico, con su producción, resultado de los desvelos de la gran familia espiritual, que debe luchar no solamente para arrebatarse un secreto a la naturaleza, sino también para hacer más reales aun los lazos de cariño, consideración y mutuo respeto, entre profesores y alumnos.

La dirección ha sido confiada al Profesor y Consejero de la Facultad Dr. Enrique Herrero Ducloux e integrada la Comisión redactora con los señores Clemente Orlandi y doctor Carlos A. Grau como representantes de los egresados y de los estudiantes respectivamente.

No hago la presentación de su Director, organizador de la primitiva Escuela de Química y Farmacia, eminente como hombre de ciencia y profesor, que une a estos títulos el de ser un hábil publicista, para quien no tiene secretos la organización de una Revista de la índole de la nuestra.

Sus colaboradores sabrán ayudarlo en la tarea y la *Revista de la Facultad de Ciencias Químicas* de la Universidad Nacional de La Plata, será un alto exponente de nuestra mentalidad y honor de la ciencia argentina.

AUGUSTO SCALA

La Plata, agosto de 1922.

DATOS ANALÍTICOS
DEL
PETRÓLEO DE PLAZA HUINCUL (NEUQUEN)

POR EL
DOCTOR J. ALFREDO LAFFONT

LOS YACIMIENTOS ¹

A raíz de cierto trabajo de perforación efectuado en el año 1916, en el territorio del Neuquen, por una compañía particular, se tuvo conocimiento de la existencia de una formación petrolífera contenida en el jurásico superior. Dicha perforación había atravesado en sus 400 metros de profundidad, los estratos con dinosaurios y penetrado en el cretáceo inferior en horizontes correspondientes al hauteriviano o valanginiano. A juicio de los geólogos, los pliegues o mejor dicho los anticlinales y sinclinales de los estratos dinosaurianos, coincidían con los de los estratos del cretáceo inferior y del jurásico, de tal modo que determinados aquéllos, quedaban evidenciados los puntos más adecuados para ubicar las perforaciones de exploración. La citada compañía no tuvo en cuenta la importancia de factores de todo orden (técnicos y económicos), resultando inútiles los esfuerzos que ella hiciera para encontrar petróleo.

La Dirección General de Minas, Geología e Hidrología del Ministerio de Agricultura, por intermedio de sus dependencias, buscó un nuevo anticlinal, alejado del primero, eligiendo el de Plaza Huincul, en donde el geólogo Dr. Juan J. Keidel, ubicó el punto en que consideró conveniente efectuar la perforación y así, al finalizar el año 1918, se descubre un yacimiento petrolífero al perforar el pozo núm. 1 y a una profundidad entre

¹ E. HERMITTE, *El estado de la cuestión petróleo*, 38.

600 y 608,85 metros ², precedido por varios desprendimientos gaseosos cuyos análisis dieron el siguiente resultado:

Anhídrido carbónico	0,10 %
Oxígeno.	1,20
Oxido de carbono	1,
Azoe.	9,2
Carbuos no saturados.	vestigios
Metano.	78,2
Etano.	10.3

La producción oscila entre 500 y 700 litros cada 24 horas. Posteriormente el mismo geólogo ubicó otros puntos para nuevas perforaciones, las que dieron resultados no menos felices, contando en la actualidad la explotación, con cinco pozos de petróleo (1, 2, 4, 5, 7,) los que producen reunidos un término medio de 50 a 55 metros cúbicos semanales.

Los pozos G₁, 3 y 6 (los dos últimos en construcción) suministran gases, que son empleados como combustible en la explotación, habiéndose así solucionado un problema de carácter económico, pues la leña se hacía cada vez más escasa en la zona de reserva y sus alrededores ³. La producción de gas de los pozos se mantiene invariable, abasteciendo con suficiencia todas las necesidades de la explotación, a pesar de lo cual la presión de los gases en la boca de los pozos se mantiene más o menos constante: 3 atmósferas en el pozo 3 y 6 atmósferas en el pozo G₁.

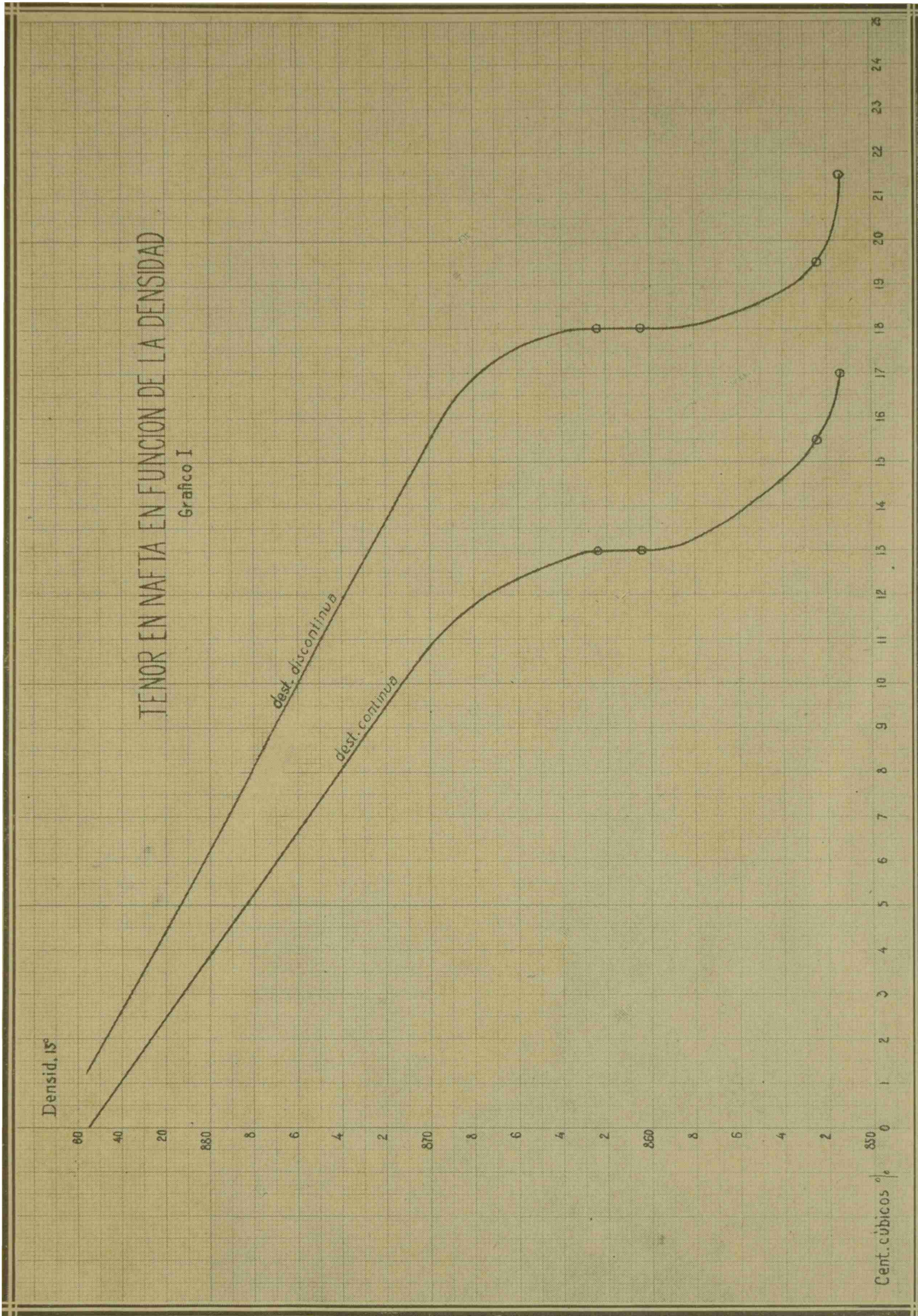
Otro renglón al cual se presta preferente atención es la provisión de agua, siendo un elemento de indiscutible valor para el desarrollo de la población industrial y empleándose bajo forma de vapor en determinados trabajos. La provisión está asegurada hasta el presente con la perforación del pozo A₁, el cual produce agua de la octava napa, cuyo análisis ha dado el siguiente resultado ⁴:

Napa .	Ascendente
Profundidad	192,05 a 202,41 m.
Aspecto .	límpido
Color .	incolora
Olor	inodora
Tacto.	normal
Reacción al tornasol	alcalina
" " " (en caliente)	"
" a la fenolftaleina (en frío)	"
" " " " (en caliente)	"

² Memoria Dirección Minas, XIV, núm. 3, 39.

³ Memoria Dirección General Minas, XV, núm. 3, 99

⁴ Memoria Dirección General Minas, XV, núm. 3, 106.



Materia en suspensión (total)	poca cantidad
„ orgánica (sol. ácida)	—
„ „ (sol. alcalina)	—
Pérdida al rojo	—
Alcalinidad en H ₂ SO ₄	0.1125 ‰
Cloruros en Na Cl	0.8658 „
Residuo a 110°c (residuo seco)	1.9040 „
Sulfatos en SO ₃	0.5431 „
Sílice en SiO ₂	0.0320 „
Hierro y aluminio en Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.0230 „
Calcio en Ca O	0.0309 „
Magnesio en Mg O.	0.0072 „
Anhídrido carbónico total	0.1100 „
Azoe nitroso en N ₂ O ₃	no contiene
Azoe nítrico en N ₂ O ₅	„ „
Azoe amoniacal en NH ₃	„ „
„ orgánico —	—

“Agua apta para el consumo del hombre, ganado, riego y calderas, dada la naturaleza de su mineralización”.

Sin embargo, la cantidad de agua que produce este pozo resultará insuficiente para las necesidades de la explotación cuando ésta se intensifique, razón por la cual, la Dirección se ha abocado el estudio del transporte de agua del río Neuquen.

A pesar de los inconvenientes que se presentan desde su iniciación, la explotación de petróleo adelanta, como lo demuestra la población que en 1920 existía constituida por 376 personas, máxime teniendo en cuenta que con anterioridad al año 1918 no había en la región un solo poblador ⁵. Las construcciones que actualmente posee Plaza Huincul, pueden dividirse en habitaciones para el personal soltero y casado, casa para jefe de sondeo (en construcción, escuela, hospital y casa habitación para médico, planta experimental de destilería, edificio para laboratorios y habitación de un químico, talleres, almacenes, edificio de administración, etc). En la construcción de todos estos edificios, se ha empleado el adobe por convenir mucho más, dada la gran economía que representa y la rapidez con que se ejecutan las obras.

Para terminar con esta breve reseña, señalaré la gran importancia que tendrá la parte S. E. del Neuquen, donde además de la Explotación Nacional, trabajan varias empresas particulares, como la Compañía Petróleo de Challacó (Neuquen) Ltda., “La Astra”, Compañía Argentina de Petróleo S. A. y la Sociedad Emilio Kinkelin.

⁵ Memoria Dirección General Minas, XV, núm. 3, 138.

Si a la excelente calidad del petróleo—que como se verá más adelante puede competir con el mejor del mundo—se agrega la fácil comunicación con los centros poblados, gracias a las líneas del F. C. S. Kilómetro 1297, se puede augurar un hermoso porvenir para la industria petrolera de aquella zona si se confirman las esperanzas relativas a la riqueza de los yacimientos.

MÉTODOS ANALÍTICOS Y RESULTADOS

Las grandes analogías que presentan por sus propiedades físicas y químicas los hidrocarburos que forman el petróleo y la diferente composición que ofrece cada uno de ellos con el lugar de origen, impiden establecer un método general y completo de análisis, reduciéndose hoy día, a pesar del adelanto de la química analítica, a la obtención de ciertos datos de orden físico y químico, los cuales sirven luego para establecer comparaciones con las características de ciertos tipos de petróleos más o menos bien estudiados, y deducir de ahí sus propiedades.

Son estos mismos métodos usados en el petróleo de Plaza Huincul que pasaré en revista, junto con sus caracteres organolépticos.

Color.—En los petróleos naturales, el color varía generalmente entre el amarillo ámbar y el negro opaco. Algunos yacimientos americanos producen petróleos incoloros. Los rusos, rumanos, austriacos, son negros. El de Plaza Huincul es marrón muy oscuro y en capa delgada marrón claro. El de Comodoro Rivadavia es negro.

Olor.—El olor es más o menos pronunciado según su tenor en materias volátiles. Cuando son ricos en compuestos sulfurados el olor es aliáceo. Grandes cantidades de ácidos nafténicos le comunican un olor desagradable que recuerda el líquido alcalino de lavaje de las lanas. El de Plaza Huincul posee un olor aromático agradable que se asemeja al de la nafta purificada del comercio.

Densidad.—Es una constante de gran importancia, sobre todo para los petróleos de una misma región, como lo hacen notar Engler y Ubbelohde, pues con la densidad (conocidas ya las características del petróleo) se puede formar el técnico una idea más o menos exacta del contenido en nafta, kerosene y aceites pesados.

Los petróleos americanos tienen una densidad que varía de 0,765 a 0,950, oscilando en la mayoría de los casos entre 0,795 y 0,829. En los de origen rumano o ruso varía entre 0,785 y 0,960 y en general entre 0,800 y 0,830.

La densidad de los petróleos de Plaza Huincul, oscila entre límites muy estrechos, como podrá verse en el cuadro siguiente:

Pozo	I	II	IV	V	VII
Densidad a 15° c.	0,8524	0,8604	0,8624	0,8514	0,8853
„ „ „	—	—	—	0,8896	—

Obsérvese la variación experimentada por la densidad del petróleo del pozo 5, la segunda de las cua es se efectuó en el laboratorio al poco tiempo de haberse perforado dicho pozo, y la primera (0,8514) algunos meses más tarde.

Las densidades de los petróleos y de los productos de fraccionamiento de los cuales me ocuparé más adelante, fueron tomadas con la balanza de Westphal y reducidas a 15° con la fórmula general $De = Dt - a(t - e)$ en que De es la densidad a 15°, Dt es la densidad a t grados, $e = 15°$, t temperatura a la cual se operó y a un coeficiente de dilatación, que Mendelejeff ha hallado experimentalmente para los productos rusos. ⁶

Fraccionamiento.—El fraccionamiento tiene por objeto determinar la proporción de los diferentes productos contenidos en un petróleo y como tal, es una operación de una importancia capital.

Cuando se somete el petróleo a la acción del calor, los carburos que lo forman se desprenden sucesivamente por orden de volatilidad, pero muchos carburos, compuestos oxigenados, compuestos sulfurados, de edificio molecular muy complicado, se descomponen transformándose en otros de menor peso molecular. A medida que se eleva la temperatura, la descomposición aumenta y estas transformaciones que experimentan los compuestos, serán función del grado termométrico, del tiempo durante el cual actúa el calor, de la forma de los aparatos, etc. Se comprende entonces que la destilación de un petróleo deba hacerse siempre con un aparato dado y siguiendo una técnica preestablecida, para poder obtener datos comparables.

El Congreso Internacional de Petróleo, reunido en Bucarest, ha adoptado el aparato de Engler modificado por Ubbelohde que consiste ⁷ en un balón (vidrio) de 6,5 cm. de diámetro, con cuello de 15 cm. de largo y 1,5 de diámetro. El tubo lateral de desprendimiento está colocado a 6,5 cm. de la parte superior del balón. El refrigerante está constituido por un tubo de vidrio de 10 mm. de diámetro interior y 45 cm. de longitud total. Los pro-

⁶ POST Y NEUMANN, I. 394.

⁷ *Ibid.*, I., 352.

ductos destilados son recogidos en una bureta de vidrio, colocada en un baño refrigerante. Las fracciones pueden ser medidas o pesadas.

Para la destilación propiamente dicha pueden elegirse dos métodos: el discontinuo y el continuo, obteniéndose datos muy diferentes, según la técnica seguida.

Se introduce en el balón 100 cm³ de petróleo, previamente deshidratado con cloruro de calcio según técnica indicada más adelante, se le adapta un termómetro por medio de un tapón de corcho que cierre perfectamente y cuyo bulbo debe quedar a la misma altura que el tubo de desprendimiento del balón, para tomar la temperatura de los vapores. Se calienta regulando de tal manera la temperatura, que puedan obtenerse 2,5 cm³ de destilado por minuto. El comienzo de ebullición es por convención la temperatura a la cual la primera gota de líquido se desprende de la extremidad del refrigerante. Una vez llegado al límite de fraccionamiento, se retira la llama hasta que la temperatura haya descendido unos 20° c. más o menos, después se calienta nuevamente hasta alcanzarla de nuevo. Se repiten estas operaciones mientras pasen más de 6 gotas. Debe retirarse la llama unos cuatro o cinco grados antes de llegar al punto primitivo en estos sucesivos calentamientos, porque la temperatura sube tan rápidamente que pasa con mucha facilidad el límite deseado y especialmente desde el tercer calentamiento en adelante.

El aparato usado en la destilación continua es más o menos el mismo que el anterior, con la diferencia que el balón está envuelto en una cubierta de tela, que evita los enfriamientos debidos a las corrientes de aire, precaución sin la cual no es posible obtener una velocidad de destilación regular, la que debe ser de dos gotas por segundo. Comenzada la destilación, la temperatura asciende lentamente si el calentamiento es llevado con cuidado, pero llega un momento en que ésta se detiene, se producen humos blancos en el interior del balón y desde ese instante empieza el descenso, si no se lo evita con un calentamiento algo brusco, posible con pequeña cantidad de petróleo, pero muy difícil con grandes cantidades. Este fenómeno es llamado cracking (del inglés quebrar) y se produce a distintas temperaturas según la composición del petróleo.

Los nombres con que se designan los diferentes productos de fraccionamiento varían con las necesidades de las industrias de cada país y sin pecar de exagerado puedo decir que cada destilería da el nombre que le conviene de acuerdo con las exigencias comerciales. Los ejemplos siguientes nos ilustrarán para juzgar el sistema adoptado con las muestras estudiadas.

Nombre ⁸	Temperaturas	Nombre ⁹	Límites de ebullición	Densidad
Eter de petróleo	45 a 70°	Eteres de petróleo .	40 a 70°	0,635 — 0,660
Esencia de petróleo	70 a 120°	Gasolina .	70 a 80°	0,660 — 0,667
Esencia mineral o ligroína		Bencina .	80 a 100°	0,667 — 0,797
Aceite de petróleo rectificado		Ligroína .	100 a 120°	0,707 — 0,722
Aceite clarificado		Petrolina .	120 a 150°	0,722 — 0,737
Aceite pesados	hasta 400°	Petróleo de alumbrado	1 ^a calid. 150 a 200°	0,753 — 0,864
Alquitranes	residuos de la destilación		2 ^a „ 200 a 250°	
			3 ^a „ 250 a 300°	
		Aceites pesados .	mas de 300°	0,7446 — 0,8588
		Aceite parafina .	—	0,8588 — 0,9590
		Coke .	—	—

⁸ BERTHELOT Y JUNGFLAISCH, *Chimie Organique*, I, 110.

⁹ MOLINARI, *Química industrial*. II, 100.

Nombre ¹⁰	Límites de ebullición	Densidad
Eter de petróleo ligero (Gasolina I) .	30 a 80	0,620 — 0,660
Eter de petróleo pesado (Gasolina II)		
Bencina ligera .	30 — 95	0,660 — 0,680
Bencina p. automóviles de lujo .	60 — 100	0,680 — 0,705
Bencina p. automóviles comunes .	60 — 120	0,690 — 0,725
Bencina p. automóviles pesados .	60 — 150	0,720 — 0,770
Bencina común (Nafta C).	60 — 100	0,670 — 0,720
Ligroína (Nafta B).	80 — 120	0,707 — 0,730
Aceite de limpiar (Nafta A)	120 — 150	0,720 — 0,750
Sucedáneo de la esencia de trementina .	110 — 150	0,730 — 0,750

¹⁰ VILLAVECCHIA, *Química Analítica Aplic.* II, 4, 5.

Agréguese a estos nombres los de cimógeno, rigoleno, soleno, auto-gasolina, autonafte, etc., y se tendrá una idea de lo que significa la clasificación de las fracciones por nombres.

En este trabajo adoptaremos la clasificación propuesta por Engler:

Fracción hasta 150° c: Nafta (Benzine)
„ de 150 a 300° c: Kerosene (Huile lampante)
„ arriba de 300° c: Residuos (Huile de graissage)

y además como el refrigerante usado en nuestras destilaciones tenía una medida mayor que la exigida, tomaremos la temperatura inicial de destilación en el momento en que la primera gota se desprende del tubo del balón y no la temperatura en que la primera gota se desprende del refrigerante.

En el cuadro siguiente expongo los resultados obtenidos por el fraccionamiento del petróleo de Plaza Huincul.

Destilación discontinua

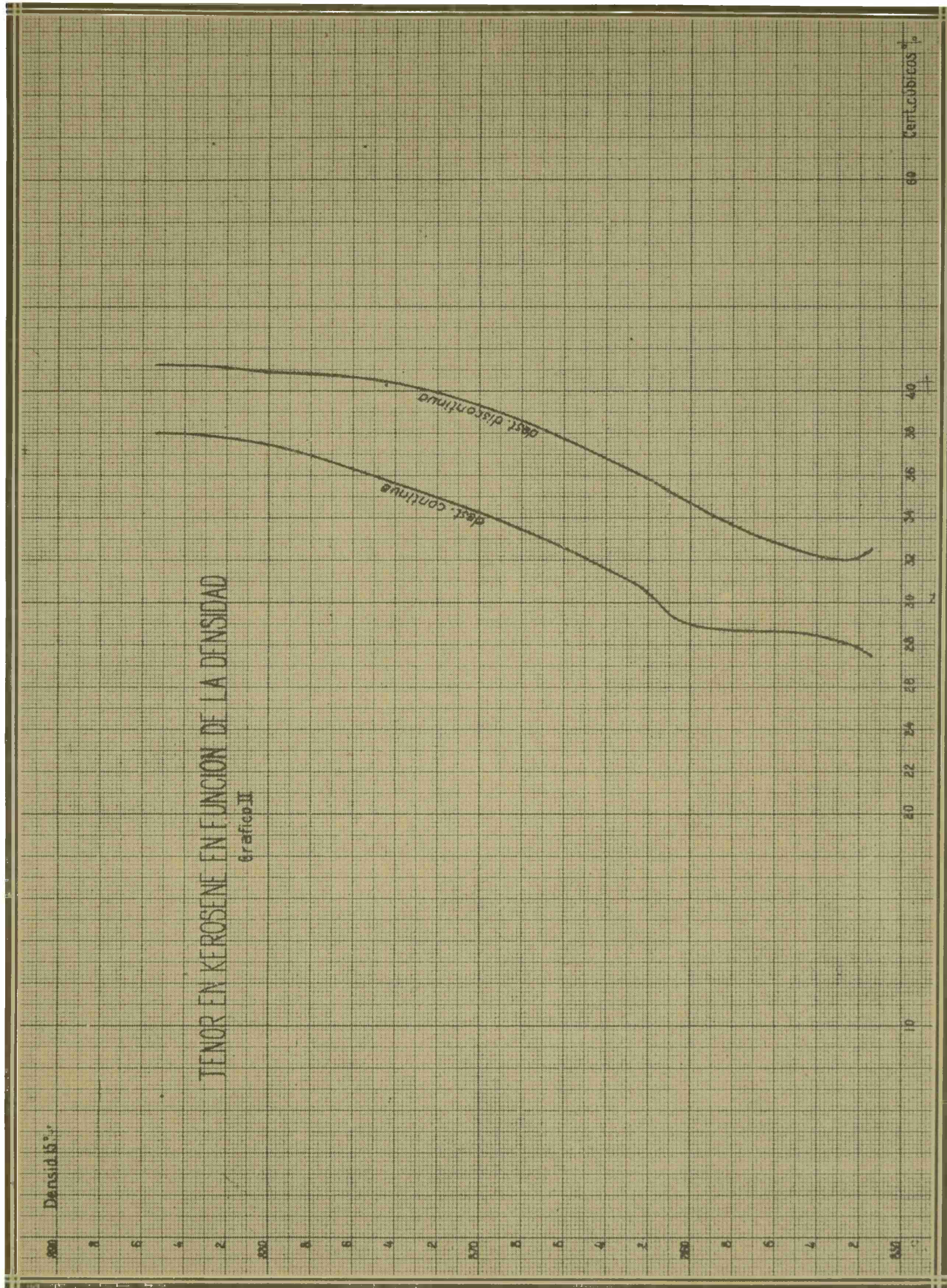
Densidad a 15°/4° = 0,8614

Volumen = 100 cm³ en balón de 125 cm³

Hora	Temp.	Rendimiento en cm ³ .	Hora	Temp.	Rendimiento
4,34	67°	Se desprende 1 gota	9,2'	300°	28 cm ³
4,37'30"	150°	10 cm ³	9,3	270°	—
4,39	130°	—	9,5'30"	300°	1
4,41	150°	2,2	9,6'30"	270°	
4,42'30"	130°	—	9,9'	300°	0,8
4,44	150°	1	9,9'30"	270°	—
4,45'30"	130°		9,12	300°	0,4
4,46'30"	150°	0,8	9,12'31"	270°	
4,48'30"	130°		9,15'	300°	0,4
4,50	150°	0,5	9,16	240°	
4,51	130°		9,19	300°	0,4
4,53	150°	0,5	9,20	270°	—
4,54	130°	0,5	9,22'30"	300°	0,4
4,56	150°	0,2	9,23"	270°	—
4,57'30"	130°		9,25'	300°	0,4
4,59	150°	0,2	9,26	270°	—
5,08'30"	130°		9,29	300°	0,4
5,2'	150°	0,2	9,29'30"	270°	
5,3'30"	130°		9,32	300°	0,4
5,5'	155°	0,4	9,32'30"	270°	—
5,6'30"	130°		9,35'30"	300°	0,4
5,8	150°	II gotas	9,36'	270°	—
Nafta 16 % en volumen			9,38'30"	300°	0,4

SEGUNDO ENSAYO

Hora	Temp.	Rendimiento en cm ³ .	Hora	Temp.	Rendimiento
12,47'50"	72°	Cae la 1 ^a gota	9,39'	270°	
12,52	150°	9,5	9,11'50"	300°	0,4
12,54'30"	130°		9,42	270°	
12,57	150°	2 „	9,45'	300°	0,3
12,59'30"	130°		9,45'30"	270°	
1,00'30"	150°	1,5 „	9,48	300°	0,2
1,2'	130°		9,48'50"	270°	
1,5'	150°	0,5 „	9,51'30"	300°	0,2
1,6'	130°		9,52	270°	
1,8'	150°	0,8 „	9,55	300°	0,2
1,9'30"	130°		9,55'30"	270°	
1,12	150°	0,2 „	9,58'20"	300°	0,2
1,13'30	130°		9,58'50"	270°	
1,16	150°	0,3 „	10,1'30"	300°	0,2
1,17,30'	130°		10,2	270°	
1,20	150°	0,5 „	10,4'30"	300°	IV gotas
1,21'30"	130°		Kerosene % en vol. 35 cm ³ . RESUMEN Nafta 16 % en volumen Kerosene 35 % „ Resíduo por diferencia 49 %		
1,24	150°	0,15 „			
1,25'30"	130°				
1,28	150°	0,2 „			
1,29'	130°				
1,32'	150°	0,2 „			
Nafta % en volumen 15.85 cm ³					



CUADRO DE DESTILACION DE DIFERENTES MUESTRAS DE PETROLEO
DE PLAZA HUINCUL

Destilación en balón Engler sobre 100 cm³ petróleo

Número del pozo	I	II	III	V	VII	Tanque
Densidad a 15°/4°.	8524	8604	8624	8514	8853	8614
La 1ª gota se desprende.	54°	67°	70°	57°	86°	67°
Hasta 100 han destilado	2,5	1	1,5	4	0,	2
„ 150° „ „ (dest. continua).	15,5	13	13,0	17	0,80	12
„ 150° „ „ („, discont.).	19,5	18	18	21,5	1,2	—
De 140 a 250° „ („, continua).	15	18	15	17,5	22,5	22
„ 150 a 300° „ („ „)	28	29	28	27,5	38	30
„ 150 a 300° „ („, discont.).	32''	35	32	32,5	41	—
„ 300 a coke „ („, continua).	42,5	—	—	—	50	—

Estudiando la variación que experimenta el tenor en nafta en función de la densidad a 15°/4° según el gráfico primero se deducirá, como puede verse, que a medida que aumenta la densidad del petróleo, disminuye la cantidad de materias volátiles (nafta), lo que concuerda con la opinión de Engler y Ubbelohde expresada al hablar de la densidad. No se puede afirmar definitivamente que todos los petróleos de esta región obedezcan a la ley citada, debido a la pequeña cantidad de pozos perforados y a las variaciones que puede aun sufrir el petróleo de los mismos, como se verá en el cuadro siguiente:

POZO V

Densidad a 15°/4°	0,8896	Densidad a 15°/4°.	0.8514
1ª gota.	82°	1ª gota	57°
Hasta 150° (discontinua)	4,5 cm ³	hasta 150° (discontinua)	21,5 cm ³
De 150 a 300° „	40	150 a 300° „	32,5

En el gráfico citado se observa un punto aislado por el cual no pasa la curva y esta excepción se debe probablemente a la pérdida de materias volátiles experimentada por dicho petróleo, almacenado durante largo tiempo en un depósito, el que perfectamente cerrado dejaba escapar grandes cantidades de gases cuando se abría.

El gráfico II nos muestra la variación del tenor en kerosene en función de la densidad y con las salvedades hechas al hablar de la nafta, se puede decir que "a medida que aumenta la densidad, aumenta el tenor en kerosene", pero nótese que entre ciertos límites bastante amplios de densidad 850 a 862, la variación del tenor en kerosene es muy pequeña y alcanza apenas a 2,5%, mientras que para la nafta llega hasta un 4%, de donde se "deducirá" (no se puede afirmar) que entre estos límites la cantidad de kerosene es más o menos constante.

Operando con el mismo petróleo del tanque pero con un balón de destilación de 600 cm³ de capacidad y sobre 500 cm³ de petróleo, he obtenido los siguientes datos:

Hora	Temperatura	Rendimiento	Hora	Temperatura	Rendimiento
1,2'	150°	55 cm ³	3,13'30"	300°	150 cm ³
1,8'	150°	6 „	3,25	300°	8 „
1,13'30"	150°	3,8 „	3,26	300°	2,8 „
1,19	150°	2,8 „	3,29	300°	2,7 „
1,24'38"	150°	2,5 „	3,32	300°	2,5 „
1,30'	150°	2, „	3,35'50"	300°	2, „
1,35'	150°	1,8 „	2,40	300°	2, „
1,40'3	150°	1, „	3,44	300°	3, „
1,45'30"	150°	1, „	3,55	300°	7,5
2,37'	150°	7, „	4,24	300°	16,6
			4,52	300°	14,5 „
Por cada aumento de temperatura hasta 150° se desprenden 5 gotas del refrigerante. Total 82 cm ³ o sea 16 % de nafta.			Total 211,6 cm ³ o sea un 42,2 % de kerosene		

El porcentaje en nafta no ha variado, en cambio el de kerosene ha aumentado; pero este aumento es independiente de la capacidad del aparato y

únicamente es función del tiempo. En efecto para obtener 7 cm³ de nafta en la última destilación se ha puesto 42 minutos, mientras en las anteriores del mismo cuadro se ponía 5'. El mismo procedimiento se usó en el kerosene destilando 7,5 cm³ en 11 minutos, 16,6 en 29, y 14,5 en 28 minutos.

Para establecer comparaciones con los datos de Engler ¹¹, he fraccionado el petróleo de 20° en 20° como se verá a continuación:

DESTILACION CONTINUA

	Pozo V	Depósito
Densidad	0.8514	0.8614
Hasta 100°	4,5 cm ³	2 cm ³
100 a 130°	6,5 „	4 „
130 a 150°	5 „	5 „
150 a 170°	5 „	5 „
170 a 190°	5 „	5 „
190 a 210°	5 „	5 „
210 a 230°	4,5 „	4 „
230 a 250°	3 „	4,5 „
250 a 270°	3 „	4,5 „
270 a 300°	6,5 „	6 „

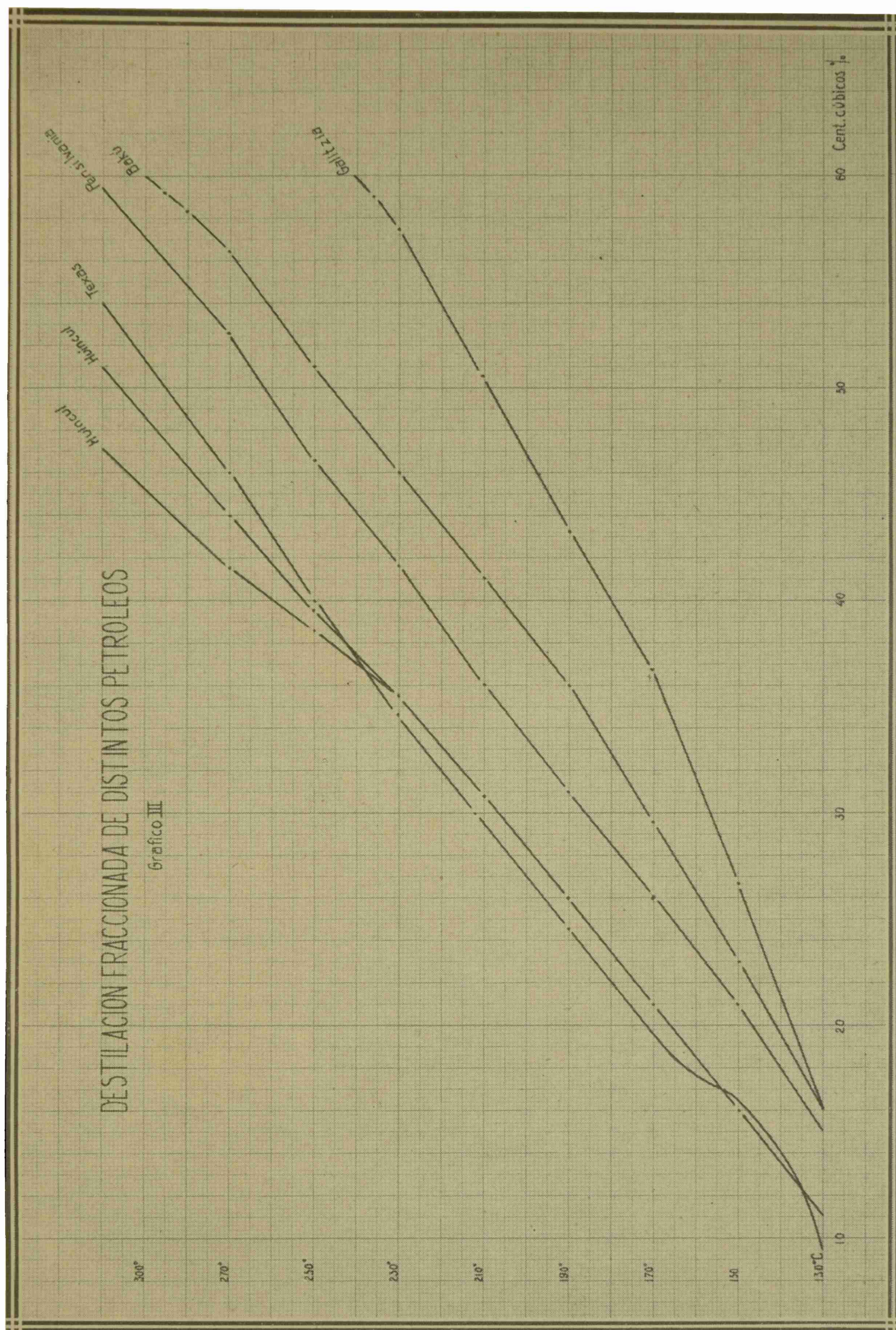
¹¹ POST'Y NEUMANN, *loc. cit.*, I 330.

DATOS DE DESTILACION

Por el procedimiento de Engler

	Densidad	Comienzo ebullicion	Hasta 130°	130 a 150°	150 a 170°	170 a 190°	190 a 210°	210 a 230°	230 a 250°	250 a 270°	270 a 300°	Hasta 150°	150 a 300°	Arriba 300°
Pensilvania I	8175	82°	15	6	5	5	5	5,75	4,75	6	6,75	21	38,25	40,75
Pensilvania II	8010	74°	24,5	7	4,5	4,5	6,5	5	4,75	3,25	6,50	31,5	35	33,5
Galitzia (Slob)	8235	90°	16	10,5	10,25	6,5	6,5	7	6,75	6	4	26,5	47	26,5
Bakú (Ribiej)	8590	91°	16	7	6,5	6,5	5	5	5	5,5	4,5	23	38	39
Bakú (Balakar)	8710	106°	3,75	4,75	5,5	4,75	5,25	5	7	4,75	7,25	8,5	39,5	52
Huincul (P. V.)	8514	—	11	5	5	5	5	4,5	3	3	6,5	16	32	52
Huincul (Dep.)	8614	—	6	5	5	5	5	4	4,5	4,5	6	11	34	54
Texas .	8500	55°	9,5	7	3	5	5	5	5,5	6	8	16,5	38	45,5

NOTA.—Las densidades de los petróleos extranjeros corresponden a 17° C.



Para mejor comprensión represento gráficamente el producido en función de la temperatura tomando de Pensilvania y Bakú aquellos cuyas densidades más se aproximan al nuestro, es decir 8175 y 8590 respectivamente, lo mismo que para el de Huincul los datos del pozo V, puesto que el del Depósito ya ha perdido una gran cantidad de materias volátiles. Observando el gráfico III se nota que los datos obtenidos son comparables a los del petróleo de Texas, puesto que la curva corre a muy corta distancia cortándola en dos partes, para alejarse arriba de los 240° de una manera manifiesta. Pero si consideramos el petróleo del tanque (densidad 8614 en el cuadro) con un 11% hasta 130° y lo representamos gráficamente, obtendremos que hasta 230° coincide con el gráfico del pozo V y después se aleja mucho menos del de Texas que la anterior.

Indudablemente que admitir un 11% de materias volátiles hasta 130° para el petróleo nuestro de densidad 8614, teniendo en cuenta el producido de todos los demás de la región, es un poco exagerado, pero se puede admitir teóricamente, puesto que hasta 150° (destilac. continua) los demás petróleos de densidad menor y mayor que él (véase cuadro) nos dan respectivamente 13 y 13,5 cm³ % lo que querría decir que la curva representativa en vez de correr por debajo de la de Texas, correría por arriba, pero siempre a la misma distancia.

El siguiente cuadro representa las destilaciones efectuadas en una caldera de hierro de 5 litros de capacidad, de forma cilíndrica, pero cónica en su parte inferior. Va unida por su parte superior a un refrigerante también de hierro.

Destilación s/4 litros Densidad 0,8614 15°/4
 Se recogen fracciones de 150 cm³
 Comienzo destilación a 1^h 10'
 1^a gota se desprende refrig. 82°
 Hasta 100° han destil. 25 cm³

Fracción	cm ³ .	Hora	Temperat.	Observ.	Densidad 15°	Color
I	100	10,34'	130°	Turbio	0,741	Incol.
	250	10,38	144°			
II	100	10,40'30"	158°		0,760	"
	250	10,43'30"	170°			
III	100	10,45'30"	180°		0,776	"
	250	10,49'30"	198°			
IV	100	10,52	208°		0,792°	"
	250	10,56	222°			
V	100	10,59	231°		0,808	"
	250	11,4'	248°			
VI	100	11,7'3	260°		0,823	"
	250	11,13'3"	272°			
VII	100	11,17'	285°		0,838	Débilmente amarillo
	250	11,24	300°			
VIII	100	11,27	310°		0,849	Amarillo
	250	11,36	322°			
IX	100	11,41	330°	0,856	Amarillo subido	
	250	11,48	336°			
X	100	11,51'3"	340°	0,862		
	250	11,56	344°			
XI	100	11,59	349°	Sale mucho Humo blanco	0,862	
	250	11,2'	352°			
XII	100	11,4'	354°	0,872		
	250	11,7'	356°			
XIII	100	12,8'30"	357°	0,877		
	250	12,11'30"	359°			
XIV	100	12,14'	352°	0,875		
	250	12,18'30	340°			
XV	100	12,22'3"	333°	0,869		
	250	12,35	311°			
XVI	55	1,55'	270°	0,886		

Se desprenden algunas gotas con mucha lentitud.

La turbidez en algunas fracciones se debe a la presencia de pequeñas cantidades de agua, finamente emulsionada en el petróleo.

Han destilado 3805 cm³. o sea un 95 %.

Quedan 179 gs. de coke o sea un 4,5%.

El coke es brillante, seco, quebradizo y comunica un color blanco a la llama de un mechero, cuando se pone en contacto con él.

Destilación de petróleo crudo ¹²
 Ensayo sobre 5 litros
 Densidad petróleo a 15° 0,860
 Se recojen fracciones de 250 cm³
 Comenzó el ensayo a las 8,45
 1ª gota destiló a los 67°
 A 100° habían destilado 80 cm³

Fracción	cm ³ .	Hora	Temperat.	Observ.	Densidad	Color
I	100	9,50	105°		0,722	Incoloro
	250	10	140°			
II	100	10,7	151°		0,752	"
	250	10,12	162°			
III	100	10,16	170°		0,765	"
	250	10,23	181°			
IV	100	10,28	190°		0,766	"
	250	10,36	201°			
V	100	10,44	209°		0,788	"
	250	10,55	220°			
VI	100	11,02	232°		0,801	"
	250	11,14	241°			
VII	100	11,22	254°		0,815	"
	250	11,31	266°			
VIII	100	11,38	274°		0,825	Débil amarillo
	250	11,55	286°			
IX	100	12,08	293°		0,834	Amarillo claro
	250	12,29	304°			
X	100	12,45	310°		0,841	" "
	250	1,07	323°			
XI	100	1,13	327°		0,847	" "
	250	1,23	331°			
XII	100	1,29	333°		0,848	" "
	250	1,36	336°			
XIII	100	1,41	338°		0,852	Am. débil cast.
	250	1,47	328°			
XIV	100	1,51	337°		0,852	" " "
	250	1,56	338°			
XV	100	1,59	338°		0,854	Am. regul. cast.
	250	2,05	337°			
XVI	100	2,09	336°		0,853	" " "
	250	2,15	327°			
XVII	100	2,20	319°		0,843	Am. débil cast.
	250	2,32	310°			
XVIII	100	2,45	298°		0,833	Amarillo
	250	3,10	264°			
XIX	100	6	213°		0,819	Castaño oscuro

Queda un residuo constituido casi exclusivamente por coque. Han destilado 4600 cm³ o sea un 92 %.

Representando gráficamente el tenor en productos en función de la temperatura, gráfico IV, se obtiene dos curvas que se superponen en casi todo su trayecto, que corresponden a los porcentajes de productos destilados en la misma caldera, pero con cantidades distintas de petróleo: 4 y 5 litros respectivamente y en un tiempo distinto 50' el primero y 2 h. 40' el segundo. La curva aislada representa el porcentaje en productos del mismo petróleo pero destilado en un balón de 125 cm³ de capacidad.

Nótase inmediatamente que el tenor en nafta varía notablemente siguiendo un método u otro, existiendo una diferencia de un 4% aproximadamente, pues mientras la destilación en balón da 11% de nafta, en caldera se obtiene de 6, 5 a 7, 5%. En cambio el tenor en kerosene es más o menos el mismo, pues la variación llega apenas a 1,2%.

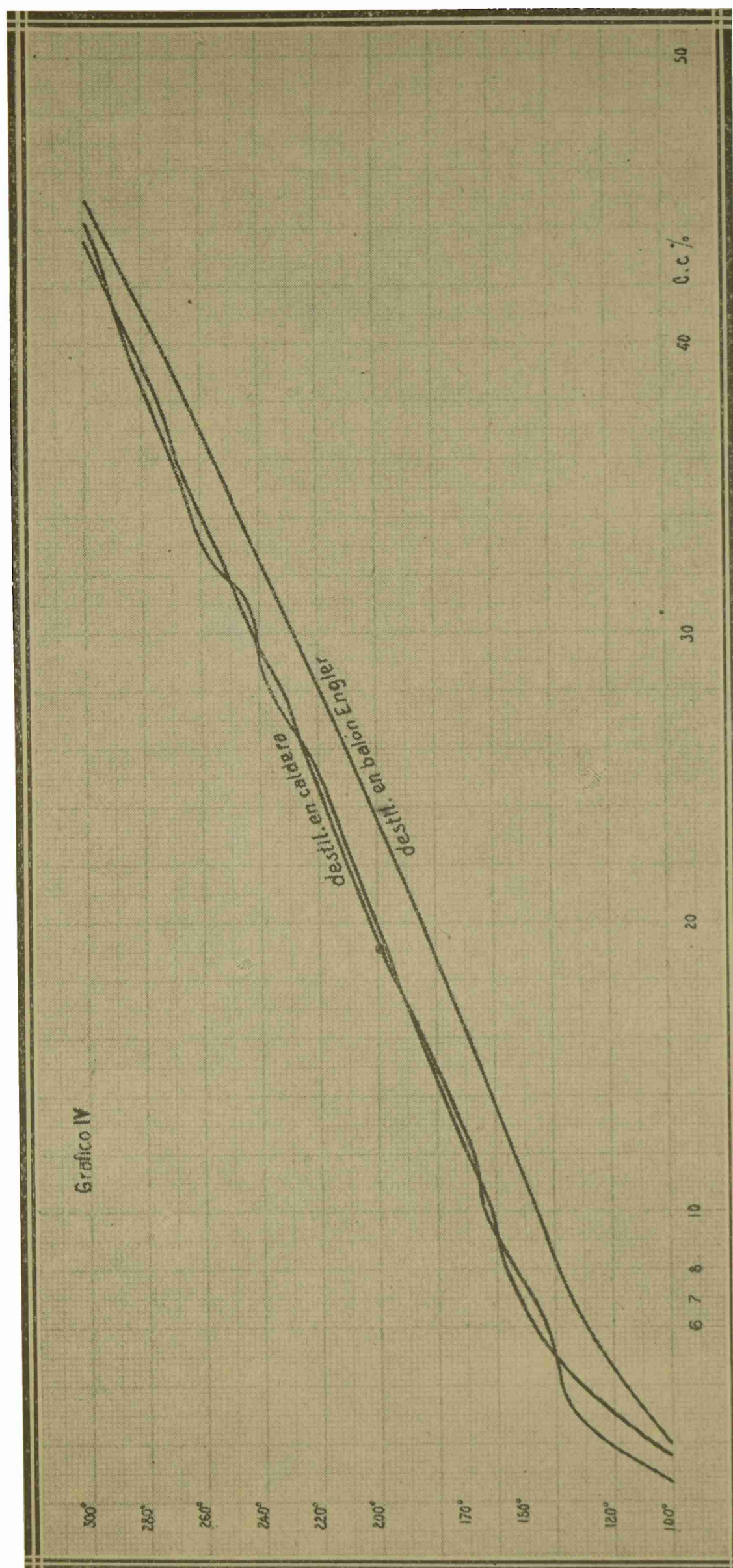
Para obtener una idea de la cantidad de productos de bajo punto de ebullición que puede dar nuestro petróleo, efectué una especie de cracking para lo cual eliminé por destilación todos los productos hasta 300° y luego el resto con gran fuego lo llevé hasta coke. 100 cm³. de este último destilado en balón Engler de 125 cm³ de capacidad fueron sometidos a la acción directa de una pequeña llama, de manera que la temperatura no pudiera ascender mucho más arriba de 300°.

Después de 2 horas de calentamiento, sin que la temperatura hubiera pasado de 300°, se obtuvieron 24,5 y 25 cm³. respectivamente con dos muestras, lo que equivaldría a un 12,5% de aumento de kerosene sobre cada petróleo bruto suponiendo que el residuo sobre el cual se opera el cracking fuera de 50 % como más o menos produce nuestro petróleo. Pero el producto obtenido de esta manera que está coloreado de amarillo canario, posee un olor muy desagradable y como se verá más adelante requiere una purificación intensa.

Conociendo la densidad de todos los productos de fraccionamiento, observemos como se comportan en los mismos datos otros petróleos, para lo cual, como siempre recurriremos a la representación gráfica, comparando con los petróleos mundiales de acuerdo con los datos de Chercheffsky¹³ cuyo cuadro expongo a continuación excluyendo el de los esquistos e incluyendo el de Huincul, (gráfico V. Curvas medias de origen). La temperatura media de ebullición se obtiene sumando las dos temperaturas inicial y final a la cual corresponde una densidad dada y dividiendo por dos:

Ejemplo: pág. 19—fracción II—principio ebullición 140°—fin ebullición 162° temp. media $\frac{140+162}{2} = 151^\circ$ a la que corresponde la densidad 0,752.

¹³ N. CHERCHEFFSKY, *Determination d'un Naphte*. Paris, 1921.



TEMPERATURAS MEDIAS DE EBULLICIÓN

Densidad 15° c.	Americanos	Rusos	Rumanos	Galitzia	HUINCUL	
					Densidad	Temper. media
0,650	55	—	—	—	0,722	103,5
0,660	63	—	—	—	0,752	151
0,670	69	—	—	—	0,765	171,5
0,680	75,5	—	72	—	0,776	191
0,670	83	82,5	77,5	—	0,788	210,5
0,700	91	87,5	81,5	—	0,801	230,5
0,710	99	93	85	—	0,815	253,5
0,720	107	97,5	88,5	88	0,825	276
0,730	116	99	93,5	92,5	0,834	295
0,740	127	101	99,5	100	0,841	313,5
0,750	141	108,5	108	113	0,847	327
0,760	160	121	114,5	129	0,848	333,5
0,770	174	139,5	134	158	0,852	337
0,780	191	158,5	153	166	0,867	348
0,790	209	169,5	172,5	183	0,872	354
0,800	227	182	179	202	0,877	357,3
0,810	248	196	194	222	—	—
0,820	266	219,5	207,5	242	—	—
0,830	279	227	221	261,5	—	—
0,840	305	245	231	—	—	—
0,850	320	264	236	—	—	—
0,860	344	286	248	—	—	—
0,870	352,5	—	264	—	—	—
0,880	361	—	284	—	—	—
0,890	369	—	306,5	—	—	—
0,900	378	—	351	—	—	—

Nótese la asombrosa similitud que presenta la curva del de Huincul con la de los americanos. Engler fracciona el petróleo entre determinados límites y halla la densidad obteniendo datos que son diferentes para los distintos petróleos. Incluyo en el cuadro de Engler, los datos del de Huincul.

Petróleo	Fracción 140 a 160°	Fracción 190 a 210°	Fracción 240 a 260°	Fracción 290 a 310°
Pensilvania .	0,7550	0,7860	0,8120	0,8325
Bakú	0,7820	0,8195	0,8445	0,8640
Huincul	0,752	0,782	0,8140	0,836

Las curvas anteriores y los datos del presente cuadro, enseñan que las densidades de las fracciones de nuestro petróleo, se encuentran comprendidas entre las americanas.

Identificado así el petróleo nuestro entre los “americanos”, creo interesante compararlo con algún petróleo también americano, para lo cual tomo los datos de Chercheffsky relativos a dos petróleos, uno de Indian Territory y el otro de Oklahoma, así como también de Pensilvania. Los datos de este último corresponden al análisis efectuado por Reichart ¹⁴ (gráfico VI).

La curva del petróleo nuestro corre entre ambas, pero tiene tendencia como se ve al final de acercarse más al de Oklahoma que al de Pensilvania.

¹⁴ E. LONGOBARDI, *Algunas investigaciones sobre los petróleos argentinos*, 75. Buenos Aires, 1909.

HUINCUL		PENSILVANIA	
Temperat.	Densidad	Temperat.	Densidad
100°	—	100 ^a	—
110°	0,726	110°	—
120°	0,733	120°	0,7325
130°	0,739	130°	0,734
140°	0,745	140°	0,7365
150°	0,751	150°	0,7415
160°	0,758	160°	0,747
170°	0,764	170°	0,754
180°	0,770	180°	0,761
190°	0,776	190°	0,769
200°	0,782	200°	0,7755
210°	0,788	210°	0,7815
220°	0,794	220°	0,786
230°	0,801	230°	0,7715
240°	0,807-	240°	0,7965
250°	0,813	250°	0,801
260°	0,818	260°	0,806
270°	0,823	270°	0,811
280°	0,827	280°	0,816
290°	0,832	290°	0,820
300°	0,836	300°	0,824
310°	0,840	310°	0,8285
320°	0,8445	320°	0,8335
330°	0,848	330°	0,840
340°	0,857	340°	—
350°	0,869	350°	—
360°	—	360°	—
370°	—	370°	—
380°	—	380°	—

HUINCUL
 Datos de la
 curva de origen
 (gráfico VI)

PENSILVANIA
 Datos de la
 curva de origen
 (gráfico VI)

Petróleo bruto (Indian Territory)			Petróleo bruto (Oklahoma)		
Temper. ebull.	Densidad 15°	Ind. refrac. 15°	Temper. ebull.	Densidad 15°	Indice refrac. 15°
80°	—	—	80°	0,681	1,3851
90°	—	—	90°	0,691	893
100°	0,700 5	1,4023	100°	0,7005	933
110°	0,719	059	110°	0,7105	976
120°	0,731	087	120°	0,7205	4018
130°	0,741	134	130°	0,7325	077
140°	0,750 5	182	140°	0,7435	132
150°	0,759 5	228	150°	0,753	181
160°	0,767	270	160°	0,761	223
170°	0,7725	301	170°	0,7685	265
180°	0,779	338	180°	0,7755	304
190°	0,7865	380	190°	0,7825	344
200°	0,793	415	200°	0,7895	384
210°	0,800	453	210°	0,796	421
220°	0,806	485	220°	0,8025	457
230°	0,812	518	230°	0,8075	497
240°	0,817	547	240°	0,8125	517
250°	0,822	276	250°	0,818	549
260°	0,827	602	260°	0,8235	581
270°	0,832	631	270°	0,829	612
280°	0,8365	662	280°	0,834	642
290°	0,840	685	290°	0,839	671
300°	0,842	—	300°	0,843	—
310°	0,844	—	310°	0,847	—
320°	0,8495	—	320°	0,850	—
330°	0,854	—	330°	8525-835-854	—
340°	0,8545	—	340°	0,867	—
350°	0,8675	—	350°	0,879	—
360°	0,857	—	360°	0,890	—
370°	0,878	—	370°	0,900	—
380°	0,891	—	380°	—	—
390°	0,9045	—	—	—	—
400°	0,918	—	—	—	—

Curvas de composición ¹⁵.—Con los datos de densidad, punto de ebullición y porcentaje, se construye la curva de composición en uso en la industria petrolífera, colocando las densidades en el eje de las x y los volúmenes o pesos en el eje de las y.

Se pueden reemplazar los volúmenes por los pesos sobre el eje de las y, para lo cual se fracciona un peso conocido de petróleo, en partes iguales, en lugar de volúmenes. Se comprende lo complicado de este último método, puesto que ya interviene la balanza. Estas curvas permiten apreciar inmediatamente la composición del destilado o mejor dicho el rendimiento, ya sea tomado entre límites de temperatura (sobre la curva) o de densidades. Una simple ojeada al gráfico VII, dará una idea de la manera como se construye.

¹⁵ *Journal de Pétrole*, núm. 17, 249.

Las curvas representan dos destilaciones técnicas ya explicadas, la superior sobre 4 litros en 3 horas 45' y la inferior sobre 5 litros en 8 horas 50'. Estudiándolas se nota que la destilación 1ª que podremos llamar "rápida" comparada con la otra "lenta" da productos más densos o en otras palabras, se obtienen rendimientos distintos en productos de la misma densidad o punto de ebullición. En la primera "rápida" el cracking se produjo a los 359° y en la segunda a los 338°, de donde se deduce que para evitar este fenómeno en nuestro petróleo conviene la destilación rápida, mientras que para la obtención de mayor porcentaje en nafta y kerosene de densidad baja conviene la destilación lenta.

Grado de inflamabilidad y combustión.—El primer ensayo tiene por objeto determinar el grado termométrico al cual, un petróleo calentado en presencia del aire emite vapores capaces de explotar en contacto con una llama, y el segundo la temperatura a la cual no solamente hay explosión sino combustión permanente.

Varios aparatos se pueden usar para efectuar las determinaciones, aunque los datos que da cada uno de ellos son muy distintos, pero comparables entre sí. El de Abel y "vaso abierto" son los usados en el laboratorio, cuyas descripciones y manejos omito, por encontrarse en cualquier tratado de análisis químico. Los resultados son los siguientes:

Densidad de los petróleos.	0,8614	0,8468
Inflamación en vaso abierto.	20° 6	18°
„ „ (Abel—Pensky)	—	menor que 3°
Combustión	38°	43°

Viscosidad.—Esta constante física fué determinada con el aparato de Engler, cuyas indicaciones poseen valor internacional.

Los datos obtenidos tomando como tipo el agua, son los siguientes:

Densidad del petróleo	8524	8604	8624	8514	8853
Viscosidad a 20° c.	2°09	2°40	2°72	2°	6°88

Obsérvese que a mayor densidad corresponde mayor viscosidad y como hemos visto que a menor densidad corresponde mayor cantidad de nafta se podrá tomar entonces estos datos (densidad y viscosidad) para deducir "a priori" la riqueza en nafta y kerosene de los petróleos de esa región, siempre que investigaciones posteriores no demuestren lo contrario.

Conociéndose la viscosidad relativa en grados Engler, podría deducirse

la viscosidad específica con la ayuda de la fórmula siguiente, en la que Z es la viscosidad específica, s la densidad y E el grado Engler.

$$Z = 5 \left(4,072 E - \frac{3513}{E} \right)$$

Poder calorífico.—Este dato se determinó con la bomba de Mahler y ha dado de 10.500 a 11.000 calorías, contándose por lo tanto entre los de mayor poder calorífico del mundo.

Índice de refracción.—Esta determinación complementa los datos físicos obtenidos anteriormente y puede, comparando sus valores con otros índices, darnos una idea más o menos exacta sobre la naturaleza de los hidrocarburos que forman cada una de las diferentes fracciones. El índice de refracción fué hallado en el refractómetro universal Abbe-Zeiss y a la temperatura de 20° c.

Los datos obtenidos los expongo en el siguiente cuadro, que contiene además los de Pensilvania y Bakú.

Origen del petróleo	140—160°	190—210°	240—260°	290—310°
Pensilvania .	1.4220	1.4390	1.4540	1.4630
Bakú	1.4330	1.4540	1.4670	1.4750
Huincul .	1.4250	1.4350	1.4444	1.4630

Los índices de refracción de las diversas fracciones de nuestro petróleo concuerdan en un todo con los mismos datos de los de Pensilvania y se alejan muchísimo de los rusos, lo que me hace suponer una analogía de constitución con los americanos.

Impurezas mecánicas.—Para efectuar esta determinación se agitó el petróleo con 20 veces al menos su volumen de bencina (C_6H_6), que disuelve la pez y el asfalto, se dejó reposar algún tiempo, luego se filtró, secó a la estufa a 100° y se pesó. Las muestras daban de 0,10 a 0,25 o/o de residuo constituido exclusivamente por arena.

Determinación del agua.—Aparentemente fácil, resulta inexacta esta determinación, con los métodos usuales, por cuanto el agua se encuentra tan finamente emulsionada en el petróleo que no puede ser extraída sino muy difícilmente por procedimientos eléctricos. El método seguido es el de Hofmann-Mareusson ¹⁶ y según el cual 100 cm³. son destilados con 100 cm³. de

¹⁶ G. LUNGE, *Chemisch Untersuchungsmethoden*, III, 476. Berlín, 1911.

xilol saturado de agua, recibiendo los primeros 90 cm³. de destilado en un tubo graduado, cuyo fondo tiene forma cónica, para poder medir el estrato acuoso. Los resultados obtenidos con este método, usando las 5 muestras, de otros tantos pozos fueron los mismos vestigios.

En los productos de destilación esta agua emulsionada se manifiesta bajo forma de turbidez en el líquido, pero es fácilmente eliminada tratando las diferentes porciones con cloruro de calcio fundido y filtrando el producto después de algún tiempo de agitación.

Azufre.—Es un dato importante por cuanto comunica a los productos pesados un olor desagradable y un color muy subido. En el fraccionamiento el azufre se reparte de manera muy diferente; hasta 90° no contiene el destilado más que un 0,02 % como máximo, en cambio en las fracciones de 100° arriba, se encuentra en mayor cantidad, lo mismo que en los residuos.

Los petróleos de Pensilvania, no contienen sino una pequeña cantidad de azufre, en cambio los de Ohio y Canadá contienen hasta 1%, los rusos 0,064 % y el de Huincul lo tiene en una proporción bastante baja 0,10 a 0,23 %.

Esta determinación se efectuó aprovechando la combustión del petróleo en la bomba. Por combustión en ese medio fuertemente oxidante, el azufre contenido se transforma en anhídrido sulfúrico y éste a su vez en ácido sulfúrico, que se precipita con Cl₂ Ba en medio clorhídrico, una vez lavado perfectamente el obús con agua destilada caliente.

Cenizas.—Para efectuar este ensayo he procedido de la siguiente manera: 10 cm³. de petróleo son agitados con 20 cm³. de C₆ H₆ y luego filtrados. El líquido que filtra se recibe en una cápsula de platino previamente tarada. Una vez filtrado y lavado el filtro con un poco de bencina, se coloca en el interior de la cápsula un cucurucho de papel de filtro de cenizas conocidas, se lo enciende y deja que consuma casi todo el petróleo. Cuando el papel deja de arder se lleva la cápsula a una mufla, al rojo, en cuya puerta se la coloca. Luego con intervalos de tiempo se va introduciéndola más hasta que quede situada en lugar conveniente. Se cierra la entrada de la mufla. Se sigue calentando y removiendo las cenizas con un hilo de platino, de tiempo en tiempo, hasta que adquieran un color blanco, lo que no se consigue en nuestro caso puesto que son ferruginosas. Una vez enfriada en un desecador, se pesa, restando luego el peso de las cenizas del filtro utilizado como mecha. He creído prudente proceder de esa manera y no sobre el coke de destilación en la caldera de 5 litros, porque éste contendría las impurezas mecánicas (arena), las cuales se encuentran en proporción bastante subida y el dato de cenizas resultaría sumamente alto. Procediendo así, he obtenido con dos muestras 0,12 y 0,14 o/o, lo que equivaldría a 0,14 y 0 16 o/o de petróleo en peso, tomando como densidad de éste 0,860.

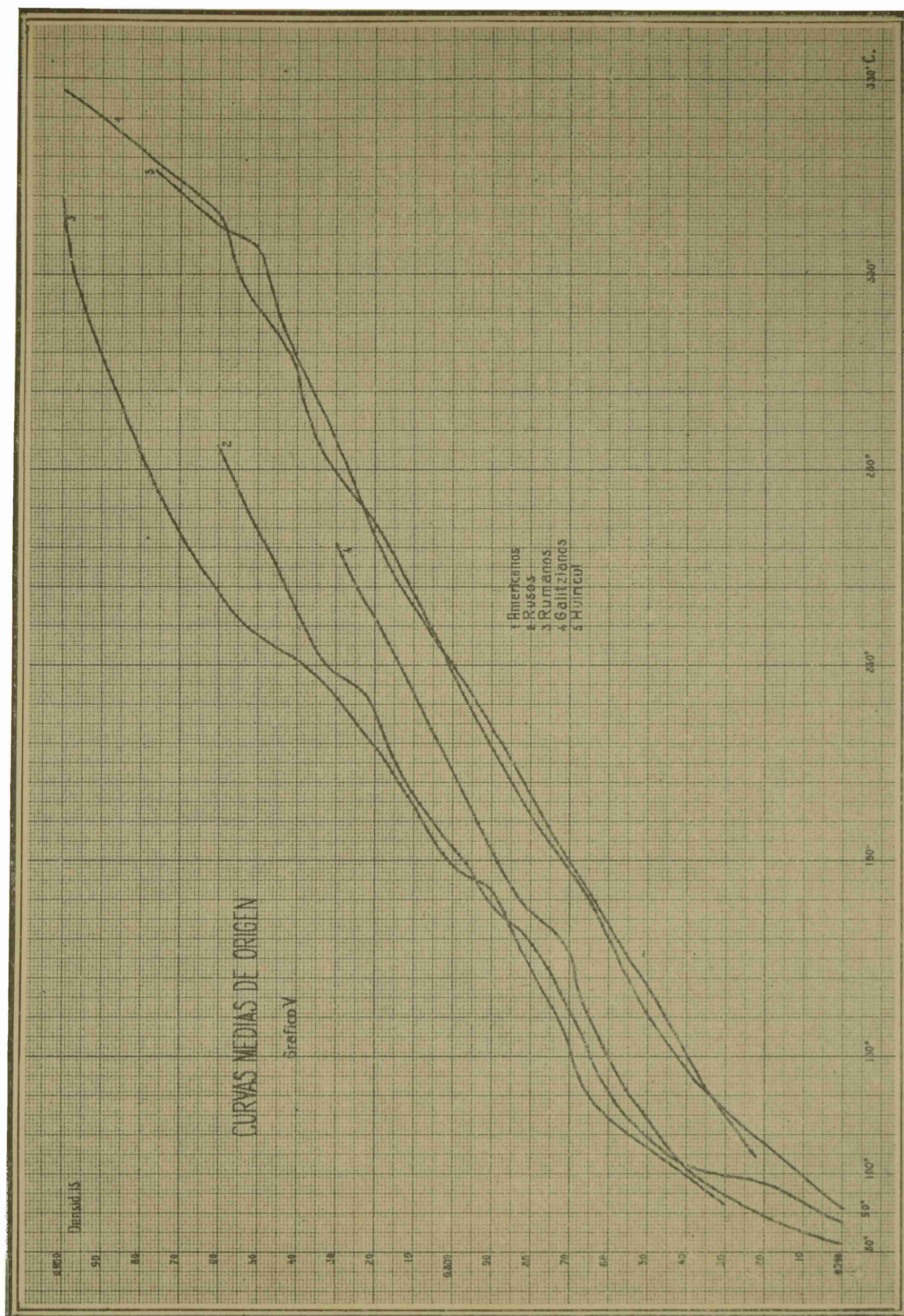
Parafina.—Siguiendo el método de Engler-Holde, se elimina por destilación todo lo que pasa hasta 300°, pero en mi caso nada más que hasta 280° pues a 290° ya se ven pequeños copos de parafina en el tubo del refrigerante. Desde 280° es destilada rápidamente con gran fuego, hasta completa transformación en coke y se suprime la circulación del agua en el refrigerante. En el producto así obtenido de 280° a coke se procede a evaluar la parafina por enfriamiento, para lo cual coloco 5 cm³. en un tubo de ensayo bien ancho y largo. Agregó poco a poco 10 cm³. de una mezcla de partes iguales de alcohol absoluto y éter sulfúrico, enfriando luego hasta -20°C en una mezcla de hielo y sal y agitando continuamente con el mismo termómetro. Alcanzada esa temperatura se sigue agregando y agitando al mismo tiempo, la mezcla de alcohol-éter, hasta que todas las gotas aceitosas hayan desaparecido y no queden más que copos de parafina perfectamente blancos. Luego se filtra sobre papel de filtro de 9 cm. de diámetro colocado en un embudo especial, el cual debe estar rodeado de la misma mezcla refrigerante marcando -20°. Completamente filtrada se lava la parafina con mezcla alcohólica-etérea, también enfriada a -20° hasta que dos o tres cm³. del líquido que filtra no dejen residuo apreciable. Se retira el embudo de la mezcla frigorífica y se disuelve la parafina en benzol caliente que se evapora en baño maría hirviente. Se deseca en la estufa a 105° por 15' y se pesa. Empleando este método dice el autor que no se evalúa más que la parafina dura que puede servir para la fabricación de bujías. Los datos obtenidos con dos muestras son: 2,13% y 3,20%. En el producto restante después de haber efectuado el cracking y siguiendo el mismo método he encontrado 4,02% de parafina. Dicho líquido se solidificaba totalmente en un tubo de ensayo común a la temperatura de 15° mientras que el petróleo bruto no se solidifica totalmente y en las mismas condiciones a 10°. Los petróleos de la India (nafta de Burnach) contienen 10%, los de Java 40, los americanos en pequeña proporción más o menos 3 % y los rusos casi nada.

Asfalto.—La coloración oscura de los aceites indica la presencia de asfalto. Este se encuentra generalmente en disolución, pero en ciertos casos, aunque en pequeñas cantidades, puede hallarse en suspensión. Son productos de oxidación y condensación de los petróleos, cuya naturaleza química es aun poco conocida ¹⁷.

En los petróleos se separan tres clases de asfaltos, desde el punto de vista de su consistencia y solubilidad en diferentes disolventes.

a) Asfalto duro, insoluble en la bencina de petróleo, (duro a 100°).

¹⁷ ENGLER, *Die deutschen Erdole.*



b) Asfalto muy blando, soluble en la bencina de petróleo, pero insoluble en una mezcla de 1 vol. de alcohol y 2 vol. de éter (se ablanda a 100°).

c) Asfalto blando, soluble en la bencina de petróleo y alcohol-éter (1:2) pero insoluble en el alcohol amílico, (blando a la temperatura ordinaria).

Para evaluar el primer asfalto (a) se agitan 5 gramos de petróleo con 200 gramos de bencina y se deja en reposo durante 24 horas. Esta bencina debe reunir los caracteres siguientes: Densidad a 15°, 0,695 a 0,705; límites extremos de ebullición 65 a 95° determinados en una destilación continua efectuada en un baloncito con deflegmador de Le Bel-Henninger; debe estar libre de impurezas y contener a lo sumo un 2% soluble en una mezcla de 80 partes de H₂SO₄ concentrado y 20 de H₂O, SO₃.

Al cabo de este tiempo se decanta la solución sobre un filtro; se pasa todo el asfalto al mismo y se lava el recipiente y filtro con la misma bencina, hasta que el líquido de lavaje no deje aceite por evaporación. Se disuelve el asfalto en la menor cantidad de bencina (C₆H₆) caliente, se evapora la solución en cápsula tarada y después de desecar a 105°, se pesa.

En la evaluación del asfalto duro, como carecía de la bencina que reuniera los caracteres arriba indicados, me ví obligado a usar éter de petróleo, de densidad 0,670 de la casa Poulenc. Los datos obtenidos con dos muestras son los siguientes: 0,11 y 0,35%. En ambos casos el porcentaje es muy pequeño, máxime si se compara con los datos de Longobardi¹⁸ sobre los petróleos argentinos.

C. Rivadavia .	2,254 %
Neuquen	2,179 „
Tartagal.	0,2026 „

El asfalto blando (c) fué evaluado por el procedimiento siguiente: En un frasco cerrado a esmeril de boca ancha, se agitan a la temperatura ordinaria 10 gramos de petróleo con 100 gramos de alcohol amílico, hasta que el asfalto separado se haya fijado sobre las paredes del balón, lo que requiere unos 30' más o menos. Se deja reposar unos minutos, se decanta la solución y se repite la agitación con pequeñas cantidades de alcohol amílico, hasta que éste no se colorea más que débilmente. Durante el último tratamiento con alcohol amílico, se calienta una o dos veces al bañomaría. Las últimas porciones de alcohol amílico son eliminadas con un lavado intenso de alcohol absoluto. El asfalto así obtenido y adherido a las paredes del frasco es disuelto en éter. En una cápsula tarada se evapora el éter, seca a 105° por 15' y se pesa. Operando con una sola muestra que dió 0,35% de asfalto duro, obtuve como término medio de cuatro evaluaciones

¹⁸ *Loc. cit.*

24,5 o/o. Engler y Ubbelohde, dicen que de los residuos de Wietze se puede separar 18 % de asfalto blando. Como lo hace notar Engler, la propiedad del alcohol amílico es de gran importancia para el análisis de los aceites de cilindro y compresores, pues la ausencia total de asfalto en estos aceites es de suma importancia debido a los residuos sólidos que pueden formar en ciertas condiciones como consecuencia de una oxidación ulterior.

NATURALEZA QUÍMICA DE LOS HIDROCARBUROS

Desde el punto de vista químico, el petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, gaseosos, líquidos y sólidos, saturados y no saturados, en proporciones variables y tales que caracterizan la procedencia de algunos de ellos. Estudios hechos por Mabery en el petróleo americano, denotan la presencia de hidrocarburos que responden a la fórmula general $C_n H_{2n+2}$ y especialmente en las porciones volátiles como también lo demuestran Pelouze y Cahours que fueron los primeros en efectuar estos análisis; pero no solamente contienen carburos normales de la serie grasa, sino también un cierto número de isómeros, así como carburos acíclicos no saturados $C_n H_{2n}$ y $C_n H_{2n-2}$ aunque en pequeña proporción. Estudios posteriores demostraron en estos petróleos la presencia de hidrocarburos aromáticos.

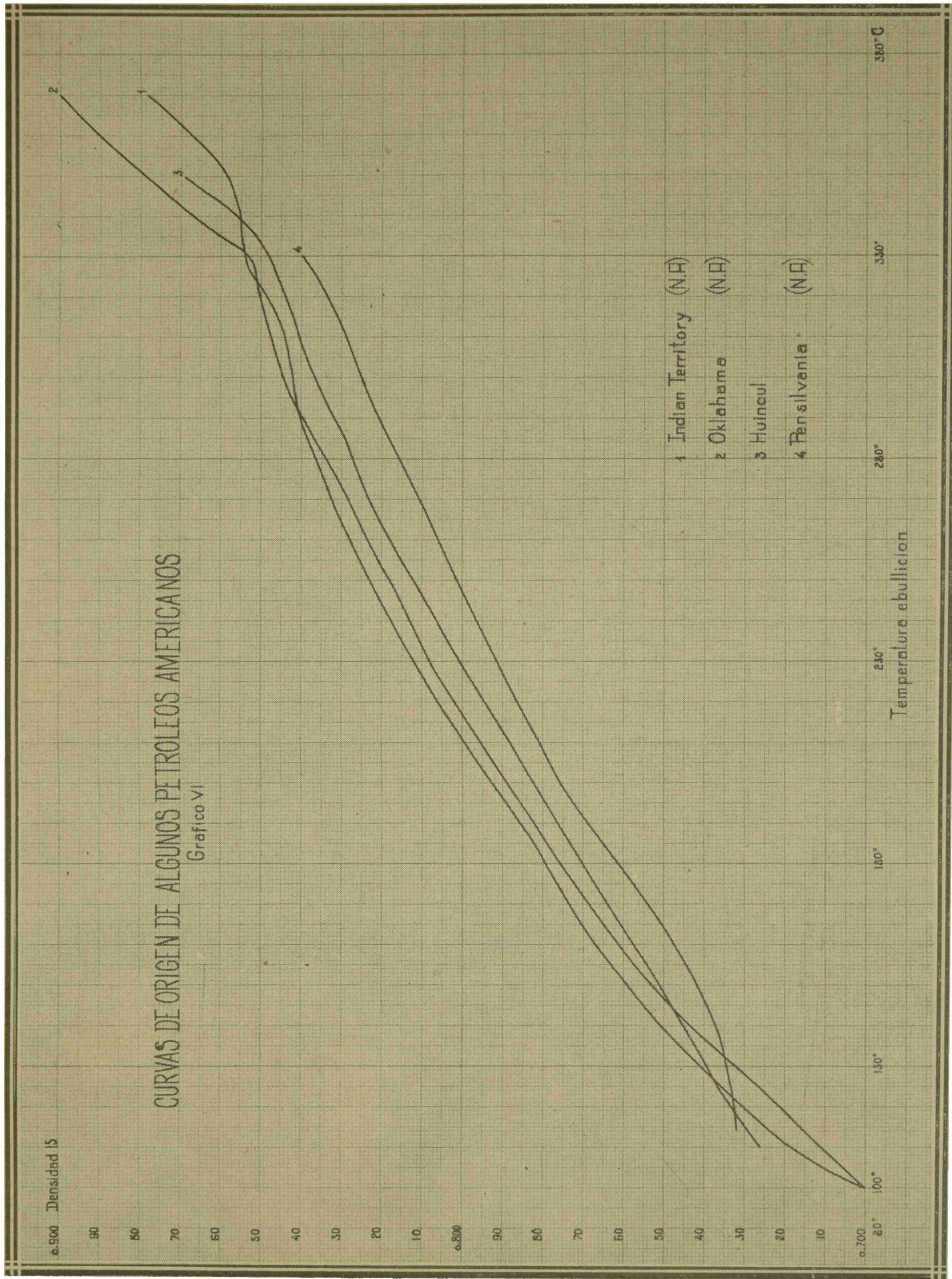
Los rusos, rumanos y galitzianos, ofrecen proporciones notables de compuestos que responden a la fórmula general $C_n H_{2n}$ isómeros de las olefinas y que han sido llamados naftenos.

No se puede admitir que todos los compuestos hallados en los productos de fraccionamiento preexistan en el petróleo bruto, pues la acción del calor sobre estas mezclas tan heterogéneas, produce indudablemente cambios notables en los edificios moleculares de los hidrocarburos, transformándolos por fenómenos de síntesis, en compuestos muy distintos de los primitivos.

Es por eso que intenté caracterizar algunas especies y evaluarlas en los productos de fraccionamiento, para lo cual supuse en ellos la presencia de las siguientes series:

Serie grasa o acíclica	Saturados forménicos o parafénicos ($C_n H_{2n+2}$)	Parafinas normales (cadena no ramificada)	Con halógenos dan productos de sustitución.	
		Isoparafinas (1 ramificación)	Reacciones negativas.	
		Mesoparafinas (varias ramificaciones)	Abundantes en los petróleos, especialmente en las porciones livianas.	
		Neoparafinas (1 carbono unido a 4)	Se evalúan por diferencia de la suma de los demás hidrocarburos	
	No saturados	Etilénicos u Olefinas ($C_n H_{2n}$)	Etilénicos (1 lig. doble) ($C_n H_{2n}$)	Con halógenos dan productos de adición. El H_2SO_4 los disuelve dando éteres.
			Alénicos $C_n H_{2n-2}$ (2 dobles lig).	Precipitan con sales mercuricas.
			Dietilénicos (2 dobles lig.) $C_n H_{2n-2}$	No precipitan con formol.
			Trietilénicos (3 dobles lig.) ($C_n H_{2n-4}$)	Fácilmente oxidables con $KMnO_4$ y CrO_3 Dan la reacción de Bayer.
		Acetilénicos	Acetilénicos ($C_n H_{2n-2}$) (1 lig. doble).	
			Diacetilénicos $\left\{ \begin{array}{l} C_n H_{2n-4} \\ C_n H_{2n-6} \end{array} \right\}$	2 lig triples.

Serie alicíclica, polimetilénica, cicloparafínica o nafténica	Saturados (lig. simples)	Naftenes ($C_n H_{2n}$) (ciclohexanos)	{ Isómeros de las olefinas pero mayor peso específico. Difícilmente combinables con halógenos dando productos de sustitución—olor petróleo—Abundantes en algunos petróleos el ciclohexano y el ciclohexano—Atacables con H_2SO_4 y HNO_3 concentrados en frío y durante mucho tiempo.	
		Polinaftenes	$C_n H_{2n-2}$	{ Resultan de la unión de varios anillos nafténicos. Propiedades idénticas a las anteriores.
			$C_n H_{2n-4}$	
$C_n H_{2n-6}$				
Serie alicíclica, polimetilénica, cicloparafínica o nafténica	No saturados dobles ligaduras	Naftilenes ciclohexadiénicos ($C_n H_{2n-2}$)	{ Derivados del ciclohexano por pérdida de 2 a 4 átomos de hidrógeno. Escasos en los petróleos y se absorben con las olefinas.	
		Ciclohexadiénicos ($C_n H_{2n-4}$)		
		Terpenes		
Serie aromática o cíclica	Bencénicos	$C_n H_{2n-6}$ (dobles ligaduras)	{ Con halógenos dan productos de sustitución. Se atacan con H_2SO_4 y HNO_3 Por reducción dan naftenes. Precipitan con formol y H_2SO_4 separándose cuantitativamente de los petróleos.	
		$C_n H_{2n-8}$		
		$C_n H_{2n-10}$		
Serie aromática o cíclica	Polibencénicos	$C_n H_{2n-20}$	{ Se encuentran en los destilados del petróleo de alto punto de ebullición—resultan de la unión de varios anillos bencénicos—propiedades análogas a ésta.	
		$C_n H_{2n-10}$		



Serie heterocíclica	Comp. oxigenad.	Acidos nafténicos	{ Se absorben por H_2SO_4 y sol, diluída de K (OH) dando naftenatos precipitables con ácido mineral.	
		Fenoles		
		Acidos grasos		
		Colesterina		
		Substancias resinosas		
		Sulfuro de carb.	{ Absorbibles con H_2SO_4 p. p. con sol alcohólica de Cl_2Hg y acetato mercurico.	
	„ sulfurados	Deriv. tiofénicos		
		Mercaptanes		
		Bases píridicas		
		„ nitrados	„ hidroquinólicas	
		„ quinoléicas		

En el cuadro anterior he dicho que los hidrocarburos metánicos no tienen reacciones propias, por lo tanto el único medio sería el fraccionamiento entre determinados límites, purificación del producto y proceder a establecer su fórmula de composición por los métodos generales, como lo efectúa Marley con los petróleos de América y Engler con los europeos y algunos argentinos, pero esto resultaría inoficioso sabiendo que lo que resta de hidrocarburos, acíclicos no saturados, aromáticos y alicíclicos, tiene que ser metánico. Por lo tanto paso directamente a identificar las otras series, para lo cual hago uso de algunos reactivos, especificando en cada caso los inconvenientes y ventajas que presenta cada uno de ellos. Las fracciones empleadas son las que llevan los números I, II, etc., de la destilación en caldera sobre cuatro litros y cuyos datos físicos, densidad, índice refracción, etc., ya conocemos. Como las primeras ofrecían enturbiamientos debidos a la presencia de H_2O fueron tratadas con Cl_2 Ca fundido, agitadas durante una media hora y luego filtradas.

Olefinas ($C_n H_{2n}$).—En su carácter de carburos no saturados y con doble ligazón podrían ser caracterizadas por un halógeno que las transformará así en un compuesto saturado, halogenado con destrucción de la doble ligazón. Pero los compuestos acetilénicos como carburos no saturados también fijarían bromo (si se opera con él) produciendo la descoloración de éste. De cualquier manera se tendría ya la idea de la existencia de ambos. El pro-

cedimiento seguido es el siguiente ¹⁹. 5 cm³ de destilado se disuelven en 5 cm³. de éter sulfúrico en un ancho tubo de ensayo al que se añade por gotas y agitando una solución de Br, en éter sulfúrico al 4%, hasta color amarillo persistente o mejor aún con toques en papel almidonado. Los resultados conseguidos con este método, son los siguientes:

Núm. de la fracción	Observación
I	No absorbe
II	„ „
III	Absorbe
IV	„
V	„
VI	
VII	„
VIII	„

Desde la fracción VII en adelante, a medida que se ha agregado sol. de Br, el líquido se ponía obscuro, dificultando de esta manera la observación. Además desde la fracción VIII, el destilado ya tiene un color propio que va aumentando hasta el final, de manera que la prosecución del ensayo resulta inútil. Como en las dos primeras porciones no había absorción de Br, calenté a ebullición incipiente con el tubo cerrado como aconseja Giral, después de haberle agregado bromo hasta color amarillo intenso, pero se observa el desprendimiento de humos blancos, de H Br, lo que indica una substitución.

Reacción de Baeyer.—5 cm³. del destilado se vierten en 5 cm³. de sol. de carbonato sódico al 5 %; se añade gota a gota y agitando una solución de permanganato potásico al 1 o/o se observa si se produce decoloración lo cual sucede con los saturados. Los resultados obtenidos son los siguientes:

¹⁹ J. GIRAL Y PEREIRA, *Análisis Orgánico Funcional*. Madrid, 1913.

Fracción	Observación
I	No decolora
II	Decolora 1 gota
III	Decoloran varias gotas
IV	” ” ”
V	” ” ”
VI	” ” ”
VII	— ”
VIII	— ”

Lo mismo que con el bromo, desde la fracción VII en adelante la observación se hace imposible, debido a la coloración oscura que adquiere el líquido inmediatamente.

Reacción del acetato de mercurio.—Balbiano y Paolinni ²⁰ aconsejan usar el acetato de mercurio que da únicamente con los hidrocarburos etilénicos, productos insolubles sin ejercer ninguna acción sobre los productos aromáticos y nafténicos. Se prepara una solución saturada en frío de acetato mercúrico al cual se agrega ácido acético hasta reacción ácida. En tubos de ensayo se coloca un volumen de destilado de petróleo y doble volumen de acetato, se agita y calienta a ebullición abandonando luego al reposo. Si se forma óxido de mercurio sobre las paredes del tubo, se agrega cantidad suficiente de ácido acético para disolver el depósito.

²⁰ *Gazzetta chimica Italiana*, XXXVI, 237.

Fracción	Observaciones	Color del líquido inferior	Tiempo en que aparece el ppdo.
I	Líquidos límpidos	Incoloro	
II	” ”	”	
III	Un velo en el disco separac. ambos líquidos	”	A las 24 horas
IV	Un velo en el disco separac. ambos líquidos	”	” ” ” ”
V	Un velo en el disco separac. ambos líquidos	”	” ” ” ”
VI	Un velo más ancho	”	” ” ” ”
VII	” ” ” ”	Debilmente amarillo	” ” ” ”
VIII	Pequeños copos en el disco	Débil rosado	” ” 4 ”
IX	Copos más grandes ”	Débil anaranjado	” ” ” ”
X	Copos blancos al fondo	Francamente anaranjado	A los 10 minutos
XI	” ” ” ”	Anaranjado	” ” ” ”
XII	” ” ” ”	Anaranjado obscuro	A las 2 horas
XIII	” ” ” ”	” ”	” ” ” ”
XIV	” ” ” ”	” ”	” ” ” ”
XV	Copos blancos sucios	” ”	” ” 24 ”
XVI	” ” ” ”	” ”	” ” ” ”

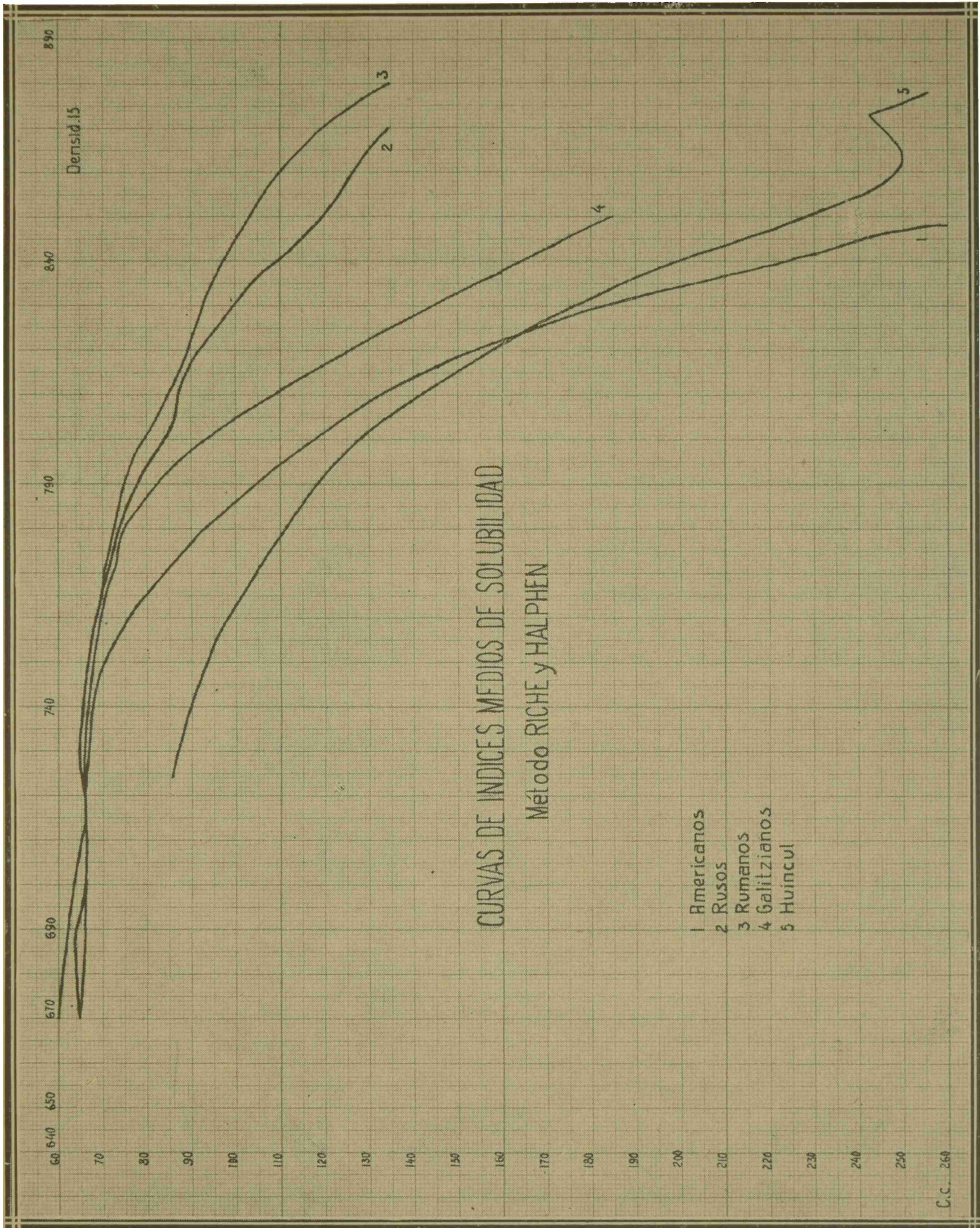
Como se ve, a partir de la fracción III inclusive se nota ya la presencia de compuestos cristalizados debidos entonces a los carburos etilénicos, cuyo porcentaje iría aumentando gradualmente. El color del líquido se debería a la presencia del “hexilene”²¹, como ya lo hace notar en su tesis²² el doctor Dankert, de quien utilizo varios datos bibliográficos.

El hexilene (C₆ H₁₂) hierve a 68° y en nuestro caso una débil coloración solo se manifiesta en la fracción VII, es decir entre 285° y 300°, temperatura a la cual ya no puede existir dicho carburo. En cambio el hexadecene (C₁₆ H₃₂) tiene un punto de ebullición igual a 274°.

Los compuestos heterocíclicos sulfurados (tiofénicos) precipitan por

²¹ GANSZ, *Beitrage zur Identifizierung und Kenntnis der Kohlenwasserstoffe des Erdols*, 21 y siguientes, Berlín, 1912.

²² E. G. DANKERT, *Contribución al estudio del “Clacking” de los petróleos*. Buenos Aires, 1913.



ebullición en presencia de acetato mercúrico, bajo forma de oxiacetato de mercurio de tiofeno $C_4H_2S(HgOOC-CH_3)Hg\cdot OH$, el que se desdobra íntegramente en tiofeno de mercurio, bajo la acción del ácido clorhídrico caliente.

Los compuestos acetilénicos fueron investigados con cloruro cuproso amoniacal para lo cual coloqué en un tubo de ensayo 1 cm³ de reactivo y 5 cm³ de agua destilada, luego añadí 3 cm³ de destilado agitando durante algún tiempo para luego filtrar y lavar. En las tres primeras porciones no se observó nada y en las dos siguientes se observaban muy escasos puntos marrones sobre el filtro.

Vista la ausencia de éstos o la pequeñísima proporción en que pueden encontrarse, opté por abandonar el método.

Acido sulfúrico.—Este ensayo tiene por objeto determinar qué cantidad de hidrocarburos es absorbida por el ácido sulfúrico concentrado. El ácido en esas condiciones no sólo absorbe olefinas y acetilénicos sino que disuelve también compuestos aromáticos, ciertos naftenes, compuestos sulfurados, compuestos oxigenados, etc. El método presenta más bien una importancia industrial puesto que las fracciones son purificadas por la acción del ácido sulfúrico concentrado antes de entregarlas al comercio. En los aceites lubricantes, cuya viscosidad es pequeña, la acción del ácido sulfúrico es muy importante, porque éste suministra fácilmente productos de polimerización que elevan considerablemente su viscosidad. El porcentaje de hidrocarburos absorbidos por el ácido es función de la concentración del mismo: a mayor concentración, mayor absorción. Una pequeña porción del petróleo se resinifica bajo la acción del ácido y éste aparece teñido en rojo oscuro. El método seguido es el indicado por Zeleziecki ²³: 10 cm³ de destilado son agitados durante 5 minutos con 10 cm³ de H₂SO₄ concentrado, midiendo luego la disminución del volumen que ha experimentado.

Sin embargo la manera de agitar el ácido con el destilado es un factor importante que debe tenerse en cuenta sobre todo para las porciones de kerosene. He podido experimentar que agitando ambos de manera que el ácido no se emulsionara, el porcentaje es mucho menor, visto lo cual he seguido siempre la marcha siguiente:

En una bureta graduada medí 10 cm³ del destilado, que colocaba en un vaso pequeño cónico, luego agregaba 10 cm³ de ácido contenido en una probeta pequeña y también graduada, agitaba en un movimiento circular tal que, en un minuto ambos líquidos debían estar perfectamente emulsionados. Seguía agitando hasta completar los 5 minutos. Luego abandonaba al reposo hasta que los líquidos se hubieran separado perfectamente en dos capas, lo que requería unos 2 o 3 minutos, según la densidad del producto. Vertía

²³ *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1897, 507.

ambos líquidos en la misma probeta de medición primitiva y lavaba el vaso con una pequeña cantidad de ácido, agregando al conjunto, donde leía la disminución del volumen. Siguiendo este método uniforme con todas las fracciones, he obtenido los siguientes datos, como término medio de varias determinaciones.

ABSORCION SULFURICA
(concentrado)

Fracción	Absorción	Color del ácido
I	0	Amarillo claro
II	0	Amarillo
III	1	Rojo claro
IV	1,5	„ „
V	2	Rojo
VI	3	Rojo intenso
VII	3,5	Rojo muy intenso
VIII	4,5	Rojo obscuro
IX	8,5	Rojo negro
X	14,5	„
XI	19	„ „
XII	23,5	„ „
XIII	29	„ „
XIV	34	„
XV	38	„ „
XIV	48	„ „
Craking a 300°	24	Rojo muy intenso

Según este cuadro las fracciones I y II están exentas de carburos no saturados (olefinas, acetilénicos) muy solubles en ácido concentrado, lo que concuerda con las investigaciones anteriores por Br, etc.

Luego la absorción aumenta lentamente hasta la fracción VIII en que dicho aumento ya no guarda relación, pero teniendo presente que la descomposición de nuestro petróleo comienza hacia los 300°, como lo demues-

tra el color amarillento de esta fracción, no nos debe extrañar ese aumento si admitimos que durante el proceso de destilación, los compuestos principales de punto de ebullición elevado son descompuestos, dando hidrocarburos más sencillos, de la serie grasa no saturada, entre los que predominan los de cadena lineal. ²⁴

He dicho anteriormente que la absorción es función de la concentración y para eso presento el cuadro siguiente en el que se ven los resultados obtenidos, procediendo exactamente como en el caso anterior, pero con una mezcla a volúmenes iguales de ácido sulfúrico concentrado y ácido sulfúrico fumante, así como usando ácido sulfúrico diluido al 20 o|o.

	Mezcla sulfúrica			Acido diluido	
	Fracciones	Absorción % en vol.	Color del ácido	Absorc. % en vol.	Color del ácido
Mezcla sulfúrica	I	3,5	Rojo claro	0	Incoloro
	II	4	„ „	0	„
	III	4,5	Rojo obscuro	0	„
	IV	5	„ „	0	„
	V	6	Rojo muy obscuro	0	„
	VI	6,5	„ „ „	0	„
	VII	9	„ „ „	0	„
	VIII	10,5	„ „ „	0,5	„
	IX	14	„ „ „	1	Muy débil amarillo
	X	21	„ „ „	2	Débilmente amarillo
	XI	26,5	„ „ „	2,5	Amarillo
	XII	33	„ „ „	4,5	Rojizo
	XIII	40	„ „ „	6	Rojo
	XIV	44	„ „ „	7,5	Rojo intenso
	XV	46	„ „ „	8	„ „
	XVI	52	„ „ „	no se hizo	—

Acido diluido

²⁴ BROCHET, C. R. París, 1892.

En el correspondiente gráfico van representadas las tres absorciones en función de la densidad y de la temperatura tomada, esta última como término igual que en el caso de las curvas de origen.

Comparando estos datos así obtenidos o por lo menos el relativo al ácido sulfúrico D. 1,84 con algunos petróleos extranjeros,

Proveniencia	0-150°	150-200°	200 a 300°
Bakú	18 %	24 %	—
Galitzia .	17	23	—
Alsacia .	14	16	—
Pensilvania	16	18	—
Huincul	0	1,5	3 %

se nota la enorme diferencia que existe, lo que indicaría una muy pequeña proporción de olefinas hasta los 300°.

Los productos del cracking, como se nota en el cuadro, tienen grandes cantidades de olefinas, pero sometidas éstas a la destilación, dan una cantidad de productos menos ricos en olefinas, como lo demuestra el cuadro citado, lo que concuerda con la teoría de Engler de que al someter los productos ricos en carburos metánicos al craking, se obtiene un aumento considerable de carburos no saturados, caso en el cual se encuentra nuestro petróleo.

Todas las fracciones hasta 300° sometidas a la acción del ácido sulfúrico, fueron tratadas después de separación del ácido, por una lejía de soda, luego destiladas, secadas con Cl_2Ca , para investigar en ellas por medio del bromo y K Mn O_4 la presencia de olefinas con resultados negativos, lo que prueba la absorción total de éstas. El ácido sulfúrico fumante, en los aceites pesados y en los destilados bajo presión, produce un color obscuro y un olor muy desagradable ²⁵, que según la Badische Anilin und Soda Fabrik es debido a ciertos productos que engloba con el nombre de “productos de sulfuración” los que quedan en disolución en el aceite al ser tratado por el ácido fumante, y se descomponen en ácidos y cuerpos resinosos al ser neutralizados por la soda.

Compuestos aromáticos.—Para la investigación de estos compuestos he seguido varios métodos:

1) *Acido sulfúrico concentrado y en caliente*, que tiene por objeto transformar los compuestos cíclicos en ácidos sulfónicos aromáticos, para lo cual traté 20 cm³. del destilado I con 20 cm³. de H₂SO₄ de densidad 1,84 calentado al bañomaría durante varias horas. Separada luego por decantación la parte no atacada, vertía el ácido en una solución hirviente de agua saturada de cloruro de sodio, para eliminar el ácido sulfuroso y el sulfúrico en exceso. Así obtenía una masa negra, resinosa, que filtraba y disolvía en agua caliente, en la cual es muy soluble. Volví a verter esta solución en agua con ClNa para precipitar así más o menos purificado el producto. Filtraba y la sustancia la fundía en una cápsula con soda cáustica, para transformarla en una sal sódica de ácido sulfónico, la disolvía en la mínima cantidad de agua y tratado con HCl, con lo cual se obtenía un ppdo. amorfo. Abandonado el líquido a la evaporación a la temperatura ambiente, dejaba ver al cabo de unos días cristales de cloruro de sodio característicos en el fondo y en la superficie del líquido gelatinoso, agujas unidas de a tres por su vértice, semejando un trípode cuyo vértice estaba en la superficie y cuyos extremos miraban al fondo.

2) *Formol + ácido*. Además de constituir una reacción valiosa para la investigación cualitativa, tiene importancia para un análisis cuantitativo. Con el objeto de identificar los compuestos *cíclicos no saturados*, traté cada una de las fracciones (5 cm³.) en tubo de ensayo con 3 cm³ de ácido sulfúrico D 1,84 luego agregaba 2 gotas de formol del comercio, obteniendo por agitación un cuerpo rojo gelatinoso que trataba con agua, agitaba fuertemente con una varilla y sobresaturaba luego con amoníaco. Se formaba un cuerpo muy voluminoso de un color amarillo claro, pero cuya intensidad de tinte va aumentando a medida que aumenta el punto de ebullición de la fracción. Según Nastjukon, a quien se debe esta reacción, únicamente es positiva con los carburos “cíclicos no saturados” (bencene, toluol, xilol, ciclohexanos, terpenes), lo que probaría entonces que nuestro petróleo los contiene en todas las fracciones.

Investigando así cualitativamente, determiné por este mismo método el porcentaje de tales carburos, siguiendo un procedimiento que difiere en la técnica del aconsejado por el autor, por haber experimentado con una gran cantidad de ejecuciones, que era el que más convenía a nuestro petróleo, so pena de tener con el método clásico datos completamente discordantes, con la común nitración. En efecto se debe proceder de la siguiente manera: disolver 27 gs. de la fracción en 50 cm³. de bencina normal y añadir 30 cm³. de ácido sulfúrico concentrado sin agitar la mezcla. El recipiente se coloca en agua helada y poco a poco se agregan 15 cm³ de aldehida fórmica al 40%. El contenido del recipiente se calienta fuertemente al agitar, se deja

luego una media hora, agitando de cuando en cuando. Luego se vierte el contenido en 1|2 litro de agua helada agitando y se añade amoníaco hasta reacción alcalina. El cuerpo amarillo marrón así obtenido se filtra, lava, con bencina normal, luego con agua, se seca a 105° y se pesa. Al producto así obtenido Nastjukon lo llama "formolit". La cantidad en gramos de formolita partiendo de 100 cm³. de líquido, la llama "índice formolítico" y las tres cuartas partes de este índice, indican más o menos la cantidad de hidrocarburos precipitados.

El primer inconveniente que se presentaba era la carencia de bencina normal, que es la misma que se usa para la precipitación de los asfaltos y que como he dicho debe reunir una cantidad de caracteres propios. Admitiendo que fuera lo mismo usar éter de petróleo, puesto que tiene una muy pequeña cantidad de carburos aromáticos, y procediendo como he dicho, se presenta el inconveniente más grave quizás: formación de un enorme precipitado gelatinoso imposible de agitar, que absorbe totalmente el líquido, que necesita papel de filtro de mucho diámetro para filtrar, haciéndolo muy lentamente, y que aun así, después de varios días a la estufa, no había secado completamente. Entonces y teniendo en cuenta que el autor aconseja usar substancia, ácido sulfúrico y aldehida en la proporción 1 1 1|2 en volumen siempre que el rendimiento en producto insoluble no pase del 50%, procedí en todos los casos de la siguiente manera:

5 cm³. de fracción se colocan en un vaso cónico, al cual se agrega sin agitar 5 cm³. de ácido sulfúrico a 66° B. El todo se coloca en agua helada. Al cabo de 15' se agrega una gota de formol del comercio (40%) y agita enérgicamente con un movimiento circular. Se forma una masa negra bien dividida, fácilmente agitable y que ya absorbe la totalidad del líquido. Se enfría con el agua helada, después se calienta fuertemente y una vez fría se va agregando lentamente por gotas y agitando enérgicamente el resto hasta 2,5 cm³ de formol. Cuanto mayor es la agitación, más dividido resulta el precipitado. Después de adicionarle los 2,5 cm³. de formol, se abandona en el agua helada durante 15' al cabo de este tiempo se agregan en el vaso 5 cm³ de agua helada y se agita enérgicamente pero enfriando siempre. Así el ppdo. está dividido completamente sin formar grumos negruzcos. Se agregan porciones de 5 cm³. agua helada agitando y enfriando siempre hasta emplear unos 5 cm³. Se abandona durante media hora y luego se sobresatura con amoníaco, enfriando constantemente. Debe tenerse así un precipitado amarillo canario, perfectamente dividido y sin grumos negruzcos. Se filtra por filtros pareados, lo que se hace rápidamente al principio, pero en los sucesivos lavajes con agua la filtración se hace más lenta, debido a la acumulación del ppdo. en el fondo del filtro, ppdo. que al principio se repartía uniformemente en forma de cono sobre las paredes.

El lavaje se prosigue hasta que el líquido no dé reacción ácida. Luego

se seca a la estufa a 105° durante 24 horas y se pesa. Coloco a continuación el cuadro con el término medio de más de 40 ejecuciones, siguiendo el método anterior y que ofrecían variaciones en la primera decimal:

Limites ebullición	Indice formolítico	Hidrocarburos %
70 a 135°	12,36	9,26
135 a 150°	12,42	9,31
158 a 170°	13,04	9,80
170 a 198°	13,946	10,46
198 a 222°	15,3	11,47
222 a 248°	15	11,25
248 a 272°	15,16	11,37

A partir de la fracción VII en adelante los ppdos. que se obtienen son de un color negruzco, que no secan, obteniéndose por lo tanto datos completamente distintos para varias determinaciones de un mismo líquido, razón por la cual no he continuado con este método.

3) *Por nitración*: Sabatier ²⁶ en fabricación sintética del ciclo hexane (naftenes) elimina del líquido resultante el bencene no transformado por medio de la mezcla a volúmenes iguales de ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico fumante. Adoptando este método para la nitración, puesto que según Markownikoff ²⁷ no tiene acción a la temperatura ordinaria sobre los carburos parafénicos, y siguiendo la técnica de adición lenta sobre un volumen de destilado, continuamente enfriado, he obtenido masas resinosas coloreadas en rojo cada vez más obscuro a medida que aumentaba el punto de ebullición de la fracción. El producto nitrado así obtenido, es precipitado echándolo en el agua fría. Es soluble en éter y alcohol absoluto. Operando con 10 cm³. de destilado, al cual agregaba por pequeñas porciones, agitando y enfriando, unos 10 cm³. de mezcla, he obtenido los siguientes datos, midiendo la dimensión del volumen del líquido no atacado y no el volumen de la capa nitrada que en todos los casos era mucho mayor.

²⁶ C. R., CXXXII, 210. París, 1901.

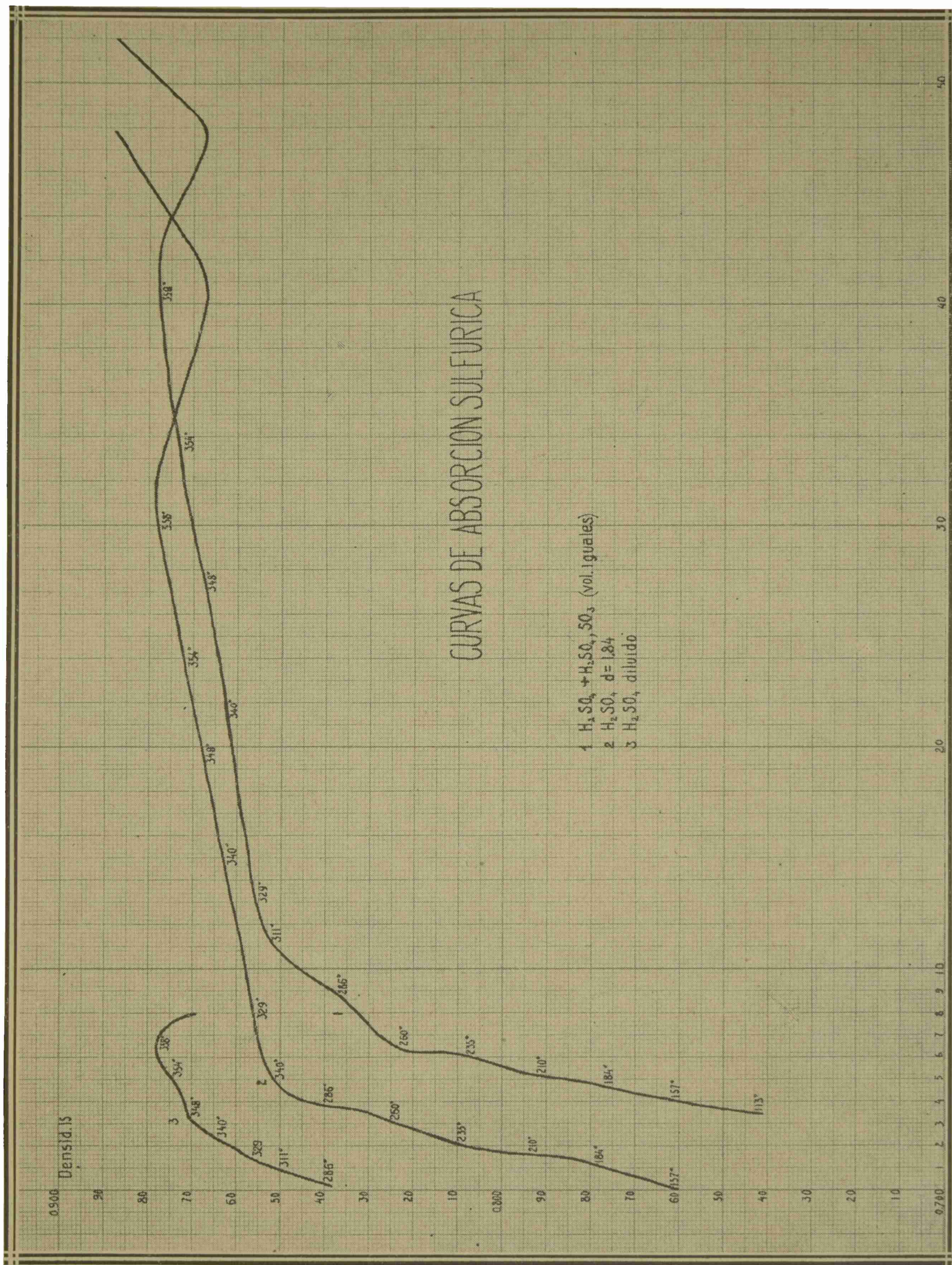
²⁷ Bericht. XXXII, 1444. Berlín, 1899.

Límites ebullición	% en volumen	Observación
82 — 144°	9	
144 — 170°	9	
170 — 198°	11	Purificado con H ₂ S O ₄
198 — 222°	11,5	„ „ „
222 — 248°	12	„ „ „
248 — 272°	12,5	„ „ „
272 — 300°	13,5	„ „ „
300 — 322°	14,5	„ „ „
322 — 336°	17	„ „ „
336 — 344°	23	„ „ „
349 — 352°	33	„ „ „

Podría decirse entonces que el porcentaje en carburos “fácilmente nitrables” va aumentando a medida que aumenta el punto de ebullición, pero no se puede admitir que toda la masa precipitada esté compuesta de productos aromáticos, pues habrá posiblemente nitración de compuestos metánicos, productos de resinificación, y productos inferiores de hidrogenación de la serie alicíclica (naftenes no saturados), etc. hidrocarburos que dan compuestos coloreados en rojo más o menos subido, incluso los polinitrados bencínicos (toluol, xilol, etc.).

Necesaria se hace entonces la investigación de productos aromáticos, bencene, toluene, xilene, etc., para poder admitir en la anterior precipitación, aunque fuere la presencia de tales compuestos. Para eso, se destiló 500 cm³. de fracción I, separando lo que se destila entre 75 y 85°. Este producto así obtenido fué destilado y redestilado 6 veces, separando siempre la fracción entre 75 y 85°. En esta fracción se investigó la presencia de C₆ H₆ por medio de la nitración, siguiendo la técnica enunciada anteriormente, notándose con la adición de las primeras gotas un olor fuertemente pronunciado de nitrobencene, prueba evidente de la existencia del bencenè. Al finalizar la nitración precipité con agua fría el cuerpo formado, el que es perfectamente soluble en éter, del cual cristaliza en finas agujas blancas.

En la fracción 107 - 113° perfectamente rectificada y tratada por el método anterior de nitración, se obtuvo otro cuerpo que por precipitación en el agua helada cristalizaba rápidamente, soluble en alcohol y éter y cristalizable nuevamente en agujas de un color blanco amarillento. Según Wil-



brand, Bulstein y Kuhlberg, ²⁸ serían cristales de trinitrotolueno. Al adicionarles las primeras gotas de mezcla nitro-sulfúrica, se percibía olor a nitrobenzene, también característico del toluol ($C_6H_5-CH_3$).

En la fracción 137 - 142° rectificada 18 veces se investigó xilol para lo cual traté una parte con mezcla nitro - sulfúrica, primero en frío gota a gota y luego a calor suave (60°) durante una hora, obteniendo un aceite amarillo rojizo que cristalizaba por enfriamiento; es soluble en alcohol, del que cristalizaba en agujas blancas brillantes (trinitroparaxilene).

Otra porción fué tratada con ácido crómico a la ebullición con refrigerante ascendente durante 1½ hora. La solución fría, tratada con éter y evaporada en cristizador, daba cristales pequeñísimos que observados al microscopio, presentan formas prismáticas de ácido tereftálico.

Caracterizados así estos tres hidrocarburos aromáticos, podemos admitirlos en la evaluación por nitración y formolítica, y englobar todos los productos así obtenidos, con el nombre de “*carburos cíclicos no saturados fácilmente nitrables*” (bencene, toluene, xilene... naftenes no saturados, terpenes, etc.

Carburos alicíclicos saturados, Naftenes $C_n H_{2n}$. Estos carburos encontrados por primera vez en los petróleos de Rusia por Schutzenberg y Jonine, son considerados como derivados hidrogenados de los carburos aromáticos. Sabatier los obtiene por la acción del H sobre los vapores de bencene en presencia del níquel reducido. Con el nombre de naftenes se designan cicloparafinas con seis o más átomos de carbono, de los cuales 6 se hallan en ligaduras sencillas, pero anulares.

Estos hidrocarburos isómeros de las olefinas, según su fórmula general $C_n H_{2n}$, ocupan un término medio entre los hidrocarburos de la serie forménica y los aromáticos, puesto que dan compuestos de sustitución como los primeros y ácidos sulfónicos como los segundos.

Los estudios de Konowaloff han demostrado entre otras propiedades que estos cuerpos se atacan por el ácido sulfúrico fumante con producción de ácidos sulfonados, resinas, agua y cuerpos volátiles y que dan con ácido nítrico, productos nitrados cristalizables.

Este mismo autor caracteriza estos cuerpos calentando el hidrocarburo en tubo cerrado a 125° durante 12 horas, para convertirlo en nitronaftene, transformando así un grupo CH_3 en NO_2 .

La marcha que ha seguido es la indicada por Charitschkoff ²⁹ previa purificación del producto con $H_2 SO_4$, eliminando las olefinas, compuestos sulfurados, etc., y sobre todo los ácidos nafténicos, cuerpos estos últimos

²⁸ BERTHELOT Y JUNGFLEISCH, *loc. cit.* I, 160.

²⁹ N. CHERCHEFFSKY, *Les acides du naphte et leurs applications*, 9. París, 1910.

ea que son transformados los naftenes que pudieran existir, por el método que voy a exponer.

100 cm³. de producto hasta 200° son tratados con 50 de ácido sulfúrico, agitados durante 10 minutos y luego separado el ácido por decantación. El producto no atacado lo someto a la acción de la mezcla nitrante según técnica conocida para eliminar los “compuestos cíclicos no saturados”, decanto, neutralizo con solución de K (OH), destilo y seco en presencia de Cl₂ Ca fundido; a 50 cm³ del líquido así obtenido, agregó 1 gramo de K (OH) pulverizado y caliente a 150° durante 24 horas, en un balón provisto de termómetro y refrigerante ascendente el cual está en comunicación con la bomba de vacío, para hacer burbujear aire que entra por un pequeño tubo de vidrio que llega al fondo del balón, tubo que a su vez está en comunicación con otro conteniendo cloruro de calcio. Se regula la bomba de manera que pasen 3 o 4 burbujas de aire por segundo. Al cabo de una hora se habrán formado en el balón dos capas de las cuales la inferior tenía un color marrón oscuro. Pasadas las 24 horas se separan las dos capas; la superior es tratada con solución acuosa de K (OH) al 20% se neutraliza y trata con H Cl agregando luego 1 cm³. de solución de SO₄ Cu, luego éter de petróleo y se agita. La capa inferior marrón se disuelve en alcohol, se filtra, evapora el alcohol, disuelve en agua, neutraliza con clorhídrico, trata con solución de SO₄ Cu y con éter de petróleo.

Con el procedimiento los naftenes que pudieran existir, son transformados en ácido nafténicos, los que con las sales de cobre dan un ppdo. soluble en éter de petróleo, al cual comunican una coloración verdosa obscura característica. En mi caso la reacción fué negativa para los dos líquidos, lo que indicaría la ausencia de naftenes saturados.

Ubbelohde ataca los naftenes, con mezcla sulfo-nítrica en frío, a 0° durante largo tiempo. Procediendo sobre una fracción purificada de 10 cm³. a la cual traté con 10 cm³. de mezcla nitrante y colocada en la heladera próxima al hielo, durante 24 horas no se observó sino una débil coloración del ácido y una absorción despreciable que alcanza a 1 %.

Otros 10 cm³. de fracción fueron tratados con 10 cm³. de ácido sulfúrico fumante y colocados en la heladera durante 24 horas, luego el ácido débilmente coloreado fué vertido en una solución hirviente de cloruro de sodio para investigar ácido sulfónicos del respectivo compuesto aromático con resultado negativo.

Estas tres investigaciones nos indicarían la ausencia de naftenes saturados.

Compuestos oxigenados. — Ácidos nafténicos. — Los ácidos nafténicos según el estado actual de los conocimientos que sobre ellos se tienen, pueden considerarse como derivados carboxilados de naftenes o po-

limetilenos de núcleo pentagonal o hexagonal. Estos pueden ser extraídos por acidificación, por ácido clorhídrico o sulfúrico de las lejías del refinado, en las cuales se encuentran bajo la forma de naftenatos alcalinos. Así obtenidos son líquidos marrones, aceitosos, de un olor pronunciado. Son solubles en ácido sulfúrico de donde se los precipita por el agua. La investigación cualitativa es muy sencilla y varios procedimientos se proponen entre los cuales citaré el de Charitschkoff, que es el que usé en el laboratorio y que se denomina “ensayo de la soda”, el cual caracteriza la presencia de ácidos nafténicos y naftenatos. Se practica de la siguiente manera:

100 cm³. de producto hasta 150° (nafta) se calienta en bañomaría y en un balón cerrado a esmeril con 8 cm³ de lejía de soda a 2° B. durante 5 minutos. Se agita enérgicamente, deja enfriar, y decanta la capa alcalina. 25 cm³. de este líquido alcalino se colocan en un ancho tubo de ensayo y se agrega ácido clorhídrico gota a gota, hasta enrojecer el papel de tornasol. La producción de un enturbiamiento indica la presencia de ácidos nafténicos, cuyo tenor es tanto más elevado cuanto mayor es el enturbiamiento. La fracción nuestra sometida a este ensayo dió resultado francamente positivo, obteniendo un enturbiamiento muy pronunciado. Los ácidos nafténicos tienen importancia industrial, sirven para impregnar los durmientes de las vías de ferrocarriles y volverlas así imputrescibles, presentan además la propiedad de regenerar el caucho. Los naftenatos tienen olor muy desagradable y de ahí su empleo restringido; tienen un poder detensivo enorme y son potentes antisépticos.

Colesterina.—A Rakusin ³⁰ se debe la investigación de este compuesto oxigenado y para lo cual se hace uso de la reacción Tschugaeff: se funde en un tubo de ensayo algunos cristales de ácido tricloroacético anhidro y se agrega 1 cm³. del destilado. En presencia de colessterina se obtienen coloraciones que varían desde el rosa claro hasta el rojo. Todas nuestras fracciones dieron resultados positivos. En las fracciones coloreadas de por sí la observación se hace muy difícil. La presencia de la colessterina tiene importancia para los sostenedores de la teoría del origen orgánico de los petróleos. Steinkopf ³¹ caracteriza y evalúa la colessterina usando digitonina con la cual obtiene un compuesto cristalizado.

Compuestos sulfurados.—A pesar de no haber investigado el S nada más que en el petróleo bruto, por el método de la bomba calorimétrica, el procedimiento a seguir, para la caracterización de los compuestos de que forma parte, hubiera sido el siguiente:

Los ácidos que han servido para purificar las fracciones y que tiene disueltos entre otros compuestos, los sulfurados, son destilados bajo presión

³⁰ *Chemiker Zeitung*, núm. 85. Berlín, 1906.

³¹ *Moniteur Scientifique*, II, 22. París, 1914.

reducida, fraccionando los productos por temperatura. En cada fracción los compuestos sulfurados son precipitados por una solución alcohólica de cloruro mercurico. Las fracciones inferiores dan así compuestos, cristallinos, mientras que las superiores dan aceites viscosos. Se lavan los pddos. con éter, luego alcohol y se los descompone por hidrógeno sulfurado en solución alcohólica, para disolver el compuesto sulfurado y separar el sulfuro de mercurio. Diluyendo enseguida el alcohol con agua, los compuestos sulfurados son puestos en libertad, filtrados, secados y rectificados bajo presión reducida, de los cuales se hallaría luego su punto de ebullición.

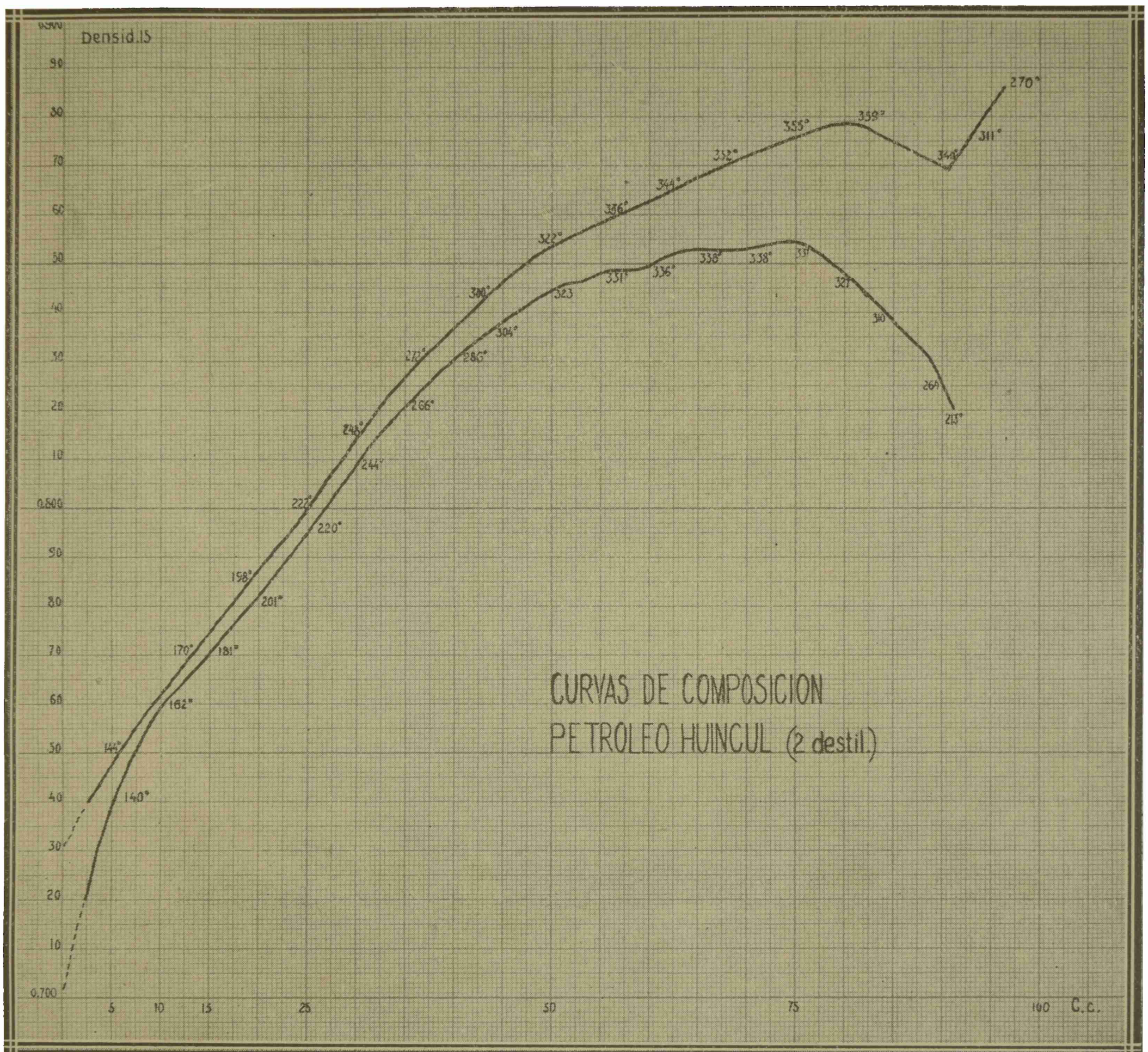
Indice de solubilidad.—(Riche y Halphen).—Para precisar mejor la naturaleza de un destilado, se puede recurrir a métodos fundados en la solubilidad de un producto en diferentes disolventes y en condiciones distintas.

Después de numerosos trabajos apreciables Riche y Halphen, ³² propusieron en 1891 un procedimiento basado en la diferencia de solubilidad de los petróleos rusos y americanos, que era debida a la distinta composición química. En efecto los petróleos rusos están constituídos en su mayor parte por carburos nafténicos isómeros de las olefinas ($C_n H_{2n}$), mientras que los americanos están compuestos casi exclusivamente por carburos for- ménicos, excepción hecha de los carburos de disociación que pertenecen a series más pobres en hidrógeno. Estos autores emplean como disolvente una mezcla de volúmenes iguales de cloroformo y alcohol a 95° y proceden de la manera siguiente: Pesan en un pequeño vaso Erlenmeyer, 4 gramos del destilado y por medio de una bureta, agregan por pequeñas porciones, la mezcla mencionada, agitando después de cada adición. Se produce primero un enturbamiento que va aumentando, después disminuye y desaparece repentinamente. En el ensayo de ciertos productos pesados, se nota que después de haber desaparecido el enturbamiento, quedan aún ciertos copos aceitosos. En este caso se agrega 0,5 cm³ de mezcla y si no desaparecen, se anota el primer dato.

Luego construyen así para cada petróleo (americanos y rusos) curvas colocando en abcisas las densidades de cada porción y en ordenadas el número de cm³ de mezcla cloroformo-alcohólica necesaria para disolver los 4 gramos de producto destilado.

Chercheffsky generalizando el procedimiento lo ha modificado de una manera feliz, por cuanto evita la intervención de la balanza, lo que en estos casos constituye una incomodidad, máxime si se trata de productos livianos fácilmente evaporables.

³² *Journal de Pharmacie et de Chimie, 5 Serie, XXX, 289. Paris, 1891.*



Procede sobre un volumen conocido de destilado (pero en caso de querer seguir el método clásico, se puede hallar el peso conociendo la densidad a 15°) y opera sobre 25 cm³. multiplicando el resultado por 4 para relacionar los datos a 100 cm³. El número de cm³. de mezcla cloroformo-alcohólica, así obtenido se llama "Índice de Riche y Halphen".

Como la solubilidad es función de la temperatura, es indispensable operar en condiciones de temperatura ambiente uniformes.

Después de innumerables trabajos sobre petróleos de diferente procedencia, el autor obtiene los siguientes índices medios, entre los cuales coloco los de Huinul, obtenidos de la curva trazada con los datos originales que van marcados con un pequeño círculo.

INDICES MEDIOS DE SOLUBILIDAD

(En función de densidades)

Densidad: 15°	Número de cm ³ de mezcla para disolver 100 cm ³ de destilado				
	Americanos	Rusos	Rumanos	Galitzia	Huincul
0,650	58	—	—	—	—
0,660	58,5	—	—	—	—
0,670	60	64	64	—	—
0,680	61	64	65	—	—
0,690	62	64,5	66	—	—
0,700	63,5	66	66	—	—
0,710	65	66	66	64,5	—
0,720	66	66,5	66	64,5	—
0,730	67	66,5	66	66	865
0,740	69	68	66	67	89
0,750	70	69,5	67	67,5	93,5
0,760	76	70	69	69	98
0,770	83,5	73	70,5	71,5	104,5
0,780	93	75	73	74	111,5
0,790	106	78	74,5	80,5	118,5
0,800	117	85	79,5	94	129
0,810	134	87	85	109,5	142
0,820	154	92	90,5	125,5	156
0,830	188	100,5	92	144	176
0,840	226,5	110	92	164	200
0,850	276,5	120,5	103,6	186	230
0,860	—	137	110,5	—	243,5
0,870	—	135,5	121,6	—	—
0,880	—	—	136,2	—	—

Como no se hizo fraccionamiento más pequeño, no se pudo encontrar el índice de solubilidad de los productos de densidad menores de 0,723, pero no es de mayor importancia, teniendo en cuenta que las fracciones volátiles de todos los petróleos mundiales están constituidas en su inmensa mayoría por hidrocarburos forménicos.

En nuestra curva se nota desde el principio una gran diferencia con todos los demás petróleos, diferencia que va disminuyendo hasta hacerse igual a los americanos para luego separarse suavemente de ellos pero corriendo a muy poca distancia. Estando en sus primeros tramos a una enorme distancia de los rusos, galitzianos, y más próximo que ninguno de ellos a los americanos, se deducirá que la composición química de nuestro petróleo, se asemejaría en mucho a los de América, máxime si se toma entre ciertos límites de densidad 0,800 y 0,840 como lo efectúa el autor del método.

CONCLUSIONES

- 1) Por su porcentaje en nafta, kerosene y aceites pesados, el petróleo de Plaza Huincul puede compararse al de Texas, N. A.
- 2) Por sus constantes físicas (índice de refracción, densidad) puede clasificarse “americano”.
- 3) Por su solubilidad en alcohol-éter, igualmente “americano”.
- 4) Por su composición química (naftenes saturados, olefinas, etc.), superior a los americanos.
- 5) Por su exigua cantidad de agua, asfalto y azufre, es un petróleo de excelente calidad.

Laboratorio de la Dirección de Minas y Geología.

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO
DE
ALEACIONES ORO—PLATA
POR EL
DOCTOR ZELMAN WEINSTOCK

INTRODUCCIÓN

El objeto que me guió para iniciar el presente trabajo fué contribuir al estudio de la estructura de las aleaciones oro-plata. Para ello he elegido el método químico basado en el principio de que solo uno de los componentes de la aleación (Ag) es atacado por el HNO_3 , mientras que el otro (Au) permanece inalterable.

Este problema fué estudiado últimamente por el sabio alemán G. Tammann, quien se ha valido también de los mismos métodos químicos en sus investigaciones. Es de lamentar que a causa de la guerra europea sus importantes publicaciones: “Über den molekularen Aufbau fester isotroper und anisotroper binärer Mischungen”, “Über die Resistenzgrenzen von Mischkristallen und die Molekularverteilung in Raumgittern” y “Die Goldgehalte bis zu denen die Kupfer-Gold und Silber-Gold-Mischkristalle bei Einwirkung chemischer Agentien sich verändern”¹, hayan llegado a mis manos en época posterior a la terminación de mi trabajo; pues me hubieran servido como colaboración eficaz, dada la autoridad indiscutible de su autor, en la materia.

¹ *Nachrichten von der König. Ges. d. Wiss. Göttingen: Matem. phys. Klasse*, Berlin 1914, 1916, 1917.

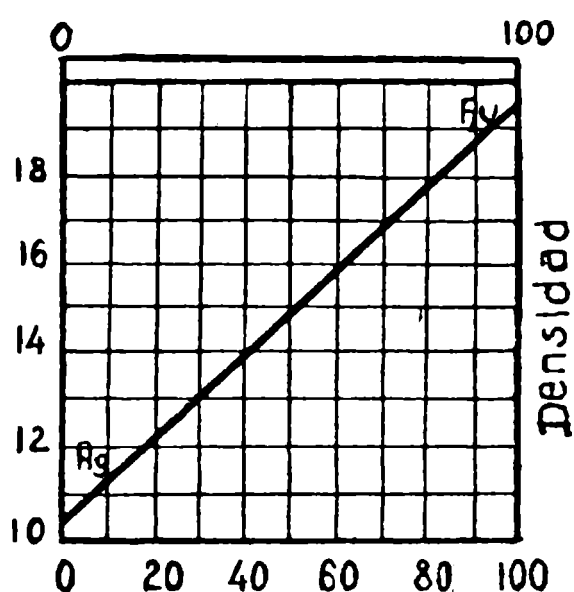
CONSTITUCIÓN Y PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES ORO-PLATA

El oro y la plata se unen por fusión simultánea en todas proporciones, dando aleaciones de mayor dureza que cada uno de los metales componentes. Su color varía del amarillo (0 a 25 o/o de Ag) al verde (25 a 50 o/o) y luego al blanco (50 a 100 o/o).

La *densidad* de las aleaciones oro-plata es algo menor que la que resulta del cálculo de aligación de las densidades de los dos metales. Según Matthiessen ² el diagrama de la densidad en función del porcentaje atómico afecta la forma de una recta, no pasando la contracción durante la formación 0,5 o/o (fig. 1).

La *curva de fusibilidad* de las aleaciones oro-plata ha sido determinada primero por Erhard y Schertel ³. Según estos autores es sensible-

Porcentaje de Au en peso



Porcentaje atómico de Au

Fig. 1

blemente una recta que une el punto de fusión del oro con el de la plata, lo que hacía suponer que se trataba de mezclas isomorfas. También Gautier ⁴ en 1896, encontró que la curva de solidificación seguía una línea recta, tomando el porcentaje en peso de los componentes como abscisa.

En el año 1900 Roberts Austen y Kirke Rose ⁵ han determinado la siguiente curva de solidificación (fig. 2) que indica que se trata de una miscibilidad completa al estado cristalino.

² *Pogg. Ann.* CX, 36. 1860.

³ *Jahrbuch Berg und Hüttenwesen, Sachsen.* 1879.

⁴ *Bull. Societé d' Encouragement.* Paris, 1896.

⁵ *Royal Soc. Proc.* LXVII, 105. 1900.

Ellos han confirmado substancialmente la conclusión de Gautier, pero han observado que al principio, la adición de la plata no hacía bajar el punto de solidificación del oro. Aun conteniendo la aleación 50 átomos de

Curva de fusibilidad

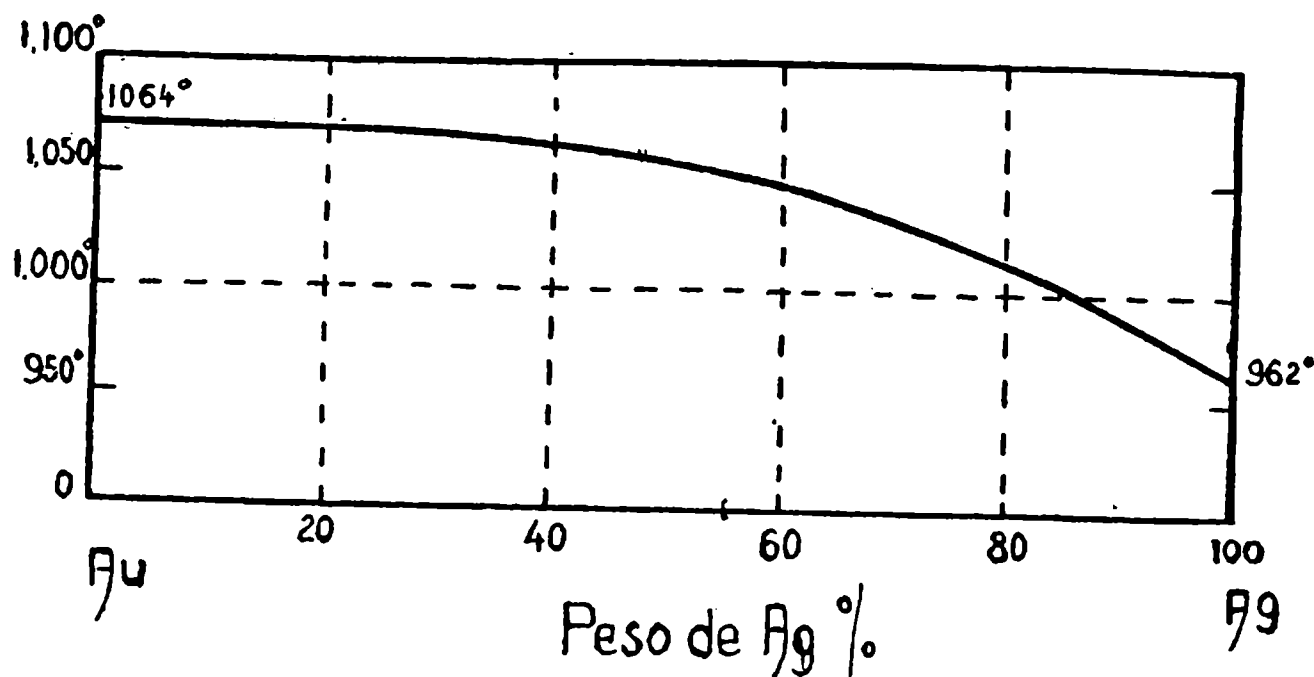


Fig. 2

Au y 50 de Ag, (64,6 o/o de oro en peso) se solidifica a 1061°, o sea solo 3° debajo del punto de fusión del oro puro. En cambio, desciende muy rápidamente cuando la proporción de plata pasa de 50 o/o.

En 1911 Jánecke, ⁶ y 1912 Raydt ⁷, han determinado la curva de fusión (fig. 3), que indica el principio y el final de la cristalización, tomando también, como R. Austen y K. Rose, el punto de fusión del oro puro 1064° y el de la plata ⁸ 961,5°.

Los dos autores han obtenido, pues, separadamente, resultados concordantes, lo que hace suponer que la curva de R. Austen y K. Rose es errónea.

De manera que las aleaciones oro-plata forman una serie continua de cristales mixtos. A-B-C es la curva inicial y A-D-C la curva final de la cristalización.

Conductibilidad eléctrica.—La curva de conductibilidad eléctrica de las aleaciones oro-plata, determinada por Matthiessen, demuestra que ella es muy inferior a la conductibilidad media calculada y que la adición de una débil cantidad de uno de los dos componentes basta para hacerla bajar notablemente.

⁶ *Metallurgie*, VIII, 599. 1911

⁷ *Zeitschrift für Anorg. Chemie*, LXXV, 58. 1912.

⁸ *Ann. der Phys.* II, 505. 1900.

Esta curva fué también determinada posteriormente por Roberts y luego por Strondhal y Barus. (Fig. 4). ⁹.

La disminución notable de la conductibilidad confirma, según Guertier, que las aleaciones Au-Ag se componen de cristales mixtos.

Examen micrográfico.—Según R. Austen y K. Rose ¹⁰ las aleaciones de Au-Ag están constituidas por grandes cristales que a su vez están formados por granos más pequeños; y observados bajo un aumento de 1500 diám. aparecen como pequeños cristales irregulares del sistema cúbico. En una aleación mantenida dos meses a 700°, el tamaño de los cristales aumentó, pero la estructura quedó homogénea.

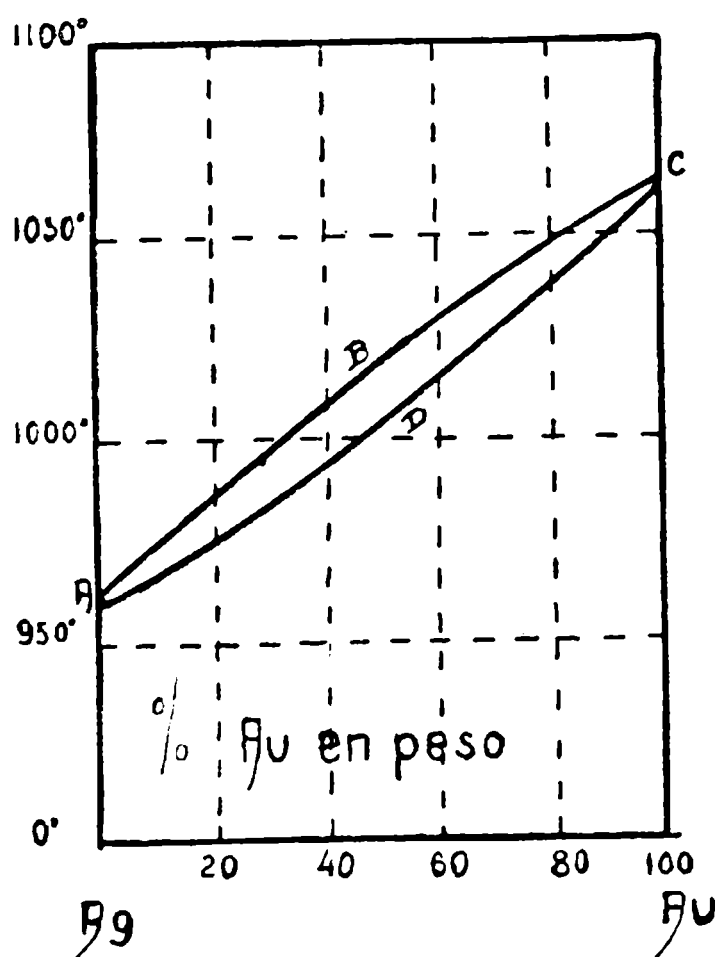


Fig. 3

Raydt ¹¹ también se ocupó del estudio micrográfico de las aleaciones oro-plata, pero no pudo comprobar las observaciones de aquéllos. Sus ensayos se refieren a aleaciones con 20, 40, y 60 o/o de Au, empleando el HNO₃ para el ataque de la superficie pulida. Las aleaciones con 80 o/o de Au resultaron inatacables y tampoco pudo conseguir un agente apropiado para su ataque. La investigación metalográfica del autor confirma los resultados del análisis térmico.

Dureza.—Kurnakow y Zemczúzny ¹² han estudiado con el esclerómetro la dureza de series continuas de cristales mixtos, operando sobre

⁹ *Zeitschrift für Anorg. Chemie* LI, 403. 1906.

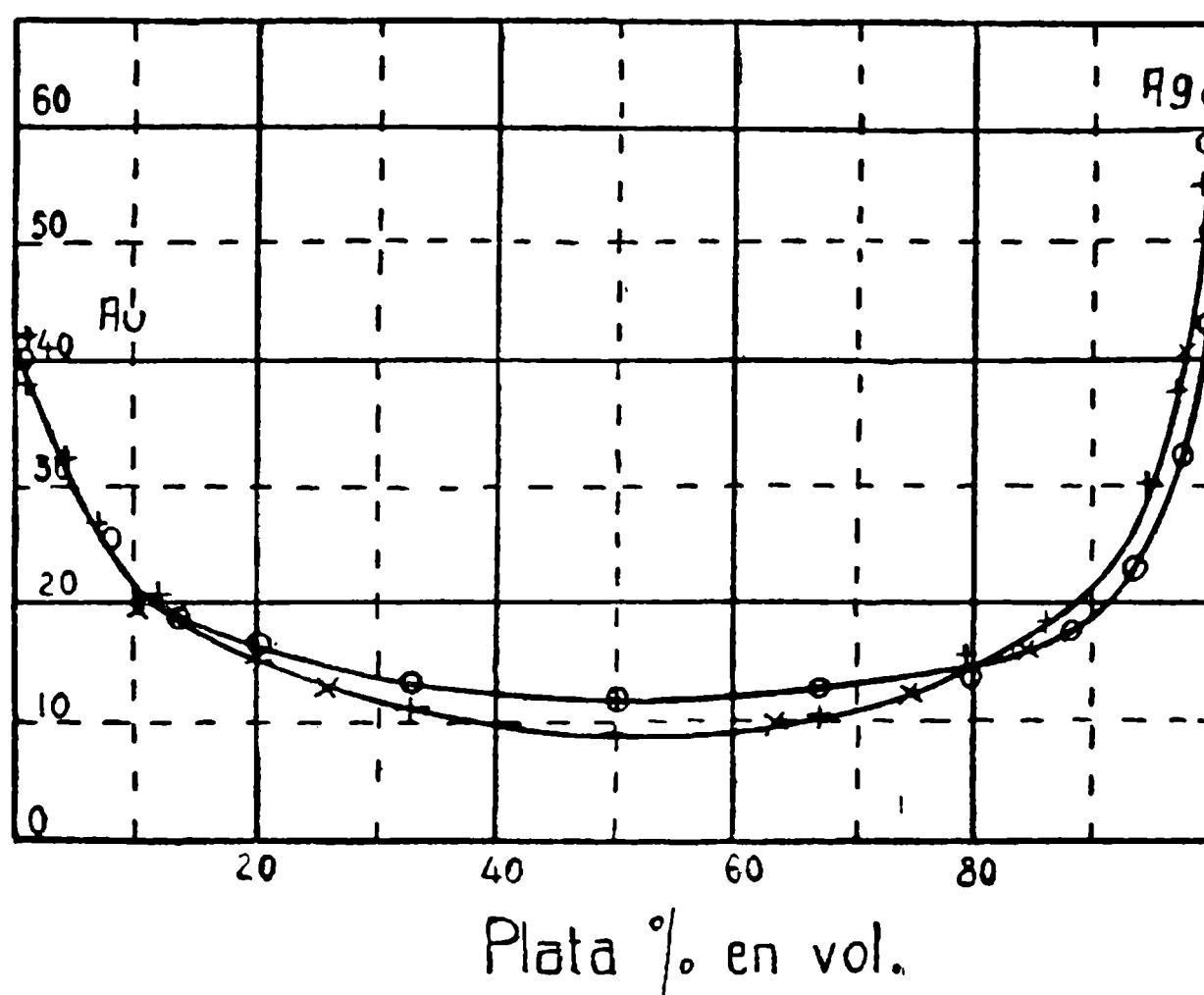
¹⁰ *Ibidem.*

¹¹ *Ibidem.*

¹² R. SCHENCK, *Chimie-physique des metaux*. Paris, 1911.

mezclas isomorfas de cobre-nickel, oro-plata y oro-cobre. En estos tres sistemas existe un máximo de dureza, y es un hecho de gran importancia, que el máximo de dureza concuerda con el máximo de la resistencia eléctrica y que la resistencia a deformaciones mecánicas marcha paralelamente con la resistencia al desplazamiento de electrones bajo la influencia de una fuerza electromotriz.

Oro - plata



+ Matthiessen o Roberts x Strondhal y
Barus

Fig. 4

Los resultados de las medidas para las aleaciones Au-Ag son los siguientes:

<u>Au % en átomos</u>	<u>Dureza</u>
0	50,8
15	72,8
30	90,9
50	97,4
65	88,7
85	78,1
100	44,5

Maleabilidad.—Todas las aleaciones Au-Ag son maleables, lo que está de acuerdo con su constitución, como lo ha indicado Guillet ¹³. Los dos metales puros son maleables; ellos se mezclan en todas proporciones para dar cristales mixtos que lo son también.

Acción de los ácidos.—El HNO₃ y el H₂SO₄ atacan las aleaciones de oro y plata, disolviendo casi totalmente la plata, si la proporción de este metal varía entre 60 y 75 o/o. Una parte de plata queda, por el contrario, con el oro sin disolverse, si la proporción de ella es menor de 60 o/o.

El HCl ataca apenas estas aleaciones, y el agua regia disuelve la totalidad del oro solo cuando la proporción de plata contenida no es muy considerable.

VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN DE LOS METALES EN LOS ACIDOS

Estudiando en el laboratorio de Mendeleeff la acción de los ácidos sobre ciertos metales y luego sobre el mármol de Carrara, Bogusky ¹⁴ descubrió la siguiente ley, que resultó aplicable a todos los sistemas heterogéneos: *La velocidad de disolución es proporcional a la superficie de la fase sólida y a la concentración del ácido.* Sea C la concentración inicial del ácido (en gramos equivalentes en un litro), x la cantidad de ácido ya gastado en la disolución del sólido en el tiempo t, y la superficie del sólido F, la ley de Bogusky será expresada por la ecuación siguiente:

$$\frac{dx}{dt} = K F (C - x) \quad (1)$$

Integrando, tenemos la constante de velocidad:

$$K = \frac{2,303}{F t} \log \frac{C}{C - x}$$

Soluciones equivalentes de HCl, HBr y HNO₃, actuaban con la misma velocidad sobre el mármol.

Más tarde Spring ¹⁵ ha estudiado especialmente la influencia de la temperatura y encontró que a elevaciones de temperatura de 15° a 35° y de 35° a 55° correspondía una velocidad doble; de manera que la temperatura ejerce en los sistemas heterogéneos una acción aceleratriz considerable.

¹³ C. R., CXLIV, 1273. Paris, 1907.

¹⁴ Kosmos, I, 575. 1876. Ber. deutsch. Chem. Ges. IX, 1646. 1876. Citados por M. Genfersver en Journ. Soc. Phys. Chim. Russe, XLVII, 1069. 1915.

¹⁵ Zeitschrift Phys. Chem. II, 13. 1888.

Noyes y Whitney ¹⁶, estudiando la velocidad de disolución de cuerpos sólidos en el agua, han llegado a la conclusión de que aquélla se determina por la velocidad de difusión en la solución. Ellos admiten que en la superficie-límite del sólido y de la solución, la concentración es siempre de saturación y que el proceso de disolución consiste en la difusión de la sustancia disuelta en la capa-límite hacia el interior de la solución, la que permanece homogénea por agitación.

Según la ley de difusión, la velocidad de la disolución debe, por consiguiente, ser proporcional a la diferencia de las concentraciones de la solución saturada y la solución dada. Sea F la superficie de la lámina, C la concentración de la solución saturada, c la concentración de la solución al tiempo t , x la cantidad de sustancia que se ha disuelto en el mismo tiempo y l la constante de la velocidad de disolución, tenemos, según Bruner y Tolochko ¹⁷:

$$\frac{dx}{dt} = l F \cdot (C - c) \quad (2)$$

y tomando en cuenta que la concentración de la solución $c = \frac{x}{v}$ (donde v = vol. de la solución) e integrando la ecuación (2) tendremos la siguiente expresión de la constante de velocidad:

$$l = \frac{2.303}{F t} \log \frac{C}{C - x}$$

Así tenemos para la velocidad de disolución la misma fórmula que encontró Bogusky para la velocidad de reacción en el sistema heterogéneo, compuesto de fases sólida y líquida.

Que tal coincidencia de las dos fórmulas no es una casualidad, dice Centnersver, sinó que resulta de la naturaleza de los dos fenómenos, es evidente por la teoría que fué desarrollada y experimentalmente comprobada por E. Brunner en el laboratorio de Nernst ¹⁸. Según Brunner, la velocidad de reacción en un sistema heterogéneo, compuesto de una fase sólida y líquida, puede ser considerada como una suma de dos velocidades componentes: 1) de la velocidad de reacción en la superficie de contacto de las dos fases, 2) de la velocidad de difusión del cuerpo disuelto desde la superficie de contacto de las dos fases.

Aceptamos, con Drucker ¹⁹, que la difusión, se produce en una ca-

¹⁶ *Zeitschrift Phys. Chem.* XXIII, 689.

¹⁷ *Journ. Soc. Phys. Chim Russe*, XLVII, 1083, 1915.

¹⁸ *Zeitschrift Phys. Chemie*, XLVII, 52, 1904.

¹⁹ *Ibidem*, XXXVI, 695, 1901.

pa muy fina adherente a la superficie del cuerpo sólido. Si designamos por d el espesor de esta capa, tendremos la siguiente correlación entre la velocidad de disolución del metal y el coeficiente de difusión del ácido. La concentración del ácido dentro de la capa adherente no es uniforme: en la superficie del metal es igual a cero y del lado del ácido es igual a $(C - x)$, es decir la concentración del ácido en el momento dado. Designemos la distancia de algún elemento de volumen en el interior de la capa adherente de la superficie del metal por s ; y tenemos entonces, según la ley de difusión:

$$\frac{dx}{dt} = D F \frac{dx}{ds} \quad (3)$$

donde D es el coeficiente de la difusión del ácido y F la superficie libre del metal.

Si dentro de la capa adherente la concentración aumenta proporcionalmente a la distancia de la superficie del metal, entonces:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{ds} &= \frac{C - x}{\delta} \\ \frac{dx}{dt} &= \frac{D F (C - x)}{\delta} \end{aligned} \quad (4)$$

Para la velocidad de disolución, según Bogusky, teníamos la expresión (1).

$$\frac{dx}{dt} = K F (C - x)$$

De (4) y (1) resulta:

$$K = \frac{D}{\delta} \quad (5)$$

es decir, que la velocidad de disolución del metal es igual al coeficiente de difusión del ácido, dividido por el espesor de la capa adherente.

VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN DE LA PLATA ALEADA AL ORO EN EL HNO_3

Recordemos ante todo que la plata aleada al oro puede ser completamente separada, tratando con HNO_3 la aleación reducida previamente a hoja fina y a condición de que ella no contenga más de 25 o/o de oro. Se agrega generalmente a la aleación una cantidad suficiente de pla-

ta para que el oro no pase el 25 o|o del total Au + Ag (“incuartación”), y se somete a la “copelación” con un exceso de plomo. El botón obtenido se lamina hasta el espesor de 0, 1 mm. y se enrolla en caracol, que se trata con HNO₃ (densidad = 1,20) en un matraz de ensayador durante 10-20 minutos a ebullición. Se decanta el ácido y se lo reemplaza por HNO₃ (densidad=1,30) repitiéndose el tratamiento anterior. Después de decantar el ácido, se lava por decantación con agua destilada caliente y se recibe el caracol de oro obtenido en un crisol o una cápsula donde se seca, se calcina y se pesa. La cantidad de plata se determina por diferencia de peso.

Llama mucho la atención que con el aumento de la proporción de oro la solubilidad de la plata disminuye enormemente, hasta hacerla completamente inatacable por el HNO₃ cuando la aleación contiene un 80 o|o de oro.

Vemos, pues, que tratándose de una serie de cristales mixtos en que uno de sus componentes es soluble en un determinado disolvente y el otro no lo es, la velocidad de disolución del metal soluble depende no solo del tiempo de acción del ácido, de la concentración del mismo, de las dimensiones de la lámina, etc., sino también de la composición de los cristales mixtos.

Me he propuesto determinar la velocidad de disolución en el HNO₃ de la plata aleada al oro, en función de la composición de la aleación o sea en función de las proporciones de oro y de plata que componen los cristales mixtos. En estos ensayos he tratado de mantener invariables la concentración del ácido, la temperatura y he procurado que haya en todo momento un gran exceso de ácido. He realizado también una serie de experiencias para averiguar la influencia del espesor de las láminas, del laminado, de la agitación del disolvente, etc., sobre la velocidad de disolución de la plata, como veremos después.

He preparado varias láminas de distintas aleaciones de plata y oro, las que he tratado con HNO₃, en condiciones que más adelante explico, durante ciertos intervalos de tiempo, pesando las láminas después de cada tratamiento por el ácido y obteniendo por diferencia de peso la cantidad de plata disuelta. Repetía así la operación, renovando siempre el ácido, hasta que prácticamente no se disolvía más plata. Las últimas porciones de plata son muy resistentes al ataque del ácido y se precisaría seguir el tratamiento durante largo tiempo, para que la plata retenida se reduzca a un mínimo.

Anotando sobre el eje de las ordenadas el o|o en peso de la plata disuelta, y sobre el eje de las abscisas los intervalos de tiempo en minutos, he obtenido una serie de curvas que ya dan una idea de cómo influyen pequeñas diferencias en la composición sobre la velocidad de disolución.

Mis experiencias se refieren principalmente a aleaciones con 40 hasta 75 o|o de Ag; pues mientras las aleaciones con menos de 40 o|o de Ag son atacadas por el HNO_3 con suma lentitud, las que contienen más del 75 o|o, lo son con extrema rapidez. Así, por ejemplo, una lámina con 59, 97 o|o de Ag, de 1,1 cm^2 de superficie y 0,56 mm. de espesor, que ha sido tratada durante 439 horas con gran exceso de HNO_3 ($d = 1,20$) a temperatura de 100°C , se ha disuelto el 18, 8 o|o de la plata contenida (cuadro núm. 6).

En cambio, tratando una lámina con 80 o|o de plata, de 1,5 cm^2 de superficie y 0,57 mm. de espesor con HNO_3 ($d=1,20$) durante 10 minutos a 100° se ha disuelto el 98, 6 o|o de la plata total.

Igualmente una lámina de una aleación con 75 o|o de plata, de 1,94 cm^2 de superficie y 0,58 mm. de espesor sometida a la acción del HNO_3 durante 15 minutos perdió el 98 o|o de la cantidad de plata.

Prosiguiendo en los últimos dos casos el ataque durante 40 minutos más, el peso de las láminas no ha variado sensiblemente, lo que hace suponer que la mayor parte de la plata se ha disuelto ya al principio del primer ataque. He intentado seguir la marcha de la solubilidad en la misma aleación de 75 o|o de plata, pero en una lámina de mayor espesor (1 mm.). Al cabo de 10 minutos de acción del ácido se ha disuelto el 92,5 o|o de la plata.

De manera que necesitaríamos intervalos de tiempo sumamente pequeños para obtener varios puntos que nos sirviesen para trazar la curva de solubilidad.

MODO OPERATORIO

Purificación del oro y de la plata.—En todos los ensayos he empleado oro y plata químicamente puros. El oro de 24 kilates del comercio lo he disuelto en agua regia, llevándolo al estado de cloruro, que después de diluirlo en agua y filtrarlo, he evaporado 2—3 veces en presencia de HCl conc. para eliminar el HNO_3 . A la solución acuosa de AuCl_3 he añadido una solución de FeSO_4 , dejándolo en baño maría durante 2—3 horas. En estas condiciones el oro precipita al estado de polvo muy fino, de color marrón, el que fué luego lavado con agua clorhídrica para eliminar todo el hierro y en seguida con agua pura y desecado en la estufa. El oro en polvo así obtenido lo hacía fundir en un crisol de tierra refractaria en presencia de bórax y nitrato de potasio.

El oro fundido de color amarillo claro, brillante, lo reducía a hojuelas finas en el laminador.

Para la purificación de la plata disolvía la del comercio en HNO_3 .

diluía con agua destilada y agregaba una solución de NaCl en exceso. El AgCl obtenido, bien lavado y desecado, lo calentaba al rojo vivo en un crisol de tierra refractaria con CaCO₃ y carbón de leña, (100 p. AgCl, 74.4 CaCO₃ y 4, 2 de carbón vegetal). Echando en agua fría por pequeñas gotas la plata fundida, obtenía plata pura granulada.

Preparación de las aleaciones.—Las preparaba fundiendo el oro y la plata en un crisol chato (que usan los joyeros) de tierra refractaria, dirigiendo la llama del soplete directamente sobre los metales, a los que agregaba una pequeña cantidad de bórax, para que, al fundirse, disuelva los óxidos metálicos extraños que pudieran encontrarse y obstruya los poros del crisol.

No he creído necesario recurrir a la copelación en presencia del plomo, lo que se hacía generalmente para obtener aleaciones homogéneas; pues el oro y la plata, como hemos visto en el primer capítulo, forman aleaciones completamente homogéneas en toda proporción.

Para tener mayor seguridad de la homogeneidad de las aleaciones preparadas en estas condiciones, una aleación con 40 o|o de Au y 60 o|o de Ag ha sido dividida mecánicamente en tres capas (superior, intermedia, e inferior) de 0, 25 mm. de espesor cada una, y sometidas a la acción del HNO₃ en iguales condiciones. Los resultados obtenidos han sido idénticos.

El laminado.—La gota obtenida por fusión del oro y de la plata la dejaba caer rápidamente sobre una lámina de acero pulida. (No se debe dejarla enfriar en el crisol; pues se adhiere a las paredes y al separarla mecánicamente, arrastra partículas de tierra refractaria y de bórax fundido, que es difícil de eliminar). Enfriada la gota la aplastaba a golpe de martillo y luego la pasaba por el laminador en donde adquiría el espesor deseado, teniendo la precaución al mismo tiempo de recocer la lámina varias veces: antes del laminado y durante el mismo, es decir al pasar de un espesor a otro más fino, para evitar que la lámina se vuelva quebradiza.

Según Tammann ²⁰, durante la cristalización de cristales mixtos se establece generalmente una diferencia de concentraciones entre la fundición y los cristales mixtos que de ella se separan, variando esta diferencia de concentración según que el enfriamiento sea rápido o lento.

Tammann considera tal aleación como un conglomerado de cristales que se *homogenizan* por el recocido y el laminado, debido a la difusión y a efectos mecánicos. Al laminar un conglomerado con diferencias de con-

²⁰ *Nachrichten Königl. Ges. d. Wissens. zu Göttingen*, 1917.

centración, los cristallitos aislados se desplazan unos respecto a otros y de cada cristallito se forma una laminilla parecida a la lámina entera que se obtiene por el laminado. El camino de difusión disminuye normalmente a la dirección del laminado y el *gradiente* de la concentración aumenta a la vez. Estos dos cambios efectuados por el laminado influyen sobre la homogenización rápida, abreviando, por consiguiente, el tiempo del recocido. Además, las hendiduras formadas entre algunos grupos de cristallitos, a causa de la disminución del volumen, se cierran por el laminado y por eso favorece o posibilita el intercambio de materia entre los grupos en parte separados.

Por otra parte, el recocido influye, como lo ha observado Hanriot ²¹, disminuyendo considerablemente la cantidad de plata retenida por el oro al tratar la aleación Au-Ag por el HNO₃.

Después de recortar las láminas, dándoles una forma geométrica más o menos regular, limpiaba bien los bordes con una lima, para que no se desprendieran partículas durante el tratamiento ulterior; medía el espesor y la superficie y luego las hacía hervir con agua, con el objeto de disolver las partículas de bórax, a veces adheridas, u otras impurezas, las lavaba luego con alcohol y por último con éter para desengrasarlas. Tiene mucha importancia que la superficie esté bien limpia, sobre todo para el primer período de ataque, como influye también la superficie más o menos lisa, más o menos pulida.

He preferido emplear láminas planas y no enrolladas en caracol, porque el espesor de éstas era mucho mayor que el que comúnmente se aconseja en los ensayos de oro, y por consiguiente difícil de enrollarlas. Por otra parte, los caracoles tienen el inconveniente de que, por un descuido, a veces quedan muy ajustados y no permiten el libre acceso del ácido durante el ataque, quedando algunas partes sin ser atacadas.

Elección del ácido.—He empleado para los ensayos HNO₃ químicamente puro, comprobando previamente la ausencia de Cl, para evitar pérdidas de oro.

He preferido el HNO₃ de densidad 1, 20, que contiene 32, 36 o/o de HNO₃, porque éste en realidad disuelve casi la totalidad de la plata usándose generalmente el HNO₃ de densidad 1, 30 para extraer las últimas porciones de plata, que se disuelven, como sabemos, con suma dificultad. Además, por la acción prolongada de un ácido nítrico de mayor concentración puede haber pérdidas de oro. He podido comprobar que el HNO₃ (d = 1,30) disuelve pequeñas cantidades de oro. En efecto, tratando una lámina de oro puro, de 2 cm. de superficie y 0, 15 mm. de espesor, que

²¹ *Bull. Soc. Chim.*, IX, 139. París, 1911.

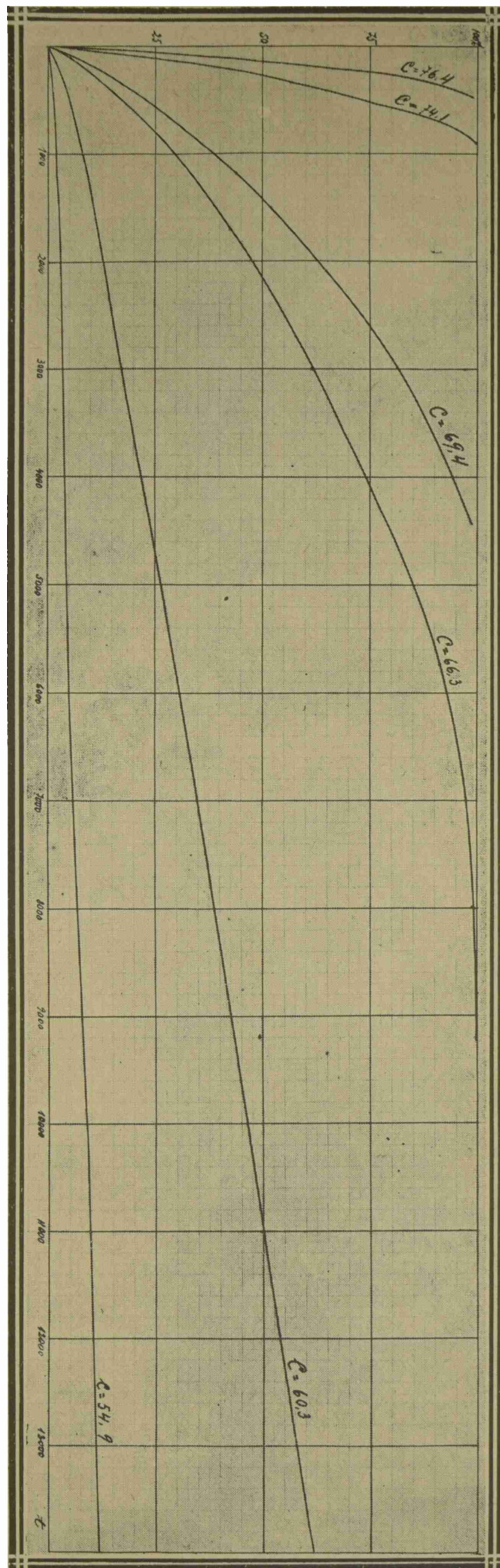


Fig. 5.

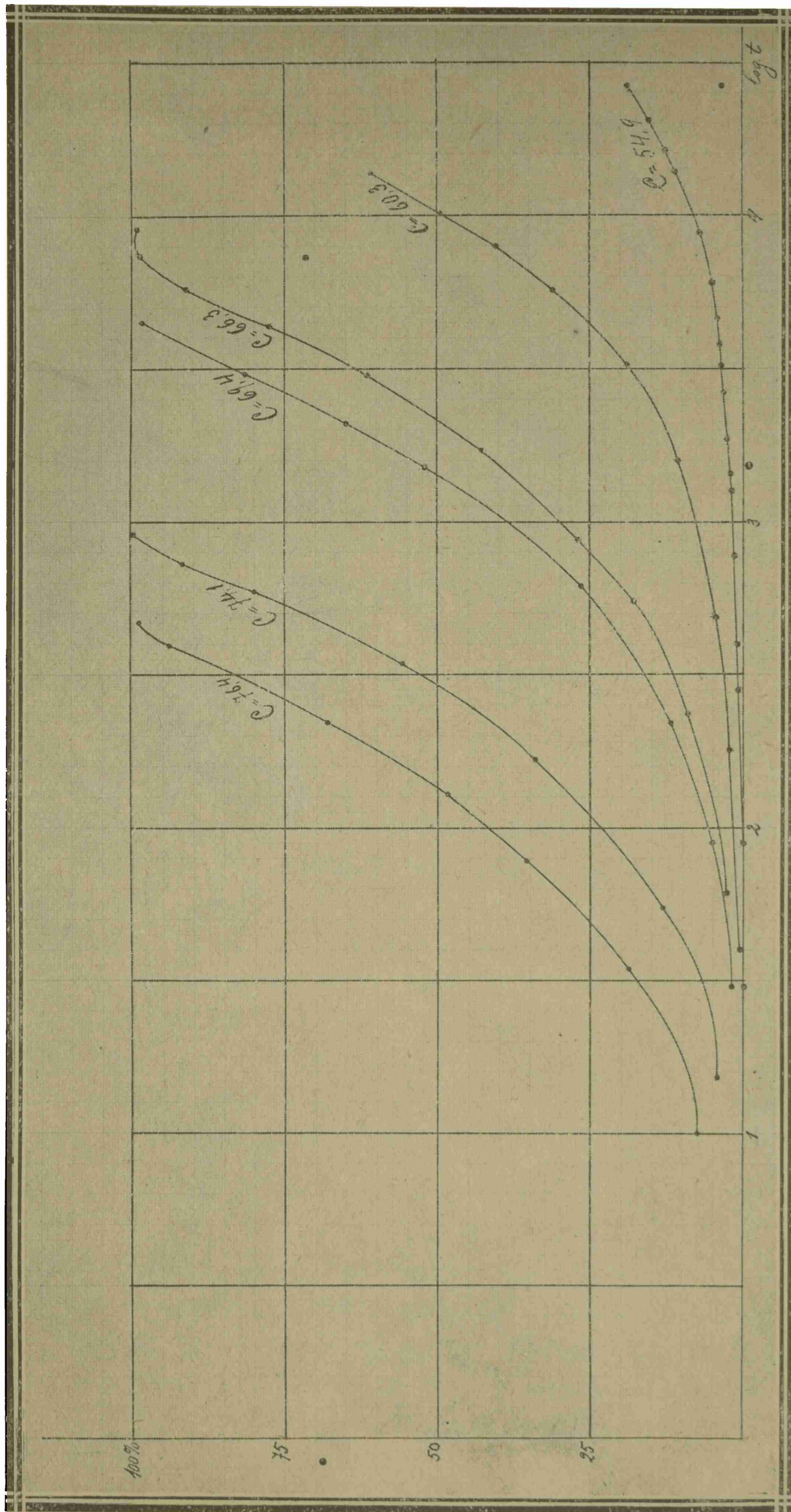
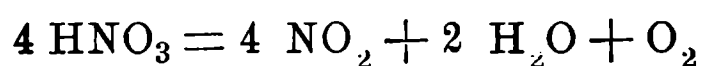


Fig. 6.

pesaba 0.50 g., durante 15 horas a ebullición en este ácido, ha perdido en peso 0,0008 g., lo que constituye el 0,16 o/o. Por otra parte, siendo la velocidad de disolución de los metales directamente proporcional a la concentración del ácido, el HNO₃ de mayor peso específico aceleraría la disolución y dificultaría las observaciones.

Temperatura.—Generalmente la extracción de la plata por el HNO₃ se hace a ebullición, pero he preferido en mis ensayos la temperatura constante del baño maría. El punto de ebullición del HNO₃ varía siempre con la concentración. Así, el HNO₃ puro de densidad 1,56 hierve a 86° C; cuando se lo diluye con agua en cantidades más o menos grandes, la temperatura de ebullición no solo se aproxima a 100° C, sino que pasa notablemente. El HNO₃ de densidad 1,41, tiene el punto de ebullición más elevado, 120° C; agregando agua, baja la temperatura de ebullición que termina por igualar a la del agua. Además, por la ebullición prolongada, el HNO₃ se descompone parcialmente en NO₂, H₂O y O, según la ecuación siguiente:



He empleado matraces de ensayador de cuello largo, que sirve de refrigerante de reflujo, evitando así variaciones sensibles en la concentración del ácido durante el ataque. Por último, usando un baño maría a nivel constante, podía dejar los matraces por varias horas y aún días, sin que se malograra la operación.

En cuanto a la cantidad del ácido empleado para cada ataque, he tratado de que haya siempre gran exceso. Dado las pequeñas cantidades de plata que se disolvían durante cada intervalo de tiempo, he usado de 25 a 40 cm³. de HNO₃, los que equivalen de 9,70 a 12,90 gr. de ácido puro. Sabiendo, por ejemplo, que 0,10 g. de Ag teóricamente exigen solo 0,0078 g. de HNO₃ para su disolución, según la reacción siguiente:



es evidente que operaba siempre con gran exceso de ácido.

Siendo las aleaciones que contienen mayor cantidad de plata muy rápidamente atacables por el HNO₃, lo que se observa por un gran desprendimiento de vapores rutilantes, he tratado en estos casos de someterlas a la acción del ácido durante intervalos relativamente cortos, con el fin de obtener un número suficiente de puntos para el trazado de la curva.

Tratamiento después del ataque.—Decantado el ácido después de cada ataque, reemplazándolo por agua destilada hirviendo, lavaba la lámina

por decantación 3-4 veces hasta reacción neutra. Extraída del matraz con todo cuidado, con el fin de evitar pérdidas por desprendimiento de partículas de oro esponjoso, la introducía en un pequeño crisol de conveniente porosidad. Desecándola en la estufa a 100-110° C y pesándola obtenía por diferencia de este peso con el anterior al ataque, la cantidad de plata disuelta.

Según Hanriot ²² el oro, que queda después de la extracción de la plata por el HNO₃, retiene rastros del ácido los que pierde solo entre 175 - 200° C, pero he preferido no calentar las láminas a una temperatura elevada, porque sufren una contracción considerable por el calentamiento cerrándose los poros y haciéndose difícil el ataque ulterior por el ácido. Por otra parte la balanza no acusaba diferencia de peso en la lámina desecada a 100 - 110° C y la misma calentada a 500 - 600° C.

He aquí los resultados obtenidos sobre seis láminas de igual superficie de aleaciones con 64, 61, 55, 52, 45, y 40 o|o de Ag. en peso, según el tratamiento indicado. Para mayor comodidad designemos por:

- c* — Porcentaje de Ag en peso de la aleación
- C* — „ atómico de Ag „ „ „
- t* — tiempo de acción del HNO₃ en minutos
- p* — peso de la lámina después de cada ataque
- g* — Peso de Ag disuelta en el tiempo *t*
- m* — Porcentaje de plata disuelta.

²² C. R., CLI, 1355. Paris, 1910.

CUADRO 1

$c - 63,94; C - 76,40$

Peso primitivo de la lámina: g. 2,3140 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag} - 1,4796 \\ \text{Au} - 0,8344 \end{array} \right.$

Espesor „ „ „ „ : mm. 1,12

t	p	g	m	log t
10	2.2040	0,1100	7,43	1,0000
35	2,0356	0,2784	18,82	1,5441
80	1,7912	0,5228	35,33	1,9031
130	1,5954	0,7186	48,57	2,1139
220	1,3026	1,0114	68,36	2,3424
400	0,9176	1,3964	94,38	2,6021
470	0,8486	1,4654	99,04	2,6721

CUADRO 2

$c - 61,00; C - 74,10$

Peso primitivo de la lámina: g. 0,8257 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag} - 0,5037 \\ \text{Au} - 0,3220 \end{array} \right.$

Espesor „ „ „ „ mm. 1,07

t	p	g	m	log t
15	0,8026	0,0231	4,59	1,1761
55	0,7604	0,0653	12,96	1,7404
165	0,6527	0,1730	34,34	2,2175
345	0,5414	0,2843	56,44	2,5378
585	0,4220	0,4037	80,15	2,7672
724	0,3616	0,4641	92,12	2,8597
909	0,3228	0,5029	99,85	2,9586

CUADRO 3

$c = 55,38$; $C = 69,40$

Peso primitivo de la lámina: g. 0,8045 } Ag — 0,4455
 Espesor „ „ „ „ mm. 1,22 } Au — 0,3590

t	p	g	m	log t
30	0,7950	0,0095	2,13	1,47712
90	0,7796	0,0249	5,59	1,95424
220	0,7499	0,0546	12,26	2,34242
610	0,6856	0,1189	26,70	2,78533
1190	0,6083	0,1962	44,04	3,07555
1510	0,5728	0,2317	52,01	3,17898
2100	0,5146	0,2899	65,07	3,32222
2990	0,4415	0,3630	81,48	3,47567
4430	0,3658	0,4387	98,47	3,64640

CUADRO 4

$c = 51,90$; $C = 66,30$

Peso primitivo de la lámina: g. 2,6326 } Ag — 1,3664
 Espesor „ „ „ „ : mm. 1,12 } Au — 1,2662

t	p	g	m	log t
60	2,5922	0,0404	2,96	1,7782
235	2,5018	0,1308	9,57	2,3711
545	2,3839	0,2487	18,20	2,7364
880	2,2643	0,3683	26,95	2,9445
1710	2,0517	0,5809	42,51	3,2330
3000	1,7914	0,8412	61,55	3,4771
4350	1,5714	1,0612	77,65	3,6385
5740	1,3876	1,2450	91,10	3,7589
7490	1,2819	1,3507	98,84	3,8745
9210	1,2808	1,3518	98,92	3,9643

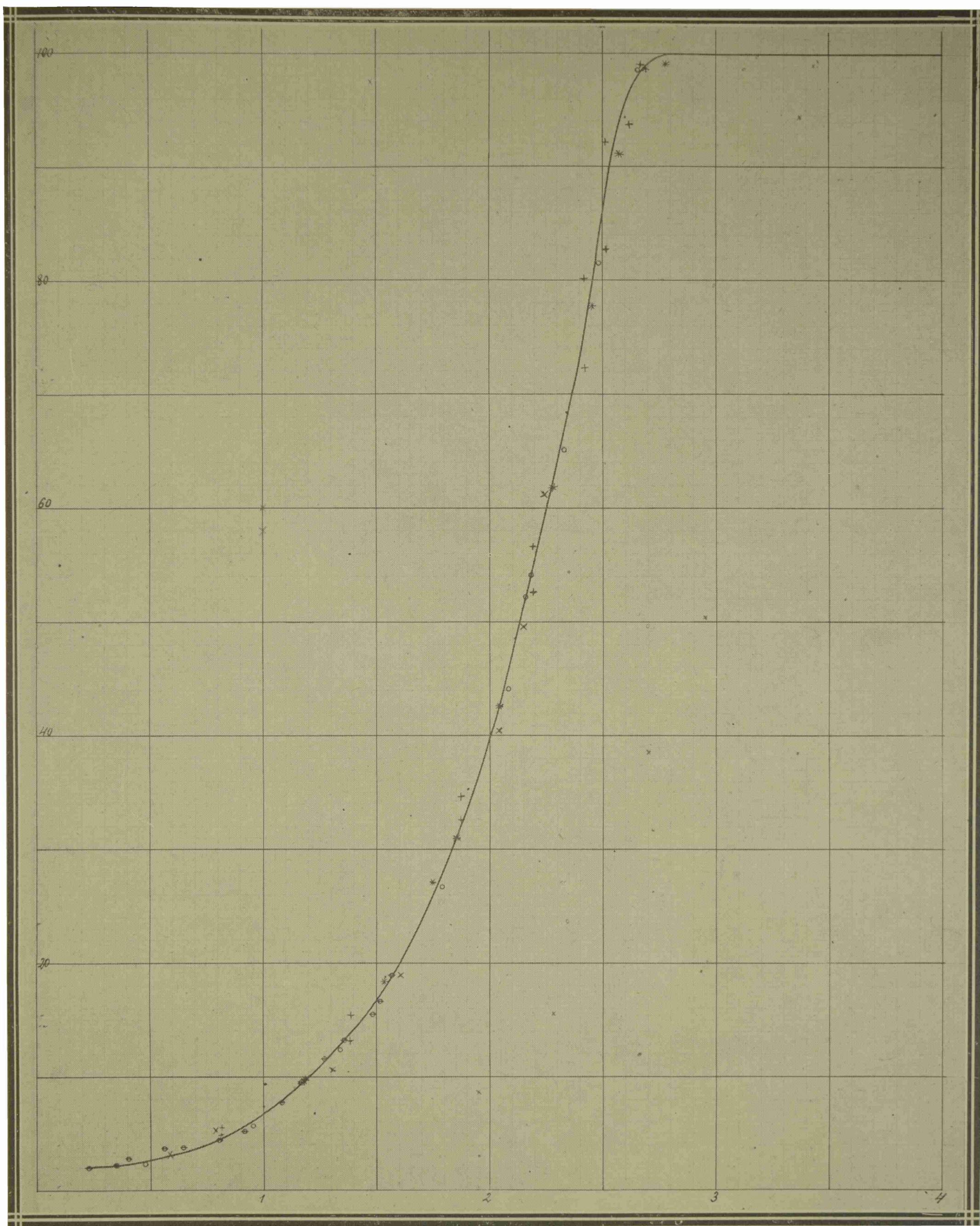


Fig. 7.

CUADRO 5

$c = 45,40$; $C = 60,30$

Peso primitivo de la lámina: g. 0,7778 $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag} - 0,3531 \\ \text{Au} - 0,4247 \end{array} \right.$

Espesor „ „ „ „ mm. 0,73

t	p	g	m	log t
40	0,7752	0,0026	0,74	1,6021
180	0,7697	0,0081	2,29	2,2553
485	0,7595	0,0183	5,18	2,6857
1600	0,7398	0,0380	10,76	3,2041
3220	0,7108	0,0670	18,97	3,5079
5720	0,6690	0,1088	30,81	3,7574
8600	0,6345	0,1432	40,58	3,9345
11010	0,6016	0,1762	49,90	4,0418
13850	0,5614	0,2164	61,29	4,1415

CUADRO 6

$c = 39,97$; $C = 54,7$

Peso primitivo de la lámina: g. 0,8676 }
 Ag — 0,3468
 Au — 0,5208

Espesor " " " " mm. 0,56

Superficie " " " " : mm² 110,3

t	p	g	m	log t
30	0,8672	0,0004	0,115	1,4771
90	0,8667	0,0009	0,260	1,9542
280	0,8649	0,0027	0,779	2,4472
400	0,8642	0,0034	0,980	2,6021
770	0,8624	0,0052	1,500	2,8865
1220	0,8605	0,0071	2,047	3,0864
1430	0,8596	0,0080	2,307	3,1553
1860	0,8578	0,0098	2,826	3,2695
2070	0,8566	0,0110	3,172	3,3160
2150	0,8566	0,0110	3,172	3,3324
2645	0,8547	0,0129	3,720	3,4224
3215	0,8542	0,0134	3,864	3,4224
3785	0,8533	0,0143	4,123	3,5781
4155	0,8528	0,0148	4,268	3,6185
4565	0,8521	0,0155	4,469	3,6595
5975	0,8496	0,0180	5,190	3,7764
8750	0,8420	0,0256	7,382	3,9420
10550	0,8348	0,0328	9,458	4,0233
13670	0,8272	0,0404	11,650	4,1358
16180	0,8219	0,0457	13,180	4,2090
20620	0,8137	0,0539	15,542	4,3143
23440	0,8096	0,0580	16,720	4,3700
26340	0,8024	0,0652	18,80	4,4206

Representación gráfica.—Los mismos resultados he representado gráficamente en los diagramas que a continuación se indican.

El diagrama (fig. 5) representa las curvas de solubilidad para cada aleación en función del tiempo (t) de acción del HNO_3 ($d=1,20$) a la temperatura de 100°C y muestra cómo influyen pequeñas variaciones de la proporción de plata en la aleación sobre la velocidad de disolución.

En el diagrama (fig. 6) están representadas las curvas de solubilidad de las mismas aleaciones en función del $\log t$.

Para encontrar la ley a la que obedecen estas curvas, me he valido del siguiente procedimiento aconsejado por el Prof. Dr. Gans:

He copiado los puntos correspondientes a cada curva del diagrama sobre una tela transparente fijada sobre éste, trasladando luego la tela en dirección horizontal, sin desplazarla verticalmente. Por tal desplazamiento horizontal de una curva puede comprobarse la congruencia de todas entre sí.

Habiendo coincidido los puntos marcados sobre la tela transparente con las curvas del diagrama fijo, he podido comprobar así la similitud de estas curvas y trazar una curva resultante (fig. 7) de las seis mencionadas, correspondientes a las demás curvas desplazadas.

Este resultado comprueba que la cantidad disuelta m obedece a la relación,

$$m = f(\log t - \log a) = f\left(\log \frac{t}{a}\right)$$

en la que f es una determinada función y a una constante respecto de t , la que empero dependerá de la concentración C , o en otra forma.

$$m = \psi\left(\frac{t}{a}\right)$$

INFLUENCIA DE LA AGITACIÓN

Como hemos visto, la velocidad de disolución de un metal es igual al coeficiente de difusión del ácido dividido por el espesor de la capa adherente. Pero la velocidad de difusión está generalmente en relación con la agitación del líquido.

Para averiguar que influencia tendría en nuestro caso la agitación del líquido durante el ataque, dado las pequeñas cantidades de plata que se disuelven en cada intervalo de tiempo y la presencia de gran exceso de ácido, he practicado varios ensayos con aleaciones de distinta concentración en oro y plata, agitando constantemente las soluciones por medio de agitadores de vidrio, puestos en movimiento giratorio por un pequeño mo-

tor eléctrico. Los cuadros núms. 7, 8, 9, y 10 que a continuación transcribo, indican los resultados de la experiencia.

CUADRO 7

$c = 71,08; C = 81,81$

Peso primitivo de la lámina: g. 1,3716 } Ag — 0,9750
 Espesor „ „ „ „ : mm. 1,10 } Au — 0,3966

Agitando constantemente la solución

t	p	g	m	log t
10	0,8057	0,5659	58,04	1,0000
30	0 4202	0,9514	97,58	1,47712

CUADRO 8

$c = 59,29; C = 72,69$

Peso primitivo de la lámina: g. 1.3630 } Ag — 0,8081
 Espesor „ „ „ „ mm. 1,06 } Au — 0,5549

Agitando constantemente la solución

t	p	g	m	log t
220	1,1718	0,1912	23,66	2,34242
500	0,9620	0,4010	49,62	2,69897
980	0,7184	0,6446	79,76	2,99123
1340	0,5647	0,7983	98,79	3,12710
1540	0,5594	0,8036	99,44	3,18752

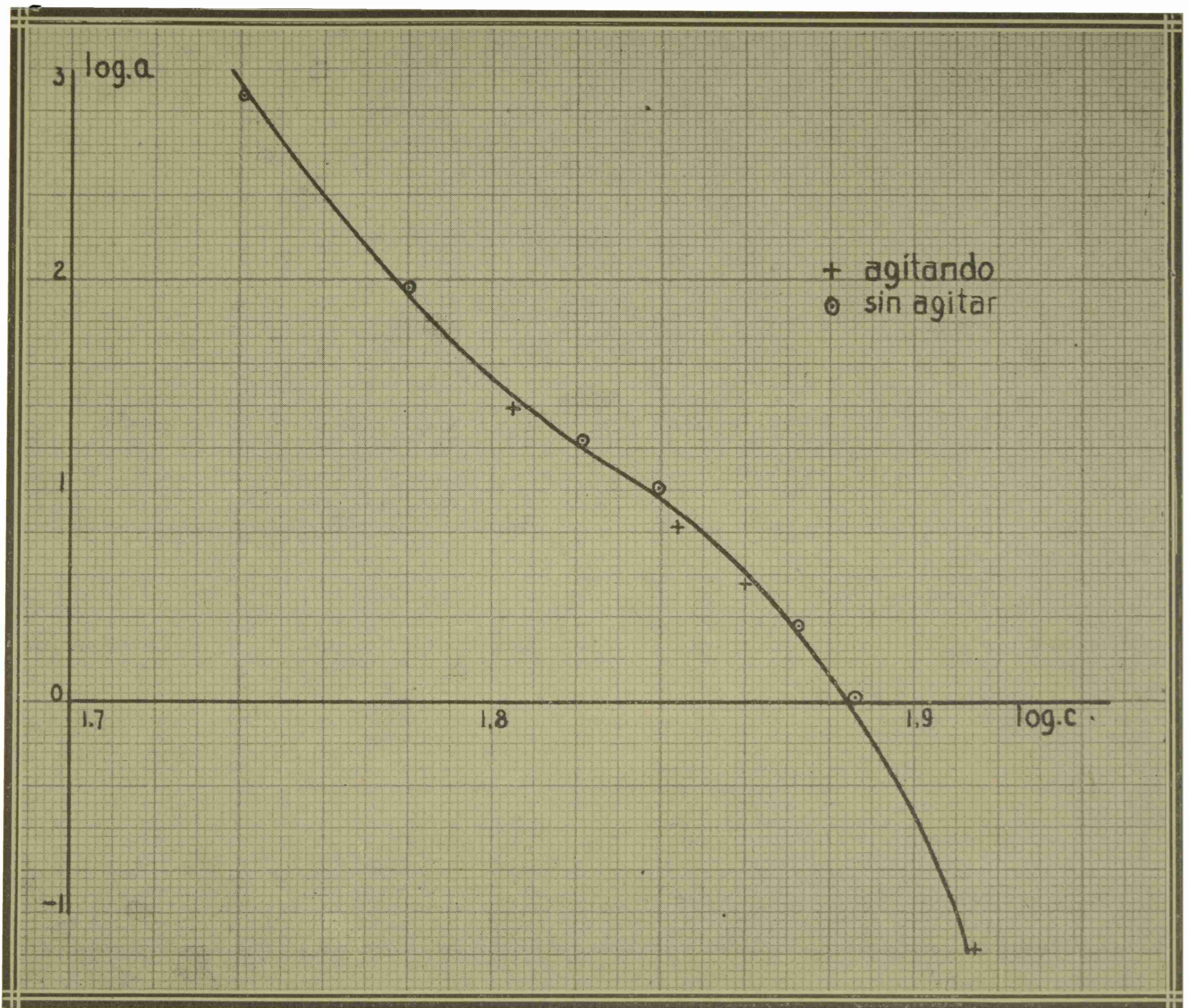


Fig. 8.

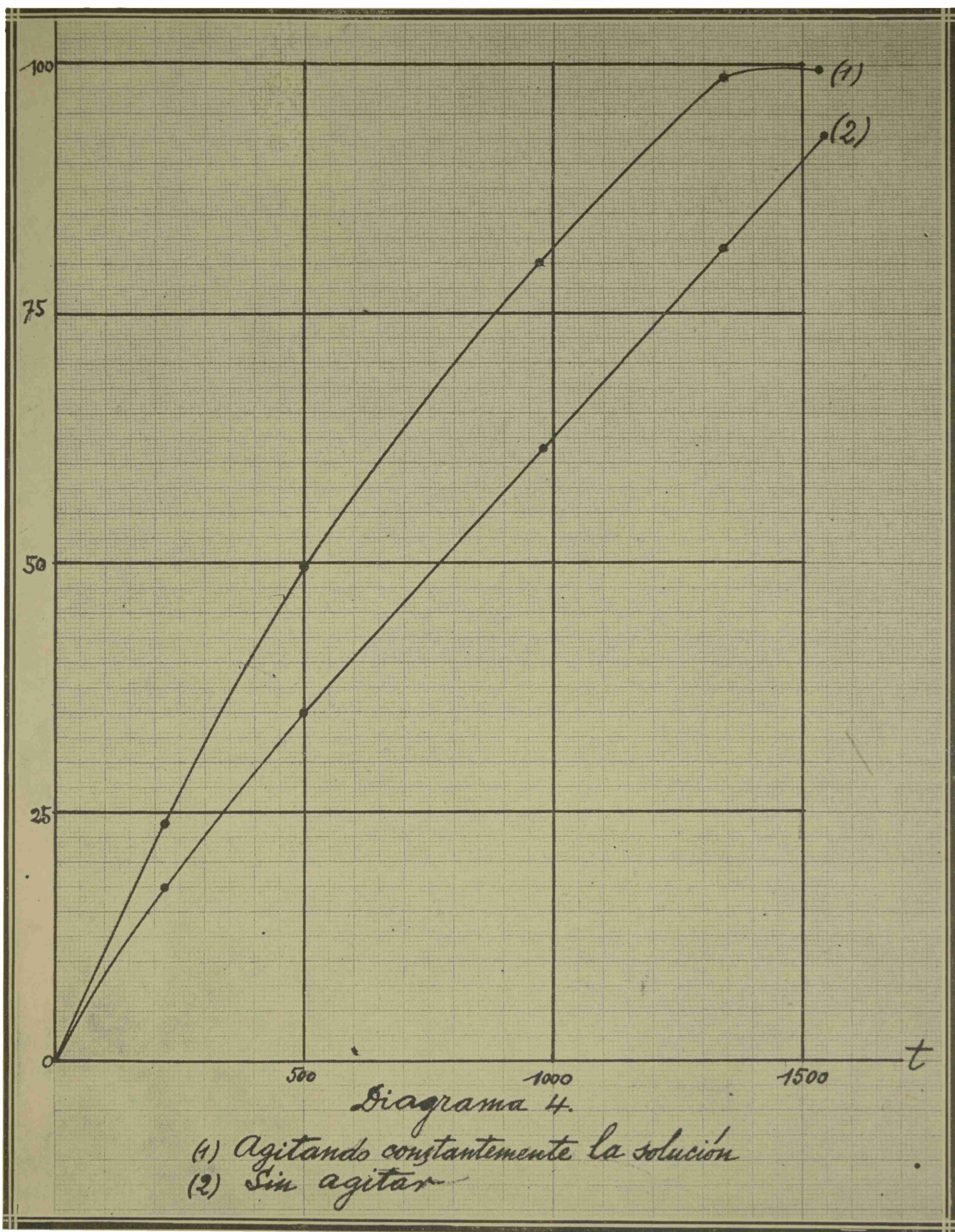


Fig. 8 bis.

CUADRO 9

$c = 49,24$; $C = 63,96$

Peso primitivo de la lámina: g. 1,5791 } Ag — 0,7775
 Espesor „ „ „ „ mm. 1,09 } Au — 0,8016

Agitando constantemente la solución

t	p		m	log t
90	1,5558	0,0233	2,997	1,95424
460	1,4870	0,0921	11,85	2,66276
849	1,4290	0:1501	19,31	2,92891
2309	1,2797	0,2994	38,51	3,36342
3734	1,1728	0,4063	52,26	3,57217
5134	1,0758	0'5033	64,73	3,71046
6544	0,9617	0,6174	79,41	3,81584
7999	0,8878	0,6913	88,914	3,90304
9409	0,8420	0,7371	94,805	3,97354

CUADRO 10

$c = 55,88$; $C = 69,82$

Peso primitivo de la lámina: g. 1,5038 } Ag — 0,8403
 Espesor „ „ „ „ mm. 1,09 } Au — 0,6635

Agitando constantemente la solución

t	p	g	m	log t
90	1,4314	0,0724	8,62	1,95424
190	1,3714	0,1324	15,76	2,27875
504	1,1798	0,3240	38,56	2,70243
887	1,0796	0,4242	50,48	2,94792
2347	0,7100	0,7938	94,47	3,37051
2717	0,6706	0,8332	99,16	3,43409
2812	0,6688	0,8350	99,37	3,44902

Comparando estos resultados con los obtenidos en los ensayos anteriores, efectuados sin agitar la solución, o sea dibujando las curvas correspondientes y desplazándolas horizontalmente, coinciden con la curva representada en la fig. 7. De modo que en el caso que nos ocupa, la agitación del líquido durante el ataque de las láminas, no tiene influencia sobre la curva de solubilidad.

Los *log. a* que expresan los desplazamientos de las curvas, al hacerlas coincidir con una tomada como fija, podemos representarlos como una función de *C* o de *log. C* (fig. 8) según los datos siguientes:

Sin agitar			Agitando		
<i>C</i>	<i>log C</i>	<i>log a</i>	<i>C</i>	<i>log C</i>	<i>log a</i>
76,4	1,8832	0,000	81,81	1,9128	- 1,221
74,1	1,8697	0,348	72,69	1,8615	0,565
69,4	1,8414	1,002	69,82	1,8440	0,826
66,3	1,8219	1,193	63,96	1,8058	1,378
60,3	1,7804	1,895			
54,9	1,7395	2,856			

Si consideramos la curva (fig. 8) aproximadamente como una recta que no pasa por el origen, podríamos suponer que

$$\log a = \log b + n \log C,$$

donde *b* es una constante y *n* representa la inclinación de la curva, o sea la tangente del ángulo que forma con el eje de las *x*, y tendríamos que

$$n = \frac{\log a}{\log C}$$

Tomando los valores de los puntos extremos de la curva

$$n = \frac{2,856}{1,8832 - 1,7395} = 20 \text{ aproximadamente}$$

Pasando de los *log. a* a los números, tenemos que:

$a = bC^n = bC^{20}$, es decir que la velocidad de ataque *a* es proporcional a la concentración en plata *C* elevada a la potencia 20.

Si, por ejemplo, la proporción de plata en una aleación oro-plata fuera el doble, es decir 2 en vez de 1, entonces la velocidad de disolución sería proporcional a $2^{20} = 1.000000$ aproximadamente.

INFLUENCIA DEL ESPESOR

Con el objeto de averiguar si el espesor de las láminas tenía alguna influencia sobre la curva de solubilidad, hice el siguiente ensayo:

Preparé tres láminas de diferente espesor y de igual superficie de una aleación con 59 o/o de Ag en peso, las que han sido tratadas con HNO₃, obteniéndose los resultados indicados en los cuadros siguientes:

CUADRO 11

$c = 59,29$

Peso primitivo de la lámina: g. 0,4233 } Ag — 0,2510
Au — 0,1723

Espesor „ „ „ „ : mm. 0,39

t	p	g	m	log t
160	0,3285	0,0948	37,77	2,20412
360	0,2490	0,1743	69,45	2,55630
640	0,1746	0,2487	99,10	2,80618

CUADRO 12

$c = 59,62$

Peso primitivo de la lámina: g. 1,1266 } Ag — 0,6680
Au — 0,4586

Espesor „ „ „ „ mm. 1.04

t	p	g	m	log t
160	1,0275	0,0991	14,84	2,20412
360	0,9374	0,1892	28,33	2,55630
640	0,8362	0,2904	43,48	2,80618
970	0,7150	0,4116	61,62	2,98677
1270	0,6240	0,5024	75,26	3,10380
1623	0,5248	0,6018	90,10	3,21032

CUADRO 13

$c = 59,29$

Peso primitivo de la lámina g. 1,7965 Ag — 1,0651
 Espesor „ „ „ „ mm. 1,62 Au — 0,7314

t	p	g	m	log t
160	1,7078	0,0887	8,33	2,20412
360	1,5892	0,2073	19,46	2,55630
640	1,4411	0,3554	33,37	2,80618
970	1,2940	0,5025	47,18	2,98677
1270	1 1837	0,6128	57,53	3,10380
1623	1,0626	0,7339	68,90	3,21032

En el diagrama adjuntó (fig. 9) están representados gráficamente los o|o de plata disuelta m en función del tiempo t y de $\log t$ según los datos arriba indicados.

Se observa que en tiempos iguales se ha disuelto mayor cantidad de plata en las láminas de mayor espesor, siendo la cantidad por ciento de la plata disuelta mayor en las láminas de menor espesor. Mientras en la lámina más fina (0,39 mm. de espesor) a los 640 minutos se ha disuelto el 99 o|o de la plata, en la lámina de 1,04 mm. de espesor se ha disuelto 43,5 o|o y en la lámina más gruesa (1,62 mm.) se disolvió tan solo el 35 o|o. En cambio, las cantidades absolutas de plata disuelta van en orden creciente a medida que aumenta el espesor de las láminas. Resultados análogos se han observado en otras tres láminas de espesores, 0,59 mm. 1,07 mm. y 1,30 mm. de una aleación con 61 o|o de Ag. (Ver los cuadros números 2, 14, y 15).

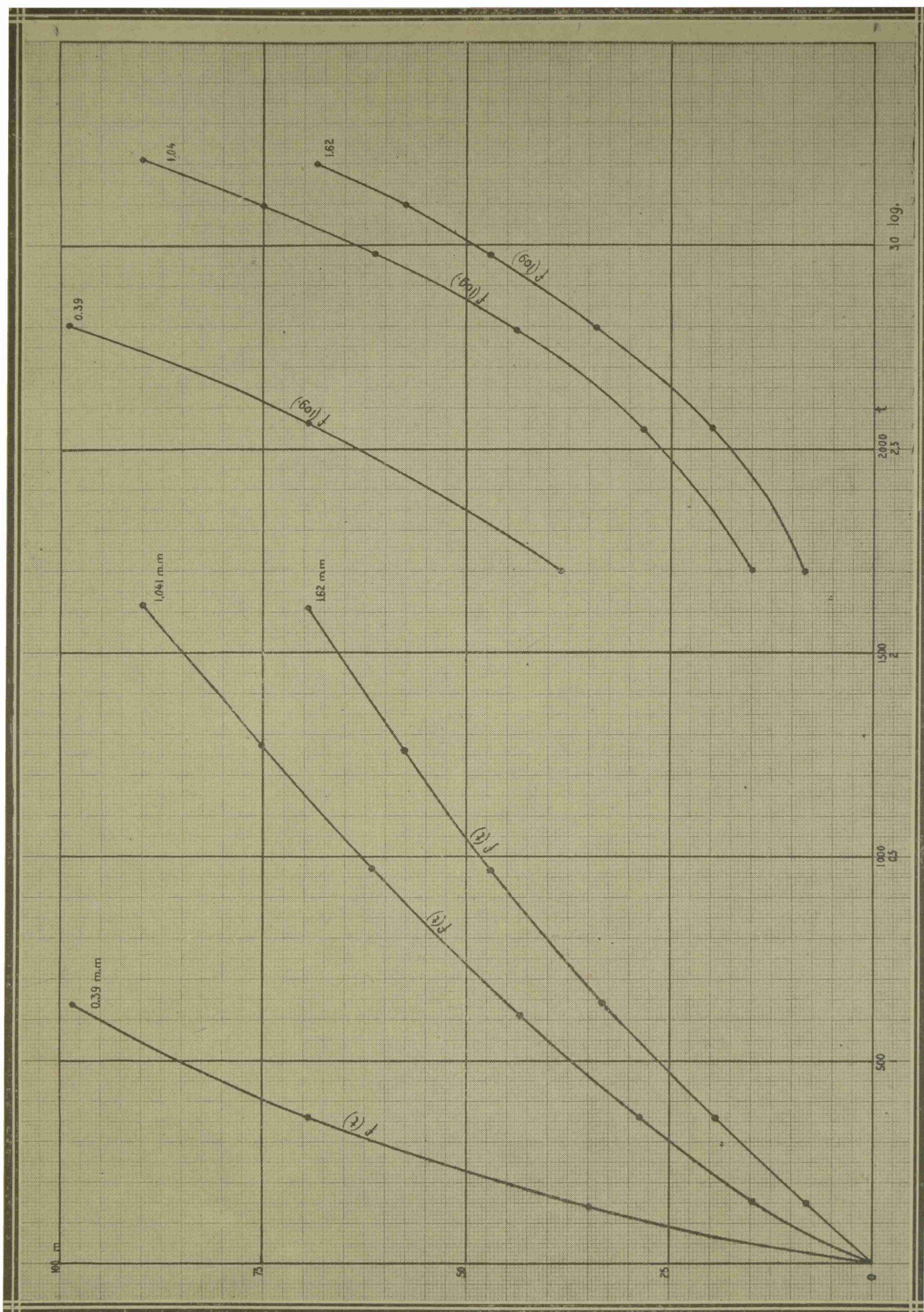


Fig. 9

CUADRO 14

c — 61

Peso primitivo de la lámina: g. 0,4390 } Ag — 0,2678
 Espesor „ „ „ „ : mm. 0,59 } Au — 0,1712

t	p	g	m	log t
15	0,4131	0,0259	9,67	1,1761
55	0,3688	0,0702	26,30	1,7404
165	0,2853	0,1537	57,40	2,2175
345	0,1911	0,2479	92,60	2,5378
330	0,1729	0,2661	99,36	2,6335

CUADRO 15

c — 61

Peso primitivo de la lámina: g. 0,9630 } Ag — 0,5874
 Espesor „ „ „ „ : mm. 1,30 } Au — 0,3756

t	p	g	m	log t
15	0,9320	0,0310	5,28	1,1761
55	0,8737	0,0893	15,20	1,7404
165	0,7726	0,1904	32,42	2,2175
347	0,6546	0,3084	52,52	2,5403
587	0,5388	0,4242	72,20	2,7686
726	0,4774	0,4856	82,66	2,8609
911	0,4127	0,5503	93,70	2,9595
1041	0,3820	0,5810	98,92	3,0174

Interpretación de los resultados.—Si el frente del ácido avanzara durante el ataque en planos, las cantidades de plata disuelta en las láminas de igual superficie, aunque de distinto espesor, deberían ser iguales en un

tiempo determinado, o sea que el producto $\frac{m}{100} h$ después de cada ataque, sería idéntico para las láminas de cualquier espesor h primitivo.

En la tabla que sigue transcribo los resultados del producto $\frac{m}{100} h$ y para tres láminas de distinto valor de h : ($h_1=0,39$; $h_2=1,04$; $h_3=1,62$).

t	$\frac{m}{100} h_1$	$\frac{m}{100} h_2$	$\frac{m}{100} h_3$
160	0,1463	0,1543	0,1350
360	0,2709	0,2946	0,3153
640	0,3865	0,4522	0,5406
970	—	0,6408	0,7643
1270	—	0,7825	0,9320
1623	—	0,9370	1,1162

Comparando estos resultados, vemos que $\frac{m}{100} h$ para cada intervalo de tiempo es siempre mayor en la lámina de mayor espesor primitivo; luego podemos admitir que el frente del ácido no avanza en planos durante el ataque, sino que se deforma, originando una superficie ondulada.

Suponiendo que la constante de velocidad k en la fórmula general $m=f(k t C^n)$ depende también del espesor de la lámina, he calculado su valor aproximado en función del espesor de la siguiente manera:

Llamando α una constante que depende del espesor h tendríamos:

$$m = f(\alpha t)$$

$$m = \psi(\log \alpha + \log t).$$

siendo $\log \alpha = \log \alpha_0 + \Delta$ (desplazamiento). Supongamos que $\alpha = q h^p$; entonces

$$\log \alpha = \log q + p \log h.$$

El $\log \alpha$ lo conocemos midiendo el desplazamiento de las curvas en el diagrama (fig. 9); los valores de h están dados por la medida de los espesores de las láminas.

Resumiendo los valores numéricos tenemos:

h	0,39	1,04	1,62
log h	1,5918	0,0190	0,2095
log α	0,6750	0,1950	0,0000

Representando gráficamente el $\log \alpha$ en función de $\log h$, obtenemos una línea (fig. 10) que se aproxima a una recta que no pasa por el origen, siendo su inclinación:

$$p = \frac{\log \alpha}{\log h} = \frac{0,6750}{0,2095 - 1,5911} = 1,09 \text{ aproximadamente o sea } \alpha = qh^{1,09},$$

lo que no puede influir mayormente sobre las curvas de solubilidad.

INFLUENCIA DEL LAMINADO

Para el estudio de la influencia del laminado sobre la velocidad de disolución de la plata en el HNO_3 , he realizado el siguiente ensayo:

Un botón metálico de una aleación con 60 o/o de Ag y 40 o/o de Au cuyo espesor era de 3,5 mm. ha sido reducido por medio del laminador a 1,5 mm. y se preparó otra lámina de la misma aleación de igual espesor e igual superficie, sin que ésta haya sido sometida a la acción del laminador, sino cortada con serrucho y pasada sobre papel de esmeril con el fin de alisar la superficie. La solubilidad de la plata en las dos láminas, sometidas a la acción del HNO_3 en idénticas condiciones, no ha variado sensiblemente.

CUADRO 16

$c = 59,29$

Peso de la lámina: g. 1,2082
 Ag ,, 0,7163
 Au ,, 0,4919

Espesor primitivo: mm. 3,50
 ,, reducido por el laminado mm. 1,49

t	p	g	m
200	1,1076	0,1006	14,04
470	1,0303	0,1779	24,83
940	0,9331	0,2751	38,41
1280	0,8314	0,3768	52,60
1620	0,7532	0,4550	63,52

CUADRO 17

$c = 59,29$

Peso de lámina: g. 1,1415
 Ag ,, 0,6768
 Au ,, 0,4647

Espesor de la lámina cortada con serrucho (no laminada) mm. 1,49

t	p	g	m
200	1,0633	0,0782	11,56
470	0,9882	0,1533	22,65
940	0,8705	0,2710	40,04
1280	0,7815	0,3600	53,19
1620	0,7000	0,4415	65,24

Las pequeñas diferencias parecen obedecer a la distinta estructura de la capa superficial de las láminas confeccionadas por diferentes procedimientos, siendo sumamente difícil obtener dos láminas cuya capa superficial tenga una estructura absolutamente idéntica, aún confeccionadas de igual modo.

Resultados análogos he obtenido haciendo un ensayo semejante con una aleación de 55 o/o de Ag y otro con una aleación de 45 o/o de Ag. (Comparar los cuadros de resultados núms. 18, 19, y 20 para el primero y núm. 21 con el núm. 5 para el segundo). En ambos casos se trata de láminas de igual superficie.

CUADRO 18

$c = 55,38$

Peso de la lámina: g. 0,8045
 Ag., 0,4455
 Au., 0,3590
 Esp. primitivo del botón: mm. 2,60
 „ reducido por el laminado „ 1,22

t	p	g	m
30	0,7950	0,0095	2,13
90	0,7796	0,0249	5,59
220	0,7499	0,0546	12,26
610	0,6856	0,1189	26,69
1190	0,6083	0,1962	44,04
1510	0,5728	0,2317	52,01
2100	0,5146	0,2899	65,07
2990	0,4415	0,3630	81,48
4430	0,3658	0,4387	98,47

CUADRO 19

$c = 55,38$

Peso de la lámina: g. 0,8632
 Ag., 0,4780
 Au., 0,3852
 Espesor de la lámina mm. 1,25
 No laminada

t	p	g	m
30	0,8634	0,0098	2,05
90	0,8383	0,0249	5,21
220	0,8070	0,0562	11,76
610	0,7394	0,1238	25,90
1190	0,6524	0,2108	44,10
1510	0,6110	0,2522	52,76
2100	0,5476	0,3156	66,03
2990	0,4670	0,3962	82,89
4430	0,3880	0,4752	99,42

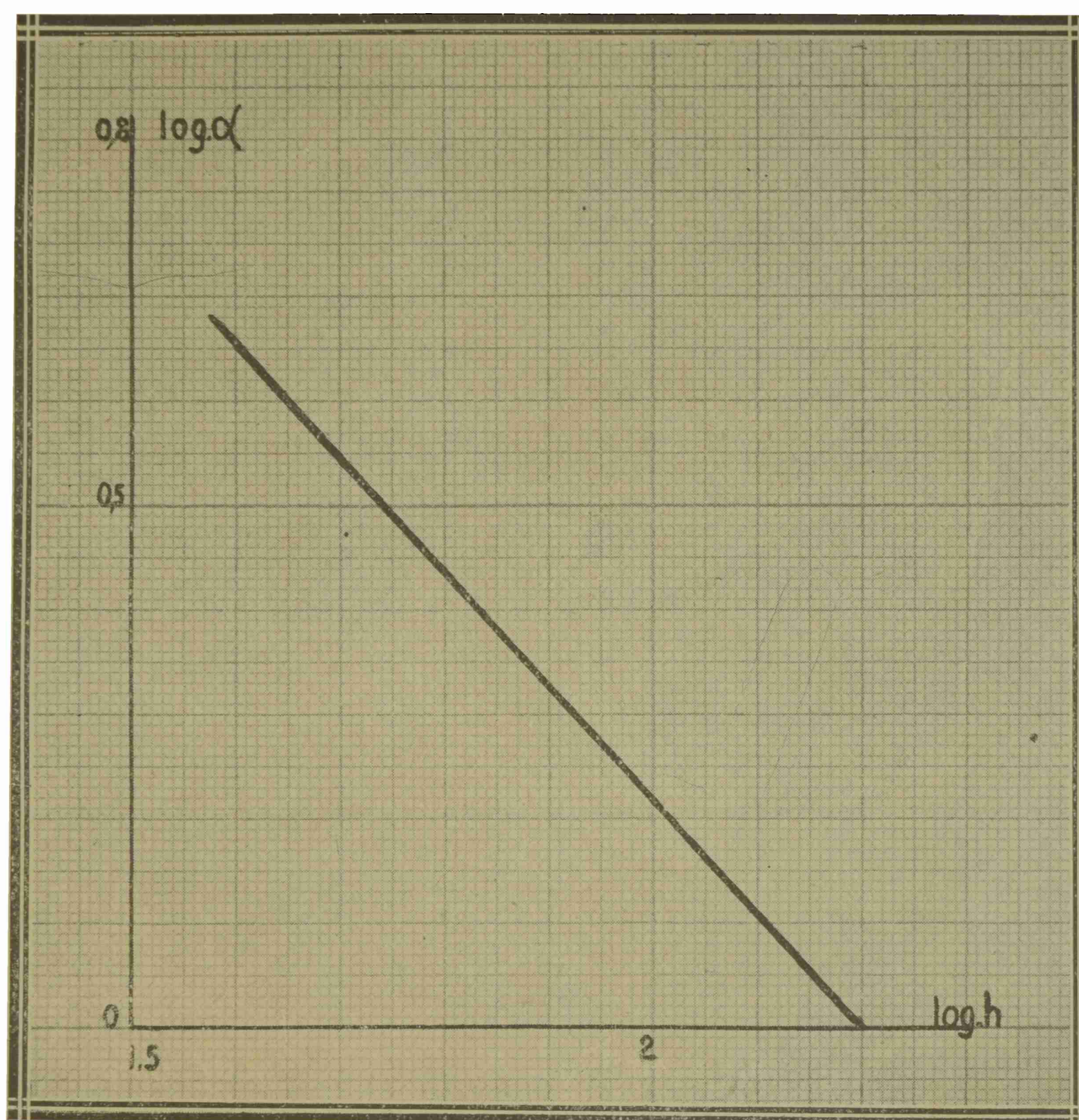


Fig. 10.

CUADRO 20

c — 55,38

Peso de la lámina: g. 0,5400 } Ag — 0,2990
 Au — 0,2410
 Espesor „ „ mm. 0,81 No laminada

t	p	g	m
30	0,5316	0,0084	2,81
90	0,5178	0,0222	7,43
220	0,4924	0,0476	15,92
610	0,4400	0,1000	33,45
1190	0,3705	0,1695	56,69
1510	0,3402	0,1998	66,82
2100	0,3026	0,2374	79,40
2460	0,2821	0,2579	86,25
3900	0,2440	0,2960	98,91

CUADRO 21

c — 45,40

Peso de la lámina: g. 0,7224 } Ag — 0,3280
 Au — 0,3944
 Espesor „ „ mm. 0,73 No laminada

t	p	g	m
40	0,7208	0,0016	0,49
180	0,7146	0,0078	2,38
485	0,7048	0,0176	5,37
1600	0,6813	0,0411	12,53
3220	0,6530	0,0694	21,16
5720	0,6174	0,1050	32,01
8600	0,5877	0,1347	41,07
11010	0,5337	0,1887	57,53
13825	0,5024	0,2200	67,07

Analizando los resultados indicados en los cuadros núms. 19 y 20, se observa que la influencia del espesor en las láminas que no han sido sometidas a la acción del laminador es la misma que en el caso de haber sido laminadas.

INFLUENCIA DE LA CALCINACION SOBRE LA VELOCIDAD DE DISOLUCION

He observado en los ensayos practicados que sometiendo a la acción del HNO_3 una lámina de una aleación oro-plata durante un tiempo suficiente para disolver solo una parte de la plata que contiene, calentándola luego a una temperatura de 600 - 700° C, hasta que tome el color amarillo de oro común, y volviendo a tratar de nuevo la misma lámina con el ácido, disminuye notablemente la solubilidad de la plata.

Para apreciar la influencia del calentamiento a alta temperatura de la lámina atacada sobre la marcha de disolución de la plata, en función del tiempo, he realizado el siguiente ensayo:

Dos láminas de la misma composición (54 o|o de Ag), de igual superficie y espesor, han sido sometidas a la acción del HNO_3 durante intervalos de tiempo iguales, calentando una de las láminas en una cápsula de porcelana sobre un mechero de Bunsen durante unos 20 minutos después de cada ataque, desecando la otra en la estufa a 100° C.

He aquí los resultados:

CUADRO 22

$c = 54,15$

Peso primitivo de lámina g. 0,4970 } Ag — 0,2691
 Au — 0,2279
 Espesor „ „ „ mm. 0,48
 Superficie „ „ „ „ 80,4

Calcinando la lámina después de cada ataque

t	p	g	m
15	0,4892	0,0078	2,90
35	0,4845	0,0125	4,65
65	0,4777	0,0193	7,17
110	0,4688	0,0282	10,48
170	0,4614	0,0356	13,23
250	0,4568	0,0402	14,94
340	0,4522	0,0448	16,65
460	0,4460	0,0510	18,95
610	0,4402	0,0668	21,11
780	0,4320	0,0650	24,15
900	0,4262	0,0708	26,31
1110	0,4169	0,0801	29,76
1240	0,4114	0,0856	31,81
1610	0,4028	0,0942	35,00
2050	0,3925	0,1045	38,83
2410	0,3881	0,1089	40,47
2620	0,3852	0,1118	41,54
2800	0,3838	0,1132	42,06
3305	0,3810	0,1160	43,10
3285	0,3782	0,1188	44,15
4985	0,3719	0,1251	46,50
5850	0,3662	0,1308	48,60

CUADRO 23

c — 54,15

Peso primitivo de la lámina: g. 0,5004 } Ag — 0,2710
 Espesor „ „ „ „ mm. 0,48 } Au — 0,2294
 Superficie „ „ „ „ „ 85,10

t	p	g	m
15	0,4924	0,0080	2,95
35	0,4811	0,0193	7,12
65	0,4605	0,0399	14,73
110	0,4366	0,0638	23,55
170	0,4075	0,0929	34,29
250	0,3494	0,1510	55,73
340	0,3132	0,1872	69,09
460	0,2689	0,2315	85,44
610	0,2445	0,2559	94,45
780	0,2296	0,2708	99,95

Vemos, que mientras en la lámina que ha sido desecada a 100° C, a las 13 horas se ha disuelto toda la plata (99, 95 o|o), en la otra, sometida a la calcinación, se disolvió solo 24 o|o y siguiendo el tratamiento por el ácido, a las 97 1|2 horas la cantidad de plata disuelta alcanzó solo a 48, 6 o|o.

Haciendo otro ensayo semejante con una aleación de 40 o|o más o menos de Ag se ha obtenido los resultados indicados en los cuadros número 24 y número 6.

CUADRO 24

$c = 39,84$

Peso primitivo de la lámina:	g. 0,8890	}	Ag — 0,3542
			Au — 0,5348
Espesor	„ „ „ „		mm. 0,57
Superficie	„ „ „ „		„ 110,2

Calcinando la lámina después de cada ataque

t	p	g	m
30	0,8878	0,0012	0,339
90	0,8876	0,0014	0,395
370	0,8874	0,0016	0,452
590	0,8872	0,0018	0,508
750	0,8872	0,0018	0,508
1250	0,8870	0,0020	0,565
1750	0,8864	0,0026	0,734
2330	0,8863	0,0027	0,762
3855	0,8853	0,0037	1,045
4720	0,8850	0,0040	1,13

Comparando estos resultados se infiere que, mientras en la lámina no sometida a la calcinación, en 76 horas se ha disuelto 4,47 o|o de la plata, en la otra sometida a la calcinación, en 78 horas 40 minutos se disolvió apenas 1,13 o|o de la plata.

De manera que, en ambos casos, así en la aleación con 54 o|o de Ag. como en la de 40 o|o de Ag, la solubilidad ha sido 4 veces mayor en las láminas no calcinadas.

Como veremos más adelante, las láminas de oro esponjoso de color marrón sufren una contracción considerable por el calentamiento a una temperatura elevada. Podemos, pues, suponer que en una lámina parcialmente atacada por el ácido y luego calcinada, los cristales mixtos de oro-plata de las capas interiores, que todavía no han sido atacadas, quedan protegidos por el oro puro que llena los poros de las capas atacadas, dificultándose así el acceso del ácido.

PROPIEDADES DEL ORO OBTENIDO DESPUÉS DE LA EXTRACCIÓN
DE LA PLATA POR EL HNO₃

Las láminas de oro obtenidas después del ataque por el HNO₃ durante un tiempo suficiente para extraer casi toda la plata resultaban esponjosas, muy friables, de color marrón rojizo, haciéndose por calentamiento a temperatura elevada (sin llegar al punto de fusión), más compactas, menos friables, tomando el color amarillo característico de oro común.

He observado al mismo tiempo una disminución apreciable del espesor de las láminas. Con un tornillo micrométrico, que apreciaba el 0, 01 mm. medía el espesor primitivo de la lámina oro-plata y el de la misma lámina de oro que resultaba después de la extracción de la plata y de la calcinación. La disminución del espesor o la contracción fué calculada de la siguiente manera:

Llamando E₁ el espesor primitivo y E₂ el espesor de la lámina después de la extracción de la plata y del calcinado, la disminución del espesor por ciento *D* resulta expresada por:

$$D = \frac{E_1 - E_2}{E_1} 100$$

Esta disminución del espesor resultaba siempre mayor en las aleaciones con mayor proporción de plata, decreciendo aquélla a medida que bajaba la proporción de plata. Así por ejemplo:

En una aleación con 80 % de Ag	<i>D</i> = 47,27
„ „ „ „ 67 „ „ „ „	= 39,67
„ „ „ „ 65 „ „ „ „	= 37,00
„ „ „ „ 61 „ „ „ „	= 28,42
„ „ „ „ 54 „ „ „ „	= 20,80

He observado también que cuando la extracción de la plata no ha sido completa o la calcinación no ha sido suficientemente prolongada, la contracción *D* disminuía considerablemente. Estos fenómenos pueden explicarse fácilmente, tomando en consideración el vacío que queda por la disolución de la plata.

Después de haber practicado estos ensayos encontré los importantes trabajos de Harriot ²³ en los que el autor estudia detalladamente esta cuestión. Harriot calcula la contracción experimentada por las láminas de la siguiente manera:

Traza dos rayas paralelas sobre la lámina y mide la distancia entre

²³ *Ibidem*, CLII 138. Paris, 1911.

ellas sometiéndola luego a la acción del HNO_3 y después de extraer completamente la plata y desecar la lámina a 100°C , mide de nuevo la distancia entre las dos rayas paralelas. Sigue midiendo luego el cambio de la distancia que separa las rayas durante el calentamiento gradual entre 150 y 950°C .

Hanriot llama "retracto" el cociente de la disminución de la distancia y su valor primitivo. Llamando l y l_1 las longitudes antes y después de la acción del ácido, el retracto será expresado por:

$$r = \frac{l - l_1}{l} 100$$

Los valores de r encontrados por Hanriot se aproximan sensiblemente a los valores de D en mis ensayos. De manera que se puede afirmar que el retracto se efectúa en todos sentidos y se puede calcular la variación del volumen de la lámina. Cuando la extracción de la plata por el ácido ha sido completa y la calcinación llevada durante varias horas, el volumen de la lámina se reduce aproximadamente al volumen de una lámina igual de oro puro fundido.

Después de una serie de ensayos practicados, Hanriot llega también a la conclusión de que el primer retracto está manifiestamente en relación con el vacío dejado por la plata disuelta; y no depende de la temperatura del ataque, sino únicamente de la proporción de la plata que contenía la aleación.

El retracto causado por el calor, dice Hanriot, no puede explicarse por el mismo mecanismo; el oro marrón no sufre ningún cambio de peso apreciable entre 250 y 900°C , temperaturas entre las cuales se manifiesta el retracto por el calor.

En lo que al *color* se refiere, supuse en un principio que podía tratarse de una posible oxidación superficial durante el ataque por el HNO_3 caliente, siendo conocido el hecho de que los óxidos de oro (Au_2O y Au_2O_3) son muy inestables, pasando por una ligera calcinación al estado metálico, con desprendimiento de oxígeno. Pero tal suposición no pudo subsistir desde el momento que he observado, que el color marrón-rojizo es visible en todo el espesor de la lámina y que el peso no varía en absoluto por la calcinación.

Suponiendo que el color marrón-rojizo, que se observa después del ataque por el ácido, fuese debido más bien a un fenómeno óptico, realicé la siguiente experiencia:

Dos láminas de la misma composición (40 % de Au) de 0,70 mm. de espesor y 127 mm^2 . de superficie han sido sometidas a la acción del HNO_3 durante dos horas. Se ha disuelto en cada lámina la cuarta parte aproxima-

damente de la plata y las dos han tomado un color marrón-rojizo. Una de ellas ha sido calcinada en una cápsula de porcelana sobre la llama de un mechero de Bunsen y tomó un color amarillo claro de oro. La otra lámina, desecada en la estufa a 100° C, ha sido pulida frotándola con paño blando, y también tomó el color amarillo brillante de oro, semejante al color de la primera que ha sido calcinada. En otras palabras, el pulido produjo un efecto óptico semejante al producido por la calcinación.

Como hemos visto en el capítulo anterior, la calcinación de las láminas parcialmente atacadas disminuye la velocidad de disolución. Con el fin de averiguar si el pulido produce un efecto análogo, he realizado el siguiente ensayo:

Dos láminas de una aleación con 66,8 % en peso de Ag de igual espesor y superficie, han sido atacadas por el HNO₃ en las mismas condiciones de los ensayos anteriores y a partir del momento en que se ha disuelto un 20 o|o de la plata, una de estas láminas ha sido pulida o sea frotada con un paño blando y seco durante 15-20 minutos, no observándose variación alguna de peso. Continuando el ataque he observado que la velocidad de disolución en la lámina pulida ha bajado notablemente en comparación con la otra, lo que indican los cuadros de resultados núms. 25 y 26 y la representación gráfica de los mismos (fig. 11).

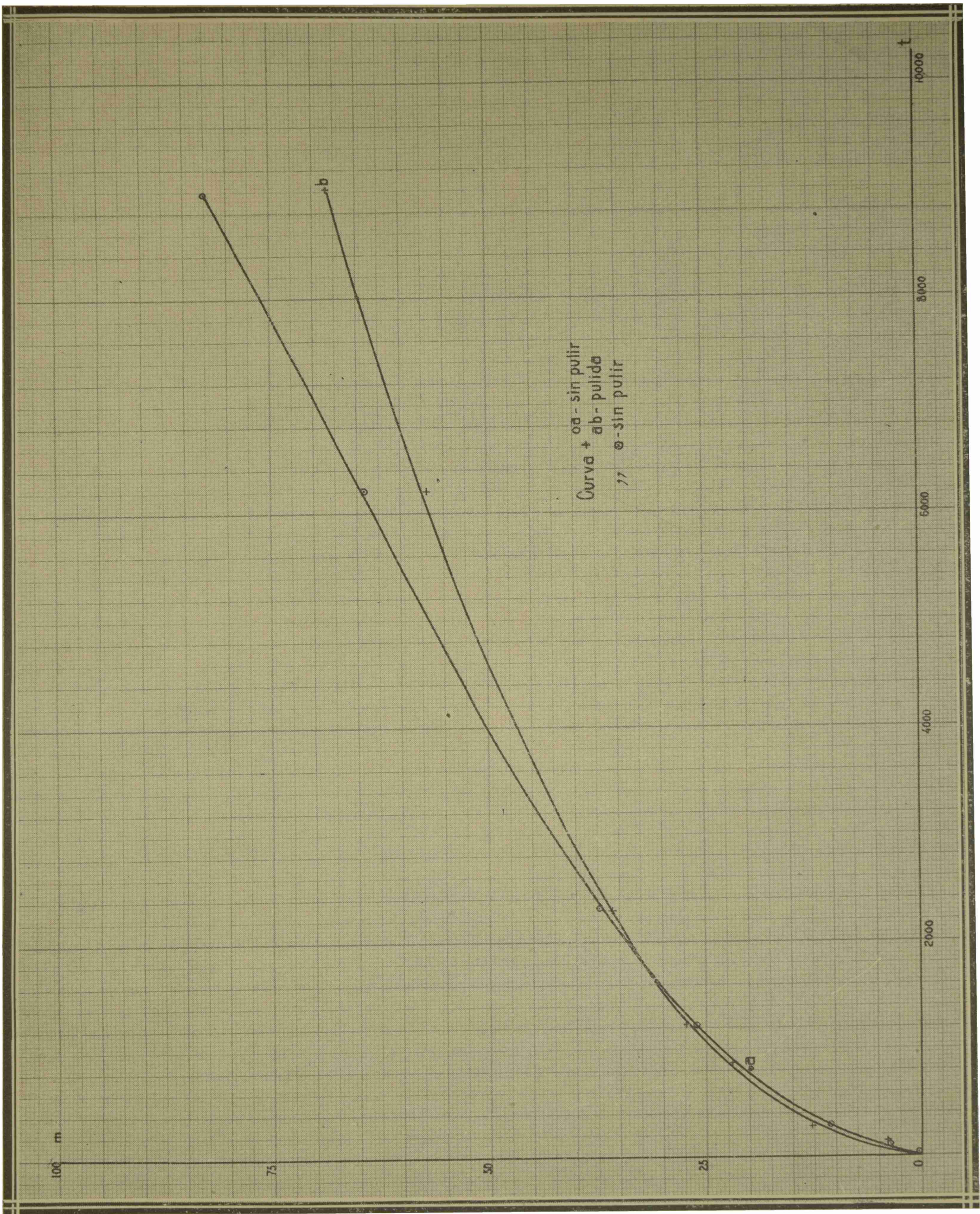


Fig. 11

CUADRO 25

$c = 66,08; C = 78,6$

Peso primitivo de la lámina: g. 1,2406 } Ag — 0,8287
 Espesor „ „ „ mm. 0,52 } Au — 0,4119

t	p	g	m
10	1,2385	0,0021	0,25
100	1,2112	0,0294	3,55
320	1,1494	0,0912	11,00
920	1,0760	0,1646	19,87
1260	1,0268	0,2138	25,80
2300	0,9347	0,3059	36,92
6200	0,7030	0,5376	64,90
8970	0,5608	0,6798	82,04

CUADRO 26

$c = 66,8; C = 78,6$

Peso primitivo de la lámina: g. 1,3152 } Ag — 0,8786
 Espesor „ „ „ „ : mm. 0,52 } Au — 0,4366

t	p	g	m
10	1,3130	0,0022	0,25
100	1,2812	0,0340	3,87
320	1,2028	0,1124	12,79
920	1,1218	0,1934	22,01
Después de haber pulido la lámina			
1260	1,0764	0,2388	27,19
2300	0,9992	0,3160	35,97
6260	0,8130	0,5022	57,16
8970	0,7162	0,5990	68,20

Lord Rayleigh ha constatado, que el pulir consiste en apretar los "montes" en los "valles". En el caso que nos ocupa consistiría en rellenar los vacíos dejados por la plata extraída. El mismo efecto produce probablemente la calcinación, pues la lámina atacada se contrae por el calentamiento y cambia de color marrón a amarillo claro de oro ordinario. Además, por el pulido, así como por la calcinación, disminuye la velocidad de ataque.

Hanriot supone que la modificación del oro marrón en oro ordinario por el calentamiento, es debida a transformaciones de estado alotrópico. No podemos admitirlo desde el momento que un medio mecánico, como es el pulido, conduce a los mismos resultados que el calentamiento, con la única diferencia de que, mientras el pulido se refiere solo a la capa superficial, el calor actúa también sobre las capas interiores de la aleación

LA ESTRUCTURA DE LAS ALEACIONES ORO-PLATA

Se dice comúnmente, que en los ensayos de aleaciones Au - Ag con menos de 25 % de oro se obtiene el residuo de oro en *polvo*, es decir, que la lámina atacada por el HNO₃ no conserva la forma primitiva. Pero los ensayadores no indican cuál es la composición límite de la aleación en que el residuo del oro, después de la extracción de la plata, deja de ser coherente.

He observado en mis ensayos, que una aleación con 85 % en peso de Ag y 15 o|o de Au, reducida a una lámina de 0,25 mm. de espesor y tratada por HNO₃ de 22° Bé durante 20 minutos y luego con HNO₃ de 32° Bé 10 minutos en baño maría, ha perdido el peso total de la plata, conservando sin embargo el oro obtenido la forma de la lámina, aunque muy friable. Por un calentamiento a 600 - 700° C se transformó en oro ordinario, disminuyendo notablemente el volumen.

Con el fin de hallar cual sería el límite de la composición de una aleación Au - Ag, que conservase la propiedad de dejar el oro al estado coherente después de la extracción de la plata, hice un ensayo en las condiciones arriba indicadas con una lámina de 0,40 mm. de espesor, cuya composición era de 87 % en peso de Ag y 13 % de Au y observé que al iniciarse el ataque se desprendían algunas partículas pulverulentas, quedando aun una lámina esponjosa muy blanda y desmenuzable, de color marrón, que adquirió las propiedades del oro ordinario por el calentamiento.

Este hecho puede darnos una idea sobre la estructura particular de la aleación: Pues el 87 o|o en peso de Ag constituye el 92,4 o|o atómico y 13 o|o de Au en peso representa 7,6 o|o atómico; vale decir que extrayen-

do 92 átomos de plata quedan 8 átomos de oro, conservando el edificio molecular la forma primitiva, aunque disminuyendo de volumen. En otras palabras, si nos imaginamos un edificio construido de dos clases de ladrillos en proporción de 92 a 8 distribuidos irregularmente según la casualidad y extraemos de cada 100 ladrillos 92 de una clase (Ag), quedan solo 8 ladrillos de la otra (Au), sin que se derrumbe el edificio.

Comparando por otra parte el volumen inicial de dicha aleación con el volumen que ocupa el oro después de la extracción de la plata, vemos que mientras 100 gs. de la aleación ocupan un volumen de 9, 17 cm³ a la temperatura ambiente, el oro residual calcinado ocupa solo un volumen de 0, 67 cm³, o sea que el vacío dejado por la plata disuelta es de 8,50 cm³, lo que constituye el 94, 9 o/o del volumen total.

De modo que las fuerzas de atracción entre las moléculas de oro deben ser sumamente grandes.

CONCLUSIONES

1º La marcha de la disolución en función del tiempo es una función universal del producto at , dependiendo la velocidad de ataque a enormemente de la concentración, pues a es aproximadamente proporcional a C elevada a la potencia 20.

2º En las láminas de mayor espesor penetra el ácido más rápidamente, haciendo este hecho sospechar que el frente del ácido no avanza en planos, sino que poco a poco se deforma, formando una superficie ondulada.

3º Las fuerzas de atracción entre las moléculas de oro deben ser sumamente grandes, pues una aleación que contiene muy poco oro (8 átomos de oro y 92 de plata) queda todavía coherente después de la extracción de la plata por el ácido.

4º El mecanismo de la calcinación, que transforma el oro marrón en oro ordinario, consiste en llenarse los vacíos por átomos de oro. Esto se comprueba: primero, por la contracción; segundo, por la disminución de la velocidad del ataque de las capas interiores, quedando éstas defendidas por una especie de coraza de oro; tercero, por el pulido que transforma por un procedimiento groseramente mecánico el oro marrón en la modificación ordinaria.

Laboratorio del Instituto de Física.

La Plata, Diciembre de 1920

ANALISIS DE JABONES

NUEVO METODO PARA LA DETERMINACION DE LOS ACIDOS GRASOS
Y DE LAS RESINAS

POR EL

DR. PEDRO T. VIGNAU

Profesor de Quimica Analitica

Los métodos de separación de resinas y ácidos grasos que más comúnmente se emplean en los análisis de jabones, pueden clasificarse en cuatro grupos.

I.—Los que utilizan la solubilidad del resinato de sodio en éter etílico. A este grupo pertenece el método de Barford, con las numerosas modificaciones introducidas por otros químicos analizadores.

II.—Métodos como los de Ferdinand Jean, basados en la solubilidad en éter del resinato de bario, siendo muy poco solubles los compuestos del mismo catión con los ácidos grasos.

III.—Métodos que recurren a la oxidación de las resinas y a la solubilidad en las soluciones ácidas hirvientes, del ácido teréxico obtenido. Corresponde a este grupo el método Sutherland que trata la mezcla de ácidos grasos y resinas por ácido nítrico en caliente, hasta que no haya más desprendimiento de vapores de peróxido de nitrógeno. Cuando toda la resina ha sido oxidada, se mantiene el líquido durante algunos minutos en ebullición tranquila, quedando disuelto el ácido teréxico, en tanto que, por enfriamiento, se solidifican en la superficie los ácidos grasos.

IV.—Métodos basados en la propiedad que poseen los ácidos alifáticos de transformarse en éteres etílicos por acción del ácido clorhídrico anhídrico, en tanto que el ácido abiético permanece inalterado, lo que permite su deter-

minación volumétrica o separarlo disuelto en éter de petróleo a fin de terminar el análisis por gravimetría.

El primitivo método de Twitchell, así como los que resultan de las modificaciones introducidas por Holde y Marcusson y por Nicoll, pueden incluirse en este grupo, siendo los que más se han generalizado en la práctica de laboratorio a causa de ofrecer resultados más concordantes al ser empleados por distintos operadores, lo que no importa establecer que han de ser considerados como métodos exactos.

Todos estos métodos exigen la obtención previa del conjunto de ácidos grasos y resinas existentes en un jabón, para proceder luego a su separación y determinación, sea por volumetría o gravimétricamente.

El peso molecular del ácido abiético es de 302 y el índice ácido correspondiente 185,4; se admite para la colofonia el peso molecular 346 que corresponde al índice ácido 161,9; pero este índice se hace menor por los productos de oxidación del ácido abiético, que resultan de mayor peso molecular, y también a causa de la cantidad de insaponificable que existe en la colofonia y que no siendo constante tampoco puede ser corregida por un factor. Como es muy variable la cantidad de estos productos resulta que el peso molecular 346 admitido para la colofonia, es bastante arbitrario. Por esta razón, los resultados volumétricos dan solamente valores aproximados.

Barford admite, para establecer su método, que una parte de resinato de sodio se disuelve en 7 a 9 partes de éter con veinte por ciento de alcohol, en tanto que los jabones verdaderos no se disuelven en esta mezcla. Sin embargo, la resina separada por este método contiene siempre cantidades variables de ácidos grasos.

El método de Ferdinand Jean, aún con las modificaciones que se le han introducido, tampoco obtiene una separación perfecta de las resinas, pues no toda la colofonia forma resinatos de bario solubles en éter y las primeras porciones de resinas que se separan, cuando se hierven con ácido sulfúrico diluído las aguas madres obtenidas en la precipitación de los jabones por la lejía, contienen siempre una pequeña porción de ácidos grasos. Este método, no obstante, permite obtener resultados mucho más satisfactorios que los que proporcionan los métodos fundados en la solubilidad en alcohol y éter de los resinatos de sodio.

El método de Sutherland presenta, con relación al de Twitchell, la ventaja de que es más fácil el empleo de ácido nítrico que el tener que arreglar un dispositivo especial con el que puedan utilizarse vapores de ácido clorhídrico anhidro, sin los inconvenientes que se originan con su empleo. Sin embargo, los resultados obtenidos con el método de Sutherland no son nunca tan concordantes como los que se alcanzan al aplicar el método de Twitchell considerado hasta el presente como uno de los mejores.

Si el método de Twitchell ha de seguirse con cualquiera de las modificaciones introducidas con el fin de llegar volumétricamente a la determinación de la resina, se obtendrán siempre los errores que no pueden evitar los métodos volumétricos y que se originan en las diferencias obtenidas en los pesos de combinación de las resinas comerciales con las bases alcalinas, por las razones indicadas anteriormente. En consecuencia, conviene dar siempre la preferencia al método primitivo de Twitchell o a las modificaciones del mismo que terminan el análisis gravimétricamente. En este último caso las causas de error sólo se deberían a que al descomponerse los resinatos por el ácido clorhídrico gaseoso, pudieran originarse productos secundarios que siendo solubles en el agua no llegarían a ser separados totalmente por el éter de petróleo, en cuyo caso las cifras anotadas serían defectuosas. Si a esto se agrega la causa de error debida al insaponificable del cuerpo graso, que aumenta siempre el peso de la resina, deducimos que no es posible admitir tampoco la exactitud perfecta en los resultados obtenidos por el método de Twitchell.

Tratando de atenuar en lo posible los inconvenientes de estos métodos y que dejamos anotados, nos permitimos aconsejar el siguiente procedimiento, que presenta sobre los demás las ventajas de una técnica sencilla unida a una concordancia de resultados, que permiten una comparación favorable con la de los métodos considerados hasta hoy como los mejores.

La muestra de jabón para análisis deberá ser previamente raspada con una espátula de modo a obtener finas virutas, con lo que se facilita la acción ulterior del disolvente.

En un crisol de Gooch, tarado, se pesan tres o cuatro gramos de respaduras. Dos rodajas de papel de filtro, cuyo peso habrá sido sumado al de la tara, serán dispuestas a guisa de tapa para impedir la salida del jabón fuera del crisol. Colocado éste en una estufa a 100° C y mantenido en ella aproximadamente durante seis horas, lograremos obtener una pesada constante que nos permitirá deducir la cantidad de agua que interviene en la composición del jabón.

El crisol conteniendo el jabón ya seco, ha de colocarse en un frasco de 300 cm³. aproximadamente, con boca ancha y tapa de vidrio esmerilada.

Agregaremos después una cantidad suficiente de acetona, pura y recién destilada, como para cubrir completamente el jabón que permanecerá así en maceración durante 24 horas. Es ventajoso colocar un pequeño disco metálico sobre las rodajas de papel de filtro a fin de evitar que, flotando éstas, pueden salir partículas de jabón desde el crisol de Gooch. La acetona adquiere un color amarillo a causa de la disolución de los resinatos de sodio o de potasio. Transcurrido el tiempo de maceración, retirar el crisol de Gooch con su contenido dejando que escurra todo el disolvente; lavar repe-

tidas veces con acetona hasta que ésta, saliendo perfectamente incolora y sin cuerpos disueltos, demuestre que todo el jabón de resina fué eliminado.

Quedará así en el crisol de Gooch un jabón blanco o apenas amarillento que servirá para la determinación de los ácidos grasos.

La acetona que sirvió para la maceración y las porciones utilizadas en los lavados sucesivos, reunidas en un frasco de Erlenmeyer, serán destiladas a baño maría hasta sequedad, recuperándose de este modo la mayor parte del disolvente que puede ser utilizado de nuevo en el análisis de otros jabones.

El residuo seco procedente de la destilación, tratado por una pequeña porción de agua, formará una solución perfecta de un color amarillo más o menos intenso, según sea la cantidad de resina existente. Sé transvasa el líquido a una ampolla de decantación, lavando, repetidas veces el frasco de Erlenmeyer y recogiendo en la misma ampolla todas las aguas de lavado. La solución acuosa será tratada por veinte centímetros cúbicos de éter etílico y ácido clorhídrico al tercio hasta ligero exceso. Se agita fuertemente dejando luego en reposo hasta separar por completo la capa etérea. Decantada ésta, agregar al líquido ácido otros veinte centímetros cúbicos del mismo disolvente que después de una nueva agitación, serán también decantados y han de reunirse con la solución etérea anterior. Repetir por tercera vez la operación a fin de separar del líquido acuoso todas las resinas solubles en éter. Los líquidos etéreos serán destilados en un frasco de Erlenmeyer, tarado, y la pesada del residuo secado en la estufa a 100° representa la cantidad de resinas existente en la parte de jabón que fué sometida al análisis.

Para determinar los ácidos grasos, utilizaremos el residuo que quedó en el crisol de Gooch después de haberle eliminado toda la acetona, para lo cual habrá que mantenerlo cierto tiempo en la estufa a 100°. Disolver este residuo en agua destilada y si la solución no es completa, utilizar filtros pareados en los que podremos así pesar la totalidad de substancias insolubles agregadas al jabón. Por calcinación y pesada calcularemos la cantidad de sales minerales insolubles.

La solución filtrada y caliente será transvasada a una ampolla de decantación, donde después de agregar una pequeña porción de ácido clorhídrico al tercio, se efectuará la separación de los ácidos alifáticos. Habrá que esperar algún tiempo para que enfriado el líquido, permita la agregación de éter en cantidad suficiente para disolver los ácidos grasos. Por destilación de la solución etérea y pesada del residuo seco, se calculará la cantidad de estos ácidos grasos.

El método que acabamos de indicar se ejecuta con toda facilidad, no exige ningún dispositivo especial, utiliza reactivos comunes y sin necesidad

de la obtención previa de la mezcla de ácidos grasos y resinas, permite la separación y determinación cuantitativa de estos cuerpos, operando directamente sobre una cantidad conocida de jabón. Permite también la investigación de los datos más importantes en el análisis de un jabón (agua, ácidos grasos, resinas, materias insolubles agregadas, minerales y orgánicas), sin que se necesiten más que tres o cuatro gramos de muestra para poder efectuar todas estas determinaciones.

Octubre, 1922.



SUERO ANTIDIFTERICO ¹

POR EL

DR. MARTÍN M. SEMPÉ

Se entiende por difteria todas las manifestaciones clínicamente diferentes que son producidas por el bacilo de Klebs-Loeffler o por sus toxinas. Enfermedad de evolución muy rápida, aparece con temperatura, ganglios del cuello, disfagia (dificultades para tragar), anuria, un malestar general y en la convalecencia puede presentar trastornos cardíacos y parálisis diftéricas. La difteria se caracteriza además por la formación de membranas que pueden invadir todas las mucosas y en cuyo espesor se encuentra puro o asociado este bacilo. Las mucosas especialmente invadidas son la faringe, fosas nasales, bronquios, etc., lo que se llama angina diftérica. Localizada en la laringe se llama crup diftérico, el que trae sus trastornos funcionales más marcados. La voz y la tos toman un timbre ronco y velado, la disnea es violenta por el obstáculo mecánico que ella constituye, el tiraje sub y supraesternal se produce, lo mismo que los accesos de sofocación con todas sus consecuencias.

Este microbio tan abundante en las membranas, no se encuentra ni en la sangre ni en los órganos de los enfermos que sucumben de esta afección. En la difteria contrariamente a lo que pasa con otras enfermedades contagiosas, la infección no se produce porque el microbio invada los tejidos, sino por la difusión en el organismo de una sustancia tóxica preparada en la superficie de una mucosa fuera de su cuerpo. Esta sustancia tóxica, esta

¹ Conferencia segunda del curso libre dictado en la Facultad de Ciencias Químicas sobre sueros y vacunas, por el doctor Martín M. Sempé, desde Noviembre 22 de 1920 hasta el mismo mes de 1921, aspirando a la suplencia de la cátedra de Terapéutica.

El sumario de esta lección es: Examen bacteriológico— Suero, su aplicación — Preparado de la toxina y del suero—Graduación de su poder antitóxico—Sueros principales que se usan en medicina.

veneno descubierto por Roux y Jersin en 1888, fué lo que permitió el descubrimiento de la antitoxina diftérica por Kitasato en 1890.

Con el descubrimiento de la sueroterapia los antiguos métodos terapéuticos han sido abandonados. Después de un período de ensayos experimentales, para demostrar el poder curativo del suero de animales vacunados contra la intoxicación diftérica contra la difteria experimental, con el uso obligado de este suero, se ha conseguido disminuir casi en absoluto la gravedad de la afección siempre que la dosis sea suficiente y oportuna.

BACILO DE LA DIFTERIA.—Parecido al de la tuberculosis, tiene la forma de un bastoncito de 2 a 3 micrones de longitud. No forma esporos y es inmóvil; se tiñe con todos los colores básicos de anilina, especialmente el azul alcalino de Loeffler. Es gran positivo; se cultiva como aerobio y se desarrolla entre 20 y 40 grados. Como medio de elección para el diagnóstico se emplea el de Loeffler: se emulsiona una pequeña partícula de falsas membranas en una gota de caldo o de solución fisiológica de cloruro de sodio esterilizada y tomándola con una aguja de platino se pasa ésta por la superficie de suero practicando estrías paralelas. El bacilo de la difteria produce una exotoxina que puede actuar sobre el músculo cardíaco, el sistema nervioso, etc., determinando parálisis.

Como el bacilo no tiene esporos, muere a los 70 grados en pocos minutos, salvo que se halle en las falsas membranas, donde es más difícil destruirlo.

Como obra el suero? En un caso de difteria típica pura, esta acción es inmediata; al cabo de pocas horas las falsas membranas se vuelven más blandas, sus límites periféricos son más netos y se empiezan a desprender y caen al segundo o tercer día sin reproducirse, la temperatura disminuye, los ganglios se resuelven y el estado general mejora. Algunas veces el suero es impotente, sobre todo cuando otros microbios se asocian a la difteria o se procede tarde y ocasiona la muerte; esto es más común en el crup, frecuente en los niños.

Aplicación del suero, técnica.—De preferencia en el tejido celular del hipocondrio al nivel del reborde costal de la décima costilla. En caso grave se puede tentar la inyección intravenosa; respecto a la cantidad no debe temerse dar mucho suero: la primer dosis nunca es grave y en cambio si ésta es débil, el enfermo curará menos pronto y los accidentes tardíos de origen tóxico serán más frecuentes. El suero puede ser inyectado en todas las edades aún en los recién nacidos y el estado de embarazo tampoco contraindica la inyección. Cuanto más pronto se aplica el suero el resultado es más inmediato. En los niños menores de cinco años es difícil hacer un buen examen de la garganta, y como en esta edad los accidentes séricos son muy raros

y la enfermedad evoluciona rápidamente, en caso de duda debe aplicarse. Pasada esta edad en que con un buen examen se puede estudiar los caracteres de la falsa membrana, localización, etc., puede completarse con un examen bacteriológico. En estas consideraciones me refiero a la conducta a seguir con enfermos aislados, si es una época de epidemia y aparecen placas sospechosas en una familia en que ya esté diagnosticado otro caso debe aplicarse el suero. Cuando una difteria simple es tratada desde el principio por el suero, las membranas a las 12 horas dejan de extenderse, se vuelven blandas, friables y desaparecen de las 36 a las 48 horas.

Examen microscópico de las falsas membranas.—Se saca con la ayuda de una pinza o de un hisopo de algodón esterilizado un fragmento de la falsa membrana y se hace un frotis delgado en una lámina de vidrio. Después de desecarlo se fija por el calor y se colora por el método de Gram. Si se trata de difteria, además de los filamentos de fibrina, de leucocitos y los cocos que se encuentran en la boca, se perciben los bacilos de Loeffler bajo las formas de bastones coloreados de violeta cargado con las extremidades ligeramente cortadas, aislados o agrupados en conjunto. Como muchas veces los bastones son raros y su aspecto morfológico no los diferencia mucho de otros gérmenes similares, es conveniente en estos casos proceder a una cultura.

Este bacilo se cultiva especialmente sobre suero coagulado. De preferencia el suero de caballo o de buey. Se saca como he dicho una parte de membrana; después de lavada con agua hervida se le saca con una pequeña espátula de platino y se siembra en estrías sobre la superficie inclinada de un primer tubo de suero, después de un segundo sin volver a cargar la espátula. Si la falsa membrana está ausente y se supone sea de este origen se siembra una parte de mucus faríngeo. Después de 24 a 36 horas de reposo, en la estufa a 37° C, si se trata de difteria, las colonias de gérmenes específicos habrán precipitado, como puntos blancos más opacos en el centro que en la periferia.

El examen microscópico de estas colonias es indispensable para el diagnóstico. Se toma una parte de las colonias sospechosas, se emulsionan en una parte de agua sobre una lámina; después de la desecación y fijación al calor, se colora por el método de Gram por sobrecoloración por el Ziell. El bacilo de Loeffler se muestra coloreado de violeta, aislado o asociado a uno o muchos de sus congéneres para figurar en V, en acento circunflejo, en N etc.

Tratamiento.—La acción del suero tiene una acción curativa sobre las formas agudas y aún sobre los trastornos tardíos de origen nervioso. Para evitar los accidentes del suero se aconseja emplear a título preventivo cloruro de calcio a un gramo por día para los niños y 3 o 4 para los adultos,

y también el método de las pequeñas dosis algunas horas antes de la inyección terapéutica. En general los accidentes no son de tal naturaleza que haya que interrumpir el tratamiento sueroterápico, siendo preferible sufrir los accidentes antes de sucumbir a la difteria. Los accidentes del suero son eritemas simples o polimorfos que sobrevienen de una manera precoz o tardía y puede acompañarse de fiebre y artralgias.

Obtención del suero antidiftérico.—Una de las condiciones indispensables para la preparación del suero es tener una toxina diftérica activa.

1º Preparación de la toxina. Una buena toxina se obtiene empleando bacilos diftéricos muy toxígenos. No todos los bacilos que se aíslan del organismo gozan de esta propiedad. Conseguido el bacilo, se siembra en caldos especiales para difteria, especialmente el caldo Martín, que se prepara con una infusión de estómago de cerdo con ácido clorhídrico, este se combina con la pepsina del estómago formando peptonas que son la base de este caldo. El caldo debe estar repartido en frascos de manera que presente una capa de 2 o 3 cm. de espesor y una amplia superficie. Hecha la siembra se lleva a la estufa a 37 grados durante 7 días, al cabo de los cuales el cultivo, ha segregado el máximun de toxina. Luego se procede a separar la toxina de los gérmenes.

Para eso hay que matar el cultivo con ácido fénico agregado en un 0,5 o 1% de caldo; así, suponiendo que el frasco contiene 1/2 litro de caldo, para los gérmenes se le agrega dos gramos y medio de ácido fénico puro. Al cabo de 24 horas los gérmenes están muertos y entonces se filtra el cultivo a través de papel de filtro. La mayoría de los gérmenes son retenidos en el filtro y el líquido transparente que filtra es el caldo conteniendo en solución la toxina que los bacilos han segregado mientras se efectuó el cultivo en la estufa.

2º Medición de la toxina. Antes de inocularla a los animales para obtener el suero es necesario conocer el poder tóxico de la misma. Se considera una toxina muy buena cuando con la dosis de 5 milésimos de centímetro cúbico mata por vía subcutánea en 4 días un cobayo del peso de 250 gramos (dosis mortal). También se acepta hasta la dosis de un centigramo (0,005 hasta 0,01 cm³).

Las toxinas de un poder menor que éste deben desecharse para la preparación del suero.

3º Conservación de las toxinas. La propiedad de las toxinas se conservan durante muchos meses, siempre que se coloquen a una temperatura baja (7° C) y al abrigo de la luz.

4º Preparación del suero. Una vez obtenida la toxina se emplea en la inmunización de los animales. Se elije al caballo por ser el que da suero más poderoso en antitoxinas y que al estado natural es poco tóxico así co-

mo por su gran rendimiento de suero. Debe ser sano, vigoroso, adulto. Existen muchos procedimientos para inmunizarlo. El método de Roux que comenzaba con dosis pequeñas de toxina mezclada con una parte igual de solución Lugol para continuar con toxina pura; el de Babes inoculando mezclas neutras de toxinas y antitoxinas para luego seguir con toxinas puras; el método corriente y el que da mejor resultado consiste en inyectar por vía subcutánea dosis crecientes de toxina pura empezando por 1 centímetro cúbico y con intervalo de 3 a 4 días seguir inoculando 3, 5, 10, 50, 100 cm³, hasta alcanzar la dosis de 400 a 500 cm³.

Naturalmente que después de cada inyección y en particular cuando se inyectan grandes dosis (200, 300 cm³.) los animales reaccionan de una manera intensa. Presentan una fuerte reacción local que se traduce por edemas y una reacción general que se manifiesta por fiebre, decaimiento, inapetencia, etc. En estos casos es necesario prolongar los intervalos entre las inyecciones, esperando que la temperatura descienda a lo normal y que desaparezcan los edemas. Un animal puede considerarse bien inmunizado cuando el total de la toxina inoculada es de 1200 a 1500 cm³, necesitando para esto de 80 a 120 días.

5° Medición del suero antidiftérico. El método de medición más usado es el de Behring perfeccionado por Ehrlich y está basado en la acción del suero sobre intoxicación difterica sirviendo el cobayo como reactivo. Por este método hay que determinar la mínima mortal de toxina que debe emplearse en la medición y precisamente Ehrlich la determinó con la base de un suero para lo cual él ha determinado su unidad antitóxica, desde luego convencional pero invariable. Esta unidad de Ehrlich agregado a 100 dosis mortales de toxina representa la cantidad neutralizante, de manera que esta mezcla inyectada a un cobayo de 250 gramos no provoca la muerte ni trastorno alguno. Pero como la neutralización es difícil de apreciar en el animal (a veces imposible) cuando los efectos tóxicos son muy lijeros (infiltraciones muy insignificantes del tejido celular subcutáneo) es que Ehrlich substituyó el criterio neutralizante por el de la muerte del animal al cuarto día.

En este caso debe mezclarse el suero con las cien dosis mínimas mortales más una dosis excedente por efecto de la cual, si el suero ha neutralizado 100 dosis mínimas de toxina, el animal muere sólo al cuarto día. Si muere antes del cuarto día es porque el suero no ha neutralizado 100 unidades y que ha muerto por efecto de más de una dosis de toxina.

Este suero de Ehrlich constituye un suero cartabón medido en una toxina tipo, con el cual puede medirse comparativamente en todas partes del mundo el suero antidiftérico, lo tienen todos los laboratorios y se consigue en Francfort; es una solución glicerinada de suero muy estable y en su etiqueta está indicada la dosis que representa una unidad antitóxica.

Es fácil medir las unidades de un suero que se quiere ensayar, teniendo la toxina texti. Si queremos saber si nuestro suero tiene 200 unidades por cm^3 , se procede de la siguiente manera: se hace una dilución del suero a ensayar al uno por 200 de suero fisiológico, de esta dilución se toma 1 cm^3 que representa 5 miligramos de suero puro y se mezcla con 0,46 de la toxina texti, se espera un 1/4 de hora y se inyecta a un cobayo de 250 gramos. Si el animal vive después de los 4 días significa que el suero contiene más de 200 unidades y si muere contendría menos. Sucedido el primero de los casos entonces se investiga 300, 400, 500 unidades haciendo diluciones al uno por 300, 400, 500 hasta llegar al momento que la dosis del suero no sería más capaz de neutralizar la dosis de toxina y los cobayos por lo tanto no serían protegidos. Si por ejemplo el cobayo vive con 400 unidades durante 4 días y muere con 500 unidades, el valor oscilaría entre 400 y 500 unidades y es de práctica tomar el término medio de estas dos cantidades o sean 450 unidades por cm^3 .

Se consideran sueros activos los que contienen más de 200 unidades por cm^3 . Después de una inmunización se obtienen sueros de este valor y algunos alcanzan hasta 700 y 800 unidades por cm^3 .

6° Sangría y envase del suero. Una vez inmunizado el animal y satisfecho con la sangría de prueba, procedemos a los 10 o 15 días de esta última operación a efectuar la sangría total. En ésta se extraen 5 o 6 litros de sangre de los 20 o 25 que tiene un animal de esta clase.

Previa una compresión del cuello para la injurgitación de la vena después de la desinfección y afeite local, introducimos el trocar en la vena yugular. A este trocar se agrega una goma esterilizada que comunica con el recipiente que recibe la sangre sirviendo de intermediaria. Este recipiente no se llena nunca por completo y se deja en una posición inclinada durante 24 horas. Al cabo de este tiempo el plasma se retrae con la fibrina y los glóbulos, poniendo en libertad el suero. La cantidad de suero que da es más o menos un 40 o/o de la sangre total o sea 2 o 3 litros. Por intermedio de la absorción el suero se vuelve a echar a otro frasco y así durante 15 o 20 días queda en reposo (trasvasado).

7° Destrucción del complemento. Algunos después de envasado en las ampollas y otros en el mismo frasco, lo calientan a 56 grados por 3 días durante una hora con el objeto de destruir el complemento del suero que podría producir fenómenos de anafilaxia. Pasados los 56 grados los sueros podrían enturbiarse por la coagulación de las albúminas.

Los sueros antes de poderse emplear en la clínica deben permanecer todavía uno o dos meses más pues los sueros cuanto más frescos son más tóxicos; efectuado este procedimiento que se llama inactivación se le quita el complemento que es la parte activa que produce la hemolisis.

Para terminar voy a mostraros todos los sueros antidiftéricos de uso corriente, son ellos el de la Dirección General de Higiene de la Provincia, el del Instituto Nacional de Higiene, de los Institutos Dessy y Nocard de la Provincia de Buenos Aires; el de Behring y el de Roux, europeos, y los de Parke-Davies en ampollas de 1500, 3000, 5000 y 10,000 unidades y el de Mulford que son norteamericanos.

BIBLIOGRAFÍA

- A. BESSON, *Technique microbiologique et sérothérapique*. París 1914
- P. BOULLOCHE y L. BABONNEIX, *Diphthérie en Nouveau traité de médecine* (Brouardel, Gilber, Thoinot), IX. París 1913
- P. KRAUSE, *Difteria en Tratado de medicina interna* (Mohr y Stachelin), I. Madrid
- W. KOLLE y H. HETSCH, *La bacteriologie experimentale*, II. París 1911.
- P. NOBECOURT, *Traitement de la diphthérie en Therapeutique des maladies infectieuses* (Gibbert y Carnot), XVIII. París 1913.
- ECKERT, *La sueroterapia de la difteria en Tratado de Sueroterapia y Terapeutica experimental* (Wolff y Eisner). Madrid 1910.
- L. MARTIN, *Sérotherapie antidiphthérique en Médicaments microbiens* (Gibbert y Carnot), XII. París 1912
- POZZI-ESCOT, *La sérotherapie*. París 1911.
- A. DARIER, *Vaccins, sérums et ferments*. París 1912.
- A. B. MARFAN, *Leçons cliniques sur la diphthérie*. París 1905.
- H. LEMAIRE, *Recherches cliniques et expérimentales sur les accidents sérotoxiques*. (Tesis del doctorado). París, 1906.
- P. PRUVOST, *Sérotherapie antidiphthérique en Therapeutique* (Sergent-Ribadeau - Dumas Babonneix), II. París 1921.
- G. VARIOT, *La diphthérie et la sérumthérapie*. París 1898.
- I. CITRON, *Métodos de inmunodiagnóstico e inmuniterapia*. Madrid 1910.
- L. G. SIMON, *Traitement de l'angine diphthérique*. París 1910.
- J. PENNA, *Tratamiento de la difteria por la antitoxina en Lecciones clínicas sobre enfermedades infecciosas*, I. Buenos Aires. 1912.
- E. BURNET, *Microbes et toxines*. París.

La Plata, Noviembre, 1921.

COMENTARIOS

A LA

NUEVA «FARMACOPEA ARGENTINA»

POR EL

DR. CARLOS A. GRAU

(PRIMERA NOTA)

ACEITES OFICINALES FIJOS Y VOLÁTILES

INTRODUCCIÓN

Estudiando la nueva edición de la Farmacopea Argentina con el objeto de adaptar a ella mi obra "Manual de Técnica Farmacéutica" de la que ya ha salido a luz el primer tomo, han surgido pequeños comentarios de detalle que he creído de alguna utilidad ir publicando, ampliados y documentados en lo que he podido, no como crítica a la digna labor realizada por su Comisión Redactora, sino como modesta contribución a la futura tercera edición de nuestro código oficial.

Hojeando revistas se constata fácilmente la tendencia que existe en todas partes en el sentido de saludar la aparición de las nuevas ediciones de los *Codex Medicamentarius* con censuras casi siempre de detalle y es dable pensar que los autores de estas obras, hombres de ciencia respetables, han dado fin a la tarea encomendada por los respectivos gobiernos, imbuídos del deseo del mejor acierto.

Está lejos de mí pues, la intención de aminorar la labor desarrollada por la Comisión Redactora de la nueva Farmacopea Argentina y si alguna conclusión importante podrá sacarse de los comentarios que iré publicando será la de la necesidad de que se cree en nuestro país una Comisión Permanente, encargada de estudiar y preparar los suplementos y nuevas ediciones de nuestra Farmacopea, escuchar las observaciones que se ha-

gan, juzgarlas y adaptarlas. Con el criterio actual, las comisiones encargadas de preparar una nueva edición ignoran los estudios realizados por las anteriores y como la terapéutica y la técnica farmacéutica progresan continuamente y los trabajos que en ellas se realizan corren dispersos en publicaciones que de golpe es difícil revisar, sólo una Comisión Permanente que lleve un fichero al día de todo lo nuevo que se publique y que pueda reflejarse en la Farmacopea, que realice sesiones para estudiar y discutir las objeciones y comentarios que se formulen al respecto, que pueda contar con los laboratorios de las universidades para realizar las experiencias que sean necesarias, podrá redactar nuevas ediciones de nuestro código oficial de mayor valor técnico y utilidad profesional.

Entre tanto, trabajemos para que se cree la comisión enunciada, y facilitemos con nuestro esfuerzo individual su tarea futura.

a) ACEITES MEDICINALES FIJOS

Aceite alcanforado

Alcanfor.	1 gramo
Aceite de olivas.	9 gramos

“Se disuelve en baño-maria y se filtra. Para inyecciones hipodérmicas el aceite de olivas debe ser previamente lavado y el todo esterilizado”. (F. Argentina).

Comentario.—La fórmula es la misma de la primera edición. No se indica si el alcanfor debe ser raspado o en polvo grueso. Prescribe que para inyecciones hipodérmicas el aceite de olivas debe ser previamente lavado y el todo esterilizado. ¿Pero como se esteriliza..? ¿Por calentamiento discontinuo a 60°, una hora, repetido durante 5 o 6 días, como indica el Formulario de los Hospitales Militares franceses, o a 100° C, vapor fluente o en autoclave a 120°, 20 minutos?. A mi modo de ver, teniendo en cuenta que el alcanfor es de por sí un antiséptico, un procedimiento práctico es el indicado por E. Cabannes (Bull. de la Soc. de Pharmacie de Bordeaux, 1919, núm. 3): disolver el alcanfor en suficiente cantidad de éter y agregar al aceite calentado a 40° C.

Por otra parte, convendría se agregara algún ensayo cuantitativo, como lo ha hecho en muchas otras preparaciones. Uno podría ser el siguiente: calentando dos horas a 120° C. 5 gramos de aceite alcanforado en un cristizador chato de 8 cm. de diámetro, la pérdida de peso, multiplicada por 20 y sumada de 0,15 (aumento de peso del aceite de oliva por el calentamiento) dá la cantidad de alcanfor.

O sinó, como la F. A., solo acepta como oficial al alcanfor natural dextrógiro (el producto sintético, inactivo como todos los racémicos contiene siempre como impureza clorhidrato de pineno) y el aceite de oliva es ópticamente inactivo, podría agregarse este otro: la observación polarimétrica en tubo de 20 cm., a 20° C. de temperatura, debe dar una desviación que oscile alrededor de + 10°.22.

Finalmente, soy de opinión que en todos los aceites medicinales de la Farmacopea se emplee como vehículo el aceite de vaselina o parafina líquida, en vez de los aceites de olivas o de almendras dulces. Los aceites vegetales son alterables y ácidos, especialmente los nombrados, que cuando llegan a nuestras oficinas de farmacia tienen ya una respetable antigüedad, por ser importados. Además, a pesar de la depuración que prescribe la F. A., es imposible eliminar la acidez del aceite por más lavajes que se hagan, en virtud del coeficiente de partición que hace que los ácidos libres se distribuyan entre el aceite y el alcohol. Y si por tratarse de preparados para uso externo se prefiere aún a la parafina líquida un aceite vegetal, conviene en nuestro país utilizar los aceites de maní o de nabo lavados, que circulan en el comercio perfectamente depurados, frescos y con una acidez libre pequeñísima, esto aparte de que absorben más iodo y fósforo que los de olivas y almendras. No es aventurado predecir que así como se ha substituído en las pomadas la manteca por la vaselina, día llegue en que se reemplacen también los aceites vegetales usados como vehículos por la vaselina líquida, tanto más que ya se emplea para diversas inyecciones a base de mercurio y algunas de sus sales. Entre las ventajas que presenta el aceite de vaselina están la de ser neutro, inalterable al aire, la de dar mayor estabilidad a la forma medicamentosa con el preparada, pues el producto no se enturbia con el decurso del tiempo o con la disminución de la temperatura ambiente, la de su fácil esterilización y la de simplificar, por su indiferencia reaccional, la caracterización analítica de los principios activos en él disueltos.

Aceite de almendras

“Líquido obtenido por expresión de la almendra dulce *Amygdalus communis* L. var. *dulcis* L. (Rasaceæ)”.

“Líquido oleoso, de color amarillo claro, inodoro y de sabor suave parecido al de la nuez. D a + 15° = 0,915 a 0,920; n_D = 1.4728 a 15°. Soluble en todas proporciones en el éter, el cloroformo y el benzol y poco soluble en el alcohol. A — 10° debe permanecer límpido y no coagularse hasta — 18° — 20°”.

1). “Agitando energicamente en un frasco esmerilado 2 cm³ de aceite con una mezcla de cm³ 1 de ácido nítrico fumante y cm³ 1 de agua destilada preparada de antemano y enfriada, debe formar una mezcla blanquecina, que después de tres horas como minimum y seis horas como maximum, en reposo,

entre $+10^{\circ}$ a $+12^{\circ}$, debe separarse en una masa sólida y blanca y en un líquido ligeramente coloreado”.

2). “Mezclando gramos 10 de aceite con gramos 5 de una solución hecha con gramos 1 de mercurio y gramos 5 de ácido nítrico, agitando el todo durante tres o cuatro minutos, dejándolo reposar media hora y agitando nuevamente, la mezcla debe solidificarse antes de tres horas”.

3). “Si cm^3 10 de aceite se mezclan con cm^3 15 de una solución de hidrato de sodio a 15 % y cm^3 10 de alcohol, y la mezcla se deja en reposo a una temperatura de $+35^{\circ}$ a $+40^{\circ}$, agitando de tiempo en tiempo hasta que se aclare, y obtenido esto se adiciona de un exceso de ácido clorhídrico, se separa una capa de ácido oléico, que decantado del líquido acuoso, lavado con agua caliente y clarificado en baño-maría, debe permanecer líquido a $+15^{\circ}$ y debe dar con su volumen de alcohol una solución clara que a $+15^{\circ}$ no debe depositar ácidos grasos ni enturbiarse si se le agrega otro volumen de alcohol (diferencia con los aceites de olivas, maní, semilla de algodón, sésamo y otros aceites fijos)”.

“Agitando con un termómetro gramos 15 de aceite y cm^3 5 de ácido sulfúrico, deberá elevarse la temperatura has $+53^{\circ},5$ ”.

“Índice de Hübl, no menos de 95 ni más de 100. Índice de Köttstorfer = 190 a 200”. (F. Argentina).

Comentario.—Salvo ligeras modificaciones en la densidad e índices de iodo y saponificación, el texto de la nueva edición de la Farmacopea es el mismo de la anterior. La primera edición decía: “líquido amarillo claro”; ésta dice: “líquido oleoso” lo que constituye una redundancia refiriéndose a un aceite.

La reacción 1), formación de elaidina que es retardada en presencia de otros aceites extraños podría suprimirse desde que subsiste en el ensayo 2) que en esencia es la vieja y excelente reacción de Poutel, que también puede remplazar al ensayo 3) si se agrega en el texto que la *mezcla deberá tener color blanquecino*.

La F. A., como tampoco las demás Farmacopeas que conozco, indica la acidez máxima tolerable en los aceites y como las reglamentaciones bromatológicas de la Capital Federal y de la provincia de Buenos Aires la fijan en 3 o|o calculada en ácido oleico, puede darse el caso de que un aceite de olivas clasificado como inapto para el consumo por presentar exceso de acidez, sea en cambio apto para preparar medicamentos. El aceite de almendras, recientemente extraído no contiene ácidos libres, pero se enrancia muy fácilmente adquiriendo reacción ácida. Por esto opino que podría fijarse su acidez máxima en 1 o|o calculada en ácido oleico, fijándose para los demás aceites vegetales el máximo de 0,5 grs. o|o debido a su mayor estabilidad.

Aceite de beleño

Hojas de beleño, ligeramente pulverizadas.	1 gramo
Alcohol de 70°.	1 „
Aceite de olivas	9 gramos

“Se hace digerir 6 horas en baño-maría, se cuela con expresión y se filtra. Se comprueba si contiene principios activos como en el aceite de belladona”. (F. Argentina).

Comentario.—Esta preparación no figuraba en la primera edición de la Farmacopea. En el modo operatorio adoptado, igual al del C. Francés, no se ha tenido en cuenta la observación de Dieterich, ratificada más tarde por Neveu y adaptada por las farmacopeas italiana, alemana, austriaca y suiza, quién demostró la necesidad de poner previamente los alcaloides en libertad, mediante alcohol amoniacal, pues así son más solubles en el aceite que al estado de sal, que es como se encuentran en la planta.

Y teniendo en cuenta que la adición de éter al alcohol hace una mezcla soluble en el aceite que facilita por lo tanto la solución en este de los alcaloides liberados por el alcohol amoniacal y que de acuerdo con lo resuelto en la Convención Internacional de Bruselas de 1902, las tinturas que contienen principios activos alcalóidicos o glucósicos que figuran en nuestra Farmacopea se hacen por lixiviación, opino que debe cambiarse el texto actual por éste:

Hojas de beleño en polvo n° 28	100 gramos
Alcohol	40 „
Amoníaco.	5 „
Aceite vegetal.	1000 „
Eter alcoholizado.	c. s.

Se hace una tintura de hojas de beleño como se indica en la Farmacopea, pág. 526, utilizando para humedecer previamente la droga la mezcla de 40 gr., de alcohol y 5 gr., de amoníaco y como líquido lixivante el éter alcoholizado oficial; se une esta tintura al aceite y se calienta en baño-maría hasta completa eliminación del éter alcoholizado, que se puede recuperar si para ello se emplea un aparato destilatorio.

Si se desea valorar el tenor en alcaloides totales (hiosciamina, hioscina, atropina) puede emplearse el procedimiento de Kunz: 100 gr., de aceite de beleño se adicionan con 50 cm³. de éter, se agita, se decanta el éter y se agita luego sucesivamente con 30, 20 y 10 cm³. de agua acidulada con ácido clorhídrico; se reúnen los líquidos acuosos, se filtran, se alcaliniza débilmente con amoníaco y se extraen los alcaloides puestos en libertad agitando

sucesivamente con 30, 20 y 10 cm³. de éter; se juntan los líquidos etéreos y se evapora en baño maría hasta residuo, que se pesa.

Aceite de belladona

Hojas de belladona, ligeramente pulverizadas.	1 gramo
Alcohol de 70°.	1 „

Se macera por 12 horas y se añade:

Aceite de olivas	9 gramos
------------------	----------

“Se deja en digestión en baño-maría por seis horas; se cuela con expresión y se filtra. Se debe comprobar si el producto contiene principios activos. Para esto, se disuelven 0,50 grs. de ácido tártrico en 50 grs. de agua destilada; a la solución se añaden 40 grs. de aceite y se agita enérgicamente tres veces por cinco minutos, se deja reposar, se decanta y filtra el líquido acuoso, el cual con el reactivo de Mayer, con el de Bouchardat, el de Marmé o con el ácido digálico debe dar precipitado bien manifiesto”. (F. Argentina).

Comentario.—El texto de la nueva edición es el mismo de la primera. El comentario anterior se aplica también al aceite de belladona.

Aceite de cade

“Producto obtenido por destilación seca de la madera de los tallos viejos del *Juniperus Oxycedrus* L. (Pinaceæ). Líquido sirupososo de color negro brillante en masa y rojizo por transparencia, inflamable, de olor empirumático especial y sabor algo amargo, muy acre y casi cáustico. Densidad a + 15° = 0.990. Muy poco soluble en el agua, a la que comunica reacción ácida; más soluble en el alcohol y perfectamente soluble en el éter, sulfuro de carbono y cloriformo”. (F. Argentina).

Comentario.—A pesar de haber transcurrido 21 años, el texto del nuevo código oficial es, salvo diferencia de algunas palabras, el mismo de la edición primera. Y sin embargo, desde entonces se han publicado varios notables trabajos al respecto. (Pépin, “Recherches sur l’huile de cade” tesis del doctorado en farmacia de la Universidad de París, 1908 y varios estudios minuciosos de R. Huerre en: Journ. de Ph. et de Ch. (7), t 12, p. 273, 1915; t 19, p. 33, 1919; Bull. des Sc. Pharm. t 28, p. 508, 1921; etc.).

Los datos que indica la F. A., no bastan para identificar este aceite, pués muchos productos pirogenados que no proceden del *Juniperus Oxycedrus* L. corresponden a ellos y no obstante, no deben circular con el nombre de aceite de Cade. Convendría pues se agregaran los dos ensayos siguientes:

1°—(Pépin y Suplemento de 1920 al C. F.)—Agitar fuertemente 1 cm³. de aceite con 15 cm³. de éter de petróleo y filtrar; en una ampolla de decantación introducir 10 cm³. del líquido filtrado y 10 cm³. de una solu-

ción de acetato neutro de cobre al 5 o|o; dejar reposar, separar la solución cúprica y agregar al éter de petróleo 2 veces su volúmen de éter: filtrar luego de agitación. El líquido así obtenido deberá presentar una coloración pardo marrón y no verde (ausencia de alquitranes livianos de Pino: abietato de cobre).

2º)—Si el aceite que se ensaya no da la coloración verde anterior, se identificará entonces si procede del *Juniperus Oxycedrus*, comprobando la presencia de cadineno izquierdo como sigue (Huerre): se colocan en una ampolla de decantación 25 cm³. de aceite y 35 cm³. de solución acuosa de soda que contiene 10 grs., de lejía de soda al 30 o|o y 25 cm³. de agua; se agita fuertemente cinco o seis veces durante 1 hora; después de 6 horas de reposo se separa el líquido alcalino, se agrega 25 cm³. de agua, se agita, se separa ésta y se hace un tercero y cuarto tratamiento acuoso hasta que las aguas no salgan alcalinas; se agrega ahora 25 cm³. de éter, se deshidrata la solución etérea por adición de sulfato de sodio anhidro, se filtra el éter y se pesa el residuo; 5 gramos de éste se adicionan, evitando la elevación de temperatura con 15 gramos de ácido acético cristalizante saturado de ácido clorhídrico gaseoso, se introduce el todo en un frasco con tapa esmerilada, se agita, se deja en contacto 12 horas y después se vuelca el contenido del frasco sobre un cristizador. Se recogen los cristales que se forman sobre un filtro sin pliegues, se secan a la temperatura ambiente y se pesan. El aceite de *Juniperus Oxycedrus* L., es el único que dá cristales de diclorhidrato de cadineno izquierdo.

Finalmente, podría agregarse, de acuerdo con el voto del segundo Congreso Internacional para la Represión de Fraudes de 1909, que la acidez expresada en ácido acético no debe exceder de 15 para 10 cm³. de aceite.

Aceite de chaulmugra

“Materia oleosa obtenida por expresión de las semillas de *Hydnocarpus Kürzii* Wrbg. (Flacourtiaceæ). Semi-concreta a la temperatura ordinaria; densidad a + 25° = 0,915 a 0,925; fusible a + 22°, de consistencia butirosa, sin olor ni sabor. De color amarillo claro, se espesa al aire y se colorea, tomando olor de trementina. Soluble en éter etílico, éter de petróleo, cloroformo, bisulfuro de carbono y tetracloruro de carbono, dando solutos turbios; poco soluble en alcohol. Índice $n_D = + 25^\circ$ a 15°. Índice de ácido = 25; Índice de Köttstorfer = 232”. (F. Argentina).

Comentario.—La nueva Farmacopea Argentina, siguiendo el ejemplo dado por la Farmacopea Japonesa que tiene inscripto el aceite de chaulmugra bajo el nombre de aceite de “Taifushi”, y de la Farmacopea Británica que lo describe bajo el nombre de aceite de *Ginocardia*, lo ha incluido también, reconociendo así su actual importancia en la terapéutica.

Ahora bién, opino que en el texto oficial hay redundancia cuando dice: *semi-concreta a la temperatura ordinaria* y agrega en la línea siguiente: *de consistencia butirosa*. La expresión *sin olor ni sabor* debe modificarse, pues generalmente el aceite que circula en el comercio tiene un olor característico y un sabor especial, algo acre.

La F. A., dá para este aceite la acidez libre o índice de ácido que fija en 25. En "New and Nonofficial Remedies", 1922, Chicago, p. 80 se da como límites de este índice, de 10 a 25, del índice de iodo 98 a 104, y del índice de saponificación, 198 a 213 y del poder rotatorio específico en solución clorofórmica + 48° a + 60°. Según *M. Tortelli* y *E. Carlinfantè* (Atti del VI Congr. Inter. de Chm. Appl., vol. V, p. 621) el poder rotatorio es el dato fundamental para apreciar este aceite.

Convendría se agregara que una gota de aceite adicionada de 0,5 cm³. de cloroformo y 1,5 cm³. de ácido acético glacial, dá con 4-5 gotas de ácido sulfúrico concentrado una intensa coloración verdosa que a la luz transmitida es roja-violeta. (*J. Lifschutz Chem. Zeit.*, t 45, p. 1264, 1921; *The Analyst*, t 47, p. 125, 1922) y ya que para otros medicamentos se dá someramente su sinonimia y su constitución química, indicar que se suele denominar aceite de Ginocardia y que está constituido por glicéridos de los ácidos chaulmúgrico C₁₈H₃₂O₂ e hydnocárpico (ginocárpico) C₁₆H₂₈O₂ ácidos no saturados que se caracterizan por ser ópticamente activos y a los que se deben las propiedades terapéuticas del aceite. El ácido chaulmúgrico funde a 68° C, su índice de iodo es 90,1 y su rotación específica es + 56°; el ácido hydnocárpico funde a 59° C., su índice de iodo es 100,2 y su rotación específica + 68°. (*A. L. Dean* y *R. Wrenshall. J. Amer. Chem. Soc.*, t 42, p. 2626, 1920).

Aceite de croton

"Aceite obtenido por la expresión de las semillas del *Croton Tiglium* L. (Euforbiaceæ). Líquido amarillo pálido o amarillo rojizo, transparente, ligeramente fluorescente, algo viscoso, de olor a grasa y sabor al principio suave, oleoso y después acre y ardiente. Densidad a 15° = 0,935 a 0,950. Enrojece el papel de tornasol humedecido con alcohol. Se congela a - 7°. Es soluble en el éter, el sulfuro de carbono, el cloroformo y los aceites fijos y volátiles. (1) Con el doble de su volumen de alcohol da a + 75° un soluto limpio, que por enfriamiento se enturbia, al mismo tiempo, que se separan cerca de ocho décimos del volumen inicial del aceite".

(2) "La mezcla de cm³ 2 de aceite, cm³ 1 de ácido nítrico fumante y cm³ 1 de agua, agitada enérgicamente, no se solidifica aún en el espacio de uno a dos días. (Ausencia de aceites de olivas, sésano, ricino). Índice de Hübl = 103 - 109; Índice de Köttstorfer = 212 - 215". (F. Argentina).

Comentario.—En la nueva Farmacopea se han modificado la densidad y el punto de solidificación y se ha agregado el ensayo con alcohol que trae el C. Francés.

Según W. Duliére (“Guide pratique du Pharmacien”, p. 176, 1922) la densidad de un aceite no alterado no se eleva jamás arriba de 0,945, por lo que el límite máximo de la F. A., es elevado y corresponde a un aceite conservado en condiciones defectuosas. El dato de que enrojece el papel de tornasol puede suprimirse, pues todos los aceites vegetales, sobre todo al cabo de cierto tiempo de extraídos presentan acidez libre. En cuanto al punto de congelación, la F. A., de 1898 indicaba 0°, como *I. Guareschi* en “Comentario della Farmacopea Italiana”, (vol. II, 2ª parte, p. 41, 1897), pero la nueva edición, siguiendo el C. Francés de 1908, ha adoptado — 7°, de acuerdo con las experiencias de O. Javillier, (Journ. de Pharm. et de Ch. (6), 7, 1898, p. 524), si bien en otras Farmacopeas como en la Británica y en obras conocidas como la “Chimica Orgánica” de *D. Vitali* (p. 346, 1913) y en el “Traité de Matière Médicale”, de *J. Hérial* (p. 177, 1921) se sigue dando como punto de solidificación—16°, dato observado por Schaedler. (*I. Guareschi*, “Nuova Enciclopedia di Chimica”, vol VII, p. 537, 1902).

El dato de la solubilidad en los aceites fijos y volátiles puede también suprimirse por innecesario, o agregarlo al texto de los demás aceites que figuran en la Farmacopea del mismo modo como se ha agregado en cada caso: soluble en éter, sulfuro de carbono (que algunas veces es denominado bisulfuro de carbono, ej., p. 22) y cloroformo, solventes de todos los aceites vegetales.

En el ensayo (1) del aceite con el doble de su volúmen de alcohol, se ha omitido indicar alcohol *absoluto*, como está en el C. Francés. Se basa en el hecho de ser solubles en alcohol absolutos $2\frac{1}{3}$ de su volúmen y permite sospechar la adición de aceite de ricino (disminución del residuo insoluble) o de otros aceites vegetales (aumento de dicho residuo).

El ensayo (2) de la F. A., permite denotar la presencia de aceites ricos en oleína. Otro ensayo interesante que podría agregarse es el siguiente: 1 cm³. de la solución alcohólica de la prueba (1) de la F. A., vertido con cuidado sobre 1 cm³. de lejía concentrada de soda o potasa colocada en un tubo de ensayo que se lleva 30 segundos, sin agitar, a un baño-maría hirviente, dá en el punto de contacto un anillo rojo-violáceo.

Por último, podría fijarse como índice de ácido = 35. Los datos contradictorios que se observan en muchas Farmacopeas proceden de su modo de obtención, por expresión simple (Farmacopeas: Argentina, Británica, Española, Suiza, Estadunidense), o por agotamiento mediante una mezcla etero-alcohólica (F. Francesa). La F. Suiza rechaza el aceite obtenido por medio de disolventes.

Aceite de hígado de bacalao

“Extraído de los hígados frescos del *Gadus Morrhua* L. por intermedio del calor moderado.—Líquido de color amarillo pálido, de olor y sabor a pescado, pero no rancio. Su densidad a $+ 15^{\circ}$ varía de 0,922 a 0,930 (si es menor, hay agregado probable de aceite de cachalote o de lija) ”.

“A 0° no se congela, deposita una substancia sólida en copos blancos. Soluble en 2,5 partes de éter acético, fácilmente soluble en éter, cloroformo y sulfuro de carbono, poco soluble en el alcohol; reacción débilmente ácida al papel azul de tornasol previamente humedecido con alcohol. (límite de ácidos grasos libres) (?) ”.

(1) “Disolviendo unas gotas de aceite en 20 gotas de sulfuro de carbono y agitando previa adición de una gota de ácido sulfúrico concentrado, la mezcla tomará una hermosa coloración violeta fugaz que prontamente pasa al pardo (esta reacción es común con el aceite de foca).—(2) Agitando 15 gotas de aceite con 5 gotas de ácido nítrico fumante, la mezcla deberá colorearse primeramente en rosa fuerte, pasando luego al amarillo limón, (diferencia con aceites de foca cuyo color no cambia al principio y otros aceites de pescado que toman color azul y después pardo y amarillo).—(3) Calentado al baño-maría no se debe desprender olor a ácido valerianico (aceite de raya) con solución al 1/10 de hidrato de potasio.—(4) Agitando 10 gramos de aceite con 4 cm³ de agua, ésta no se coloreará de azul con agua de cloro y agua de almidón (iodo inorgánico).—Índice de Hübl = 150 - 170; Índice de Köttstorfer = 184 - 196 ”. (F. Argentina).

Comentario.—Según *Moreau* y *Biéatrix* existen en el comercio aceites puros de hígado de bacalao que se enturbian a 0° porque no han sido sometidos a un enfriamiento y filtración previos, por lo que el dato de la F. A., no puede indicar una falsificación sinó un caracter natural de los aceites que ya han sido refrigerados. La F. A., obliga pues a que se filtre previamente el aceite enfriado a 0° pero, ¿es acaso inactiva la porción sólida que se separa?. No se sabe.

En vez del límite de ácidos grasos libres que dá, me parece mejor indicar como en el caso del aceite de chaulmugra el índice de ácido. Los Hospitales Militares franceses no aceptan aceite de hígado de bacalao que presente más de 5 o|o de acidez libre calculada en ácido oleico. Podría adoptarse este límite o un índice de ácido = 18.

En cuanto a las reacciones de coloración que dá la F. A., no son fieles. La (1) que puede realizarse reemplazando el sulfuro de carbono por cloroformo (reacción del lipocromo) es dada por otros aceites de pescado, además del de foca (*Kreis, Mann, Thomson y Dunlop, Tolman, etc.*), como la reacción (2) (Reacción de *Kremel*) que es dada por un aceite de hígado de bacalao con 15 o|o de aceite de raya, o 30 o|o de vaselina líquida o 30 o|o

de aceite de sésamo (Schamelhout) aparte de que la exposición a la luz le hace perder al aceite genuino la propiedad de colorearse en rosa con el ácido nítrico. Solo comparando los índices de iodo, saponificación y refracción, aparte de los caracteres organolépticos se puede diagnosticar si un aceite que se ensaya es de hígado de bacalao.

Finalmente, me parece útil se agregue una fórmula de aceite de hígado de bacalao aromatizado, que puede ser la siguiente:

Aceite de hígado de bacalao	100 gramos
Sacarina	2 „
Eter acético	2 „
Esencia de menta o de canela	IV gotas

Aceite de lino

“Líquido obtenido por la expresión de las semillas de lino *Linum usitatissimum* L. (Linaceæ). Líquido oleoso, amarillento, de olor propio y sabor suave. Expuesto al aire en capa delgada, se seca formando una película transparente; densidad a $+15^{\circ} = 0,924$ a $0,935$. Se solidifica a temperaturas inferiores a -20° . Es soluble en todas proporciones en éter, cloroformo, éter de petróleo, sulfuro de carbono y aceite esencial de trementina, en 10 partes de alcohol absoluto y en 45 partes de alcohol de 90° ”.

(1) “Disuélvase en cm^3 5 de agua destilada, gramos 3 de hidrato de potasio, agréguese cm^3 5 de alcohol y cm^3 10 de aceite de lino y caliéntese en baño-maría por espacio de cinco minutos agitando de tiempo en tiempo, deberá obtenerse una solución límpida completamente soluble en agua sin dejar ningún residuo oleoso, (ausencia de aceites minerales y de aceite de colofonia). (2) Caliéntese en un tubo de ensayo y agitando cm^3 2 de aceite con igual volumen de ácido acético glacial, déjese enfriar y agréguese una gota de ácido sulfúrico, deberá producirse un color verde (si se produjese color violeta indicaría la presencia de colofonia o aceite de colofonia). Agitando con un termómetro gramos 15 de aceite y cm^3 5 de ácido sulfúrico la temperatura deberá elevarse entre $+112^{\circ}$ y $+148^{\circ}$. Índice de Hübl = 160 - 170; Índice de Kötts- torfer = 187 - 195”.

Comentario.—Con este aceite preparaban los antiguos el famoso aceite filosofal tan empleado otrora por la gente de pueblo, pero hoy no creo que tenga aplicación terapéutica importante.

Colijo, sin embargo, que se ha dejado en esta nueva edición de nuestra Farmacopea por entrar en la preparación del jabón verde y no se me oculta que con el mismo criterio pudieron haberse incluido las esencias de ajeno y ruda, que entran en la fórmula del Bálsamo Tranquilo oficial y la esencia de bergamota que entra en la fórmula del Agua de Colonia.

El dato de la solubilidad en alcohol absoluto y en alcohol de 90° no es exacto, pues según las experiencias de *L. Bascuñana*, se disuelve en 17 partes de alcohol absoluto y en 188 partes de alcohol a 90°.

Convendría agregar en el texto oficial que es inactivo a la luz polarizada, (la adición de resina lo hace dextrógiro).

Aceite de manzanilla

Flores de manzanilla	1 gramo
Aceite de olivas.	9 gramos
Alcohol de 90°	1 gramo
Eter	1 „

“ En la mezcla etéreo-alcohólica se hacen macerar las flores en recipiente cerrado durante 12 horas; se agrega el aceite y se digiere en baño-maría por espacio de seis horas, se cuela con expresión y se filtra ”. (F. Argentina).

Comentario.—El modo operatorio de la nueva Farmacopea, como se vé, solo difiere de la antigua en que prescribe una maceración de 12 horas en vez de 10 y una digestión de seis horas en vez de dos.

Aceite de olivas

“ Líquido obtenido por expresión del pericarpio del fruto maduro del olivo *Olea europea* L. Líquido oleoso de color amarillo pálido o amarillo verdoso, transparente, de olor propio y de sabor oleaginoso agradable. Densidad a + 15° = 0.915 a 0.918; n_D a + 15 = 1,4698 a 1,47113. Muy poco soluble en el alcohol, muy soluble en el éter, cloroformo y sulfuro de carbono. Enfriado entre + 8° y + 10° se enturbia y a 0° se concreta en una masa blanquecina granulosa ”.

(1) “ Agitando enérgicamente en frasco de cierre esmerilado, cm³ 6 de aceite con cm³ 4 de una mezcla en partes iguales de agua destilada y ácido nítrico fumante cargado de vapores nitrosos, preparada de antemano y enfriada, el producto de la reacción deberá ser blanco verdoso pero no rojo ni pardo y dos horas después, como minimum y seis horas después como maximum, deberá formarse una masa sólida, blanca, mientras que el líquido debe ser apenas coloreado (ausencia de cantidades apreciables de aceite de semilla de algodón y de la mayor parte de los aceites de semillas) ”.

(2) “ Agítense en tubo de ensayo cm³ 5 de aceite con cm³ 5 de solución alcohólica de nitrato de plata al 1 % y dos gotas de ácido nítrico, caliéntese la mezcla cinco minutos en baño-maría; el aceite deberá separarse conservando un color propio y no deberá producirse ninguna coloración en la línea del contacto de ambos líquidos, (ausencia de más de un 5 % aproximadamente de aceite de semilla de algodón).

(3) “ Hirviendo veinte minutos 1 cm³ de aceite de olivas con 15 cm³ de solución alcohólica de hidrato potásico al 5 % en un pequeño matraz con refri-

gerante de reflujo debe tenerse un líquido que a las dos horas de reposo en lugar fresco debe conservar su limpidez sin producirse copos cristalizados de araquidato de potasio (presencia de aceite de maní)".

(4) "Agitando durante algunos minutos, gramos 1 de aceite con gramos 1 de sulfuro de carbono y gramos 1 de una mezcla fría a partes iguales de ácido sulfúrico y de ácido nítrico concentrado, no debe después de reposo formarse una capa verde (aceite de sésamo) o roja (aceite de semillas de algodón)". Agitando con un termómetro gramos 15 de aceite con gramos 5 de ácido sulfúrico la temperatura deberá elevarse a $+42^{\circ}$.—Índice de Hübl = 80 - 88; Índice de Köttstorfer = 191 - 195". (F. Argentina).

Comentario.—La F. A., indica tres reacciones, (1) que es la antigua de Hauchecorne, (2) la de Becchi y (4) para investigar aceites de semillas, que pueden reemplazarse ventajosamente por el ensayo de Bellier con bencina resorcinada: a $1\frac{1}{2}$ cm³. de aceite colocado en un tubo de ensayo se agrega $1\frac{1}{2}$ cm³. de benzol saturado en frío con resorcina (1,5 o/oo) y $1\frac{1}{2}$ cm³ de ácido nítrico concentrado y *perfectamente blanco* (privado de vapores nitrosos por la adición de un poco de úrea) y se agita. La mezcla debe tener una coloración grisácea amarilenta o verdosa; una coloración violeta indica la presencia de aceite de semillas (algodón, maní, nabo, almendras, etc.). Si el ácido se colorea en verde, denota la presencia del aceite de sésamo.

La reacción (3) de la F. A., ensayo de Blarez para investigar el aceite de maní es preferible hacerla empleando 1,5 cm³. de aceite y abandonando 24 horas, en reposo, pues entonces su sensibilidad es mayor (5 o/oo). Es de notar que en presencia del aceite de nabo (falsificación corriente en nuestro país y no fácil de descubrir a veces según sus proporciones, debido a la semejanza de sus caracteres físicos) con el ensayo de Blarez se obtiene un precipitado gelatinoso que no puede confundirse si se lo examina al microscopio.

Por lo demás, la investigación del aceite de sésamo por el ensayo (4) de la F. A., indicado también por las farmacopeas belga e italiana, reactivo de Behrens adicionado de sulfuro de carbono, presenta escasa importancia en nuestro país, desde el momento que el aceite de oliva que circula en su inmensa mayoría es importado y como tal analizado al entrar en la Aduana, por la Oficina Química Nacional y una vez salido de esta no se adultera en el comercio con aceite de sésamo, que aquí es exótico y por ello caro, sino con aceites de nabo, maní, algodón y hasta con aceite de maíz.

Finalmente, la F. A., nada dice sobre la acidez, dato importante, pues puede darse el caso de que un aceite de olivas declarado inapto para el consumo de acuerdo con los reglamentos bromatológicos de la Capital Federal o de la provincia de Buenos Aires, que solo admiten hasta 3 o/oo de acidez libre, calculada en ácido oleico sirva no obstante, para fines medicina-

les. En este sentido opino que debe fijarse un máximo, de 0,5 o|o de acidez, calculada en ácido oleico o un índice = 1,8, teniendo en cuenta que se emplea para inyecciones y lo difícil que es eliminar por lavado alcohólico su acidez libre.

Como he expresado ya, al comentar el aceite alcanforado, opino que la F. A., debió de haber adoptado como vehículo de los aceites medicinales el aceite de maní, o mejor el de nabo, descolorado y lavado, muy superior al de adormideras, aceite secante de densidad elevada, que el C. Francés indica para preparar los aceites medicinales que tiene inscriptos y del punto de vista farmacéutico, superior también al de olivas, por presentarse en el comercio con *ligera* acidez libre, casi neutro, tener mayor capacidad de disolución de principios medicamentosos, mayor fluidez y punto de congelación más bajo, todo esto aparte de que es un aceite que se fabrica en el país y como tal, de menor costo que el de olivas. En este sentido y de acuerdo con los numerosos análisis realizados por la Oficina Química de la provincia de Buenos Aires, estimo que se pueden fijar las siguientes características para el aceite oficial de nabo: Densidad a 15° = 0,912 — 0,916; índice de refracción a 25° 1,472—1,474; punto de congelación = — 4° a — 6°; índice de iodo = 94 — 103; índice de saponificación = 169 — 183; acidez libre máxima = 0,5 o|o calculada en ácido oleico, o un índice de ácido = 1,8. La reacción (1) con ácido nítrico de la F. A., da una mezcla anaranjada; con el reactivo de Bellier con bencina resorcinada da una coloración azul violácea; con el ensayo de Blarez, reacción (3) de la F. A., se obtiene un precipitado gelatinoso, pero ausencia de cristales de araquidato de potasio. Característico de éste aceite es el índice de iodo interno de los ácidos grasos sólidos.

Aceite de olivas lavado

Aceite de olivas.	100 gramos
Alcohol de 95°	60 „

“ En un aparato de decantación o matraz de 200 cm³ agítese el aceite con la mitad del alcohol prescripto, déjese en contacto 24 horas, agitando algunas veces y decántese el alcohol; con la mitad restante vuélvase a agitar y sepáresele tan completamente como sea posible; caliéntese en baño-maría hasta su eliminación total. Este aceite lavado se esteriliza en el autoclave, en vaso cerrado, a + 120°, durante 20 minutos ”. (F. Argentina)

Comentario.—Con ligera diferencia, el texto de la F. A., es el del Códex Francés y las experiencias de *Collard* han demostrado que con el procedimiento de este solo podemos separar los 3|10 de la acidez libre del aceite. Para poder eliminar la mitad de la acidez libre de 100 gramos de aceite de

olivas es necesario emplear 120 gramos de alcohol, y por más lavados que se hagan, *siempre* el aceite seguirá siendo ácido en virtud del coeficiente de partición que hace que en cada lavaje, la acidez presente se distribuya entre el alcohol y el aceite.

Por eso opino que si no se desea reemplazar los aceites vegetales por el aceite de vaselina en todos los casos, se siga usando únicamente para las preparaciones de uso externo, pero tratándose de aceites que se han de inyectar, *debe* utilizarse siempre la vaselina líquida que presenta reacción neutra y prolonga la conservación del preparado.

Aceite de ricino

“Líquido obtenido por expresión en frío de las semillas decorticadas del *Ricinus communis* L. (Euforbiaceæ). Líquido espeso, viscoso, límpido, incoloro o apenas amarillento, de color débil y sabor algo dulce al principio y después repugnante. Densidad a $+15^{\circ} = 0,950$ a $0,979$. Soluble en todas proporciones en el alcohol absoluto, el éter, el cloroformo, el sulfuro de carbono y el ácido acético glacial y en dos veces su volumen de alcohol de 95° . Volúmenes iguales de aceite y benzol dan a $+15^{\circ}$ un líquido turbio que a $+17^{\circ}$ se hace transparente. Enfriado a 0° se enturbia con separación de masas cristalinas y a -18° se congela en una masa amarillenta”.

(1) “Si se mezclan y agitan cm^3 3 de aceite con cm^3 3 de sulfuro de carbono y cm^3 1 de ácido sulfúrico, la mezcla no deberá colorearse en pardo negruzco (ausencia de aceites extraños). Agitando con un termómetro gramos 15 de aceite y cm^3 5 de ácido sulfúrico, deberá elevarse la temperatura a $+47^{\circ}$. Índice de Hübl = no menos de 84 ni más de 89; Índice de Köttstorfer = 179 a 183”. (F. Argentina).

Comentario.—El dato de la solubilidad en alcohol a 95° es inexacto, pues, de acuerdo a las experiencias de Bascuñana el aceite de ricino es soluble en todas proporciones. El ensayo que indica la F. A., de mezclar volúmenes iguales de aceite y de benzol, que a 15° dá un líquido turbio que se hace transparente a 17° , ensayo que también figuraba en la anterior edición de 1898, se debe hacer con éter de petróleo o bencina de petróleo, como lo indican las farmacopeas inglesa y estadounidense.

En cuanto al ensayo (1) con sulfuro de carbono y ácido sulfúrico, hay muchos aceites puros de ricino que dan coloración pardo-rojiza. Este ensayo debe desecharse y adoptar en cambio el dado por Chercheffsky, la *temperatura crítica de disolución*, ensayo rápido y sensible. Para ello se toma un tubo de vidrio de 9 a 10 cent., de largo por 6 a 8 milím., de diámetro, cerrado en un extremo, se introduce con cuidado empleando un tubo afilado para no ensuciar sus paredes, 10 gotas de aceite; después, con el mismo tubo afilado se introduce 40 gotas de alcohol a 85° (densidad a $15^{\circ} = 0,8481$)

se sella el tubo a la lámpara, se fija al lado de un termómetro, mediante una goma o un tapón de corcho con dos perforaciones, de modo que el aceite quede al mismo nivel que el depósito de mercurio y se introduce el todo dentro de un baño de glicerina o de aceite que se calienta. Poco a poco el menisco de separación se aplana hasta ponerse horizontal; entonces se agita verticalmente el tubo y se vuelve al baño donde se deja enfriar, agitando sin cesar con el termómetro. Tan pronto como se produzca un enturbiamiento persistente, se anota la temperatura, que será la temperatura crítica de disolución. La del aceite de ricino de primera presión es 66°, de segunda presión es 67°. Como se vé en el cuadro siguiente, la adición de 2 o|o de aceite extraño eleva la temperatura crítica de disolución de 3° a 5°. Según Chercheffsky solo se admitirá 1° de tolerancia.

ACEITE DE RICINO	ACEITES EXTRAÑOS DE				
	nabo	maní	algodón	linaza	pescado
Adicionado de 2 o o	71°	70°	71°	69°	70°
„ 5 „	76	74	74	74	74
„ 10 „	82	81	81	79	79
„ 15 „	92	90	89	85	86
„ 20 „	109	105	97	94	92
„ 25 „	129	120	104	105	103
„ 50 „	155	149	138	129	133
„ 75 „	188	186	161	152	158
„ 100 „	202	197	172	163	167

Aceite fenicado

Fenol 5 gramos
 Aceite de olivas 95 „

“Disuélvase a calor suave”. (F. Argentina).

Comentario.—Esta fórmula no figuraba en la Farmacopea de 1898. Por razón de puridad de nomenclatura me parece mejor denominarlo “aceite fenolado” en vez de fenicado. El C. Francés lo prepara en la proporción de 2 o|o.

Aceite fosforado

Fósforo.	1 gramo
Aceite de almendras dulces	950 gramos
Eter.	49 „

“ En una cápsula de porcelana se calienta poco a poco el aceite hasta $+ 250^{\circ}$ a cuya temperatura se mantiene 10 minutos, y se deja enfriar, se vierte en un matraz de 1500 cm³ de capacidad, se agrega el fósforo; se tapa y se calienta en baño-maría, cuidando que la temperatura no exceda de $+ 60^{\circ}$. Durante la operación, se destapa suavemente el matraz dos o tres veces, a fin de dar salida a los vapores que se forman, agitando el líquido hasta completa disolución del fósforo; después que se ha enfriado, se añade el éter. Se conserva en frascos pequeños y bien tapados”. (F. Argentina).

Comentario.—El texto de la nueva F. Argentina es el mismo de la edición de 1898, salvo en la temperatura de calentamiento en baño-maría cuyo máximo de 80° lo ha disminuído a 60° .

En la fórmula ha creído oportuno indicar simplemente *fósforo*, por entender con esa denominación el fósforo blanco (artículo fósforo de la F. A.), pero es el caso que enseguida dice: aceite de almendras dulces y se me ocurre que aquí pudo también suprimir el calificativo *dulces*, desde que con la designación simple de *aceite de almendras* entiende la Farmacopea referirse al aceite extraído de la almendra dulce.

Como se vé, la F. A., emplea el aceite de almendras dulces que calienta a 250° para eliminar la pequeña cantidad de aire que siempre contiene en disolución y expulsar la humedad, factores que favorecen la oxidación del fósforo. No conozco las razones que se habrán tenido para persistir en el error de otras farmacopeas, de preferir el aceite de almendras a cualquiera otro aceite vegetal, pues de acuerdo con la tabla de *Katz*, mientras el aceite de almendras disuelve 1,13 o/o de fósforo, el de maní disuelve 1,20, el de nabo 1,16 y el de vaselina 1,33 o/o. El éter se agrega, como se sabe, para evitar la fosforescencia.

Ahora bien, el aceite fosforado preparado de acuerdo a la F. A., se enturbia, y se oxida aunque se conserve en frasco bien tapado y a la obscuridad. Este inconveniente puede subsanarse agregando el 1 o/o de esencia de limón o de corteza de naranjas amargas (esencia de Bigaradia) o dulces (esencia de Portugal), agitadas previamente con sulfato de sodio anhidro, con el objeto de eliminar los rastros de agua. Y en esta preparación, más que en otra análoga, debe reemplazarse el aceite vegetal por la vaselina líquida, como por otra parte lo han indicado ya *Katz* y *Bohrich*, pues solo así se obtiene un producto límpido, de buena presentación y de mejor conservación.

Finalmente, podría agregarse un ensayo cuantitativo práctico, como es el de Louise: en un matraz aforado, de 200 cm³. se pesan 8-10 gramos de aceite y se completa a 200 cm³. con acetona, agitando para mezclar bien; se colocan 20 cm³. de la mezcla en una serie de tubos de ensayo, (10 tubos); se agrega con un cuenta gotas normal 2 gotas de nitrato de plata al 10 o|o en el primer tubo, se mezcla bien y se filtra. Si el líquido filtrado no ennegrece por la adición de una tercera gota, el aceite que se ensaya tiene la concentración necesaria; si ennegrece se diluye convenientemente el aceite a ensayar. Ahora en cada uno de los nueve tubos restantes se agrega una gota de solución de nitrato de plata al 10 o|o y en cantidad creciente, 1 gota en el primer tubo, 2 en el segundo, etc., de una solución de nitrato de plata al 1 o|o; se filtra y se observa cual de los tubos es el que después de filtrado no precipita con una gota de nitrato de plata. Supongamos que sea el núm., 8: este ha recibido una gota al 10 o|o y 8 gotas al 1 o|o, es decir 18 gotas de solución a 1 o|o; representando por P. el peso del aceite que se ensaya se tendrá el tenor de fósforo aplicando la siguiente fórmula:

$$\%_{\text{o}} \text{ de fósforo} = \frac{18 \times 0,5036}{P}$$

Aceite gris

Mercurio.	40 gramos
Lanolina filtrada.	26 „
Vaselina líquida	60 „

“ Esterilícense en el autoclave a 120°, durante 20 minutos, separadamente, la lanolina y la vaselina líquida. Esterilícense por la llama un mortero con su pilón y a 120° los frascos en que se ha de envasar el aceite gris. Toda la manipulación que sigue se hará sujetándose estrictamente a las reglas de la asepsia. Mézclense en el mortero y agítense hasta completa extinción el mercurio, y la lanolina; agréguese paulatinamente la vaselina y agítense para alcanzar perfecta incorporación. Pásese a un frasco esmerilado y esterilizado o distribúyase en varios frascos de 2, 5 o 10 cm³. Flúido a 15°, de color gris obscuro. Cada centímetro cúbico encierra aproximadamente 0,40 gramos de mercurio. Dosaje: como en la pomada mercurial”. (F. Argentina).

Comentario.—La F. A., para este preparado que no figura en la edición de 1898, ha adoptado las proporciones propuestas por la Sociedad de Farmacia de París, adoptadas también por la F. Francesa y por el suplemento de 1908 de la F. Británica. Ha olvidado agregar, al referirse a la dosificación, que operando sobre dos gramos de aceite gris se debe obtener alrededor de 0,63 grs., de mercurio.

A mi modo de ver, habría sido mejor adoptar una fórmula menos concentrada, la de Lafay, por ejemplo, que titula 0,10 gramos de mercurio por cm^3 . y que por ello es de cómoda administración:

Mercurio purificado .	2 gramos
Lanolina filtrada .	4 „
Vaselina blanca	4 „
Vaselina líquida, c. s. para	20 cm^3

Aceite suprimido en la nueva edición de la F. Argentina.—Cantáridas.

Aceites agregados en la nueva edición de la F. Argentina.—Beleño, olivas lavado, fenicado, aceite grís.

Adiciones que se proponen.—Aceite de hígado de bacalao aromatizado, aceite de hígado de bacalao ferruginoso, aceite de nabo, aceite de ricino aromatizado.

b) ACEITES OFICINALES VOLÁTILES

Esencias

“Las esencias deben presentar los caracteres siguientes:

(1) Unas gotas de esencia colocadas en papel de filtrar producen una mancha que el tiempo o el calor hacen desaparecer (ausencia de aceite fijo). (2) Una pequeña cantidad de acetato potásico seco o de cloruro cálcico fundido, agitada con la esencia y calentada en baño-maría durante cinco minutos, no debe alterarse en lo más mínimo.—(3) En un tubo de ensayo de 1 cm. de diámetro y 10 cm. de largo y muy seco, se introducen algunas gotas de esencia, se tapa con algodón cardado, conteniendo algunos cristaltos de fucsina secos y se calienta, el algodón no se coloreará de rojo (ausencia de alcohol).—(4) Calentando cuidadosamente algunas gotas de esencia, en una cápsula de platino, no deben dejar residuo.—(5) En un tubo pequeño se pesan 1 gramo de esencia y 1 gramo de aceite de amapolas, y se agita, se ha de obtener una mezcla lechosa y no transparente; esta reacción no se produce con las esencias de tomillo y romero.—(6) Si se tritura una pequeña cantidad de azúcar con una gota de esencia y se agita con 500 cm^3 de agua, ésta no debe tomar el sabor característico de la esencia.—Se conservan en frascos llenos, bien tapados, al abrigo del aire y de la luz y en sitios de temperatura constante”. (F. Argentina).

Comentario.—Como se vé, el texto de la nueva Farmacopea es exactamente el mismo de la de 1898. No hubiera estado de más agregar un parrafito de caracteres generales diciendo: “Son casi insolubles en el agua, solubles en alcohol, éter, cloroformo, sulfuro de carbono, éter de petróleo, bencol, ácido acético, éter acético y en los aceites fijos. Generalmente son menos densas que el agua, a excepción de las esencias de canela, almendras amargas, clavo y moztaza negra etc”. De este modo se hubiera evitado in-

dicar como novedad, al describir la esencia de menta, que es soluble en los aceites grasos, al hablar de la de trementina, que es soluble en ácido acético y en vez de repetir al tratar cada esencia en particular: es soluble en éter, cloroformo, debe volatilizarse sin dejar residuo, etc., habría bastado agregar que deben responder a los caracteres generales de las esencias.

Del mismo modo, se podrían agregar otros ensayos útiles y sencillos como ser: Unas gotas de esencia estregadas entre las palmas de las manos no deben dar olor de agua regia (ausencia de esencia de trementina), ni sensación de líquido espeso y pegajoso (esencia resinificada), ni olor de cloroformo, benzol, toluol, éteres extraños (ausencia de sustancias volátiles extrañas). Agregando a un volumen de esencia, uno o varios de alcohol absoluto, se debe obtener una solución límpida (ausencia de aceites minerales).

El paréntesis del ensayo (1) se debe modificar así: (ausencia de aceite fijo y de resinas), no estando de más hacer notar que solo las esencias frescas no dan mancha de resina. El ensayo (2) sirve para denotar la presencia de trazas de agua, que generalmente existen en las esencias debido a su modo de preparación (destilación al vapor de agua); en vez de decir no debe alterarse en lo más mínimo, me parece más claro decir: no debe liquidarse.

A los ensayos (3) y (6) para investigar la presencia de alcohol, podría agregarse este otro que es práctico: dejando caer una esencia gota a gota en el agua, no debe enturbiarla.

El ensayo (4) es mejor darlo así: Evaporando en baño-maría 5 cm³ de esencia, no debe dar *residuo apreciable* y el escaso residuo que quede, calentado con bisulfato de potasio no debe dar vapores irritantes de acroleína (ausencia de glicerina).

El ensayo (5) fué dado en 1838 por Méro para investigar la presencia de la esencia de trementina en las esencias de labiadas, ensayo que se puede hacer corrientemente en Francia donde existe en todas las farmacias el aceite de adormideras, que es oficial, pero nó en la República Argentina, donde el aceite de adormideras es un producto exótico.

Me parece que en el ensayo (6) como en otros, pudo haberse explicado, entre paréntesis para lo que sirve, como se ha hecho en el ensayo (3). Por lo demás y en general, falta uniformidad en la exposición del texto oficial, pues en algunos artículos se enuncia la composición química y se dan métodos de valoración y en otros nó, a pesar de tratarse de esencias conocidas y bien estudiadas.

Por último no se indica si las densidades a 20° o más, lo son con respecto al agua a 15°, dato importante tratándose sobre todo de esencias y al hablar de la conservación, en vez de decir que se conserva en sitios de temperatura constante sería mejor poner: en sitios frescos.

Esencia de alhucema

“ Esencia obtenida por destilación de las sumidades de alhucema: *Lavandula vera* D. C. (Labiataceæ). Líquido incoloro o amarillo verdoso, de sabor acre y aromático. Densidad a $+ 15^{\circ}$ 0,880 a 0,895. Levógira, $\alpha D = - 3^{\circ}$ a $- 9^{\circ}$ ($t = 20^{\circ}$ $l = 100$). Soluble en todas proporciones en alcohol de 85° , en éter y en los aceites fijos y en tres volúmenes de alcohol de 70° . Contiene linalol, cineol, geraniol, pineno y especialmente éteres linalílicos (como el butirato, valerato y acetato de linalilo que es el predominante), en la proporción de 28 a 60 % de éteres calculados en acetato de linalilo ”.

“ *Valoración del acetato de linalilo.*—En un vaso de Erlenmeyer de cm^3 100 de capacidad, pénsese gramos 4 de esencia, agréguese cm^3 10 de solución alcohólica N. de hidrato de potasio, adáptese al recipiente un largo tubo de vidrio como refrigerante ascendente y caliéntese a baño-maría por espacio de media hora. Déjese enfriar, agréguese cm^3 50 de agua destilada y cinco gotas de solución de fenolftaleina y titúlese con solución N de ácido sulfúrico que se agrega gota a gota hasta desaparición de la coloración roja debida a la fenolftaleina. Restando de 10 el número de cm^3 de solución gastados, se tiene el volumen de solución alcalina empleada en la saponificación del acetato de linalilo que existe en los gramos 4 de esencia ensayada; multiplicando esa cifra por 19.6 y dividiendo el producto por 4 se tendrá la cantidad de acetato de linalilo que contienen gramos 100 de esencia, la que no deberá ser menor de 28 ”. (F. Argentina).

Comentario.—La F. A. solo acepta, a juzgar por la proporción de acetato de linalilo que exige, las esencias de alhucema francesas o italianas, ricas en dicho componente (de 30 a 45 o|o) y cuyo valor comercial depende de esta riqueza. Pero las esencias de alhucema inglesas, que no contienen más que 6 - 10 o|o de acetato de linalilo, en cambio son más ricas en cineol, presentan perfume más delicado y generalmente valen 3-4 veces más que las francesas. La casa Schimmel y Cía., de Leipzig que elabora esencia francesa, quiso hacer adoptar como criterio de apreciación de la esencia de alhucema, su tenor en acetato de linalilo (criterio aceptado por *E. Gilde-meister* y *F. Hoffman* en su conocido libro “Las Huiles essentielles”, p. 740), pero opino que ese criterio debe reservarse para apreciar las esencias francesas o italianas y que si bien la F. Francesa lo ha adoptado, con razón, como ha adoptado la esencia de trementina levógira, la F. Argentina no debe seguirla, estableciendo una protección al producto de determinado país. Conviene se agregue pues que: las esencias francesas o italianas deben presentar un mínimo de 28 o|o de acetato de linalilo; las esencias inglesas un mínimo de 6 o|o.

Por otra parte, nada dice la F. A., sobre la sustitución corriente de la esencia de alhucema (de *Lavandula vera* D. C.) con esencia de espliego (de *Lavandula Spica* L.), menos aromática y de menor precio, esencia que pre-

senta una densidad mayor=0,905—0,915 y rotación a la derecha = +3° a +7°, que no contiene acetato de linalilo, pero que en cambio es más rica en cineol (eucaliptol) que la esencia de alhucema francesa que solo tiene triazas. La presencia de cineol se puede denotar por la reacción de *Hirschsohn*, disolviendo a calor suave un poco de iodol en algunas gotas de esencia y dejando en reposo: se separan cristales de una combinación de iodol y cineol. Del mismo modo convendría se indicara en el código oficial la investigación de triacetina que muchas veces se suele agregar a esta esencia.

Es de notar finalmente, que las esencias de alhucema francesas incoloras son las rectificadas o desterpenadas, que tienen olor menos delicado debido a la descomposición del acetato de linalilo. Las esencias francesas finas, con elevada proporción de éteres son verdosas.

Esencia de almendras amargas

“ Esencia obtenida por destilación con intermedio del agua de las almendras amargas: *Amygdalus communis* L. var. *amara* L. (Rosaceæ). Líquido incoloro y neutro, cuando recién obtenido, fuertemente refringente, que por acción del tiempo se pone amarillo y de reacción ácida; de olor aromático peculiar y sabor amargo y ardiente. Densidad a +15° = 1,045 a 1,065. Hierve a +180° ”.

“ Inactiva sobre la luz polarizada. Soluble en todas proporciones en el éter, en uno a dos volúmenes de alcohol de 70°, en uno y medio a dos y medio volúmenes de alcohol de 65° y en dos o tres volúmenes de alcohol de 60°. Es soluble en el ácido nítrico sin desprendimiento de vapores nitrosos y en 300 volúmenes de agua a +15°. (1)—Agítense 10 gotas de esencia con cm³ 2 de solución de hidrato de sodio al 1 %, agréguese una partícula de sulfato ferroso y dos gotas de solución de cloruro férrico; agítense fuertemente y acidúlese con ácido clorhídrico; si la esencia es reciente, deberá producirse un precipitado azul debido a la presencia de ácido cianhídrico.—(2) Disuélvase cm³ 1 de esencia en cm³ 20 de alcohol, agréguese agua hasta ligero enturbimientto y después limadura de zinc y ácido sulfúrico diluido en c. s para producir un desprendimiento de hidrógeno que dure de una a dos horas. Evapórese al tercio para expulsar el alcohol, extiéndase a cm³ 50 con agua y fíltrese. A cm³ 10 del filtrado agréguese una gota de solución de cromato ácido de potasio al 10 % y caliéntese un instante a ebullición, no deberá producirse coloración rojo-violácea (ausencia de nitrobencina) ”. (F. Argentina).

Comentario.—Esta esencia no figuraba en la anterior edición de la F. A. La densidad máxima que indica me parece elevada y convendría fijarla en 1,055, pues como se sabe, ella es función de la cantidad de ácido cianhídrico presente y ya una densidad mayor de 1,060 indica un tenor anormal de ácido cianhídrico o presencia de feniloxiacetonitrilo cuya densidad es de 1.124, siendo por lo tanto de uso peligroso.

Podría agregarse que es soluble en todas proporciones en el alcohol de 95°.

La F. A. trae los dos ensayos que figuran en el C. Francés, (1) para el ácido cianhídrico y (2) para investigar la falsificación con nitrobencina. Pero corrientemente se falsifica esta esencia con la de almendras amargas artificial (aldehído benzoico artificial) que contiene toluenos clorados, como impureza, sustitución que se descubre investigando la presencia de cloro, metaloide que no existe en la esencia verdadera. Conviene por ello agregar el siguiente ensayo: en una pequeña cápsula de porcelana, colocada dentro de otra de unos 20 centímetros de diámetro se enciende un pedazo de papel de filtro plegado, empapado en la esencia que se ensaya y se cubre el todo con un vaso de vidrio cuyas paredes se han humedecido con agua destilada; luego se lavan las paredes del vaso con un poco de agua destilada a la que se agrega unas gotas de solución de nitrato de plata: no debe producirse enturbiamiento ni menos precipitación de cloruro de plata.

Esencia de anís

“ Esencia obtenida por destilación de los frutos de anís verde, *Pimpinella anisum* L. (Umbeliferaceæ). Líquido incoloro, muy refringente, de sabor aromático algo dulce, de olor a anís. Densidad a + 20° = 0,980 a 0,990. Débilmente levógira, $\alpha_D = -1,50$ ($t = +25^\circ$; $l = 100$). Cristaliza de + 15° a + 19°. Es soluble en tres veces su volúmen de alcohol de 90°.—(1) La solución alcohólica es neutra y no debe colorearse por la adición de cloruro férrico (fenoles).—(2) La solución de 10 gotas de esencia en cm³ 5 de éter, tratada por gramos 0,15 de sodio, no debe colorearse en amarillo ni dar precipitado amarillo (esencia de badiana). Contiene: 80 a 90 % de anetol”.

(3) “ Colóquense en un tubo de ensayo cm³ 10 de esencia, introdúzcase en el líquido un termómetro e inmérjase el sistema en agua enfriada con hielo. Cuando la temperatura del líquido haya descendido a + 6°, provóquese la cristalización, ya sea frotando la pared interna del tubo de ensayo con el termómetro o agregando una partícula de anetol. Iniciada ésta sáquese el tubo del baño-maría y mientras la cristalización continúa remuévase la masa cristalina. La mayor temperatura alcanzada durante la cristalización no debe ser inferior a + 15°” (F. Argentina).

Comentario.—La F. A., da la densidad a 20°, porque generalmente, a 15°, la esencia de anís cristaliza espontáneamente, pero, ¿estas y las demás densidades a 20° o más lo son con respecto al agua a 15°, es decir, son densidades $\frac{20^\circ}{15^\circ}$?

Respecto al punto de solidificación, conviene hacer notar que puede variar en las esencias puras por causas especiales. Así, las esencias finas cristalizan de 17° a 20°, pero cuando se conservan algún tiempo y se

funden varias veces, su punto de solidificación baja normalmente debiéndose recordar que la solidificación no siempre ocurre espontáneamente, sinó que a veces es necesario agregar un cristalito de anetol.

El ensayo (3) de la F. A. se basa en el hecho de que la temperatura de solidificación de la esencia de anís es tanto más elevado, cuanto mas rica es en anetol (p. f = 21°5). Generalmente el punto de solidificación de las buenas esencias está entre 16° y 17°, pero conviene recordar lo que se ha dicho más arriba.

La F. A. no indica la manera de investigar una falsificación corriente de la esencia de anís, con la esencia de hinojo, fraude fácil de descubrir teniendo en cuenta que la esencia de anís es débilmente levógira (—1°,5 a —2°) mientras que la de hinojo es fuertemente dextrógira (+ 12° a +24°).

Esencia de azahar

“Esencia obtenida por destilación de las flores del naranjo amargo: *Citrus bigaradia* Risso (Rutaceæ). Líquido incoloro o amarillento por la acción del aire y del tiempo, neutro, de sabor amargo y aromático. Densidad a + 150° = 0,870 a 0,880. Dextrogira $\alpha_D = + 1^\circ$ a + 6° (t = 15°: l = 100). Contiene 40 % de linalol, 30 % de limoneno, 7 a 18 % de acetato de linalilo y pequeñas cantidades de geraniol y antranilato de metilo. Se disuelve en uno y medio volúmenes de alcohol de 80°; la solución es neutra y posee fluorescencia violeta, que se manifiesta sobre todo, si se coloca un poco de alcohol en la superficie de la esencia” (F. Argentina).

Comentario.—Ya que al tratar esta esencia ha querido la F. A., extenderse indicando la composición química, pudo también agregar la sinonimia, como lo ha hecho en muchos casos: esencia de Nérolí. Al referirse a la coloración se debe agregar que bajo la influencia de la luz, esta esencia toma una coloración pardo-rosada. (Algunas esencias comerciales presentan coloración verde debida a vestigios de cobre procedentes del aparato de destilación, la que desaparece con la adición de granalla de cinc).

En cuanto a la densidad, es de notar que, según el boletín semestral de la casa Schimmel y Cía., (noviembre de 1908), puede bajar hasta 0,810 en esencias inmejorables. Por otra parte, como el valor comercial de la esencia de azahar depende de su riqueza en antranilato de metilo, sustancia a la que se debe la magnífica fluorescencia violeta y posiblemente el aroma y cuya proporción oscila en 0,6 o 10, podría agregarse el método de *Hesse* y *Zeitschel* para dosificarlo, así como se indica en la Farmacopea la valoración del acetato de linalilo o del aldehído cinámico en las esencias de alhucema y de canela.

Finalmente conviene indicar la manera de descubrir dos falsificaciones corrientes: con esencia de petitgrain (de naranjas verdes, del Paraguay) y con esencias de flores de naranjas dulces (esencia de Portugal). Como la esencia de naranjas verdes tiene una densidad de 0,890 a 0,900 y generalmente es ligeramente levógira, su adición a la esencia de Nérolia aumenta la densidad y disminuye su poder rotatorio; en cuanto a la esencia de naranjas dulces, aumenta su densidad ($= 0,893$) y su poder rotatorio ($= + 16^\circ$), aparte de que no contiene antranilato de metilo.

Esencia de cajeput

“Esencia obtenida por destilación, con intermedio del agua, de las hojas del *Melaleuca Leucodendron* L (Myrtaceæ). Líquido incoloro o verdoso, muy fluido, neutro, de olor fuerte, agradable, y sabor aromático, ligeramente amargo, soluble en todas proporciones en alcohol de 95° y en una parte de alcohol de 80° . Densidad a $+ 25^\circ = 0,915 - 0,925$. Levógira $\alpha D =$ hasta $- 2^\circ$ (máximo) ($t = + 25^\circ$; $l = 100$).— (1) Agítense $\text{cm}^3 5$ de esencia con $\text{cm}^3 5$ de agua conteniendo una gota de ácido clorhídrico diluido, agréguese una gota de solución de ferrocianuro de potasio: no deberá producirse en el líquido ácido coloración pardo-rojiza (ausencia de cobre). Contiene: 55 % de cineol. Valoración del cineol: (véase Esencia de eucalipto)”. (F. Argentina).

Comentario.—En la literatura farmacéutica y en la F. española se denomina esta esencia: de Cayeput en vez de Cajeput. No figuraba en la edición de 1898.

Si por el ensayo (1) exige la Farmacopea la ausencia de cobre, cuyos vestigios procedentes de los alambiques da coloración verdosa a la esencia, debe suprimirse en los caracteres generales, el término “verdoso”, pues la esencia rectificada es incolora o amarillenta.

Al referirse al olor, se puede agregar que es canforáceo y en la composición: 45 a 55 o|o de cineol, 10 o|o de pineno, 5 o|o de terpineol y pequeñas cantidades de aldehidos.

Esencia de canela

“Esencia obtenida por destilación de la corteza del canelero de Ceylan: *Cinnamomum Ceylanicum* Nees. (Lauraceæ). Líquido de color amarillo claro, límpido, de sabor algo dulce, aromático y de olor característico de canela. Densidad a $+ 15^\circ = 1,010$ a $1,040$. Débilmente levógira: $\alpha D =$ hasta $- 1^\circ$ ($t = + 15^\circ$; $l = 100$). Reacción ligeramente ácida. A $- 25^\circ$ permanece límpida, soluble en dos y media veces su volumen de alcohol de 80° y en todas proporciones en el alcohol de 90° . Contiene: 59 a 80 % de aldehído cinámico y de 4 a 12 % de fenoles.—(1) Tratando 4 gotas de esencia enfriadas a 0° , por 4 gotas de ácido nítrico ($D = 1,40$) y agitando, debe dar una masa cristalina sensible-

mente blanca.—(2) Agitada con una solución saturada de sulfito monosódico, se forma una masa cristalina”.

“*Valoración del aldehído cinámico.*—En un balón de aldehído (balón de cm^3 100 de capacidad, cuyo cuello mide 13 centímetros de largo y 8 mm. de diámetro, dividido en $\frac{1}{10}$ de cm^3 , la escala mide 6 cm. de largo y el cero está colocado por encima y próximo al nacimiento del cuello), se introducen cm^3 10 de esencia e igual volúmen de solución de bisulfito de sodio al 30 ‰, se agita y se calienta a baño-maría hirviendo. Cuando el magma cristalino que se forma al principio se haya licuado, se agrega poco a poco, constantemente y calentando, c. s. de solución de bisulfito hasta sus tres cuartas partes y se prosigue calentando, hasta que: 1º en el seno del líquido no existan partículas sólidas en suspensión, 2º que por sobre la solución salina exista una capa oleosa límpida, 3º que el olor a canela de la esencia haya desaparecido. Después de enfriamiento se agrega c. s. de solución de bisulfito hasta que el límite de separación de ambos líquidos coincida con el cero de la escala. El volúmen ocupado por el líquido superior no debe ser mayor de cm^3 2,5 lo que indica por lo menos 75 ‰ en volúmen de aldehído cinámico”. (F. Argentina .

Comentario.—La densidad mínima que indica la F. A., es demasiado baja. *E. Gildemeister* y *Fr. Hoffmann* (“*Les Huiles essentielles*”, 1900, p. 445, Leipzig), dan como límites 1,024 a 1,040, iguales cifras trae la F. francesa. La F. británica, en cambio fija la densidad entre 1,025 y 1,035, haciendo notar que esencias puras han llegado hasta 1,035. Los límites de aldehído cinámico no corresponden a los de la mayoría de los autores que he consultado, que los fijan entre 65 y 75 ‰.

Las reacciones (1) y (2) son combinaciones cristalinas de aldehído cinámico con ácido nítrico y sulfito de sodio. Como corrientemente esta esencia se encuentra mezclada con esencia de hojas de canela y de canela de China, de precio y aroma inferior, convendría se agregasen estas dos reacciones:

a) Una gota de esencia disuelta en 5 gotas de alcohol da con cloruro férrico una coloración verde-pálida si la esencia es de corteza de canela, azul intensa si contiene esencia de hojas de canela;

b) Si se agita 1 gota de esencia con 1 cm^3 . de agua destilada, se filtra y al filtrado se agrega unas gotas de licor de Fowler, debe producirse una coloración verde amarillenta (esencia de canela de Ceylan); la esencia de canela de China no dá coloración.

Por otra parte, una densidad superior a 1,040 debe hacer sospechar la presencia de esencia de hojas de canela (densidad = 1,044 a 1,065) o de esencia de canela de China (densidad = 1,055 a 1,065). Si la proporción de aldehído cinámico es inferior a 65 ‰ hará sospechar la presencia de esencia de hojas que solo contiene 0,10 ‰ pero que en cambio es rica en eugenol (70-90 ‰: ver la dosificación en Esencia de Clavo), si la propor-

ción de aldehído es superior a 75 o|o, contiene esencia de canela de China, cuya riqueza en aldehído cinámico es mayor, (75 a 90 o|o). Además la esencia de corteza de canela de Ceylan solo contiene de 4 a 8 o|o de eugenol y si se encuentra más de esta cantidad es prueba de que se ha agregado esencia de hojas de canela.

Finalmente, la F. A. indica para la reacción (1), ácido nítrico de densidad = 1,40 y para el ácido concentrado oficial dá una densidad = 1,39; en vez de emplear como en la anterior edición de 1898, en la reacción (2) la expresión sulfito monosódico, es preferible usar la más conocida: bisulfito de sodio; el recipiente de Schimmel que usa para la valoración del aldehído cinámico no es un balón, sinó un matraz de aldehído, por tener el fondo chato; y por último, en vez de la explicación vaga con que termina la descripción del método de dosificación es mejor decir: restando de 10 la cifra del volúmen ocupado por el líquido superior, se tiene el tenor en aldehído de los 10 cm³. de esencia empleados en el ensayo. (El Codex Francés dice: el volúmen ocupado por el líquido sobrenadante no debe ser inferior a 2,5 ni superior a 3,5 cm³. lo que indica que la proporción de aldehído cinámico no es superior a 75 o|o ni inferior a 65 o|o).

Esencia de clavo

“Esencia obtenida por destilación por intermedio del agua del clavo de especia proveniente del *Caryophyllus aromaticus* L (Myrtaceæ). Líquido casi incoloro o amarillento cuando es reciente y que obscurece con el tiempo; de olor fuerte aromático a clavo de especia, y de sabor picante y acre. Densidad a +15° = 1,040 a 1,068. Levógira $\alpha_D = -1^{\circ},10$ ($t = +20^{\circ}$; $l = 100$). Soluble en su volumen de alcohol de 95° y en dos volúmenes de alcohol de 70°, dando solutos ácidos al tornasol. Contiene: de 70 a 92 % de eugenol”.—(1) Agitando la esencia con su volúmen de solución alcohólica concentrada de hidrato de potasio, o con amoníaco, se forma una masa amarillenta semi-sólida.—(2) Si a dos gotas de esencia disueltas en cm³ 4 de alcohol de 90° se agrega una gota de cloruro férrico, el líquido deberá colorearse en verde esmeralda.—(3) Agitando cm³ 1 de esencia con cm³ 20 de agua destilada caliente y filtrando sobre filtro mojado una vez enfriada la mezcla, el filtrado, de reacción ácida al tornasol, debe dar, por adición de una gota de solución de cloruro férrico, un color verde gris fugaz, pero no azul ni violeta (ausencia de fenol).—(4) Mezclando cm³ 4 de alcohol de 95° con cm³ 2 de agua y agregando a la mezcla precedente cm³ 3 de esencia se debe obtener una solución límpida (ausencia de esencia de trementina, petróleo)”.

“*Valoración del eugenol.* — En un balón de aldehído (véase: esencia de canela, valoración del aldehído cinámico) colóquense cm³ 10 de esencia y cm³ 100 de solución de hidrato de potasio a 5 %; agítese durante 5 minutos y déjese reposar; cuando la separación de los líquidos sea completa, agréguese suavemente cantidad suficiente de la solución de hidrato de potasio hasta que la

superficie de separación de ambos líquidos coincida con el cero de la escala. El volumen del líquido superior no debe ser mayor de cm^3 2, lo que indicará una proporción de eugenol no menor de 80 %". (F. Argentina).

Comentario.—La esencia de clavo oscurece con el tiempo debido al furfurool que contiene. El límite mínimo de densidad que dá la F. A. es muy bajo. La F. Británica dá 1,050 a 1,070, la Francesa 1,055 a 1,068; siguiendo a *E. Gildemeister* y *Fr. Hoffmann* (op. cit. p. 623) se puede adoptar como mínimo 1,045, considerándose como sospechosa toda esencia de densidad inferior, pues todos los adulterantes, a excepción de la esencia de sasafrás y del safrol, acusan menor densidad que la indicada.

La solubilidad en alcohol de 70 es importante pues permite sospechar la presencia de esencia de cedro, de copaiba y de bálsamo de Gurjún. La acidez de las soluciones de la esencia de clavo se debe a que contiene pequeña cantidad de ácido acético.

El tenor mínimo de eugenol que exige la F. A., es el mismo del C. francés. La F. británica exige 85 %|. Las soluciones alcohólicas dan coloración azul con el cloruro férrico debido al eugenol.

El ensayo (4) para comprobar la ausencia de esencia de trementina y petróleo puede dar lugar a error, pues algunas veces la mezcla con 4 vol. de alcohol y 2 de agua es opalescente, sobre todo al cabo de algún tiempo, en ausencia de dichos adulterantes.

En cuanto a la valorización que dá la Farmacopea (método de Umney ligeramente modificado por el C. Francés), de acuerdo con el Boletín Semestral de la casa Schimmel y Cía., (abril de 1907, p. 119) debe rebajarse la concentración de la solución de hidrato de potasio (o de sodio) a 3 %|, pues sinó disuelve eugenol y cariofilene, y los datos que se obtienen de eugenol total son elevados.. Así, *V. Massera* (Boll. Chimico-Farm., 1921, p. 34) obtuvo con una esencia de clavo que por el método de H. Thómas al cloruro de benzoilo daba 90,56 %| de eugenol, 92 %| utilizando el método del C. Francés, que es el de la F. Argentina y 91 %| con este último método, pero empleando solución alcalina al 3 %| en vez de 5 %|.

La presencia de esencia de bálsamo de Gurjún y de cedro se denotan por aumento del poder rotatorio, (esencia de bálsamo de Gurjún = -35° a -106° ; esencia de cedro = -30° a -40°). A este respecto convendría se agregara al código oficial esta reacción: se disuelve 1 cm^3 . de esencia en 5 cm^3 . de cloroformo que contienen 2 gotas de bromo: no debe producirse coloración verde que luego vire al violeta, (ausencia de esencia de bálsamo de Gurjún).

Finalmente, convendría agregar también, que la adición de esencia de pedúnculos de clavo se denota investigando la presencia del acetileugenol, que solo existe en la esencia de clavo verdadera en la proporción de 2 a 3 %|.

Para ello se evalúa el eugenol como lo indica la F. A., y después de calentar la esencia con solución acuosa de potasa, para descomponer el acetilugenol; debe hallarse una proporción mayor.

Esencia de enebro

“Esencia obtenida por destilación al vapor de las frutas del enebro común: *Juniperus communis* L (Cupressineæ). Líquido incoloro o débilmente verde o amarillo, móvil, de olor característico de enebro y sabor cálido, aromático, algo terebintáceo, ligeramente amargo. Densidad a $+15^{\circ} = 0,860$ a $0,885$. Levógira $\alpha_D =$ hasta -15° ($t = +15^{\circ}$; $l = 100$). Soluble en su volumen de cloroformo y de sulfuro de carbono y en cinco volúmenes de alcohol de 95° dando un soluto turbio. Contiene dos terpenos, el pineno izquierdo y el cadineno y un éter terpénico que le da su olor”. (F. Argentina).

Comentario.—Esta esencia figuraba en la edición de 1898 como Aceite de Enebro. Algunas esencias húngaras presentan una densidad inferior a $0,860$. En cuanto al poder rotatorio, opino que no debe incluirse en la Farmacopea por ser variable: algunas esencias son levógiras, hasta -18° , otras inactivas y otras ligeramente dextrógiras.

La esencia de enebro se resinifica muy fácilmente y varía por ello su solubilidad, siendo las esencias frescas solubles hasta en 10 volúmenes de alcohol a 95° . Generalmente su solución en 5 volúmenes de alcohol a 95° no es turbia, como indica la F. A., sino límpida. Es oportuno hacer notar que muchas esencias, en general, dan solutos turbios en sulfuro de carbono y cloroformo debido a las trazas de agua que contienen procedentes de su modo de obtención y por ello, si previamente se las trata con sulfato de sodio anhidro dan luego soluciones límpidas.

Esencia de eucalipto

“Esencia obtenida por destilación al vapor de las hojas de eucalipto: *Eucalyptus globulus* Labill. (Myrtaceæ). Líquido amarillento, móvil, de olor aromático característico. Densidad a $+15^{\circ} = 0,910$ a $0,930$. Dextrógira, desviación máxima $= +15^{\circ}$ ($t = +25$; $l = 100$). Soluble en toda proporción en alcohol; de 95° y en sulfuro de carbono y en tres volúmenes de alcohol de 70° . Su solución alcohólica debe ser neutra al tornasol. Contiene: de 65 a 80 % de cineol.—(1) Calientese gramos 5 de esencia a la temperatura de $+50^{\circ}$ y agréguese lentamente, gramo 1 de iodo pulverizado, déjese enfriar; la mezcla deberá transformarse en una masa cristalina. (2) Agregando a cm^3 1 de esencia, cm^3 2 de ácido acético cristalizable y después cm^3 2 de una solución saturada de nitrato de sodio y agitando suavemente, no deberán formarse cristales de nitrato de felandreno”.

“*Valoración del cineol.*— En un balón de alhído (véase: esencia de canela, valoración del alhído cinámico), se introducen cm^3 10 de esencia y cantidad suficiente de solución de resorcina a 50 0/0, hasta llenarlo en sus $\frac{4}{5}$ partes se agita fuertemente durante cinco minutos y luego circularmente, para favorecer la ascensión a la superficie de las gotas de esencia que pudieran quedar adheridas a las paredes y se deja reposar hasta que el líquido clarifique completamente; después de lo cual se agrega lentamente solución de resorcina hasta que el límite de separación de ambos líquidos coincida con el cero de la escala. Se mide el volúmen de la esencia no disuelta y su diferencia con el volúmen inicial, multiplicada por 10, da el volúmen de cineol contenido en cm^3 100 de esencia, el que no debe ser menor de 65 0/0. Observación: cuando se opera con esencias muy ricas en cineol, es conveniente diluirlas en su volúmen de esencia de trementina para evitar la cristalización de la *cineol-resorcina* que podría provocar la solidificación de toda la mezcla y hacer fracasar la operación”. (F. Argentina).

Comentario.—La F. A., solo acepta como oficial la esencia procedente del *E. globulus* y soy de parecer que, siguiendo a las Farmacopeas Británica y Estadunidense, se admitan esencias provenientes de otras especies de *Eucalyptus*, siempre que respondan al mínimo de cineol (65 0/0) y caracteres de la primera.

De esta manera los fabricantes y los comerciantes en drogas ya no tendrán porqué seguir etiquetando con el nombre de esencia de *Eucalyptus globulus*, las esencias de otras especies, cosa que hacen ahora corrientemente para dar satisfacción a la Farmacopea, sinó que bastará las denominen: Esencia oficial de eucalipto.

Sin entrar a discurrir en las razones que haya habido para que todas las Farmacopeas rechacen las esencias ricas en felandreno, que son mucho más antisépticas, es de notar que la edición de 1898 de la F. A., aceptaba la presencia de este terpeno en gran cantidad (reacción positiva con nitrito de sodio y ácido acético), posiblemente porque las primeras esencias de eucalipto que aparecieron en el comercio procedían principalmente del *Eucalyptus amygdalina* Labill.

El poder rotatorio puede variar de + 0,6 hasta + 15, y es bueno recordar que, cuanto más cineol contenga una esencia de eucalipto, mayor será la densidad y menor su poder rotatorio.

La solución en sulfuro de carbono es a veces turbia por el agua que contiene la esencia, la que se puede eliminar por agitación con sulfato de sodio anhídrido.

Los datos de la densidad, polarización, solubilidad en alcohol de 95°, reacción (1) del ioduro de cineol y (2) del nitrito de felandreno no bastan para inferir la pureza de una esencia. *Challet* ha demostrado que agregando 10 0/0 de esencia de pino o de alcanfor, cedro, trementina americana o pe-

tróleo se obtiene un producto que responde perfectamente a todos esos datos de las Farmacopeas.

La F. A., ha adoptado para valorar el cineol, el método de Wiegand y Lehmann. Muchas veces es necesario invertir el matraz, para que las gotitas de esencia que han quedado adheridas a las paredes suban a la superficie. Conviene se agregue a continuación del párrafo final en que se indica la dilución con esencia de trementina de las esencias muy ricas en cineol: “multiplicándose por 2 el resultado que se obtenga”.

Esencia de limón

“Esencia obtenida por expresión del epicarpio del limón: *Citrus Limonum* Risso (Rutaceæ). Líquido amarillento pálido, de olor característico y sabor aromático algo amargo. Densidad a $+15^{\circ} = 0,857$ a $0,862$. Dextrógira $\alpha_D = +57^{\circ}$ a $+65^{\circ}$ ($t = 20^{\circ}$; $l = 100$). Soluble en 5 volúmenes de alcohol de 95° y en todas proporciones en alcohol absoluto y en sulfuro de carbono. El residuo de su evaporación a baño-maría, hirviendo, no debe ser mayor de 2-5 $\%$. Contiene gran cantidad de limoneno derecho, felandreno, citral y citronelal que le dan su olor” (F. Argentina).

Comentario.—Son raras las esencias que desvían más de $+63^{\circ}$; en general el poder rotatorio oscila alrededor de $+60^{\circ}$ y $+61^{\circ}$. Siempre las soluciones en sulfuro de carbono son turbias, debido al agua contenida por la esencia.

Opino que el párrafo referente al residuo de aceite graso debe cambiarse así: “no debe ser mayor ni *menor* de 2-5 o|o”. (Si es mayor denota la adición de aceite fijos y si es menor la adición de esencia de trementina o de esencia de cortezas de naranjas).

Convendría se agregaran algunos ensayos que permitiesen descubrir los fraudes corrientes, pues las constantes físicas dadas no sirven para eso debido a que generalmente se la falsifica de modo que éstas no varíen. Así, por ejemplo, si el fraude se hace con esencia de trementina francesa, levógira por lo tanto, se agrega una cantidad calculada de esencia de corteza de naranjas que por su elevado poder rotatorio (alrededor de $+95^{\circ}$) neutraliza el descenso provocado por aquella. Tanto más, que no se cuenta todavía con un método práctico y suficientemente exacto de valorización del citral contenido en la esencia. En este sentido podría incluirse la reacción de Fabris para investigar la presencia de esencia de trementina: calentando 2 cm^3 . de esencia disuelta en 5 cm^3 . de cloroformo, con algunos cristales de ácido picrico, no debe producirse coloración alguna, si la esencia es pura, (una coloración roja intensa indica la presencia de esencia de trementina).

Propongo se agregue también el ensayo que consiste en destilar 100 cm³. de esencia, recoger los primeros 10 cm³. que destilan y observar su poder rotatorio, *que no debe ser inferior al de la esencia original en más de 4°*. La Farmacopea Estadunidense y la Francesa tolera una diferencia hasta de 5°, mientras que la Farmacopea Británica admite hasta 3°. He tomado una cifra media, de acuerdo con el cuadro de las experiencias siguientes de la casa Schimmel y Cía.:

MEZCLAS DE ESENCIAS	Poder rotatorio a + 20°	Poder rotatorio de los primeros 10 cm ³ a 20°	Diferencia
Esencia de limón pura	+ 61°52'	+ 58°55'	— 2°57'
<i>Mezcla primera, hecha con:</i>			
90 % de esencia de limón			
10 % de mezcla hecha con:			
A { 71 % de esencia c. naranjas			
{ 29 % id. trementina francesa	+ 61°45'	+ 54°28'	— 7°17'
<i>Mezcla segunda, hecha con:</i>			
90 % de esencia de limón			
10 % de mezcla hecha con:			
B { 60 % de esencia c. naranjas			
{ 40 % id. trementina americana	+ 61°42'	+ 56°52'	— 4°50'
<i>Mezcla tercera, hecha con:</i>			
80 % de esencia de limón			
20 % de mezcla A	+ 61°26'	+ 49°50'	— 11°36'
<i>Mezcla cuarta, hecha con:</i>			
80 % de esencia de limón			
20 % de mezcla B	+ 61°35'	+ 55°14'	— 7°21'

Como el poder rotatorio varía mucho con la temperatura, disminuyendo con el aumento de ésta, conviene corregirlo restándole 9 minutos por cada grado de temperatura superior a 20° C y sumándole 8 minutos por cada grado inferior a 20° C.

Esencia de manzanilla

“Esencia obtenida por destilación con intermedio del agua de las flores de manzanilla romana *Anthemis nobilis* L (Compositæ). Líquido fluído, verde o azul claro cuando reciente, de reacción ácida, de olor a alcanfor muy pronunciado y de sabor penetrante y aromático; soluble en el alcohol y en el éter A

en 6 partes de alcohol de 70°. Densidad a $+15^{\circ} = 0,905$ a $0,915$. Dextrógira $\alpha D = +10$ a $+30$ ($t = 15$; $l = 100$). Contiene angelato de isobutilo, de amilo y del alcohol hexílico; ácido angélico libre, tiglato de amilo y del alcohol hexílico y antemol". (F. Argentina).

Comentario.—Esta esencia, de poco uso, se ha incluido en la nueva F. A. en cambio no figuran: la solución de alquitrán tipo Guyot, la solución de hipoclorito de sodio Carrel-Dakin, la diadermina, el tiocol, etc., productos todos de uso corriente en nuestro país.

Es de notar que algunas esencias de manzanilla ricas en parafina dan un soluto turbio con alcohol de 70°. Falta el punto de solidificación a 0° que permite denotar la falsificación con esencia de cedro o de aquilea que hacen descender dicho punto. La sustitución con esencia de manzanilla común (esencia alemana, densidad a $15^{\circ} = 0,930$ a $0,940$) se nota por la elevación de la densidad. Podría agregarse una reacción que permitiera denotar la adición de esencia de trementina, como ser la de adicionar unas gotas de tintura de iodo: en presencia de esta esencia se desprenden vapores violetas de iodo.

Esencia de menta

“Esencia obtenida por destilación por intermedio del agua, de las hojas y sumidades floridas de la menta piperita: *Mentha piperita* L. (Labiataceæ). Líquido incoloro, amarillento pálido o amarillo verde, de sabor ardiente y olor característico de menta. Densidad a $+15^{\circ} = 0,895$ a $0,926$. Levógira $\alpha D = -10^{\circ}$ a -35° ($t = 15^{\circ}$; $l = 100$). Soluble en su volumen de alcohol de 90° dando un soluto límpido, neutro al tornasol y en 4 o 5 veces su volumen de alcohol de 70° siendo a veces su soluto ligeramente opalescente. Soluble en los aceites grasos. Debe contener por lo menos 50 % de mentol total”.

“*Valoración del mentol.*—Efectúase primeramente la valoración de los éteres mentílicos, para lo cual, opérese como se ha indicado para la valoración del acetato de linalilo, en la esencia de alhucema. Hecho esto, procédase sobre una nueva cantidad de esencia a la acetilación del alcohol libre, para lo cual se operará como se indica para la valoración del santalol; se tendrá así la proporción total del mentol. Deduciendo de esta cifra la correspondiente al mentol combinado al estado de éter, se tendrá la proporción del mentol libre”. (Farmacopea Argentina).

Comentario.—El límite mínimo de densidad de la F. A., es demasiado bajo, es el mismo que trae la F. Francesa. La F. Estadunidense dá $0,896$ pero a 25° lo que corresponde a $0,902$ a 15° . La F. Británica, para evitar errores fija los límites de la densidad en $0,900$ a $0,920$ a 15° o $0,894$ a 25° . El mínimo actual de la Farmacopea corresponde a las esencias japonesas privadas de mentol, a las esencias de menta con menos del 50 o/o

de mentol y a las adulteradas con alcohol, esencia de trementina, aceites fijos etc. Opino que deben mantenerse los mismos límites, que traía la edición de 1898: 0,900 a 0,920 a 15°, pues ya una esencia que presente una densidad mayor también es sospechosa, puede contener esencia de menta rizada (densidad = 0,920 a 0,940) etc.

El mínimo de la levo-rotación es igualmente muy bajo. En verdad que algunas esencias francesas llegan a acusar hasta —6°, pero se trata de productos pobres en mentol (a cuya presencia es debido principalmente la levo-rotación), que no responden a la exigencia del 50 o|o de la F. Argentina. La F. Estadunidense fija como poder rotatorio mínimo —23°, pero de acuerdo con los numerosos análisis que he consultado, especialmente de la casa Schimmel y Cía, opino que dicho límite debe fijarse en —18, como lo ha hecho la F. Británica. Una levo-rotación débil puede indicar la presencia de esencias de menta dextróginas, menta del Canadá (*Menta canadensis* L) y poleo (*Menta pulegium* L) y un poder rotatorio muy grande, con escasa cantidad de mentol indicaría la presencia de esencias de menta rizada, cedro, bálsamo de Capaiba y Gurjún etc.

La solubilidad en alcohol de 90° depende de la edad de la esencia y de su fabricación, pues las esencias obtenidas de plantas secas son poco solubles. Generalmente, las esencias de menta inglesas o americanas, mezcladas con un volúmen de alcohol de 80° no dán opalescencia, pero si la dan agregando más alcohol.

El dato que trae la F. A., de la solubilidad en los aceites grasos, me parece poco característico y si digno de figurar entre los caracteres de las esencias.

La F. A., ha hecho bien en suprimir en la nueva edición las reacciones de caracterización que figuraban en la anterior, pues en realidad, la esencia de menta tiene una aroma y sabor tan conocido que no se necesita efectuar reacción alguna para identificarla. No obstante, para los casos de falsificaciones con soluciones alcohólicas de mentol o para diferenciarla de la esencia de menta japonesa, natural o desprovista de mentol se podría indicar la reacción de Umney: calentando 10 cm³. de esencia con una mezcla en partes iguales de paraformo (o trioximetileno, substancia que a pesar de usarse para quemar en los aparatos de desinfección que se venden en todas las farmacias y de emplearse corrientemente como antiséptico en las soluciones tipo Aniodol, no figura en la nueva edición de la F. Argentina) y de ácido cítrico se obtiene una coloración roja si la esencia era de menta piperita oficial. La misma coloración se obtiene calentando 1 gota de esencia con 1 cm³. de aldehído formica oficial.

Por último, la valorización del mentol, como la dá la F. A., sirve para ilustrar, pero no para ser seguida en el laboratorio, porque ha olvidado

agregar los factores de cálculo. Propongo se modifique el texto de la Farmacopea en esta parte, en la forma siguiente:

Valoración del mentol (total, esterificado y libre).—Mentol total.—Procédase como se indica para la valoración del santalol en la esencia de sándalo, calculando el tanto por ciento de mentol total por la fórmula:

$$\text{mentol total } \% = \frac{a \times 15,61}{5 - (a \times 0,042)}$$

siendo *a* el número de cm³. de solución alcalina gastada.

Esteres mentílicos (acetato e isovalerianato de mentilo).—Opérese como se ha indicado para la valoración del acetato de linalilo en la esencia de alhucema. Si en el cálculo indicado allí se emplea el factor 19,82 en vez de 19,6, se tendrá el tanto por ciento de ésteres mentílicos calculados como acetato de mentilo (mínimo = 50|0); si en vez de ese factor se emplea 15,61 se tendrá el tanto por ciento de mentol que existe bajo forma de éster.

Mentol libre.—Deduciendo de la cifra del mentol total, la del mentol bajo forma de éster, se tendrá el monto del mentol libre.

Esencia de mostaza negra

“ Esencia obtenida por destilación con intermedio del agua, de las semillas de mostaza negra, *Brassica nigra* Koch. (Cruciferae), después de haber sido privadas de su aceite fijo. Líquido incoloro o amarillento, límpido, muy refringente, de olor muy picante y acre, y sabor muy picante y ardiente; miscible en todas proporciones con el alcohol, dando solutos límpidos; en contacto del aire se enrojece y pardea, descomponiéndose. Inactiva a la luz polarizada. Densidad a + 25° = 1,013 a 1,025. Hierve a + 148° No debe dar mancha persistente sobre el papel—(1) Disuelto cm³ 1 de esencia en cm³ 5 de alcohol, la solución no debe tomar coloración roja o azul por la adición de unas gotas de solución de cloruro férrico (ausencia de fenol).—(2) Hiérvanse unas gotas de esencia en solución alcohólica de hidrato de potasio, dilúyase en agua y agréguese unas gotas de solución de nitroprusiato de sodio, debe obtenerse coloración violeta ”. (F. Argentina).

Comentario.—Esta esencia no figura en la edición de 1898. Como el isosulfocianato de alilo, principal constituyente de la esencia, no existe preformado en las semillas de mostaza, sino que se forma por el desdoblamiento de la *sinigrina* (mironato de potasio) por el fermento *mirosina* en presencia del agua, opino que conviene hacer el siguiente agregado, al fin del primer párrafo, en la definición de la F. A.: “y maceradas con agua tibia (a temperatura no mayor de 60°) durante cierto tiempo”.

El punto de ebullición conviene sea expresado así: Hierve de $+ 148^{\circ}$ a $+ 152^{\circ}$ ”, pues aparte de los errores debido a la porción de la columna de mercurio en contacto con el aire ambiente (sería útil que la F. A., tuviera las tablas de Rimbach para corregir las lecturas termométricas en los puntos de fusión o de ebullición: ver *C. A. Grau*, “Contribución al estudio del orto-guayacolsulfonato de potasio (tiocol)”, La Plata, 1919, p. 53), el isosulfocianato de alilo hierve a $150,07$ y generalmente, debido a una pequeña descomposición que se produce al destilar, su punto de ebullición al principio se eleva a 152° .

El requisito de no dar mancha persistente en el papel (aceites fijos, resinas) figura ya en la parte general sobre esencias así que debe suprimirse aquí. La reacción (2) de identificación podría también suprimirse, pues los caracteres organolépticos de esta esencia la hacen inconfundible. En su lugar podría agregarse la reacción con ácido sulfúrico que sirve para constatar la pureza de la esencia y es un complemento de la (1) de la F. A.: agregando poco a poco a un volumen de esencia, tres volúmenes de ácido sulfúrico concentrado y enfriada la mezcla, se produce por agitación gran desprendimiento de gas (oxisulfuro de carbono y anhídrido sulfuroso) quedando la mezcla completamente clara, amarillenta, la que luego se hace viscosa y termina por cristalizar (sulfato de alilamina). En presencia de aceites grasos o de otras esencias, la coloración es oscura y en presencia de petróleo, éter de petróleo, cloroformo y sulfuro de carbono aparecen gotas oleaginosas y por el reposo se forman dos capas líquidas,

Como en otros artículos de la F. A., se puede agregar la composición química: isosulfocianuro de alilo (92 a 99 o|o) con pequeña cantidad de cianuro de alilo y sulfuro de carbono, como también la valoración del isosulfocianuro (mínimo de 92 o|o) por el método de Dieterich-Gadamer modificado: en un matraz aforado, de 100 cm^3 . se mezclan 5 cm^3 . de alcohol de mostaza (1 gramo de esencia y c. s. de alcohol de 90° hasta 50 cm^3 .) con 50 cm^3 . de solución décimo-normal de nitrato de plata y 5 cm^3 . de amoníaco líquido; se tapa con un tapón que tenga un tubo largo, a manera de refrigerante y se calienta en baño-maría durante una hora, agitando el líquido de vez en cuando; se deja enfriar, se lleva a 100 cm^3 . con agua destilada, se mezcla bien y se filtra; a 50 cm^3 . del filtrado se agrega 6 cm^3 . de ácido nítrico al 25 o|o, 1 cm^3 . de solución de alumbre de hierro amoníacal (solución de la F. A.) y se deja caer de una bureta solución décimo-normal de sulfocianuro de amonio hasta coloración pardo-rosada persistente; llamando X el número de cm^3 . de sulfocianuro de amonio gastados, se tendrá la cantidad por ciento en gramos de isosulfocianuro de alilo contenido en la esencia que se ensaya aplicando la siguiente fórmula:

$$\text{Gramos o|o de isosulfoc. alilo} = (25 - X) \times 20 \times 0,4956.$$

No deberá gastarse más de 14,9 cm³. ni menos de 15,7 cm³. de solución décimo-normal de sulfocianuro de amonio.

Esencia de romero

“ Esencia obtenida por destilación al vapor de las sumidades del romero: *Rosmarinus officinalis* L. (Labiataceæ). Líquido incoloro o ligeramente amarillo verdoso, de sabor ardiente, aromático y alcanforado y de olor penetrante y aromático. Densidad a + 15° = 0,900 a 0,920. Destrógira, $\alpha_D = + 5^\circ$ a + 15° (t = + 20°; l = 100). Es soluble en la mitad de su volumen de alcohol de 90° y en 9 partes de alcohol de 80°. Contiene: 80 % de pineno izquierdo, 11 a 15 % de borneol, 4 a 5 % de alcanfor derecho e izquierdo y pequeña cantidad de cineol”. (F. Argentina).

Comentario.—El límite mínimo de la dextro-rotación es muy alto y excluye una cantidad de esencias francesas cuyo poder rotatorio oscila entre + 0°,45 y + 4°,30. Muchas veces es soluble en 1 y hasta en 2 volúmenes de alcohol de 90°.

Opino, finalmente, que podría agregarse la valorización del borneol total, libre y esterificado, contenidas en esta esencia, ya que la Farmacopea ha creído útil incluir dosificaciones análogas en las esencias de lavandula menta y sándalo. Propongo por ello, se agregue al texto del código oficial lo siguiente:

Valoración del borneol (total, esterificado y libre). Borneol total.—

Procédase como se indica para la valoración del santalol en la esencia de sándalo, calculando el tanto por ciento de borneol total por la fórmula:

$$\text{Borneol total \%} = \frac{a \times 15,41}{5 - (a \times 0,042)}$$

siendo *a* el número de cm³. de solución alcalina gastada.

Esteres bornílicos.—Opérese como se ha indicado para la valoración del acetato de linalilo en la esencia de allucema. Si para el cálculo indicado allí se emplea el factor 19,62 en vez de 19,6, se tendrá el tanto por ciento de ésteres bornílicos calculados como acetato de bornilo (mínimo = 2,50|0); si en vez de ese factor se emplea 15,41, se tendrá el tanto por ciento de borneol que existe bajo forma de éster.

Borneol libre.—Deduciendo de la cifra del borneol total la del borneol bajo forma de éster, se tendrá el tenor por ciento de borneol libre.

Esencia de rosas

“ Esencia obtenida por destilación o por extracción de los pétalos de rosas: *Rosa damascena* Mill., *R. centifolia* L., etc., (Rosaceæ). Líquido oleoso, amarillo pálido, de sabor un poco acre y balsámico. Densidad a $+20^{\circ} = 0,855$ a $0,865$. Levógira, $\alpha_D = -3^{\circ}$ a -8° ($t = +25^{\circ}$; $l = 100$). Entre $+18^{\circ}$ y $+21^{\circ}$ cristaliza parcialmente, a menor temperatura ($+12^{\circ}$ a $+17^{\circ}$) se concreta en una masa blanca y transparente. Soluble en su volúmen de cloroformo y en una mezcla de cuatro volúmenes de solución concentrada de salicilato de sodio (densidad a $+15^{\circ} = 1,240$) y en un volúmen de agua destilada. Contiene: geraniol, citronelol, citral, aldehida nonílica normal, linalol izquierdo, alcohol fenilético normal y un estearopteno sólido”. (F. Argentina).

Comentario.—Debió de haberse agregado el índice de saponificación que oscila entre 10-17 en la esencia de rosas y es el único ensayo químico que permite diferenciarla algunas veces de sus adulterantes corrientes: la esencia de palma-rosa cuyo índice de saponificación es 30-50 y la de geranio o pelargonio cuyo índice es 45-100. En cuanto a la designación de *estearopteno sólido*, constituye una redundancia, pues precisamente se denomina estearopteno a la parte sólida de las esencias.

Como la esencia de rosas que llega a las farmacias siempre está falsificada generalmente desde su nacimiento, ya que en las fábricas, antes de destilar suelen mezclar los pétalos de rosa con esencia de palma-rosa y geranio, resultando una esencia con todos los caracteres de la genuina, y descubrir este fraude es cosa difícil, solo posible para el olfato del entendido, opino que conviene suprimirla de la F. A., y reemplazarla por la esencia de geranio o pelargonio, oficializando de esta manera una sustitución que se realiza en la práctica, dado el precio de costo exorbitante de la llamada legítima esencia de rosas.

Esencia de sándalo

“ Esencia obtenida por destilación del leño del sándalo citrino: *Santalum album* L. (Santalaceæ). Líquido oleoso, incoloro o amarillo pálido, de olor particular, débil, persistente; de sabor ardiente. Densidad a $+15^{\circ} = 0,975$ a $0,985$. Levógira $\alpha_D = -10^{\circ}$ a -20° ($t = +25^{\circ}$; $l = 100$). Es soluble en 5 veces su volúmen de alcohol de 70° grados. La solución alcohólica tiene reacción ácida. Contiene: 90—98 % de santalol. Índice de saponificación 5 a 25 (máximum)”.

“ *Valoración del santalol.* -- Colóquese en un matraz provisto de un refrigerante cm^3 15 de esencia, agréguese un volúmen igual de anhídrido acético y gramos 2 de acetato de sodio fundido y hiérvase suavemente la mezcla durante una y media horas. Después de enfriamiento lávese el producto primero con agua destilada, después con una solución de carbonato de sodio al 5 % y finalmente con agua destilada. Deséquese sobre sulfato de sodio anhidro y una

vez seco, pésese en un matraz gramos 5 de esencia acetilada, agréguese cm³ 50 de solución alcohólica N de hidrato de potasio, conéctese el aparato a un refrigerante de reflujo y hágase hervir durante una hora. Déjese enfriar, agréguese cm³ 1 de solución de fenoltaleina y dócese el álcali libre por medio de solución N de ácido sulfúrico, calculando el santalol por la fórmula

$$S = \frac{a \times 22.2}{c - (a \times 0,042)}$$

S = peso del santalol; a = número de cm³ de solución alcalina gastada
c = cantidad de gramos de esencia acetilada". (F. Argentina).

Comentario.—Como lo ha hecho la F. Italiana en su reciente edición de 1921 (IV), convendría modificar el límite mínimo de densidad bajándolo hasta 0,973. La F. A., al indicar las solubilidades de las esencias ha olvidado agregar la temperatura. Así en este caso, la solubilidad en alcohol de 70° es a 20° C. No obstante, *Dohner y Engelhardt* han encontrado esencias de sándalo genuínas, con 95 o|o de santalol, que se disuelven en 6 volúmenes de alcohol a 70°.

Ya que para la esencia de manzanilla y otras se ha dado la composición química sumaria, debe agregarse también aquí la de la esencia de sándalo y así como al describir esta se dá el índice de saponificación, conviene agregarlo para las demás, a fin de que exista más uniformidad en la descripción de los productos oficiales.

El mejor ensayo para apreciar una esencia de sándalo es la dosificación del santalol. La F. A., ha adoptado el método de Otto modificado, en el que se indica saponificar, 2-5 gramos de esencia acetilada (Boletín semestral de la casa Schimmel y Cía., 1897, p. 40) y por ello existe en la fórmula el símbolo *c* que representa la cantidad en gramos de esencia acetilada, pero como nuestro código indica tomar exactamente 5 gramos, en vez de la letra *c* de la fórmula debe colocarse 5.

Por lo demás, la fórmula para calcular el santalol es errónea, pues considera a este alcohol sesquiterpénico con la composición química C₁₅H₂₆O = 222 y ya hace años que se admite que su composición es C₁₅H₂₄O = 220, por lo que dicha fórmula debe modificarse así:

$$S \text{ o|o} = \frac{a \times 22}{5 - (a \times 0,042)}$$

De acuerdo con esta nueva fórmula de cálculo, el mínimo de 90 o|o de santalol se reduce a 89,1 o|o. Finalmente, donde dice: S = peso del santalol, debe agregarse: o|o.

Esencia de tomillo

“ Esencia obtenida por destilación de las sumidades del tomillo: *Thymus vulgaris* L. (Labiatae). Líquido amarillento, fluido, neutro, de olor suave y sabor ardiente. Densidad a $+15^{\circ} = 0,900$ a $0,950$. Levógira. Da una solución límpida con la mitad de su volúmen de alcohol de 90° y con dos veces su volúmen de alcohol de 80° . Contiene: 18 a 65 % de fenoles”. (F. Argentina).

Comentario.—La F. A., por lo que se vé, comprende bajo el nombre de esencia de tomillo, las esencias francesas y alemanas de *Thymus vulgaris* (ricas en timol), y las esencias españolas procedentes de diversas variedades de orégano, ricas en carvacrol y exentas de timol. Si bien el carvacrol es un isómero del timol, con propiedades terapéuticas semejantes, entiendo que ello no debe ser motivo para que se confunda la esencia verdadera de tomillo, generalmente de color rojo, con las de lúpulo español u orégano cretense, de color verde, con el tiempo, posiblemente debido al carvacrol en presencia de vestigios de hierro.

Por ello opino que el límite máximo de densidad que dá la Farmacopea es demasiado elevado, pues corresponde a esencias con alrededor de 50 o|o de fenoles (esencia de orégano) y corrientemente, la proporción media de timol en la esencia de tomillo es de 20 a 30 o|o. Debe fijarse en $0,935$ a 15° , como lo hace la F. Británica.

Por la misma razón, el contenido en fenoles debe fijarse en: 20-30 o|o y podría agregarse el ensayo aproximado de valoración de estos, indicado por muchas Farmacopeas: en una probeta graduada de 50 cm^3 . se vierten 30 cm^3 . de hidrato de sodio al 10 o|o y 5 cm^3 . de esencia; se agita fuertemente y se deja en reposo hasta separación franca de los líquidos, restando de 5 el volúmen de la esencia sobrenadante (principios no fenólicos), se tiene la cantidad de fenoles en volúmen que había en los 5 cm^3 . de esencia ensayada y multiplicando el resultado de esta resta por 20 se tiene el tenor o|o. Enseguida se aparta la capa obscura inferior y en una ampolla de separación se la trata con ácido sulfúrico diluído hasta reacción francamente ácida; el fenol separado, de color obscuro se recoge en una cápsula de porcelana, se deja en reposo, en sitio fresco; si sólo había timol en la esencia, el fenol separado se solidifica por completo, espontáneamente al cabo de cierto tiempo o por introducción de un cristalito de timol; si queda líquido se trata de carvacrol y si la solidificación es parcial es porque coexisten ambos.

Finalmente conviene se agregue entre los caracteres: líquido amarillento o rojizo, siendo esta última la coloración habitual. No estaría de más recordar que deben desecharse las llamadas esencias de “Thym blanche”

que circulan en el comercio, mezclas de esencia de trementina con un poco de esencia de tomillo.

Esencia de trementina

“ Esencia obtenida por destilación con agua de las oleo-resinas de trementina provenientes de diversas especies del genero: *Pinus*. (Pinaceæ). Líquido incoloro, móvil, refringente, de sabor característico, acre y ardiente y de olor penetrante. Densidad a $+15^{\circ} = 0,850$ a $0,865$. Levógira o destrógira. Hierve a $+150^{\circ}$ y se volatiliza, sin dejar residuo. Es insoluble en el agua y poco en el alcohol débil, soluble en su volúmen de ácido acético y en tres volúmenes de alcohol, siendo miscible en toda proporción con el alcohol absoluto y el éter. Se combina lentamente con el agua, sobre todo en presencia del aire dando cristales de terpina hidratada. En contacto con una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico, reacciona con violencia y se inflama. Con el iodo reacciona violentamente y se transforma en cimeno, después de lo cual exhala el olor característico que recuerda al de la esencia de comino. Expuesta al aire se oxida y se vuelve ácida, amarilla y viscosa. Debe ser neutra al tornasol (ausencia de ácidos orgánicos) y volatilizarse sin residuo (ausencia de resinas y productos de oxidación). En un matraz de cm^3 500 de capacidad, provisto de refrigerante ascendente y convenientemente refrigerado, colóquense gramos 20 de esencia y agrégense gota a gota y lentamente gramos 20 de ácido nítrico (densidad 1,40); una vez terminada la reacción no se ha de observar ningún líquido que sobrenade en el ácido nítrico (ausencia de petróleo). La esencia de trementina debe conservarse en frascos bien tapados, lejos de todo foco calorífico. Es incompatible con todos los oxidantes”. (F. Argentina).

Comentario.—Teniendo en cuenta las densidades que acusan corrientemente los productos rectificadas franceses y americanos y de acuerdo con el Boletín Semestral de Schimmel y Cía., (noviembre de 1908) opino que deben fijarse los siguientes límites para la densidad a 15°C : $0,860$ a $0,871$. La expresión: hierve a 150° convendría se cambiara por: Comienza a hervir a $154^{\circ} - 156^{\circ} \text{C}$.

En cuanto a que debe volatilizarse sin dejar residuo y que es insoluble en agua, lo primero consta ya en las generalidades sobre esencias que trae la F. A., y lo segundo podría suprimirse por innecesario.

La solubilidad en 3 volúmenes de alcohol debe aclararse agregándose la graduación de 95° , pues expresando como lo hace, alcohol, a secas, de acuerdo con lo se manifiesta en la página 14 de la Introducción de la F. A., se entiende alcohol de 90° y en este es soluble en 8-10 volúmenes. Por lo demás, estas solubilidades tienen escaso valor, y la esencia de trementina, al revés de la mayor parte de las esencias, cuanto más envejece se hace más soluble.

La observación que hice respecto a la densidad del ácido nítrico, al comentar la esencia de canela, puedo repetirla aquí, pues la F. A., indica

en el ensayo para investigar la adición de petróleo, el empleo de ácido de densidad = 1,40 y el ácido nítrico oficial que trae es de densidad = 1,39.

Finalmente, como se ha hecho con otras esencias, podría aquí agregarse su composición química.

Esencias suprimidas en la nueva edición de la F. Argentina.—Gualteria y trementina ozonizada.

Esencias agregadas en la nueva edición de la F. Argentina.—Almendras amargas, cajeput, manzanilla, mostaza negra.

Adiciones que se proponen.—Opino que en la futura tercera edición de nuestro código de medicamentos deben figurar las esencias de ruda y ajeno que entran en la preparación del Bálsamo Tranquilo y la de bergamota que entra en el Agua de Colonia, si sus redactores insisten en mantener estos preparados destinados a desaparecer, el primero por arcaico y el segundo por tener lugar más apropiado en un formulario de perfumería. Convendría se reemplazara la esencia de rosa por la de geranio y se agregaran la de quenopodio antihelmíntica y la de niaulí o gomenol, de uso corriente en nuestro país.

ESTUDIO
DE LOS
ESQUITOS BITUMINOSOS ARGENTINOS

POR EL
DOCTOR ANTONIO G. PEPE

INTRODUCCIÓN

Los artículos publicados por la prensa en general de nuestro país, insistiendo en la existencia en nuestro suelo de grandes yacimientos carboníferos, entre los cuales se contaban enormes mantos de esquistos bituminosos hicieronme creer que si países como Escocia, Francia, y últimamente Estados Unidos explotaban millones de toneladas por año de dichos esquistos no podíamos nosotros abandonar tanta riqueza.

De ahí el empeño de tantos interesados vivamente en el asunto, olvidando por completo que no era suficiente decir esquistos bituminosos, pues había que agregar, con tanto poder calorífico, con más o menos cantidad de cenizas, con mayor o menor porcentaje de productos destilados, etc. En una palabra, descubierto el combustible era necesario antes de aventurar juicio, hacer un estudio completo para ver su probable aprovechamiento, aún contando con enormes cantidades en los yacimientos.

Para resolver este problema no pocos fueron los químicos que dedicaron sus actividades, pero casi todos llegaron a la conclusión de que aún contando con enormes yacimientos su explotación no convenía económicamente.

Estalló luego la guerra europea y, debido a su inesperada duración, comenzaron a sentirse en nuestro país las consecuencias de la escasez de

combustibles, y ocurrió entonces lo que era lógico suponer. Volvió a aparecer el tema: aprovechamiento de nuestros carbones, esquistos, etc.

Los ya decepcionados defensores de los esquistos bituminosos, volvieron con energía a presentar el artículo con esperanza de imponerlo de una vez para siempre, solicitando estudios especiales y análisis perfectos.

Fué en ese momento que con gran esperanza de aportar algún dato de interés en este asunto o por lo menos conocer bien a fondo el problema, resolví iniciar su estudio que he continuado hasta la fecha con los resultados que a continuación se verán, y de acuerdo con el siguiente plan:

- I.—Consideraciones generales. Datos geológicos y distribución geográfica.
- II.—Estudio químico completo de los esquistos y su comparación con los carbones argentinos.
 - a) Estudio de los esquistos considerándolos como combustibles.
 - b) Estudio de los aceites obtenidos por destilación.
 - c) Estudio de los gases producidos en el tratamiento industrial.
 - d) Determinación de la cantidad de amoníaco obtenido de los mismos.
- III.—Aplicaciones industriales.
 - a) Fabricación del gas de alumbrado.
 - b) Obtención de hidrocarburos.
- IV.—Conclusiones.

Después de realizado este trabajo, puedo confirmar que un estudio en la forma que yo lo hubiera deseado no es obra de un solo investigador, sinó que en ella debe intervenir la acción oficial que cuenta con todo lo indispensable para una investigación en forma y luego dar un fallo definitivo.

He creído de utilidad agregar, al final de mi trabajo, un índice bibliográfico, comprendiendo aquellos estudios argentinos que más o menos directamente se refieren a los esquistos bituminosos o a sus productos de destilación y extracción, pudiendo servir de guía en ulteriores investigaciones sobre el tema, como para mí lo fueran.

CONSIDERACIONES GENERALES

Se conocen con el nombre de esquistos o pizarras bituminosas, unas rocas cuyo color puede variar del pardo claro a un negro casi perfecto, de estructura hojosa algunas veces fácilmente exfoliables, y que encierran productos bituminosos, conjuntamente con poca materia carbonosa.

A simple vista resulta difícil poder distinguir algunos esquistos bituminosos, porque si bien es cierto que algunos poseen el aspecto característico que motiva su denominación, otros en cambio se presentan en pedazos compuestos y difíciles de romper.

Su aspecto en los lugares donde se encuentran no hace suponer sino en la existencia de pizarras arcillosas de color más o menos obscuro y de difícil utilización como combustible.

Se los reconoce geológicamente por su estructura y la presencia de restos de helechos carbonizados y de estherias que han quedado aprisionados en el interior de la masa total; y químicamente porque calentados directamente en una llama, a una determinada temperatura se encienden con llama bastante luminosa despidiendo un olor desagradable.

Se encuentran en cantidad en Francia, Gran Bretaña, Australia, Rusia, Galicia, Escocia; y últimamente se los ha reconocido en nuestro suelo, no sabemos todavía si en cantidad apreciable o no.

Y a este respecto algunos autores un poco optimistas aseguran su existencia en toda la parte Oeste de la República, desde Santa Cruz hasta Jujuy.

Los esquistos bituminosos en nuestro país se presentan en mantos cubiertos a veces totalmente por terreno de acarreo, y a veces se elevan formando crestones de bastante altura; pero tienen la mayoría el inconveniente de encontrarse lejos de los centros de consumo y sin vías de comunicación factibles por ser terrenos irregulares, cubiertos de ripios y llenos de fallas producidas por movimientos tectónicos.

En Escocia, Francia y Estados Unidos, se explotan estos minerales en gran escala pero no como combustibles para usarlos tal cual, sino para extraerles aceite y gas, y aún en algunas regiones de Estados Unidos se ha llegado a utilizarlos directamente previo un tratamiento de pulverización.

Pero hay que observar que se trata de esquistos que dan una cantidad de cenizas no mayor de 45 o/o y una cantidad de aceites destilados que sobrepasan el 8 o/o; en cambio si observamos los resultados por mí obtenidos en los análisis perfectamente practicados de las muestras recibidas, veremos que la cantidad de ceniza no baja de 70 o/o y los aceites obtenidos no van más allá del 6 o/o.

En cuanto a su formación, mientras unos geólogos les atribuyen un origen vegetal exclusivamente, otros lo consideran vegetal y animal basándose en las impresiones que se encuentran en las masas esquistosas tanto de vegetales como de animales fósiles, casi exclusivamente terrestres o de aguas salobres.

Por lo que respecta a la edad geológica, es muy probable como opinan la generalidad de los geólogos que todos los esquistos bituminosos sean de

formación rética, es decir, del terreno que los geólogos modernos distinguen entre el triásico y jurásico donde el elemento tectónico preponderante lo forman las fallas de torsión, motivo por el cual las capas de esquistos se repiten en forma muy irregular y de espesor muy variable.

ESTUDIO QUÍMICO COMPLETO

Las muestras analizadas fueron cinco, estudiadas en el siguiente orden:

Muestra núm. 1. Esquistos bituminosos de Challao (Provincia de Mendoza).

Muestra núm. 2. Esquisto bituminoso de Papagayos (Provincia de Mendoza) "Mina Mendocina Explotación Nacional".

Muestra núm. 3. Esquisto bituminoso de Angaco. Estación Pie de Palo (Provincia de San Juan).

Muestra núm. 4. Esquisto bituminoso de Potrerillos (Provincia de Mendoza).

Muestra núm. 5. Esquisto bituminoso de Puerta de Díaz. Yacimiento situado sobre el cordón de sierra que va de Chicoana a Guachipas (Provincia de Salta).

Y los resultados analíticos obtenidos fueron los siguientes:

	Muestra núm. 1	Muestra núm. 2	Muestra núm. 3	Muestra núm. 4	Muestra núm. 5
Humedad a 100 — 102°.	3,09 %	1,70 %	2,07 %	2,43 %	1,90 %
Materia volátil.	16,78 „	14,50 „	13,03 „	9,37 „	1,310 „
Carbón fijo	9,23 „	5,95 „	7,15 „	5,05 „	2,80 „
Coke directo.	79,63 „	83,80 „	84,90 „	88,20 „	8,500 „
Aspecto del coke	Pulverulento	Pulverulento	Pulverulento	Pulverulento	Pulverulento
Cenizas.	70,40 %	77,85 %	77,75 %	83,15 %	82,20 %
Reacción de los vapores	alcalina	alcalina	alcalina	alcalina	ligeramente ácida
Color de la raya	negro	pardo obscuro	pardo obscuro	negro-pardo	pardo claro
Densidad	1,862	1,931	2,133	2,161	2,164
Azufre total.	0,778 %	0,772 %	0,990 %	0,710 %	1,00 %
„ de sulfatos.	0,303 „	0,283 „	0,324 „	0,132 „	0,345 „
„ nocivo	0,475 „	0,489 „	0,556 „	0,578 „	0,655 „

Las cenizas de las muestras 2, 3 y 4 eran de color gris claro, la núm. 1 gris claro débilmente rosado, pero todas de naturaleza silicosa, en tanto que la núm. 5 se presentó con una coloración rojo ladrillo y de naturaleza fuertemente calcárea y ferruginosa.

En cuanto al poder calorífico de las cinco muestras no pudiendo determinar por la fórmula de Goutal, ni por el método de la bomba de Mahler, a causa de su enorme riqueza en ceniza, tuve que hacerlo siguiendo el procedimiento de Berthier obteniendo datos que oscilaron entre 1,900 y 2,300 calorías para las distintas muestras.

ESTUDIO DE LOS ACEITES OBTENIDOS POR DESTILACIÓN

Antes de entrar a hablar de los aceites obtenidos por la destilación de los esquistos bituminosos, debo adelantar que con el objeto de ver que productos podían extraerse directamente por medio de disolventes diversos, comencé siguiendo el método que Sadtler establece para asfaltos: sulfuro de carbono, cloroformo y acetona. En término general podemos decir que todos extrajeron algo puesto que tomaron color, pero se demuestra con ello que no será éste nunca un método de extracción de los productos de esquistos, pues los betunes insolubles en el tratamiento con los disolventes, por la destilación se descomponen y dan el rendimiento más o menos elevado de aceite que veremos.

Destilando los esquistos bituminosos en retortas de hierro cerradas se obtienen tres productos principales: aceites, grasas y aguas amoniacaes. El coke restante en las retortas casi no conviene tenerlo en cuenta.

El aceite es un líquido viscoso, límpido, de color marrón claro, con fluorescencia verdosa y olor bastante desagradable, esto último debido a los productos sulfurados que lo acompañan, sulfuro de carbono, tiofeno, y mercaptanes. Al lado de éstos encontramos también cresoles, fenoles, aldehidas, cetonas, bases pirídicas, etc, productos todos que constituyen las impurezas de los aceites y contribuyen a hacerles tomar un color marrón obscuro por la acción de la luz, debido a la oxidación y polimerización que ésta precisamente provoca sobre ellos. Se distinguen rápidamente de los petróleos brutos por ese olor empireumático especial que poseen.

Mi trabajo en los aceites comprende la destilación fraccionada, determinación de las densidades de cada una de las fracciones, del punto de inflamabilidad y de combustión, y determinación de la cantidad de hidrocarburos no saturados.

En la destilación fraccionada hay que tratar de colocarse en todos los casos en igualdad de condiciones, porque la cantidad de aceite usado, la forma y dimensiones de los aparatos y la aplicación del calor son todos

factores importantes que influyen en la cantidad y calidad de los sub-productos.

En mi caso he procedido en la siguiente forma: obtenidos los aceites y separados del agua amoniacal, que se forma conjuntamente, por decantación después de dejarlos 48 horas en reposo, se tratan con cloruro de calcio granulado para privarlos del agua que siempre queda, para evitar en esa forma los vivos sobresaltos que se producen en la masa al calentarlos.

Dispuesta así la muestra, puedo fraccionarla utilizando cualquiera de los aparatos usados en la destilación de petróleo, ya sea el de Engler, o el de Regnault, De Luynes, o el de Weger usado para las bencinas del comercio.

Mis destilaciones las he realizado usando un balón tipo Engler de 150 cm³ de capacidad. Este balón va unido a un refrigerante de 80 cm³ de largo y terminado en punta encorvada hacia abajo para recoger mejor las gotas que destilan.

Dispuesto todo el aparato y colocados los 100 cm³ de aceite en el balón, se comienza por calentarlos muy despacio, manejando el Bunsen con la mano, al principio. Se continúa la destilación en una forma continua observando la temperatura del termómetro y permitiendo una salida de destilado a razón de 2 a 2 1/2 cm³ por minuto.

He seguido la forma continua, es decir, no retirando ninguna vez el mechero del balón durante la destilación y anotando cada 20° la cantidad de destilado recogido, empezando a contar desde el momento en que la primera gota cae de la extremidad del tubo del refrigerante. Engler, sin embargo, recomienda que cada vez que se anota un punto de fraccionamiento es necesario sacar el mechero, dejar que el termómetro descienda unos 20 grados y calentar de nuevo hasta el punto de fraccionamiento puesto que en esa forma pasan al llegar a dicho punto cantidades apreciables de destilado. Pero este procedimiento tiene sus dificultades y es por otra parte poco práctico.

Procediendo en la forma indicada he recogido separadamente las fracciones que destilan hasta 150° clasificándolas como nafta, luego las de 150° a 300° que llamo kerosene, y por diferencia calculo lo que queda en el balón y que llamo residuo. Esta fracción última está constituida por un residuo verdadero y por un producto que tiene un punto de ebullición superior a 300°; de modo que continuando el calentamiento podía recoger una cantidad dada de hidrocarburos que constituirían los aceites pesados y dejar en el balón como producto final un coke.

Debo hacer notar que durante el fraccionamiento de los aceites brutos, en algunos casos al llegar a los 240 grados, se observó un descenso brusco

de temperatura en el termómetro, sin haber mediado ninguna acción exterior para explicar dicho fenómeno. Esto me hizo pensar que lo que en realidad había ocurrido era la producción del “cracking” accidente que no he tomado en cuenta por cuanto pude vencerlo inmediatamente por ser muy débil, aumentando la flama del Bunsen.

Todos los fraccionamientos los he hecho, calentando los aceites a fuego directo, simplemente; sin embargo en los países que trabajan estos productos, hacen este fraccionamiento con vacío, logrando con tal procedimiento productos puros por que disminuyen los puntos de ebullición de los distintos hidrocarburos y evitan la pirogenación; y en Escocia en lugar de ésto, lo hacen por medio del vapor recalentado que inyectan dentro del aceite.

El promedio de los resultados obtenidos en los distintos fraccionamientos considerados en volumen, es el siguiente:

	Muestra núm. 1	Muestra núm. 2	Muestra núm. 3
Nafta.	11 %	16,5 %	10,8 %
Kerosene	65,1 %	60,4 %	50,0 %
Residuo.	23,9	23,1 %	39,2 %

Con las muestras núm. 3 y núm. 5, como tenía muy poca cantidad, no pude repetir los ensayos, por lo cual no creo deber consignar resultados cuya comprobación era imprescindible.

Estudios practicados sobre el aceite bruto y las porciones obtenidas me dieron los siguientes resultados:

	Muestra número 1	Muestra número 2	Muestra número 3
Densidad a 15°	Aceite bruto 0,875 Nafta 0,767 Kerosene 0,868	Aceite bruto 0,849 Nafta 0,761 Kerosene 0,849	Aceite bruto 0,888 Nafta 0,763 Kerosene 0,858
Absorción sulfúrica en volumen.	Nafta 40 % Kerosene 45 „	Nafta 36 % Kerosene 36 „	Nafta 37 % Kerosene 40 „
Punto de inflamabilidad: método, crisol abierto.	Nafta: a menos de 14° Kerosene 41° Aceite 35°	Nafta: a menos de 14° Kerosene 53° Aceite 30°	Nafta: a menos de 14° Kerosene 50° Aceite 33°
Punto de combustión: método, crisol abierto.	Kerosene 60° Aceite 46°	Kerosene 61° Aceite 46°	Kerosene 60° Aceite 48°

Debo hacer notar que la falta de una cierta cantidad de las muestras núm. 3 y 5, y la imposibilidad de conseguirlas, me impidieron hacer con ellas estos mismos estudios.

Estos datos son los obtenidos en los fraccionamientos de los aceites de las últimas destilaciones de esquistos cuando vencidos ya todos los obstáculos se consiguió obtener una marcha perfecta en la operación.

Considerando ahora los productos obtenidos en el fraccionamiento: nafta, kerosene y residuo tenemos, que la primera es un líquido casi incoloro y de olor aromático, pero debo agregar que en cuanto al color no podemos repetir lo mismo si lo dejamos expuesto a la acción de los rayos solares durante 5 horas; ocurre con ésta como con el aceite y el kerosene y su tinte amarillo claro se oscurece más y más hasta tomar un color marrón oscuro; y en cuanto al olor si bien es cierto que prevalece el aromático, no deja por eso de percibirse el característico de sulfuro de amonio. Este olor sin embargo, desaparece si se agita la nafta con unos cristales de nitrato de plomo.

El kerosene es un líquido de olor creosotado, transparente y de color marrón claro, pero se oscurece como hemos dicho en presencia del aire y la luz solar.

En cuanto al residuo diré que su densidad en todos los casos varió entre 0,930 y 0,945 a 25°. Su color es marrón oscuro, casi negro, y a los 21 grados toma consistencia pastosa, posiblemente por la cantidad de parafina que contiene.

Densidad.—La densidad de los aceites y de las fracciones fué hallada por el método picnométrico, considerándola más exacta que la que pueden suministrarlos los densímetros. Esta determinación la hice la mayor parte a 15° (temperatura del laboratorio) y la diferencia que a veces tenía de 1 a 2 grados la reduje teniendo en cuenta el método usado para los petróleos, es decir, corrigiendo por cada grado por encima o por debajo de los 15° con el coeficiente medio 0,0007.

Absorción sulfúrica.—Este dato que yo lo doy tal cual y que algunos autores lo expresan en olefinas, corresponde a las impurezas que encierra el aceite y las fracciones obtenidas. En efecto, el ácido sulfúrico concentrado puesto en íntimo contacto con el aceite o sus fracciones, les extrae los hidrocarburos no saturados, productos de resinificación, productos oxigenados, sulfurados, substancias asfálticas y píceas, etc; reduciendo por consiguiente el volumen del mismo. Es injusto entonces expresarlo en olefinas, que comprende solamente los hidrocarburos no saturados de la serie etilénica.

Esta operación cada autor la efectúa según su criterio, en cuanto a la cantidad de ácido sulfúrico a emplear y la concentración de éste.

Por mi parte he seguido un procedimiento que se acerca al que expo-

nen Holde et Gautier en su "*Traité d'analyse des huiles minerales, des matières grasses, des goudrons et bitumes*". pero aplicándolo solamente para nafta y kerosene, desde el momento que con los aceites obtenía resultados erróneos.

En un tubo graduado coloqué 10 cm³ de nafta y 10 cm³ de ácido sulfúrico de densidad 1,84, tapé y agité rápidamente para tratar de tener todo emulsionado en un minuto; seguí agitando durante 10 minutos, dejé en reposo por 40 minutos para dejar separar bien el ácido y la nafta y luego hice la lectura correspondiente para ver la pérdida de volumen sufrida por la nafta.

En todos los casos y aún con el kerosene, he procedido en igual forma, y debo adelantar que usé el procedimiento de volúmenes iguales porque poniendo un volumen menor de ácido, nunca obtenía una absorción completa.

Es más todavía, aún después de este tratamiento, los productos nafta y kerosene quedaban coloreados y fué necesario nuevo tratamiento con ácido sulfúrico concentrado para obtener una decoloración, que solo se produjo en la nafta después de 24 horas de reposo pero sin determinación de volumen.

La primera observación que nos surgieren los resultados obtenidos tanto con la nafta como con el kerosene, es que son muy elevados, lo que perjudica enormemente el valor de los productos.

Punto de inflamabilidad y combustión.—He hecho de acuerdo con Holde et Gautier una distinción entre inflamabilidad y combustión, por eso encontramos en mis análisis dos datos diferentes. Y en efecto debe ser así si tenemos en cuenta que el punto de inflamabilidad es la temperatura en que empieza el desprendimiento de vapores capaces de estallar mezclados con el aire al contacto de una llama; y el punto de combustión es la temperatura en que el aceite mineral, puesto en contacto con una llama, se enciende y sigue ardiendo.

Son sin duda estos datos de gran valor para reconocer la importancia de un aceite, pero hay que tener en cuenta que son muy susceptibles de errores, sobre todo si se tiene en cuenta que para un mismo operador hay una variación hasta de 5 grados en una rectificación.

A pesar de existir distintos aparatos para esta determinación, resolví operar siguiendo el método del crisol abierto usado en Alemania. Es un procedimiento simple y que da resultados bastante exactos si el operador trabaja con cuidado y procede siempre en igualdad de condiciones en cuanto al nivel del líquido en el crisol, al tiempo de calentamiento, a la distancia de la llama al aceite y rapidez en acercarla y retirarla para no aumentar con ella la temperatura del líquido.

ESTUDIO DE GASES OBTENIDOS EN LA DESTILACIÓN

Dando ya por terminado el breve estudio que me propusiera de los aceites, paso ahora a considerar los gases que se producen conjuntamente con aquéllos al calentar en aparatos cerrados los esquistos bituminosos.

De más está decir, si consideramos la cantidad de productos sulfurados e impurezas que encierran los esquistos, que el olor que dichos gases poseen es bastante desagradable, máxime si consideramos que a veces dichos gases encierran una cantidad considerable de hidrocarburos saturados y no saturados, no condensados, debido al modo como se ha llevado la destilación.

Así si calentamos fuertemente desde un principio tenemos una cantidad de gases abundantes y ricos en hidrocarburos etilénicos y bencénicos, formados con detrimento del aceite; y el fenómeno inverso se produce si calentamos lentamente. No puedo afirmar que sea ésta una ley que deba tenerse en cuenta en todos los casos, pero en mis operaciones se ha repetido el fenómeno en la forma anotada.

Poder calorífico del gas.—Antiguamente se apreciaba el valor del gas por el poder luminoso, dándose al poder calorífico muy poca importancia. Pero desde hace unos 20 años por haber sufrido un cambio el empleo del gas que ya no se usó solo para la iluminación, sinó también para la calefacción, se colocó en su verdadero lugar la determinación del poder calorífico.

Por otra parte, la revolución introducida en la iluminación con los mecheros Auer hizo que el dato del poder luminoso se relegara al olvido, porque en éstos, ya no es el poder luminoso del gas mismo que da la luz, sinó su acción calorífica que provoca la incandescencia del mechero y lo hace luminoso.

Esta determinación la podemos hacer multiplicando el dato encontrado por ciento de sus diversos elementos por su calor de combustión. Pero este método solo se usa para los gases que presentan una composición simple como lo es el gas de agua. En el gas que consideramos, el calor de combustión, se eleva en general con la densidad y esta relación se manifiesta de una manera notable particularmente por los hidrocarburos pesados.

Ahora bien, el análisis químico nos da solamente la cantidad de hidrocarburos pesados; pero no nos da la naturaleza de los gases que componen dicha cantidad y suponiendo que hemos encontrado un 2 o|o de dichos hidrocarburos, tendremos dos datos bien diferentes al calcular el poder calorífico, ya sea que tomemos ese 2 o|o como bencene o como cualquiera de los otros hidrocarburos.

Por estos motivos y por ser mucho más simple en la práctica se determina directamente, ya sea usando el calorímetro de Junker o el de Simmance - Abady.

El principio de cualquiera de estos dos aparatos consiste en hacer absorber completamente la cantidad de calor desarrollado por un volumen de gas quemado, por una corriente de agua cuya circulación está regulada de una manera uniforme.

Multiplicando la cantidad de agua que pasa en un tiempo dado por su aumento de temperatura, se tiene la cantidad de calor desarrollado por la combustión de un volumen de gas medido. Si se divide esa cantidad de calor por la cantidad de gas quemado, se obtiene el calor de combustión del gas por unidad de volumen.

Esto es en términos generales pues en realidad al efectuar esta determinación se complica por cuanto hay que tener en cuenta:

- 1º La cantidad de gas que se va quemando.
- 2º La cantidad de agua que pasa por el calorímetro.
- 3º La temperatura de entrada y salida del agua.
- 4º La temperatura de entrada del gas en el medidor.
- 5º La temperatura de salida de los gases de combustión.
- 6º La presión existente en el laboratorio.
- 7º La presión del gas.
- 8º El agua de condensación del gas quemado.
- 9º El calor de vaporización del agua.

Además de estas indicaciones, creo interesante consignar las siguientes consideraciones que son de valor para obtener una medida que responda al verdadero poder calorífico del gas, según he podido comprobarlo en mis operaciones.

La llama del gas debe encontrarse en medio de la cámara de combustión para cuyo objeto se introduce el mechero en tal forma que su extremidad superior se encuentre a una altura de 15 centímetros de la entrada. Respecto a la dimensión que debe tener la llama conviene que el calorímetro pueda absorber hasta 2000 calorías por hora, es decir, en el caso de nuestro gas arreglamos de tal manera que quemaba en término medio de 150 a 180 litros por hora.

En cuanto al carácter de la llama hay que tener presente que se produzca con su cono verde interior bien nítido, por cuanto el mismo gas quemado en un mechero de Bunsen con cono interior verdoso, da un aumento de temperatura sobre la llama con cono interior azul de un 23,3 o/o.

El resultado de la determinación del poder calorífico depende esencialmente de la cantidad de agua que pasa por el calorímetro, y ésta para obtener datos de valor debe ser de tal modo que la temperatura de entrada

no debe diferir de la de salida en más de 20°, y si es posible mantenerse entre los límites de 10° y 20°, pues se ha constatado que cuanto mayor es la diferencia de temperatura entre el agua de entrada y la de salida, el dato de poder calorífico obtenido se hace menor.

Las pocas determinaciones que encontrara en mis lecturas de trabajos efectuados por otros autores, demostraban todas una pobreza tal en el gas de esquistos bituminosos, que por un momento pensé dejar de considerar dicho dato: difícilmente encontraba un caso en que se elevara el poder calorífico a más de 3000 calorías. Sin embargo el deseo justificado de comprobar experimentalmente dicho valor indújome a realizar las medidas.

Después de vencer varios inconvenientes que se me presentaron para esta determinación encontré para una muestra de gas que correspondía a la parte más rica, por cuanto deseché la primera y última porción, un valor de 8,673 calorías para la muestra número 1.

Este dato tan elevado, confirmado más tarde por una rectificación, correspondía solamente a una porción del gas desprendido; por cuanto al hacer otros análisis del total de gas desprendido para las muestras núm. 1 y núm. 2, obtuve: esquisto muestra núm. 1, total de gas desprendido 176 litros por kilo con un poder calorífico de 4,131,13 calorías; esquisto muestra núm. 2 total de gas desprendido 130 litros por kilo con un poder calorífico de 5,298 calorías.

Para tener un dato comparativo hice luego un ensayo con el carbón inglés que usan en la usina de gas para la producción de gas que surte a la población y obtuve: total de gas desprendido 335 litros de gas por kilo, con un poder calorífico de 5,828,50 calorías. Las determinaciones fueron hechas con el calorímetro de Junker existente en el Instituto de Física y con el de Simmance-Abady existente en la usina de gas de La Plata.

De los datos obtenidos vemos que, si bien es cierto que el gas suministrado por el esquisto no es tan pobre como se decía, nunca podremos compararlo con el obtenido con el carbón extranjero por el rendimiento, máxime si se tiene en cuenta que el coke obtenido del esquisto no tiene mayor aplicación por su gran cantidad de materia mineral y por su escaso poder calorífico, en tanto que el obtenido del carbón inglés es un coke que tiene sus múltiples aplicaciones, de un poder calorífico bastante elevado y de muy pocas cenizas.

Además debo hacer notar que mientras para obtener 176 y 130 litros de gas hemos debido calentar el esquisto durante 1 hora 10 minutos y 50 minutos respectivamente, con el carbón extranjero solo hemos calentado durante 30 minutos para obtener los 335 litros.

DETERMINACIÓN DE AMONÍACO EN LAS AGUAS QUE DESTILAN

Conjuntamente con los aceites y los gases pasa en la destilación cierta cantidad de agua que se recoge con el aceite. Esta agua encierra una gran cantidad de amoníaco al estado libre y combinado. Como es un dato que interesa para la posible utilización de estas aguas procedí a determinarlo siguiendo el procedimiento ya clásico. Los resultados encontrados son:

Esquisto muestra N° 1 —	Amoníaco contenido el agua	0.780 %
„ „ N° 2 —	„ „ „ „	1.223 „
„ „ N° 4 —	„ „ „ „	1.105 „
„ „ N° 5 —	„ „ „ „	0.270 „

APLICACIONES INDUSTRIALES DE LOS ESQUISTOS

Comprobada la inutilidad de los esquistos bituminosos como combustibles para ser usados directamente en los hogares o en las calderas, justo era pensar en aprovecharlos en otra forma antes de desecharlos completamente.

No podía abandonarse un producto que parecía rico en nafta, sin antes estudiar la conveniencia de extraer esa nafta y comprobar el rendimiento y la calidad. De ahí que se estudiaran los métodos de extracción por medio de disolventes adecuados que fracasaron completamente.

En vista de ésto, se ideó el procedimiento de extracción por destilación, es decir, calentando los esquistos bituminosos en retortas cerradas, ya sea de barro o de hierro.

Descubierto el modo de extraer los aceites minerales de los esquistos bituminosos surgieron las ideas de perfeccionamiento tanto para la extracción del aceite como para el fraccionamiento ulterior.

Así es como vemos hoy que se hable de extracción a fuego directo, extracción con vapor de agua sobrecalentado, fraccionamiento a fuego directo con o sin vacío, o fraccionamiento con vapor de agua sobrecalentado.

Las ventajas de uno u otro método de extracción son aún discutibles, y así vemos que mientras en Francia todas las usinas trabajan calentando a fuego directo, en Escocia lo hacen con vapor sobrecalentado.

Teniendo en cuenta estos datos, quise poner en práctica a título de ensayo los dos métodos en el laboratorio para la extracción de los aceites de los esquistos bituminosos argentinos.

Por falta de aparato, tuve que hacer construir uno más o menos sencillo que utilicé para todas mis destilaciones. El cuerpo principal de este aparato lo constituye la retorta que es un tubo de acero Mannesman de 4 pulgadas de diámetro interior por 80 centímetros de largo, y cuyas paredes tienen un espesor de 6 milímetros, cerrado por un extremo con una tapa que se adhiere a la brida terminal por medio de 4 bulones y en el otro extremo lleva una cupla de reducción concéntrica de 4 pulgadas por 1 $\frac{1}{4}$.

Destilando entonces a fuego directo y bien dispuesto el aparato como para recoger gas, aceite y agua obtuve los siguientes rendimientos:

Esquisto muestra N° 1:

Aceite	6 % en volumen
Agua amoniacal	8,6 „ „ „
Gas	96 m ³ por tonelada

Esquisto muestra N° 2:

Aceite	5.8 % en volumen
Agua amoniacal	4.5 % „ „
Gas	88 m ³ por tonelada

Esquisto muestra N° 4:

Aceite	3 % en volumen
Agua amoniacal	4.8 % „ „

Esquisto muestra N° 5:

Aceite	3 % en volumen
Agua amoniacal	7.3 % „ „

El tiempo de calentamiento hasta agotar las muestras ha sido en todas, de 6 a 7 horas continuas.

La destilación con vapor de agua sobrecalentado que también he practicado con la muestra núm. 1 solamente, por las dificultades que presenta, no me dió los resultados que esperaba. Después de 12 horas de calentamiento solo conseguí un 5 o/o de aceites, cantidad menor que la obtenida por destilación a fuego directo, y por otra parte producto de inferior calidad, pues lleva una cantidad de agua emulsionada de difícil separación.

Sin embargo creo debe ser un error de operación y deficiencia del aparato, porque no es posible que si este procedimiento fuera tan malo como lo he comprobado en mis operaciones, constituya el método básico de extracción de aceites de los esquistos en Escocia.

Cualquiera sea el procedimiento seguido en la destilación, y ya sea con alta o baja temperatura, se obtienen siempre tres productos prin-

principales: aceite, gas y aguas amoniacales, y un cuarto, coke, que tiene su relativa importancia según sea la naturaleza del esquisto bituminoso.

El aceite es un líquido viscoso, de color marrón claro de aspecto límpido y de olor bastante desagradable; presenta cuando es recién extraído, reflejos verdosos, pero expuesto a la luz solar, se oscurece cada vez más, y hasta parece que sufriera un proceso de resinificación en parte. Cuando encierra mucha parafina, se solidifica a temperatura ordinaria; en estos casos, es necesario durante la destilación, una corriente de agua caliente que pase por el refrigerante para evitar que la parafina solidificándose obstruya el tubo del mismo.

El gas puede ser aprovechado ya sea para la iluminación como el gas de hulla, o para el calentamiento de las retortas.

Hay que tener en cuenta que la gran producción de gas, resulta con detrimento de los aceites; y cuando se quiera producir la mayor cantidad de gas de esquisto, se debe exponer a éste a un calor muy intenso, sin lo cual se tendría mucho aceite y poco gas. Sin embargo conviene no olvidar que la práctica ha demostrado que cuanto más elevada sea la temperatura de destilación, tanto menor es el poder luminoso y calorífico a causa del aumento de la cantidad de hidrocarburos y la producción de anhídrido carbónico si es que los esquistos son de naturaleza calcárea.

Como ya lo hemos visto al hablar del poder calorífico, este gas producido es muy rico en hidrocarburos pesados comparado con el gas de alumbrado, y su poder luminoso es cuatro veces mayor que éste último.

El agua amoniacal posee un color que varía del amarillo al marrón oscuro y un olor penetrante debido a la presencia de sulfuro de amonio y compuestos alquitranados.

El coke conserva después de la destilación, la forma del mineral primitivo, pero adquiere un color más oscuro.

En algunos países, este coke residual es utilizado para el calentamiento de las retortas, ayudado con carbón de hulla o con los gases desprendidos en la destilación de los mismos esquistos; pero nunca solos pues son muy pobres en calorías.

En el caso de los esquistos bituminosos argentinos por mí analizados, el coke es completamente inservible como combustible, pues solo cuenta con una mínima cantidad de carbón fijo.

CONCLUSIONES

A pesar de que la potencia de los yacimientos descubiertos, sea desconocida por falta de estudios en forma, puede establecerse que dada la mala calidad de los esquistos bituminosos argentinos, a juz-

gar por las muestras por mí analizadas, es inútil toda tentativa de explotación para utilizarlos directamente como combustible, aún teniendo en cuenta la situación ventajosa de algunos yacimientos con relación a las vías de comunicación y a los centros de consumo.

Fracasaría también toda tentativa de quemarlos en polvo fino y seco como se hace hoy en Norte América y Brasil en gran escala.

Nunca podrá pensarse en la sustitución del carbón extranjero por los esquistos bituminosos para la fabricación del gas de alumbrado, en los centros aún poco alejados de los yacimientos.

Podrá afirmarse lo contrario el día que nuevos investigadores, analizando muestras que no sean superficiales y que representen el verdadero valor medio del yacimiento, encuentren datos favorables distintos a los míos, pero aún así existirá el otro inconveniente de los malos caminos y las irregularidades del terreno que hacen imposible toda tentativa de instalación de alambre-carril y de Decauville para el transporte de estos combustibles.

Podría sin embargo intentarse una explotación para producción de gas, aceites y productos amoniacales en aquellos yacimientos cuya situación geográfica sea ventajosa y con aquellos cuya extensión asegure un agotamiento a largo plazo, siempre que la mano de obra quede reducida a un mínimo.

La Plata, septiembre 20 de 1922.

INDICE BIBLIOGRAFICO

- H. H. ALVAREZ, *Combustibles sólidos de la República Argentina*, Bol. 12, serie D del Ministerio de Agricultura. Buenos Aires, 1920.
- E. ALLCHURCH, *Informe preliminar sobre los afloramientos de carbón en el territorio del Neuquen, distrito de Chos-Malal*, en *Boletín de Agricultura y Ganadería*, III, 961-986. Buenos Aires.
- ANÓN, *Carbones argentinos*, en *Boletín Centro Naval*, XXII, 225-247. Buenos Aires, 1904.
- Notas, en *Petróleo y Minas*, I, n° 1. Buenos Aires, 1921.
- P. N. ARATA, *Esquistos bituminosos de la provincia de Salta*, en *Anales Sociedad Científica*, III, 40-42. Buenos Aires, 1877.
- G. AVÉ-LALLEMANT, *Estudios mineros en la provincia de Mendoza*, en *Boletín Academia Nacional Ciencias*, XII. Córdoba, 1888.

- Observaciones sobre el mapa del departamento de Las Heras (Mendoza)*, en *Anales Museo La Plata*. La Plata, 1892.
- C. BERG, *La formación carbonífera en la República Argentina*, en *Anales Sociedad Científica*, XXXI. Buenos Aires, 1891.
- Nuevos datos sobre la formación carbonífera en la República Argentina*, *Idem*, XXXII. Buenos Aires, 1891.
- G. BODENBENDER, *Sobre el carbón y asfalto carbonizado de la provincia de Mendoza*, en *Boletín Academia Nacional Ciencias*, XIII, 151-170. Córdoba, 1892.
- Sobre la edad de algunas formaciones carboníferas de la República Argentina*, en *Revista Museo La Plata*. VII, La Plata, 1896.
- Contribución al conocimiento de la precordillera de San Juan y Mendoza y de las Sierras Centrales de la República*, en *Boletín Academia Nacional Ciencias*, XXVII. Córdoba 1902.
- El carbón rético de "Las Higueras" en la provincia de Mendoza*, *Idem*, XVII, 139-160. Córdoba, 1902.
- A. CANTONI, *La formación carbonífera en la República Argentina*, en *Geología y Minas*, I, 368-379. Buenos Aires, 1907.
- A. FONROUS, *Informe preliminar sobre los afloramientos de combustibles del Bajo de San Julián*, en *Boletín Agricultura y Ganadería*, IV, n° 74, 85-94. Buenos Aires, 1904.
- R. HAUTHAL, *Informe sobre el descubrimiento de carbón en San Rafael (Mendoza)*, en *Revista Museo La Plata*, IV. La Plata, 1892.
- Notas sobre algunas observaciones geológicas en la provincia de Mendoza*, *Idem*, VII. La Plata, 1896.
- E. HERMITTE, *Carbón, petróleo y agua en la República Argentina*, en *Anales Ministerio Agricultura (Sección Geología y Minas)*, I, n° 1. Buenos Aires, 1904.
- La geología y minería argentinas*, en *Tercer Censo Naciogal de la República Argentina*, VII. Buenos Aires, 1917.
- E. HERRERO DUCLOUX, *Esquisto bituminoso de Salta*, en *Boletín Agricultura y Ganadería*, N° 42, 1072-1075. Buenos Aires, 1902.
- Asfaltos de Jujuy*, en *Anales Sociedad Científica*, LV, 241-247. Buenos Aires, 1903.
- Nota sobre el carbón de Salagasta*, en *Anales Sociedad Científica*, LXIII, 165-168. Buenos Aires, 1907.
- L. A. HUERGO, *El carbón y la compañía hullera de Salagasta*, en *Geología y Minas*, I, núms. 1, 2 y 3. Buenos Aires, 1906.
- J. J. J. KYLE, *Informe sobre el carbón de San Rafael*, en *Revista Museo La Plata*, IV. La Plata, 1891.
- Análisis del carbón de Tierra del Fuego*, en *Anales Sociedad Científica*, XLVI, 236-257. Buenos Aires, 1898.
- A. LANDEIRA, *Estudio preliminar de las diferentes variedades de carbones minerales argentinos*, en *Actas y Trabajos del primer Congreso de Química*, IV. Buenos Aires, 1921.
- A. MARCENARO, *Carbón de piedra en la República Argentina*, en *Estudios*, VI 108-112. Buenos Aires, 1903.

- M. PATTIN, *Carbones de Marayes (San Juan)*, en *Actas y Trabajos del primer Congreso de Química*, IV. Buenos Aires, 1921.
- M. PUIGGARÍ, *Esquistos grafitóideos de la Florida (Banda Oriental)*, en *Anales Sociedad Científica*, II, 322-325. Buenos Aires, 1876.
— *Carbón fósil de Mendoza*, *Idem*, XV, 270. Buenos Aires 1883.
- J. RASSMUSS, *Geología de los yacimientos de Carbón en la República Argentina*, Bol. 23, serie B del Ministerio de Agricultura (Sección Minas, Geología e Hidrología). Buenos Aires, 1920.
- JOSÉ A. SALAS, *Carbón de Salagasta*, en *Geología y Minas*, I, núms. 4 y 5. Buenos Aires, 1907.
- D. F. SARMIENTO, *El Carbón de piedra de Paganzo (La Rioja)* en *Obras de Sarmiento*, XLII, 372-375. Buenos Aires, 1886.
- R. STAPPENBECK, *La precordillera de San Juan y Mendoza*, en *Anales Ministerio Agricultura (Sección Geología y Minas)*, IV, nº 3. Buenos Aires, 1910.
- P. T. VIGNAU, *El asfalto de Anca-Mahuida (Neuquen)*, en *Boletín Ministerio Agricultura*, XIV, nº 10. Buenos Aires, 1912.
- R. ZUBER, *Estudio geológico del cerro Cacheuta y sus contornos*, en *Boletín Academia Nacional Ciencias*, X, 448-472. Buenos Aires, 1887.
— *Informe sobre el carbón de piedra de San Rafael* en *Revista Museo La Plata*, IV. La Plata, 1892.
-

DATOS ANALÍTICOS

DE LOS

TABACOS COMERCIALES Y SUS FALSIFICACIONES

POR EL

DOCTOR E. HERRERO DUCLOUX

La campaña realizada en estos últimos años, dentro del territorio de la República, por un grupo de químicos que me honro en llamar mis alumnos, sometiendo a contralor severo la producción y el comercio de las substancias alimenticias, exige en su continuación que la salud pública reclama, el conocimiento exacto de las materias primas y de los productos con ellas elaborados, como base de leyes y reglamentaciones a imponerse en el futuro, con estrictez pero con justicia.

La tarea del químico bromatólogo en este asunto es compleja si debe contemplar los intereses, muchas veces antagónicos, del productor y del consumidor, tratando por una parte de que no se abuse de la fé pública dando oropel por oro de ley, cuando se ofrece ocre por cacao en polvo, aceite de algodón por el de oliva, margarina por manteca, kaolín por harina, jarabe de glucosa por miel de abejas, etc., y vigilando al mismo tiempo porque se excluyan en los alimentos aquellas substancias, conservadores o colorantes y aún productos de descomposición, cuya acción sobre la salud sea nociva, constituyendo por su presencia doble delito contra los intereses y la vida misma de los individuos.

Y esta tarea, difícil en sí cuando de alimentos verdaderos se trata, es decir, al estudiar las substancias generadoras de energía o de materia en los organismos, por un metabolismo más o menos complejo y obscuro, tór-nase más ardua, discutible en sus fundamentos y arriesgada en sus conclu-

siones, si se considera el grupo numeroso de productos que los químicos alemanes encierran hábilmente en el capítulo de los *Genussmittel*, traducidos por nosotros como alimentos de ahorro, estimulantes o auxiliares, y entre los cuales, con algo de esfuerzo, al borde mismo del precipicio en cuyo fondo—como en círculo dantesco—se encuentran los venenos, dignificados a veces por la terapéutica, se sostiene el tabaco, combatido en vano por la higiene, porque en la vida del hombre civilizado, cerebro que piensa o brazo que ejecuta, en el bufete o en la usina, en la trinchera o sobre el mar, ha sido y será “un ocio en el trabajo y un trabajo en el ocio”, dando la ilusión del descanso en la fatiga, del olvido en el recuerdo punzador y del ensueño en el dolor, sin los efectos del opio, la cocaína y el cáñamo índico.

En apoyo de esta afirmación que presta al estudio de los llamados alimentos de ahorro, dificultades de excepción, bastaría citar el conjunto de trabajos meritísimos dedicados en corto lapso de tiempo a las falsificaciones de la yerba mate, ¹ las tesis inaugurales consagradas a los tés, ² cacao y cafés del comercio, inéditas todavía las dos últimas, con gran acopio de datos analíticos.

Pero la complejidad de las cuestiones planteadas se exagera al encarar el estudio de los tabacos comerciales, pues no solo es discutible su calidad de alimento de ahorro, accesorio, complementario, auxiliar o estimulante, sino que parece ocioso pretender discutir de lo bueno o de lo malo, donde todo es peor.... dentro de los preceptos de la higiene y cuando el químico se siente inclinado a pensar que su labor es inútil, salvo el caso de considerar la droga como agente terapéutico o elemento precioso en la fitopatología o en la medicina veterinaria. Sin embargo el químico es moralizador, pero no moralista, con lo que quiero decir que no es de su incumbencia predicar *prohibiciones* más o menos justificadas, correspondiéndole la misión de asesorar al industrial y al comerciante, representantes de intereses creados formidables, al higienista y al fisiólogo como investigadores y legisladores, y a los poderes públicos como perceptores de renta, producto del gravamen que sobre el tabaco pesa en casi todos los países civilizados y que en la República representa como entrada en las arcas del Estado una suma superior a cuarenta millones de pesos por año. ³

Así planteada la cuestión, queda justificada sino allanada la tarea del químico analizador: buscará los medios de distinguir el tabaco de lo que

¹ E. HERRERO DUCLOUX, *Las ciencias químicas en la República Argentina (1872-1922)* Memoria presentada a la *Sociedad Científica Argentina*.

² INÉS PIEROTTI [DE SOARES TELLES], *Contribución al estudio de los tés del comercio*. Buenos Aires, 1919.

³ El monto de lo recaudado por tabacos en 1919 puede representarse así en cifras redondas: Producción nacional, cigarrillos 28.400.000 pesos, cigarros 3.700.000 pesos, tabaco suelto 5.800.000 pesos; Importación, cigarrillos 230.000 pesos, cigarros 2.900.000 pesos, tabaco suelto 90.000. Para 1923 el rendimiento de este impuesto se ha calculado en 48 ½ millones de pesos.

COMPOSICIÓN DE CIGARRILLOS

CUADRO I

	a	1	2	3	4	5	6	7	8	26	27	28	b	12
DATOS GENERALES														
Categoría .	10	10	10	10	10	10	10	10	10	15	15	15	15	20
Peso medio en tabaco	1,050	0,914	0,930	1,340	1,150	1,300	2,410	1,084	0,940	1,130	1,290	1,150	1,156	0,995
Peso medio en papel .	0,036	0,036	0,044	0,043	0,044	0,074	0,229	0,037	0,040	0,042	0,042	0,036	0,037	0,041
Valor aparente	0,714	0,730	0,470	0,830	0,730	0,730	1,430	0,730	0,730	0,833	0,833	0,833	0,884	0,955
Valor real (1 Kg.).	6,80	7,82	5,32	6,22	6,21	5,50	5,92	6,58	7,60	7,37	6,47	7,30	7,62	6,90
Cenizas de papel %	4,93	5,60	3,52	3,47	5,56	1,81	2,64	2,86	3,02	6,06	2,98	2,07	3,93	6,42
DATOS QUÍMICOS														
Humedad	7,77	10,46	10,91	11,20	10,12	10,52	11,85	10,59	7,52	10,32	10,12	9,42	7,91	7,76
Cenizas totales	19,66	20,32	21,99	19,33	24,94	24,21	18,03	23,38	20,94	18,34	18,90	21,72	23,58	19,01
Extracto alcohólico	16,75	6,90	5,07	7,63	6,06	6,35	9,05	6,91	6,17	6,20	6,89	5,97	5,85	—
Resina total (Kissling)	15,86	12,66	11,44	11,70	12,42	12,70	12,12	13,40	13,71	13,12	13,20	—	11,47	11,98
Ácidos en C ₄ H ₆ O ₆ (Toth)	8,85	8,90	9,60	9,76	8,35	10,77	10,76	11,45	11,33	11,72	11,20	12,34	—	10,37
N orgánico y amoniacal.	2,77	—	—	—	3,88	—	—	3,96	—	—	4,98	—	2,66	5,05
Nicotina (Keller)	1,49	2,06	2,17	1,99	2,36	2,18	2,15	2,38	1,98	2,03	3,30	2,39	1,47	4,40
Celulosa	15,21	16,60	13,88	15,96	15,66	16,44	14,65	17,80	16,30	17,12	14,25	15,69	14,10	15,25
Aroma	muy fuerte	fuerte	fuerte	muy fuerte	suave	suave	fuerte	fuerte	suave	suave	suave	suave	fuerte	fuerte
Combustibilidad .	mediana	buena	regular	mala	mala	buena	buena	mala	buena	exagerada	exagerada	buena	mala	exagerada
COMPOSICION DE CENIZAS														
Fracción insoluble .	64,90	69,60	70,20	65,80	74,90	79,10	68,20	70,30	70,10	67,20	65,80	76,80	59,10	70,10
Fracción soluble.	35,10	30,40	29,80	34,20	25,10	20,90	31,80	29,70	29,90	32,80	34,20	23,20	30,90	29,90
Carbón	1,10	1,22	2,30	3,80	2,09	0,50	0,96	2,46	0,44	—	—	0,70	3,39	—
Arena y sílice	16,58	21,90	19,20	11,10	34,41	3,65	14,34	13,28	12,06	23,80	19,80	36,81	27,40	19,30
Acido sulfúrico en SO ₃	3,60	4,16	3,47	4,51	2,78	4,02	5,28	3,32	4,20	4,00	3,77	3,09	3,61	3,80
Acido carbónico soluble en CO ₂	5,61	6,44	7,06	7,93	5,78	3,83	6,79	5,34	5,16	5,08	4,40	2,84	1,86	4,52
Acido carbónico insoluble en CO ₂	15,04	14,90	15,71	15,83	11,38	17,00	17,64	17,56	20,58	16,12	16,64	12,96	16,89	18,24
Acido clorhídrico en Cl	3,46	3,60	2,45	2,53	1,95	1,96	3,04	2,44	3,94	4,77	6,40	4,26	4,71	6,18
Oxido cálcico en CaO	16,60	16,95	15,98	17,11	13,56	16,33	16,44	15,92	18,31	15,00	14,77	13,07	17,15	16,70
Oxido magnésico en MgO	4,31	3,98	3,83	4,05	16,07	3,96	4,19	3,55	4,47	5,17	—	—	3,90	4,17
Oxido potásico en K ₂ O	19,50	—	20,33	20,06	16,07	15,40	20,90	20,11	18,54	19,44	17,80	14,99	11,60	15,88

NOTA.— Los datos químicos que figuran en el cuadro corresponden a una riqueza en agua uniforme de 10 %.

no sea tabaco y tratará de establecer categorías en los tabacos puros. Con lo primero resolverá el problema de las falsificaciones, persiguiendo el engaño, el abuso de la buena fé pública y con lo segundo servirá los intereses de la industria y del comercio directamente e indirectamente los del Estado. Y si se le reprocha su complicidad en el fomento del vicio, puede justificarse por el fin que persigue y por la reflexión de que es injusto pedir al laboratorio lo que la escuela, el palacio legislativo y la iglesia reunidos no han podido lograr.

Estas consideraciones definen el carácter del presente trabajo, contribución de ningún modo definitiva al estudio de algo que cambia y evoluciona de continuo, por el origen de los materiales, los procedimientos de su preparación y las formas de su presentación que la moda influencia notablemente. He utilizado como base de conocimiento de los materiales extranjeros la copiosa bibliografía que resume König ⁴ en su obra monumental y para los tabacos indígenas memorias y monografías de verdadero valor ⁵; unas y otras debían dirigir mis propias investigaciones, desde que somos consumidores y productores y nuestro mercado, por lo cosmopolita de la población, es excepcionalmente policromo en calidad y naturaleza de los productos manufacturados.

FALSIFICACIONES DEL TABACO

Pocos productos comerciales superan al tabaco en la variedad de sus falsificaciones, realizadas por substitución parcial o total de la hoja del mismo con hojas y otros órganos de vegetales diversos y también por adición de substancias minerales y orgánicas, destinadas a aumentar su peso, prestarle aroma y sabor particulares, corregir sus condiciones de combustibilidad, disimular la presencia de plantas extrañas o manipulaciones prohibidas y aún, dotarlo de propiedades narcóticas.

Estas falsificaciones varían según los países y la categoría de los tipos comerciales y pueden exagerarse en condiciones excepcionales, como las creadas en los países del centro de Europa durante la guerra mundial.

En épocas normales se substituyen las hojas de tabaco por las de re-

⁴ J. KÖNIG, *Chemie der Nahrungs-und Genussmittel sowie der Gebrauchsgegenstände*. Berlín, 1903-1920.

⁵ DOMINGO PARODI, *Algunas observaciones sobre el cultivo y la composición química del tabaco paraguayo*, en *Revista Farmacéutica*, I, 458-462. Buenos Aires, 1860.

JUAN J. J. KYLE, *Análisis de varias muestras de tabacos cultivados en el país*, en *Anales Sociedad Rural*, XIII, 417-418. Buenos Aires, 1879.

J. MONSALVE, *Tratado del cultivo y elaboración del tabaco en la provincia de Buenos Aires*. [Análisis químicos del Dr. Carlos Spegazzini]. La Plata, 1894.

JOSÉ COMIN, *Et tabaco, contribución al estudio de los tabacos argentinos*. Buenos Aires, 1906.

molacha, acedera, meliloto, girasol, papa, achicoria, ruibarbo, olmo, plátano, nogal, tilo, acacia y eucaliptus, tolerándose en Alemania una cierta proporción de hojas de tusílogo, guindo, cerezo y rosal, siendo obligatoria la declaración de presencia del lúpulo y proscribiéndose el té y las partes desprovistas de nicotina del vegetal genuino ⁶. Se emplea también como fraude el aserrín de sauco y de caoba, el marco de café, el polvo de tanino de eucina y nuez de agallas y la camomilla, llegando excepcionalmente a usarse el opio, sustancias todas complejas en su composición y en sus efectos, a las cuales habría que añadir los colorantes de la goma guta, de la cúrcuma, del campeche y de palo Brasil y las salsas generadoras de sabor y olor, conteniendo azúcar, miel, vino dulce, canela, cardamomo, vainilla, agua de rosas, estoraque, nuez moscada, canela, clavos de olor, habas tonga, entre los muchos elementos utilizados en la preparación de tipos característicos del comercio, siendo discutible su calidad de adulterantes, como veremos más adelante.

Los cuerpos minerales más comunes entre los adulterantes son la arena, pasando de la proporción de 10 o|o, el ocre y la tierra sombra, el sulfato ferroso, el nitrato potásico, el cloruro amónico, las sales potásicas y sódicas, ⁷, el polvo de turba y el negro-marfil, el cromato potásico y el minio.

Según sea el producto elaborado, puede temerse una falsificación distinta. Así en los cigarros, no es común el empleo de hojas extrañas y de salsas, pero en cambio debe temerse la extracción o agotamiento con fines de suavizar un producto fuerte, la tintura de la capa o cubierta externa para simular tabacos oscuros o vivificar hojas descoloridas, no siendo raro que éstas se forren con papel impregnado de jugo de tabaco. En cigarrillos y en tabaco cortado o picado es frecuente la presencia de hojas extrañas, el empleo de salsas, el agotamiento acuoso, la descoloración por anhídrido sulfuroso y las tinturas antes citadas. Y no considero el rapé por su escasa importancia entre nosotros, pero no hay duda de que por su estado permite como ningún otro producto los fraudes más groseros.

Es indudable que el factor papel en los cigarrillos tiene su importancia y la pureza del mismo debe merecer por parte del analizador especial atención, pues ha de rechazarse aquel que contenga elementos tóxicos, incluídos para dar solidez y blancura a las cenizas y también como encendedores en peregrinas combinaciones que pretenden ahorrar al fumador la cerilla fosfórica... De otro orden serían los papeles llamados medicinales, cuya acción no puede tomarse en serio, cuando se llaman fortificantes (ferruginosos) o digestivos (con pepsina) o pectorales (con alquitrán de haya), por lo cual no pueden tolerarse en nombre del buen senti-

⁶ A. BEYTHIEN, C. HARTWICH Y M. KLIMMER, *Handbuch der Nahrungsmittel - Untersuchung*, Anhang, 394. Leipzig, 1919.

⁷ G. A. HENRIECK, *Du tabac*. Paris, 1889.

COMPOSICIÓN DE CIGARRILLOS

CUADRO II

	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t	u	v	w	x	y	z	
DATOS GENERALES																									
Categoría	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Peso medio en tabaco	1,171	1,076	1,210	1,327	1,240	1,090	1,147	1,167	1,400	1,140	1,095	1,260	0,940	1,050	1,230	1,150									
Peso medio en papel.	0,036	0,038	0,040	0,037	0,040	0,039	0,039	0,040	0,100	0,040	0,046	0,041	0,057	0,045	0,041	0,041									
Valor aparente	1,430	1,430	1,430	1,430	1,430	1,430	1,430	1,430	1,670	1,430	1,430	1,430	1,480	1,430	1,430	1,430									
Valor real (1Kg.)	12,20	13,40	11,78	10,75	11,45	13,10	12,50	12,28	11,90	12,50	13,00	11,30	15,25	13,62	11,60	12,45									
Cenizas de papel %.	3,84	3,89	6,91	6,55	3,67	6,18	10,00	3,68	9,70	3,36	4,07	2,93	6,58	5,81	5,37	3,13									
DATOS QUÍMICOS																									
Humedad	12,91	8,02	10,43	10,92	11,24	8,63	8,50	8,00	10,30	7,65	8,28	8,38	8,87	7,87	9,43	8,80									
Cenizas totales.	17,69	16,04	17,93	17,24	17,75	17,34	19,49	18,20	18,73	17,99	19,06	19,64	16,81	17,06	19,71	18,70									
Extracto alcohólico	6,41	6,06	5,86	6,42	6,20	6,24	8,89	6,17	5,88	6,21	6,27	6,30	5,55	13,25	6,60	—									
Resina total (Kissling).	12,86	12,44	13,24	13,71	13,11	12,08	12,36	12,53	12,55	13,05	12,95	13,47	11,46	12,11	12,14	11,87									
Ácidos en C ₄ H ₆ O ₂ (Toth)	8,86	9,42	8,66	10,20	10,31	10,24	7,86	8,43	9,19	9,00	8,95	8,33	8,88	8,03	10,41	10,20									
N orgánico y amoniacal.	3,86	—	—	—	3,81	—	3,43	—	—	—	—	—	2,61	—	—	—									
Nicotina (Keller).	2,39	2,35	2,17	2,49	2,20	2,52	1,91	2,38	2,07	2,73	2,11	1,82	1,29	1,83	2,85	2,36									
Celulosa	13,77	14,69	15,10	14,76	14,20	15,17	16,00	14,98	17,09	13,45	16,42	15,10	14,86	16,09	16,15	14,80									
Aroma	fuerte	suave	suave	suave	fuerte	suave	suave	suave	suave	suave	suave	suave	fuerte	artificial	suave	suave									
Combustibilidad.	buena	mediana	buena	mala	mala	mala	exagerada	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena									
COMPOSICIÓN DE CENIZAS																									
Fración insoluble.	65,60	65,40	71,70	66,60	64,50	65,20	66,90	64,30	67,80	63,80	64,60	69,80	65,50	65,60	68,71	65,80									
Fración soluble	34,40	34,60	28,30	33,40	35,50	34,80	33,10	35,70	32,20	36,20	35,40	30,20	34,50	24,40	31,29	34,20									
Carbón.	—	1,48	1,75	2,88	3,07	3,41	—	0,33	—	—	—	—	—	1,00	1,83	1,00									
Arena y sílice	20,68	20,83	18,41	15,11	13,04	14,11	25,55	17,04	19,08	11,36	11,49	21,47	4,70	15,47	11,44	17,42									
Ácido sulfúrico en SO ₃ .	4,70	4,33	4,70	3,12	4,14	4,23	3,27	3,56	3,71	4,50	4,73	4,05	4,22	3,43	3,21	4,02									
Ácido carbónico soluble en CO ₂ .	4,24	4,74	3,55	5,32	5,28	6,71	3,50	5,01	6,85	5,36	5,61	3,79	6,69	4,40	5,83	5,74									
Ácido carbónico insoluble en CO ₂ .	15,17	13,76	17,25	15,33	15,20	15,04	14,54	15,73	16,94	20,22	17,62	17,15	22,32	17,22	19,65	16,30									
Ácido clorhídrico en Cl	7,68	7,66	4,64	5,98	6,77	6,43	5,66	4,08	4,21	6,66	5,94	6,56	5,90	5,06	4,60	6,21									
Oxido cálcico en CaO	13,39	14,55	14,81	16,31	14,79	15,86	15,32	13,99	14,88	18,45	16,90	17,00	20,40	16,76	18,31	14,98									
Oxido magnésico en MgO.	3,11	3,61	—	4,07	3,61	3,88	3,11	3,26	3,59	—	—	4,15	—	—	4,55	3,66									
Oxido potásico en K ₂ O.	22,20	22,80	14,64	19,14	23,28	20,10	16,92	22,90	16,24	19,33	21,75	19,20	20,42	15,15	18,79	20,00									

NOTA.—Los datos que figuran en el cuadro corresponden a una riqueza en agua uniforme de 10 %.

do ⁸. Y merecen en cambio aprobación los que aparecen recubiertos con parafina, corcho u oro en la boquilla, sin excluir los envueltos con pétalos de rosa o impregnados con regaliz, a condición de que estos agregados se hagan en forma higiénica.

La guerra mundial multiplicó las falsificaciones y las legalizó oficializándolas, pues la escasez de tabaco cuando millones de hombres lo exigían en los campamentos, obligó a los químicos de los imperios centrales a encarar el problema de los *Tabakersatzstoffe* como otros muchos sucedáneos y a los vegetales enumerados antes vinieron a agregarse el haya, el arce, la vid salvaje y cultivada, el peral, el manzano y el nogal, el topinambour, la aspérula, la altea y la ortiga, el polvo de raíz de violeta y de valeriana, la lavanda y el tomillo, la menta rizada y la corteza de limón, en mezclas donde el tabaco más o menos noble solo representaba 30 o|o del total ⁹.

Nuestra situación en este terreno era *a priori* favorable por la abundancia de materia prima, el precio relativamente elevado de la mercadería, lo moderno de los sistemas de elaboración que disminuyen el costo para el productor y el contralor relativo que en la industria supone la intervención continua del personal de impuestos internos. Pero si las falsificaciones groseras se hacían difíciles, quedaban las demás en pie y sobre todo, la posible sustitución de clases superiores por inferiores, planteando el problema de clasificación de tipos comerciales en categorías diferentes.

MUESTRAS DE ANALISIS

El trabajo se hizo sobre muestras obtenidas casi totalmente en el comercio, es decir, como el público las recibe para el consumo. De desear hubiese sido disponer de un gran número de muestras tipos, tal como llegan a las fábricas para ser elaboradas; pero los grandes productores no se mostraron—salvo contadas excepciones—propicios a la idea de proporcionar esos elementos de estudio y de ahí el reducido número de tabacos en hoja que he podido examinar (Cuadro V), salvando en parte la deficiencia con la adquisición de cigarrillos cuyo origen ofrecía garantías suficientes de seriedad (Cuadro IV).

Los tabacos de cigarrillos han sido clasificados en tres categorías, considerando su valor real, es decir, el precio del kilogramo: la clase inferior comprende tabacos cuyo valor por kilogramo oscila entre 5,32 y 7,82 pesos, la clase media corresponde a un precio comprendido entre 10,75 y 15,23 y la clase superior abarca tabacos con precio mínimo de 15,45 y con precio

⁸ A. LARBALÉTRIER, *Le tabac*, 191. París, 1891.

⁹ J. KÖNIG, *ibidem*, II, 581.

máximo de 26,30. No necesito advertir que los precios corresponden a los que el público paga y no a los que el fabricante abona.

Los tabacos de cigarros son importados con excepción de las muestras que llevan los núms. 52 y 53; las tres primeras del cuadro, núms. 19, 20 y 33 provienen de Cuba y los números 51 y 54 del Brasil, correspondiendo las dos restantes antecitadas a productos de elaboración indígena.

Los tabacos del cuadro V se presentaban en hoja y fueron extraídos de fardos sellados con la constancia perfecta de origen, por lo cual se estudiaron como tipos.

Al discutir los resultados analíticos insistiré sobre la división adoptada.

METODOS ANALITICOS

Definido el carácter de este trabajo y seleccionadas las muestras según he indicado, corresponde indicar en forma sumaria y precisa los métodos analíticos empleados, pues de su índole particular depende el valor de los datos obtenidos y por lo tanto las conclusiones que de éstos se deduzcan.

Comienzo por establecer que he sacrificado hasta cierto punto la rigurosidad de los resultados a la sencillez y rapidez del método, al elejirlo entre los que podían haberse empleado, con tal que las cifras del preferido fuesen comparables; pues en este género de investigaciones no se persigue el conocimiento de la composición del material en sí—como al estudiar una especie química o un mineral de metales nobles—sino conseguir el mayor número de datos o cifras susceptibles de ser comparados y servir de base al establecimiento de constantes características, ya por sí mismos o relacionándolos convenientemente.

Los datos generales exigen muy breve explicación, dejando de lado lo que a valor comercial, categoría, valor aparente y real se refiere por haberlo definido al considerar las muestras. El peso medio en tabaco y en papel se hizo sobre veinte piezas y las cenizas del papel por incineración simple en horno de mufla a baja temperatura, completando este dato con el estudio químico de las mismas, según se indicará al considerar los resultados obtenidos.

En los datos químicos de composición inmediata, se tuvo en cuenta lo que generalmente se acepta como base de criterio de pureza y de calidad, adoptando en sus grandes líneas el procedimiento aconsejado por Kissling¹⁰, con las modificaciones que a continuación se indican.

Humedad.—Este dato corresponde en este estudio a la pérdida sufrida por 4 gramos del material pulverizado, en secador de ácido sulfúrico, a la

¹⁰ A. BEYTHIEN, C. HARTWICH Y M. KLIMMER, *ibidem*, I, 863-866. Leizig, 1914.

CUADRO III COMPOSICIÓN DE CIGARRILLOS

	21	22	23	24	29	30	31	61	l	m	n	o	p	q	r	s	t	u	v	w	x	17	18	
DATOS GENERALES																								
Categoría	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	40	40	40
Peso medio en tabaco	1,050	1,240	1,239	1,250	1,120	1,110	1,139	1,090	1,415	1,249	1,077	1,145	1,211	1,457	1,106	1,037	1,336	1,147	1,048	1,360	1,330	1,088	1,088	
Peso medio en papel	0,040	0,044	0,038	0,043	0,041	0,038	0,035	0,034	0,048	0,044	0,038	0,044	0,035	0,043	0,038	0,034	0,045	0,045	0,042	0,050	0,043	0,041	0,041	
Valor aparente	2,130	2,130	2,130	2,130	2,130	2,130	2,130	1,870	2,130	2,130	2,130	2,130	2,130	2,130	2,130	2,130	2,130	2,860	2,860	2,860	2,860	2,860	2,860	
Valor real (1 Kg.).	20,60	17,40	17,50	17,20	19,15	19,40	18,90	17,30	15,45	17,10	19,90	18,75	17,70	14,70	19,40	20,70	16,00	25,00	26,20	20,80	21,60	26,30	26,30	
Cenizas de papel %.	7,02	4,36	5,28	5,78	4,96	4,45	5,00	6,64	5,44	4,43	1,46	4,95	4,72	6,57	3,07	9,12	9,35	38,50	6,25	4,72	3,08	6,27	6,27	
DATOS QUÍMICOS																								
Humedad	8,45	9,12	9,06	8,77	8,66	8,43	7,79	8,24	10,90	12,18	12,66	12,03	12,77	11,29	11,11	10,43	8,22	12,74	11,07	11,90	7,46	7,34	7,34	
Cenizas totales	18,96	18,70	16,08	18,96	18,04	19,00	18,22	17,73	18,09	18,69	17,83	18,37	17,74	17,25	17,66	19,52	16,83	18,20	19,32	18,68	18,13	19,24	19,24	
Extracto alcohólico	6,31	—	6,72	5,88	6,10	6,15	8,84	13,10	7,42	6,20	5,97	—	12,45	8,32	6,72	6,35	5,90	6,87	5,96	9,55	12,33	—	—	
Resina total (Kissling)	9,38	9,41	10,47	9,91	8,89	8,00	9,42	9,04	9,00	10,10	10,49	9,60	9,05	9,00	9,56	9,44	8,77	8,33	7,47	7,52	7,17	8,99	8,99	
Ácidos en C ₁₆ H ₃₂ O ₈ (Toth)	10,11	10,42	9,69	8,88	6,34	9,34	7,77	10,20	10,26	—	9,35	9,80	10,11	10,94	7,84	10,49	11,79	11,33	10,41	8,22	9,80	10,27	10,27	
N orgánico y amoniacal	—	—	3,81	—	—	—	—	3,24	—	5,11	—	—	—	3,96	4,41	—	—	—	3,97	—	—	5,86	5,86	
Nicotina (Keller)	2,79	2,44	2,08	2,16	2,11	3,24	2,88	1,77	2,82	3,30	2,42	2,39	2,17	2,24	2,43	2,33	2,41	2,43	2,59	3,33	3,57	4,98	4,98	
Celulosa	12,29	13,37	15,44	13,35	15,20	14,44	14,76	12,88	15,75	14,90	14,73	14,48	14,21	14,98	14,87	16,11	15,01	15,98	14,77	14,96	12,80	19,17	19,17	
Aroma	suave	suave	suave	fuerte	suave	suave	suave	artificial	suave	suave	suave	suave	artificial	fuerte	suave	suave	suave	suave	suave	fuerte	artificial	suave	suave	
Combustibilidad	buena	buena	buena	mediana	buena	buena	exagerada	buena	mala	mediana	regular	mala	buena	mediana	exagerada	regular	regular	buena	buena	exagerada	buena	buena	buena	
COMPOSICIÓN DE CENIZAS																								
Fracción insoluble	63,70	64,50	67,80	63,40	68,50	63,90	63,50	60,80	71,30	61,30	62,00	55,60	67,20	75,60	68,70	77,50	73,40	72,10	67,43	64,80	70,60	70,20	70,20	
Fracción soluble	36,30	35,50	32,20	36,60	31,50	36,10	36,50	39,20	28,70	38,70	38,00	44,40	32,80	24,40	31,30	22,50	26,60	27,90	32,57	35,20	29,40	29,80	29,80	
Carbón	1,45	—	1,39	1,95	1,11	1,77	—	—	3,36	3,44	3,87	3,45	1,96	3,66	—	3,82	3,79	—	1,06	—	—	—	—	
Arena y sílice	5,27	8,36	10,66	10,30	5,70	9,10	11,07	7,27	9,65	6,54	4,81	4,77	8,17	17,16	14,76	31,95	14,80	15,38	15,12	14,28	8,93	7,40	7,40	
Ácido sulfúrico en SO ₃	4,09	4,10	3,13	3,68	3,61	3,62	3,45	3,87	3,50	4,51	3,90	4,70	3,88	3,55	3,83	3,95	3,16	4,79	4,95	5,30	3,53	3,98	3,98	
Ácido carbónico soluble en CO ₂	5,24	6,85	6,39	6,12	5,86	6,26	5,33	5,11	5,04	4,88	5,23	8,44	5,20	3,92	5,54	3,12	3,91	3,89	4,03	4,51	3,79	3,78	3,78	
Ácido carbónico insoluble en CO ₂	20,03	19,88	19,54	17,64	22,18	18,52	18,17	18,75	15,95	16,99	16,97	14,90	20,28	17,54	19,12	12,05	17,28	19,86	17,53	18,13	24,37	23,93	23,93	
Ácido clorhídrico en Cl	6,02	6,57	3,61	4,25	4,62	5,31	5,20	6,02	4,91	6,78	5,26	5,52	4,68	4,90	5,50	5,03	4,09	4,71	4,89	6,29	4,61	5,89	5,89	
Oxido cálcico en CaO	18,33	17,49	16,90	15,55	20,40	16,05	16,32	15,87	15,86	17,00	16,42	12,26	17,77	17,10	17,14	10,71	16,66	17,76	15,41	18,01	18,88	16,47	16,47	
Oxido magnésico en MgO	4,57	4,18	4,06	3,37	4,29	3,91	3,86	3,25	3,06	4,06	3,91	3,11	4,35	—	4,19	2,73	4,18	4,33	3,86	4,44	4,85	3,76	3,76	
Oxido potásico en K ₂ O	19,70	20,35	20,77	23,40	17,95	16,29	16,23	17,94	19,19	21,65	18,07	28,61	19,58	15,24	19,92	13,47	14,97	9,72	17,76	20,93	16,56	17,37	17,37	

NOTA.— Los datos químicos que figuran en el cuadro corresponden a una riqueza en agua uniforme de 10 %.

temperatura ordinaria, hasta constancia de peso, que generalmente se alcanzaba en 30 días.

Cenizas totales.—Se determinan sobre 10 gramos en cápsulas chatas de platino y en horno de mufla, sin pasar del rojo sombra, para evitar fusiones parciales y eliminar el peligro de pérdidas por volatilización, llevándolas después por 3 horas a estufa de aire entre 100 y 110° C para favorecer la carbonatación de las bases alcalinoterrosas.

Las cenizas destinadas al análisis cuantitativo de las mismas se obtuvieron en cápsulas chatas de porcelana, también en el horno de mufla, pero a baja temperatura, sacrificando su pureza—véase el contenido de algunas en carbón residual—a la conservación integral de sus elementos y en especial de sus álcalis y cloruros.

Extracto alcohólico.—Corresponde este dato a un modo operatorio convencional y podría definirse como la suma de sustancias solubles que 10 gramos del material pulverizado ceden a 200 cm³. de alcohol de 95°, a la temperatura ordinaria, durante 15 días de maceración y con agitaciones repetidas, relacionando el resultado a 100 gramos de la muestra.

Al considerar los resultados numéricos, explicaré mi preferencia por tal extracto, dejando de lado el acuoso que en muchos casos aceptan los autores especialistas.

Resina total. (Kissling).—Podría llamarse más exactamente extracto en éter de petróleo y corresponde en realidad a la suma de grasa, cera, sustancias colorantes y resinas solubles en el citado vehículo, como lo demuestra el color, aspecto, olor y consistencia del producto que se pesa. Se extrajeron 10 gramos de las muestras con éter de petróleo y agotados proporcionaron un líquido que, por evaporación del disolvente—recuperado en tubos de Soxhlet—abandonaban un residuo que tras una desecación en estufa bañomaría, por dos horas, se pesaba.

Ácidos totales. (Toth).—Por el procedimiento seguido se consiguió el conjunto de los ácidos orgánicos fijos y volátiles que el tabaco contiene, málico, cítrico, oxálico, acético y tánico, calculados en ácido málico. Para ésto se humedecían 5 gramos de la muestra con 5 cm³. de ácido sulfúrico diluído al quinto, agregando luego yeso hasta obtener una masa sólida, fácilmente desmenuzable; se añadía después al conjunto en frasco cerrado a osmeril, 150 cm³. de éter ordinario, se agitaba repetidas veces, durante 48 horas y del líquido se extraían 50 cm³. que adicionados con 50 cm³. de agua destilada y algunas gotas de fenolftaleína se neutralizaban con una solución de K (OH) $\frac{N}{5}$ calculando los resultados en ácido málico.

¹¹ J. KÖNIG, *ibidem*, III, 1ª Parte.

Nitrógeno orgánico y amoniacal.—Sobre 2 gramos de la muestra se aplicaba el método clásico de Kjeldahl ¹¹, no realizando el ataque previo reductor de Joldbauer, para no transformar los nitratos que pudiesen encontrarse natural o artificialmente.

Nicotina (Keller).—Se adoptó al principio el método de Bertrand y Javillier ¹², con el modo operatorio aconsejado por el Bureau of Animal Industry del Ministerio de Agricultura de los Estados Unidos, en su boletín núm. 133 y solo la carencia del reactivo precipitante (ácido sílicowolfrámico) me obligó a decidirme por el de Keller.

No son escasos los procedimientos que pueden emplearse con resultados seguros, algunos debidos a autores indígenas (Ducco, Sánchez) y otros originales de químicos extranjeros, por gravimetría, volumetría, calorimetría y por polarimetría, todos estudiados con especial cuidado en la tesis de mi distinguido exalumno doctor Pedro E. Miranda ¹³; pero la circunstancia apuntada, llevome a preferir por su sencillez y rapidez el método volumétrico de Keller que Thoms y Pontag consideraban como exacto y que el doctor Miranda juzga como el que ofrece más seguridades o garantías entre los de su género, aunque no lo acepta para los extractos comerciales de tabaco.

Se pesaron 6 gramos de tabaco desecado a la temperatura ordinaria y en frasco cerrado a esmeril se humedecieron con 10 cm³. de K (OH) al 20 o|o, añadiendo una mezcla de 60 cm³. de éter ordinario y 60 cm³. de éter de petróleo, exactamente medidos; se agitó repetidas veces en forma enérgica durante 30 minutos y después de 4 horas, se extrajeron 100 cm³. del líquido etéreo, filtrando sobre algodón que se lavaba con pequeños volúmenes de la mezcla de éteres; eliminado el amoníaco libre por una corriente de aire que burbujeaba durante 2 minutos en el líquido, se añadía 10 cm³. de alcohol, 2 gotas de solución de iodo eosina al 1 o|o y 10 cm³ de agua destilada, titulando la alcalinidad con H₂SO₄ $\frac{N}{10}$ hasta desaparición del color rojizo.

Celulosa.—Como celulosa bruta debería figurar en los cuadros de resultados, pues el método adoptado no proporciona celulosa pura. Procedióse exactamente con arreglo al modo operatorio indicado en el *Report of the Commitee on editing tentative and official methods of Analysis* ¹⁴ de los Estados Unidos.

Composición de las cenizas.—Hecha la separación de las dos fracciones

¹² *Annales de Chimie Analytique*, XIV, 165. Paris, 1909.

¹³ PEDRO E. MIRANDA, *Determinación de la nicotina*. (Tesis del doctorado). Buenos Aires, 1922.

¹⁴ *Journal of the Association of Official Agricultural Chemists*, II, 118. Baltimore, 1916.

CUADRO IV COMPOSICION DE CIGARROS

	19	20	23	51	52	53	54
DATOS GENERALES							
Categoría	60	120	100	20	5	10	15
Peso medio en tabaco	6,500	10,200	10,500	6,000	7,200	6,500	7,000
Valor real (1 Kg.).	92,30	117,60	95,20	33,33	6,94	15,30	21,40
DATOS QUIMICOS							
Humedad	7,92	8,19	9,14	10,11	11,24	9,44	8,75
Cenizas totales	17,70	18,35	16,82	15,37	21,35	19,87	18,80
Extracto alcohólico	8,66	9,05	6,87	6,45	6,00	—	5,90
Resina total (Kissling)	10,45	10,86	9,82	12,13	13,71	13,80	12,60
Acidos en C ₄ H ₆ O ₆ (Toth).	11,06	12,31	11,77	8,41	6,73	8,90	—
N orgánico y amoniacal	—	5,22	—	3,39	3,22	—	4,86
Nicotina (Keller).	2,60	3,31	3,51	1,98	2,02	2,43	3,17
Celulosa	13,77	13,33	14,95	16,30	17,46	19,31	17,74
Aroma	suave	fuerte	suave	suave	fuerte	suave	suave
Combustibilidad.	buena	buena	buena	buena	regular	mediana	buena
COMPOSICION DE CENIZAS							
Fracción insoluble	—	67,20	61,10	71,49	51,43	60,32	60,19
Fracción soluble.	—	32,80	38,90	28,51	48,57	39,68	39,81
Carbón.	—	—	—	1,46	1,77	1,45	1,31
Arena y sílice.	10,70	7,50	19,07	13,28	5,15	10,34	6,69
Acido sulfúrico en SO ₃	3,76	3,80	3,97	3,04	4,21	3,96	3,93
Acido carbónico soluble en CO ₂ .	3,34	5,03	6,97	5,81	9,72	6,88	8,58
Acido carbónico insoluble en CO ₂ .	22,80	21,86	14,54	19,33	15,28	16,32	18,13
Acido clorhídrico en Cl	6,13	6,18	4,30	3,39	6,49	5,50	2,83
Oxido cálcico en CaO	17,33	18,80	13,11	—	13,48	15,17	—
Oxido magnésico en MgO	4,09	4,62	3,18	4,87	—	3,81	5,32
Oxido potásico en K ₂ O.	18,30	19,64	17,32	11,40	26,46	21,96	24,19

NOTA.—Los datos químicos que figuran en el cuadro corresponden a una riqueza en agua uniforme de 10 %.

soluble e insoluble en agua, para poder evaluar el anhídrido carbónico correspondiente a cada una, se determinaron los elementos constitutivos de las cenizas, siguiendo la marcha analítica que con todo detalle dejo indicada en el trabajo ¹⁵ de carácter análogo que sobre yerba mate publicara con la bibliografía correspondiente en 1915, lo que hace ocioso su reproducción aquí.

Aroma y combustibilidad.—Como datos complementarios, empíricos mas no despreciables, hago constar el aroma y la combustibilidad, apreciados sin aparatos ni reactivos especiales. Así, el primero se determinaba directamente y se completaba, colocando una pequeña cantidad del material (5-6 g) en un vaso de Erlenmeyer de 250 cm³. cerrado con corcho nuevo que se calentaba entre 40 y 50° C por 5', con lo que se exageraba el olor propio observado. La combustibilidad se apreció sobre los cigarrillos y cigarrillos, encendiéndolos como hace el fumador, abandonándolos luego y repitiendo la observación varias veces antes de establecer un juicio al respecto; con las muestras en hojas se procedió por el procedimiento clásico.

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

Con los cuadros que encierran los resultados analíticos, debo ahora formular las conclusiones de mi trabajo, previa discusión de ese cúmulo de cifras, ordenadas uniformemente para todas las categorías examinadas y cuyo valor, que no pretendo exagerar, queda exactamente fijado en el capítulo anterior.

Terminado este estudio llegó a mis manos, por intermedio del ingeniero Alejandro Botto, decano de la facultad de agronomía, una muestra de tabaco cultivado en la estación Donselaar (F. C. S.) y creo oportuno incluir los resultados de su análisis—que practicara con el ingeniero Max Autschalom—correspondientes a los métodos adoptados para las demás muestras.

Humedad	15,39
Cenizas.	17,87
Extracto acuoso.	27,15
Id. alcohólico.	12,88
Resina total	9,23
Acidos en C ₄ H ₆ O ₅	10,52
N amoniacal y orgánico	3,64
Nicotina	2,07
Celulosa	4,78
Almidón	0,28
Aroma	suave
Combustibilidad.	buena

¹⁵ E. y L. HERRERO DUCLOUX, *Datos analíticos de la yerba mate y sus falsificaciones*, en *Revista del Museo de La Plata*, XXIII, 121-163. Buenos Aires, 1915.

Dos criterios principales deben tenerse en cuenta, independientes entre sí, aunque en muchos casos se contemplen simultáneamente: el criterio de pureza y el de calidad. El primero sirve para determinar la presencia de esos materiales inorgánicos y orgánicos que se enumeran entre las falsificaciones, así como la ausencia o substracción parcial de elementos normales constitutivos de la hoja del tabaco; en tanto que el segundo pretende clasificar los tabacos genuinos en tipos o categorías, con un valor comercial determinado.

El criterio de pureza debía teóricamente apoyarse en la composición química del material, pero erraría quien creyese que un análisis sumario o completo puede por sí solo dar la solución de tal problema. En efecto, si observamos los datos de composición química que hoy se aceptan para el tabaco ¹⁶, los límites entre los cuales oscilan los diferentes elementos aparecen en un primer examen como muy alejados entre sí:

	Mínimo	Máximo	Medio	
Agua. .	1,0	16,5	8,0	
Azoe total	1,5	7,0	3,65	
Fracciones del ázoe	Proteína	0,9	3,0	1,57
	Amidas	0,5	2,5	1,20
	Nicotina	V.	0,78	0,32
	Amoníaco.	0,07	1,23	0,34
	Acido nítrico.	0,03	0,65	0,22
Grasa (sin resina).	0,29	3,38	1,21	
Cera .	0,21	0,41	0,28	
Extracto acuoso seco .	35,0	54,0	45,0	
Celulosa bruta .	3,5	15,75	11,15	
Subst. pépticas (?)	6,25	11,85	9,45	
Resinas totales .	3,85	15,75	7,80	
a) Sol. en éter de petróleo	1,44	5,54	3,20	
b) Sol. en éter etílico	0,75	5,52	1,54	
c) Sol. en alcohol	1,50	3,70	2,11	
Acido málico	3,49	13,73	8,83	
Acido cítrico	0,55	8,70	3,65	
Acido oxálico.	0,95	3,75	2,35	
Acido acético.	0,20	0,80	0,30	
Acido tánico	0,30	2,35	1,05	
Cenizas .	12,0	29,50	20,85	
Cal	2,40	7,55	5,30	
Potasa	1,10	6,25	3,50	
Alcalinidad (CO ₃ K ₂ en cenizas)	0,05	5,55	2,05	
Acido fosfórico	0,20	1,25	1,00	
Cloro.	0,08	3,00	0,90	
Acido sulfúrico	0,27	1,39	0,81	

¹⁶ J. KÖNIG, *ibidem*, III, 3ª Parte, 306.

CUADRO V

TABACOS EN HOJA

TIPOS DEL COMERCIO

	Habana	Bahía patente	Bahía tercera	Bahía 3a 3a	Tucumán	Salta	Corrientes	Misiones
DATOS QUIMICOS								
Humedad	16,68	9,44	11,36	6,40	9,06	17,14	11,13	16,90
Cenizas totales	18,93	19,25	15,75	21,80	25,27	17,98	27,52	16,64
Extracto alcohólico	11,29	10,83	14,31	15,66	5,51	9,63	12,44	13,16
Resina total (Kissling)	10,94	11,74	11,90	12,27	11,44	12,31	12,48	11,90
Acidos en C ₄ H ₆ O ₆ (Toth).*	13,59	11,75	8,28	8,91	10,65	13,72	11,25	14,73
N orgánico y amoniacal.	5,76	4,62	3,88	3,65	4,71	3,67	4,86	4,99
Nicotina (Keller).	3,52	2,43	2,13	1,98	2,51	2,38	2,75	3,00
Celulosa	24,69	16,98	26,80	26,87	22,70	19,28	13,32	15,93
Aroma	suave	suave	suave	fuerte	fuerte	suave	fuerte	fuerte
Combustibilidad.	buena	buena	buena	buena	regular	buena	buena	regular
COMPOSICION DE CENIZAS								
Fracción insoluble.	60,05	72,39	78,53	75,94	77,09	73,07	90,60	73,96
Fracción soluble	39,95	27,61	21,47	24,06	22,91	26,93	9,40	26,04
Carbón .	1,02	—	—	—	1,49	1,79	—	1,86
Arena y sílice.	1,43	36,77	60,12	40,28	31,36	6,36	56,90	2,72
Acido sulfúrico en SO ₃	1,58	1,89	1,11	0,99	0,74	2,18	0,77	1,49
Acido carbónico soluble en CO ₂	7,19	4,87	4,58	3,79	6,63	4,91	1,74	6,43
Acido carbónico insoluble en CO ₂	20,24	12,52	6,35	13,64	15,40	23,20	11,94	24,80
Acido clorhídrico en Cl	5,28	2,00	0,66	0,90	V.	3,01	V.	V.
Oxido cálcico en CaO	19,75	9,63	4,51	10,87	14,44	20,21	9,89	20,07
Oxido magnésico en MgO	4,88	—	1,33	2,47	3,31	4,48	2,11	4,59
Oxido potásico en K ₂ O	24,19	16,90	12,66	10,98	16,01	17,45	4,85	12,11

NOTA.— Los datos químicos que figuran en el cuadro corresponden a una riqueza en agua uniforme de 10 %.

Estas oscilaciones de valores pierden mucho de su importancia, si se consideran los datos en sus relaciones mutuas, es decir, estableciendo por el cálculo proporcionalidades que si carecen de carácter absoluto, poseen cierta generalidad y en mi caso particular, una constancia innegable. A su valor absoluto se oponen sin duda las variaciones que pueden introducir la raza considerada, los factores de cultivo, su proceso de maduración, las manipulaciones lícitas antes de entregarlo al consumo, etc., sin olvidar la influencia de los procedimientos analíticos que se adopten. Entre los datos químicos, creo de importancia la relación numérica entre nitrógeno orgánico y amoniacal y nitrógeno de nicotina para señalar presencia de hojas extrañas, pues excepto en las muestras donde la riqueza en alcaloide se exagera,—siendo la falsificación por lo tanto menos probable—conserva un valor muy cercano de diez unidades; con igual carácter debe apreciarse el porcentaje correspondiente a ácidos orgánicos y extracto alcohólico paralelamente al dato numérico anterior, pues la proporción de aquéllos es una característica de las hojas de tabaco y el aumento o disminución de las sustancias solubles en alcohol permitiría presumir el empleo de salsas o extracciones parciales respectivamente.

Pero es entre los datos de la composición mineral, donde las relaciones numéricas antecitadas que he determinado me parecen de mayor utilidad para el propósito perseguido. En efecto, si se observa las proporciones correlativas de la alcalinidad debida a las bases alcalinoterrosas y la misma originada por sales alcalinas, o en otros términos, si se compara el anhídrido carbónico insoluble con el soluble, tomando a éste como dividendo, solo por excepción he hallado valores superiores o inferiores a 3,4—3,5 que aparece como término medio indudable. Y del mismo modo, la relación de óxido cálcico a óxido magnésico oscila entre valores muy vecinos de cuatro unidades, considerando en ambos casos, no la proporción de los elementos en cien partes de hojas, sino relacionados a cien partes de cenizas.

Si a estos datos se suman el de la riqueza en arena y los correspondientes a los ácidos sulfúrico, clorhídrico y nítrico, así como el óxido de potasio, el químico dispone de una base no despreciable para establecer la ausencia de hojas extrañas, dentro de las especies enumeradas al hablar de las falsificaciones más vulgares.

Es evidente que al conocimiento exacto de la composición mineral de las hojas en vegetales herbáceos o arbóreos, se oponen obstáculos que proceden de la influencia indudable de numerosos factores en las proporciones de los elementos llamados normales para una misma especie botánica. Personalmente lo he comprobado en hojas de la *Iodina rhombifolia* ¹⁷

¹⁷ E. HERRERO DUCLOUX Y CAROLINA SPEGAZZINI, *Datos sobre la Iodina rhombifolia* (Hook) en *Revista de la Universidad de Buenos Aires*, XV, 390-412. Buenos Aires, 1911.

por cambio de clima y en análisis inéditos, que he realizado sobre cenizas de hojas de remolacha forragera, radiceta, alfalfa, cerezo, rosal, oxalis y tusílogo; pero aún con tales oscilaciones, la presencia de estas especies podrá presumirse, si se considera que la relación $\text{CaO} : \text{MgO}$ por ejemplo, es excepcional con respecto al tabaco en la remolacha, alfalfa y rosa; como es exagerada la riqueza en cloro para la radiceta y la remolacha y la proporción de ácido fosfórico en la alfalfa, oxalis y cerezo, por ejemplo, no siendo difícil encontrar otras características opuestas a las reconocidas para el material genuino.

Muy difícil sino imposible sería para los adulteradores elegir una mezcla tal que cumpliera todas las condiciones establecidas, para constituir al mismo tiempo una fuente de ganancia real, en la situación normal, pues las necesidades de la guerra se hallan fuera de toda previsión para que deban tenerse en cuenta.

Como se han clasificado entre las adulteraciones ciertas operaciones que no son verdaderos fraudes, debo insistir en que la disminución del extracto alcohólico, debido al lavado parcial de tabacos fuertes, así como la presencia de componentes de salsas en algunas muestras, no son a mi juicio defectos vituperables, dentro del criterio de pureza, pues con la manipulación indicada no se perjudica el consumidor y las sustancias aromáticas, dulces o complejas de impregnación se manifiestan demasiado elocuentemente para que pueda sospecharse de engaño al fabricante: los resultados que los cuadros registran demuestran que no es ese el gusto general en nuestro ambiente. Y no insisto en el empleo de materias colorantes extrañas, pues solo en dos tabacos rubios hallé un colorante auxiliar (cúrcuma) que tampoco debe considerarse aquí nocivo, aunque sea fraudulento.

Otra situación es la del técnico que pretende establecer un criterio de calidad y de valor correspondiente a ésta. En este terreno las reflexiones que nos sugiriera la presencia de adulterantes en la yerba mate del comercio, en el estudio a que hemos hecho ya referencia, serían perfectamente aplicables aquí: la calidad dentro de ciertos límites, es algo que un fabricante-comerciante hábil crea, impone y explota a su capricho, cuando conocedor de las cualidades y defectos del gran público, maneja los hilos invisibles de ese gigantesco teatro de títeres donde tantas veces resulta aplaudido el simulador del cerdo y silbado el cerdo verdadero.... El nombre de la marca, los detalles del envase, el sistema del cierre, las recompensas ofrecidas, la publicidad ingeniosa, artística y sugerente, son armas poderosas, detalles sin valor aparente que pueden dar el triunfo aún a costa de la calidad....

El químico analizador lucha aquí desventajosamente con el empírico perito, como examinando vinos frente al catador profesional. Es verdad que tras larga tarea de laboratorio llega a resolver muchas de las cuestiones

que se le plantean, pero sus conclusiones están lejos de ser categóricas y no tiene derecho para imponerlas, faltando leyes escritas o reglamentaciones especiales.

El análisis le dice, por ejemplo, que el almidón y el azúcar acusan un defecto de fermentación, como una proporción elevada de nitrógeno total; el análisis le previene que abundando los cloruros sufre el tabaco en su combustibilidad; el análisis le enseña que los productos más nobles son ricos en ácidos orgánicos y en extracto etéreo, en tanto que se muestran pobres en resinas, en nitratos, en amoníaco y en cenizas totales; pero hay casos en los cuales, el factor aroma por sí solo, echa por tierra el juicio que sobre tales datos numéricos se ha fundado.

Por tales razones y aprovechando de la existencia entre nosotros de una gran competencia entre los productores, para beneficio del consumidor—situación privilegiada que en algunos países europeos no existe por el monopolio del estado—no creo equivocarme en general, al aceptar como escala de calidad la que resulta del cálculo del valor por kilogramo y entregar los resultados analíticos como correspondientes a esas categorías. Recorriendo las cifras de los cuadros fácilmente se ve que no abundan las anomalías y contradicciones, sobre todo si se comparan tipos semejantes.

Sintetizando mis conclusiones, las enunciaría así:

- a) En los tabacos del comercio no se ha comprobado la sustitución del producto genuino por hojas de otros vegetales;
- b) No son comunes las adulteraciones por adición de materiales minerales de sobrecarga o destinados a aumentar la combustibilidad;
- c) Solo por excepción se han hallado substancias colorantes extrañas;
- d) En ningún caso el papel de cigarrillos ha presentado en su composición elementos inorgánicos tóxicos;
- e) Las manipulaciones sufridas por los tabacos en el lavado o en la impregnación con materias aceptadas por la industria, no debe considerarse como adulteración;
- f) Las relaciones numéricas

$$\frac{\text{N orgánico y amoniacal}}{\text{N de nicotina}} = 10$$

$$\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}} = 4$$

$$\frac{\text{CO}_2 \text{ insoluble}}{\text{CO}_2 \text{ soluble}} = 3.4$$

deben tenerse en cuenta al apreciar pureza de los tabacos del comercio, donde dominan los productos indígenas, brasileros y habanos, según las categorías;

- g) Fundado el criterio de pureza, el aroma y la combustibilidad completarán el cuadro a considerar para dictaminar respecto a calidad o categoría;
- h) El contralor oficial en la elaboración de tabacos y en su comercio, reducido hoy a lo que exige la percepción de los impuestos, debe completarse con un contralor de carácter químico, dentro de una reglamentación especial.

La Plata, noviembre de 1922.

.

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO
DEL
CURÁ — MAMOEL (*)
(*COLLETIA CRUCIATA*, GILL. ET HOOK.)

POR LA
DOCTORA LEONOR PELANDA PONCE

ESTUDIO BOTANICO
ORIGEN DEL CURÁ MAMOEL

LA PAMPA

“Considerando el carácter general del suelo, puede decirse que se halla completamente vestido de yerbas, y que sólo de trecho en trecho se levanta algún bosque formado por un número limitado de especies arbóreas, entre las cuales figura el tala (especie de celtis) en primera línea, a veces el algarrobo (prosopis) y excepcionalmente el curro-mamuel (*Colletia cruciata*)”.—E. L. HOLMBERG.

LA SIERRA DEL TANDIL

“En la sierra del Tandil, hasta Mar Chiquita por un lado y hasta la laguna de los Padres por otro, se extiende una región donde crece en abundancia un arbusto nombrado Curu-Mamuel (una *Rámnea* que tiene la altura de un hombre). Es un arbusto espinoso, desprovisto de hojas”.—F. LATZINA.

Es la llamada formación pampeana o pampa, la provincia fitogeográfica más importante de todas las señaladas en el mapa oficial de la República Argentina y a ella pertenece por entero la porción de territorio

(*) Este estudio fué presentado por su autora a la Facultad de Ciencias Químicas, como tesis inaugural para optar al grado de doctor en Química y Farmacia, mereciendo por parte

que, no obstante conservar su antigua denominación de Provincia de Buenos Aires, tiene hoy por capital a la ciudad de La Plata.

Desde el punto de vista botánico, preséntase como una inmensa llanura cubierta de pastos en toda su extensión, que abarca algunos miles de leguas, a partir de los bosques ribereños naturales, hasta el comienzo de la formación occidental, llamada del "Monte".

Las variaciones topográficas de esta provincia botánica, permiten dividirla en tres regiones distintas: la de las colinas u ondulaciones, al Norte; la central, o Pampa propiamente dicha; y más al Sud hasta la costa oceánica, la región montañosa, orientado su eje principal hacia el Noroeste, y situada al Este de los Andes patagónicos, sobre los cuales parecen tener los sistemas bonaerenses prioridad de existencia, pues éstos no serían sino las altas cumbres de colosos, que figuraron en el antes gran continente argentino, hoy tan disminuído.

De los dos sistemas a que nos referimos (del Tandil y la Ventana), el primero nace en las puntas del Cabo Corrientes, sobre el Atlántico, y dirige, bajo diversos nombres, sus ramificaciones hacia el Oeste, declinando en altura hasta confundirse con la llanura central. Abarca una superficie de 50 por 300 kilómetros, y 200-300 metros de alto; se la conoce generalmente como "Cadena del Tandil", por ser la sierra de este lugar la más elevada del pequeño sistema considerado.

Cabo Corrientes, cuyas rocas castiga sin cesar el tumultuoso oleaje del Atlántico, es el punto de la costa argentina en que se ha ubicado Mar del Plata, el más austral de los más afamados balnearios marítimos. A no muchos kilómetros de distancia, yendo tierra adentro, es dado observar unos grandes currales en macizos, indubitados restos de otros aún más importantes, de que los actuales resultarían ser reliquias diseminadas en una y otra banda del antiguo estuario del Plata, en los riscos tandilenses, a la derecha, y en las cuchillas uruguayas, a la izquierda.

Hemos aludido a una mayor área de dispersión de esta curiosa cuán estéril planta, por cuanto sabemos de currales añosos, que han sido sistemáticamente arrancados de cuajo no ha mucho, con el objeto de entregar vastas extensiones de campo a la ganadería.

La extirpación a que nos referimos, parece haber pasado inadvertida para Holmberg, quien al explicar cómo en la actualidad la subformación de los pastos tiernos invade la Pampa, originariamente poblada de pastos fuertes,—menos aptos que aquéllos para el apacentamiento del ganado

del Consejo Académico el honor de ser publicado *in extenso* en la revista de la institución (sesión del 11 de Diciembre de 1922), habiéndose tomado como base de esta resolución el dictamen formulado por los Profesores Augusto C. Scala y E. Herrero Ducloux al juzgar el trabajo por especial encargo del mismo Consejo.

LA DIRECCIÓN DE LA REVISTA.



Fig. 1



Fig. 1 (bis)

mayor y menor,—menciona tan sólo la práctica del “incendio de campos”, traída por los brasileños, dice, y en cambio, nada discurre acerca del desmonte de los currales, por ejemplo, practicado por los europeos que vienen a laborar nuestras tierras.

Lorentz, en su obra *Cuadro de la Vegetación de la República Argentina* entre las excepciones del carácter general de la Pampa, da cuenta de una comunicación de Heusser, relativa al hecho de que en la sierra del Tandil, prolongándose hasta la Mar Chiquita, y al otro lado hasta la laguna de los Padres, “hay una región caracterizada por un arbusto denso, de la altura más o menos de un hombre, llamado Curá-mamoel, arbusto espinoso, que no tiene hojas, sino espinas, en forma de cruz, en lugar de ellas”. Y en la apostilla correspondiente, añade que, según le hace saber Claraz, este “curamamoel”, o como él escribe “curumamoel”, es una rámnea, la *Colletia cruciata*.

Por su parte, Holmberg, dice que en el cerro Burmeister, (sierra del Tandil), halló el Curá-mamoel de más de tres metros de altura, florecido, a mediados de febrero, habiéndolo vuelto a hallar en la Banda Oriental, a orillas del río Uruguay, así como en la isla de Martín García.

En cuanto al nombre araucano o pampa, debe ser “curú-mamoel”, que así lo ha oído Holmberg a los criollos del Tandil, mas, pronunciado por indios, parece no ser posible discernir si es “mamoel” o “mamuel”, tan breve y sutil es la *o* del diptongo.

Más tarde el mismo Holmberg, en su poema épico *Lin-Calél*, publicado en 1910, modifica esta manera de ver, aceptando como verdadero nombre “Curá-mamoel”, derivado de *cura*, piedra y de *mamoel*, árbol, planta. En el curso de mi trabajo he adoptado el término *curro* para designar la planta, simplificando el nombre verdadero en forma convencional, como vulgarmente se hace en la región antecitada al llamarlo *curru*.

Sería inútil detenerse ante una “colletia-cruciata” de la sierra de la Ventana, porque tanto podría ser una rámnea diversa de la del Tandil, como ser igual, pero mal observada. Aquel curro, el botánico que lo herborizó dice que “es planta áfila, pues carece siempre y completamente de hojas”; en tanto, que el curro de Mar Chiquita, Balcarce y Lobería, (que los tres he investigado), ofrece, como se verá, siempre hojas, a su debido tiempo, fácilmente caracterizables.

A mediados del mes de febrero de 1922, y partiendo de Mar del Plata (Partido de Gral. Pueyrredón), dirigí mi auto rumbo a Balcarce, y a la media hora de marcha, unas pequeñas matas de curros, retoñando a lo largo del camino público, más o menos en las cercanías de “La Peregrina”, anunciaron un acantonamiento de currales.

En efecto, esas pintorescas lomadas, se presentaban, a uno y otro lado,

cubiertas de bosquecillos de tres a cuatro metros de altura, formando manchones de contornos arriñonados, y hasta de 500 metros superficiales, separados por estrechas sendas, que permiten rodear cada macizo de vegetación, mas no penetrarlo, tan tupida e intrincada es ésta. Los únicos seres que allí tienen acceso son, al ras del suelo, los animales de poca alzada, y en las ramas, algunas aves camperas e insectos. Por lo demás, la época y estado de este soto indígena, favorecían el examen, pues sobre ser lozanos esos curros, hallábanse en plena floración, coronadas las copas con blancas y olorosas campánulas enracimadas.

Aunque no ofrece este vegetal la corpulencia que suele adquirir el chañar en la formación de los prosopis, ni del tala la figura hermosa, ni de sus ramajes la gracia y el movimiento, el curá-mamoel, en oposición a tantas especies exóticas que han invadido la flora pampeana, es una de las plantas que, al decir de Holmberg, “conserva aún la mayor fuerza indígena”, y una de las pocas que caracterizan verdaderamente a la provincia de Buenos Aires, pues la formación pampeana que ella abarca, está constituida toda ella por una vegetación herbácea, y en ocasiones sub-leñosa, en la que sólo accidentalmente se encuentran algunos bosques esparcidos entre los cuales figuran el tala (*Celtis*), el coronillo (*Acutia buxifolia*) y algunos otros, distinguiéndose de todos los demás el que se halla al Norte de la porción atlántica de la Sierra del Tandil, cerca del Cabo Corrientes, compuesto, casi en su totalidad, de un solo árbol bajo, el curá-mamoel (*Colletia cruciata*).

DATOS BOTANICOS

En las sierras de la Ventana y del Tandil existen vegetales leñosos, algunos de los cuales se extienden por la llanura inmediata. En la del Tandil se observa el Curámamuel (*Colletia Cruciata*, Rhamnacea), de ramas muy espinosas, opuestas alternas, escalenas, con el cateto menor hacia arriba, feroces, que serían las mejores plantas para cercos.—HOLMBERG.

180.—*Colletia Cruciata* (Gill.), Nombre vulgar: Curámamuel.

Arbusto de 1 a 2 m. de altura, muy ramoso, y achaparrado, de color ceniciento, con las ramas, y especialmente las ramitas, espiniformes muy achatadas y anchas, carece siempre y completamente de hojas. Las flores en ramillete aparecen a fines de invierno, son pequeñas en forma de ollitas, blancas, algo rosadas en los bordes, dentadas.

Esta planta parece que antiguamente fuera común en las sierras pampeanas, según tradición vulgar; hoy es muy escasa y casi limitada a algunas quebradas de la sierra de Balcarce.—SPEGAZZINI.

Descripción de la planta.—El Curámamoel, o Curúmamoel, o Espina-cruz, o Curru-mamoel, o Curro-mamuel, o simplemente curru, como se le llama vulgarmente en el Sud de la Provincia de Buenos Aires, es una rhamnacea, conocida botánicamente con el nombre de *Colletia cruciata*.

Esta especie, presenta hojas en la primera época de su desarrollo, caracterizadas por hojuelas de forma oval acuminada (esquema núm. 1); recorridas por una nervadura y dos laterales, una a cada lado de la primera, recordando, en cierto modo, el aspecto que presentan las hojas de coca, aunque de tamaño mucho más reducido, como lo demuestra el mismo esquema *a*, llegando a tener aproximadamente 8,5 a 9 mm. por 5,5 mm.

Estas hojas van atrofiándose poco a poco y acaban por desaparecer en la planta adulta, no quedando sino las cicatrices de su inserción en el tallo; así como pude reconocer la presencia de estípulas escamosas, de coloración pardusca, que siempre las acompañan.

La planta muestra una adaptación xerófita muy marcada, hallándose todas sus ramas secundarias transformadas en fuertes espinas triangulares, dispuestas en pares opuestos, que se alternan sucesivamente entre sí.

El aparato asimilador se halla alojado en todo el contorno exterior de estas ramas-espinas, a las cuales recubre por completo; de ahí, la coloración verde-glauco que muestra todo el vegetal.

El aparato estomático, como se verá luego en los esquemas correspondientes, recubre toda la superficie de las ramas-espigas, conservando el carácter típico que corresponde a las hojas, cuya función ha reemplazado por completo.

Descripción histológica.—Aspecto de la epidermis de la hoja joven, (esquema núm. 2).

Se presenta la epidermis constituida por células poligonales irregulares, (Cel. Ep), diferenciándose en ellas numerosos pelos unicelulares (P), algo arqueados, con membrana fina e implantados directamente sobre las células epidérmicas.

Se nota la ausencia completa de estomas.

Epidermis de los tallos jóvenes, (esquema núm. 3).—Estos tallos son cilíndricos en las ramas jóvenes, presentan una coloración verde-glaucos, como el resto de la planta, y su aspecto general histológico es distinto al que presentan las hojas jóvenes.

Las células epidérmicas (Cel. Ep), son también de contornos irregulares, aunque de tamaño menor que las que se observan en la epidermis de la hoja joven.

Muestra numerosos estomas (Est.) de contorno general elíptico, de pelos redondeados, con un ustiolo también estrecho y elíptico.

Las células constrictoras resultan así reniformes, determinando la forma general del estoma. Poseen, a ambos lados, de 2 a 3 células anexas (Cel. an.), paralelas a la línea ustiolar, recordando algo el aspecto que presentan las mismas en la inmensa mayoría de los géneros de Lauráceas, aunque siempre son mucho más estrechas y a veces casi lineales. Completa esta estructura la presencia de numerosos pelos vermiculares (P), algo arqueados, de membrana fina, que dejan por tanto una fístula amplia, implantados directamente sobre la epidermis y de longitud varia, pudiendo oscilar entre 6 y 20 células epidérmicas.

Epidermis de una rama joven (esq. 4). La epidermis de las ramas jóvenes ofrece los mismos caracteres que los observados en las epidermis anteriores, en cuanto a los elementos que la constituyen, pero con la siguiente variante; la epidermis de la hoja joven muestra exclusivamente pelo y ausencia de estoma, mientras la de esta última tiene exclusivamente estomas, cuyos caracteres son idénticos a los que se han descrito en el tallo joven.

Las células epidérmicas son también poligonales irregulares, angulosas y de tamaño menor que las observadas en la hoja y tallo joven. (Comparar los esquemas núms. 2, 3 y 4).

Corte transversal del leño. (Esquema núm. 5).—Con poco aumento, se

nota un cuerpo leñoso compacto separado por radios medulares relativamente anchos (R. M.) y perforaciones que corresponden a los vasos propiamente dichos.

Observados con mayor aumento, se notan los vasos leñosos (V. L.), de contorno circular y ovoide, a veces algo comprimidos y dispersos irregularmente en las cuñas fibro-leñosas (f).

Las fibras leñosas están constituídas por fibras de contorno circular y de volumen muy reducido, apareciendo cada una de ellas con un pequeño punto central que corresponde a la fístula. Son de aspecto brillante al microscopio, pudiendo notarse en ellas las capas concéntricas de espesamiento, que dan al leño de esta planta su dureza y resistencia tan marcada.

Los radios medulares separan entre sí estas cuñas leñosas y se hallan constituídas, en general, por tres hileras de células paralelas entre sí, formando series de células mucho más largas que anchas y de contornos delgados.

Corte longitudinal y tangencial del leño. (Esquema núm. 6).—Se nota la presencia de numerosos radios medulares, vistos en corte transversal. Son de dos tipos:

1º Fusiformes (Rm), constituídos por una sola hilera de células, de manera que son de mínimo espesor, estando subdividido el anterior en una sola serie de cámaras, cuyo contorno es aproximadamente rectangular.

Se hallan rodeados por numerosas fibras leñosas (f), compactas y sedosas, notándose en cada una de ellas la fístula que la recorre en toda su extensión.

2º Radios medulares anchos (R. M.), también de contorno general elíptico por estar constituídos por tres a cinco capas de células. Los ápices de estos radios medulares, son agudos y contienen una sola célula terminal, mientras que las capas sucesivas, hasta llegar al mayor ancho del diámetro transversal, contienen de dos a seis hileras de células.

Las células formativas, vistas en el corte longitudinal tangencial, muestran contornos poligonales irregulares, rara vez de ángulos redondeados, constituyendo el todo un huso para formar una serie de tabiques, cuyo conjunto presenta un aspecto reticulado. También se hallan rodeados por los haces de fibras leñosas de paredes esculpidas por espesamientos espiralados simples (V. I.).

Corte longitudinal radial del leño. (Esquema núm. 7).—Este corte permite observar la distribución de los radios medulares que se ven de frente en toda su extensión (R. M.), así como las fibras leñosas (f) que los cruzan y los vasos leñosos (V.).

La constitución histológica de los radios medulares, es muy característica: están constituídos por 14 a 18 hileras de células superpuestas, que se

alternan aproximadamente como ladrillos de una pared. A su vez, estos grupos se pueden subdividir en dos series:

a) Las células medulares limitantes que contornan a las células medulares internas, que se hallan comprendidas entre las limitantes. Estas últimas son de forma distinta a las internas, pues son aproximadamente de contornos cuadrados, de tabiques muy espesos, provistos de numerosos puntos o perforaciones simples, y a su vez llevan en el interior, muchas de ellas, un cristal rómbico de oxalato de calcio (c. r.):

b) Las células intermedias, comprendidas entre las limitantes, son de contorno rectangular, con perforaciones simples muy finas y de tabiques delgados.

Las fibras y vasos del cuerpo leñoso, presentan el mismo aspecto que el que se ha observado y descrito en el corte longitudinal-tangencial (esquema núm. 7).

BIBLIOGRAFÍA

- Boletín de la Academia Nacional de Ciencias Córdoba* IV, entrega 3 y 4. Buenos Aires.
- BAILLON, *Histoire des plantes*, VI, 51.
- BENTAHN Y HOOKER, *Genera plantarum*, I, 371.
- Censo Nacional de 1895*, 34.
- DE CANDOLLE, II, 23.
- ENGLER Y PRANTL, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, III, Parte 5, 393.
— *Nachtrage*, zum II-IV, Rhamnaceæ, 229, (1897).
— *Nachtrage*, II zum II-IV, Rhamnaceæ, 41, (1900).
— *Nachtrage*, III zum II-IV, Rhamnaceæ, 210, (1908).
- DE CANDOLLE, *Prodromus*, II, 16.
- GRISEBACH, *Plantæ Lorentzianæ*, 51.
— *Symbolæ ad floram argentinam*, 64.
- C. M. HICKEN, *Chloris platensis argentina*, 154.
- J. HIERONYMUS, *Plantæ diaphoricæ floræ argentinæ*, en *Bol. A. N. C.*, IV, 199 y sig. Córdoba, 1882.
- E. L. HOLMBERG, *Monografía sobre la Flora*, en *Censo de la Provincia de Buenos Aires*, 1881.
— *Botánica*, p. 396.
— *Censo Nacional de 1895*, 413.
— *Linca-Lél*, 327. Buenos Aires, 1910.
- W. J. HOOKER, *Bot. misc.*, I, 1830, 150, XLIII-XLV.
- O. KIRCHNER, *Blumen und Insekten*, 118. Leipzig, 1911.
- P. KNUTH, *Blutenbiologie*, III, 457.

- KURT GEMOLL, *Anatomisch-systematische Untersuchung des Blattes der Rhamneen aus den Triben: Rhamneen, Colletieen und Gonanieen*, en *Beih. Bot. Ct.*, XII, 351-424; 1902.
- F. LATZINA, *Geografía de la República Argentina*. Buenos Aires.
- LORENTZ, *Cuadro de la vegetación de la República Argentina*. Buenos Aires, 1876.
- MULLER, *Blumen und Insekten*, 153. Leipzig, 1873.
- K. REICHE, *Flora de Chile*, II, 5.
- REISSEK en *Martius, Flora brasiliensis*, fasc. 28. Leipzig, 1861.
- E. ROTHLIN, *Estudio de los Aspidosperma*, (Tesis). Buenos Aires, 1918.
- C. SPEGAZZINI, *Flora de la Provincia de Buenos Aires*, I, 151 y 154. La Plata, 1905.
- J. VELENOVSKY, *Vergleichende morphologie der Pflanzen*, II, 635; 1907.

ESTUDIO QUÍMICO

MUESTRAS UTILIZADAS

El material utilizado para los análisis propuestos, se ha obtenido ya tomándolo directamente de los currales sitios en las inmediaciones del camino de Mar del Plata a Balcarce, ya de las serranías del mismo Balcarce y estancia de Burgos, en Lobería, todos ellos pertenecientes al territorio designado como región botánica del Tandil.

A efecto de poder analizar desde luego por separado:

- a) la corteza;
- b) el leño; y
- c) las ramas, se procedió a preparar las respectivas muestras particulares, aunque con el propósito de someter más adelante a igual operación, aquella de las demás partes del vegetal que me reclamara mayor interés.

En cuanto a la elección de métodos analíticos, no hay duda que en estos casos es preferible seguir aquellos en que el operador pueda obtener no sólo exactitud en los resultados, sino también rapidez en la ejecución y sencillez en el procedimiento.

Corteza.—Separada de los troncos, la corteza se presenta bajo forma de una capa de 5 mm. de espesor, de color marrón oscuro del lado exterior y ámbar al interior, algo rugosa. Desmenuzada en pequeños trozos, se expuso a la desecación al aire libre, por espacio de dos meses. Así preparada, se contendió en mortero de hierro, para luego tamizarla, obteniendo la muestra para ser analizada, bajo forma de un polvo homogéneo de color amarillo anaranjado, correspondiente al n. 138 del Códex de colores de Klincksieck y Valette.

Leño.—Este se presentaba bajo la forma de los troncos descortezados, de color ámbar y ofrecía una gran resistencia al ataque de cualquier instrumento cortante manejado a mano, por lo cual se recurrió al empleo de la sierra eléctrica, mediante la cual se consiguió la muestra requerida, bajo forma de un menudo aserrín de color amarillento-ámbar, igual al n. 103 del citado código de colores.

Ramas.—Constituídas únicamente por las ramas secundarias guarnecidas de innumerables espinas triangulares son de color verde oliva muy obscuro y casi tan resistentes al corte como el leño. Para poder reducir las a polvo, se procedió del siguiente modo: después de desecarlas al aire libre y al sol durante tres meses, fueron recortadas una y dos veces, con podadoras de diverso calibre, para contundirlas luego en mortero de hierro, tamizando enseguida el producto. Las ramas quedaron reducidas a un polvo amarillo-verdoso, color que lleva el n. 168 del código antecitado.

ENSAYOS PRELIMINARES

Son muy convenientes de realizar los ensayos preliminares, para cerciorarse de la presencia o ausencia de ciertos cuerpos muy difundidos, facilitando además la orientación de los análisis o ensayos posteriores. Para tal objeto, se tomarán: 5 a 10 gr. de la porción vegetal contundida, se colocarán en un recipiente apropiado (cápsula, erlenmeyer, balón), con unos 150 cm³ a 200 cm³ de agua destilada y se calienta a baño-maría. El extracto acuoso se dejará enfriar, se filtra y en el filtrado, se procederá a los ensayos:

- 1^a porción: Su reacción: ácida, indica la presencia de sales ácidas o de ácidos libres (eventualmente subst. fenólicas);
- 2^a porción: Con Fe Cl₃: no se observa coloración azul o verdosa, en la solución (en caso necesario, neutralizada), no existen ácidos libres o sustancias tánicas. (Los taninos precipitan posteriormente por soluciones de alcaloides o gelatina, y darían con K₂Cr₂O₇ precipitado en pardo u obscuro);
- 3^a porción: Con (C₂H₃O₂)₂Pb, 3 H₂O aq. se observa un precipitado; se precipita la solución por completo y en el filtrado se determinará por el sub-acetato de plomo, un nuevo precipitado: (un exceso de subacetato puede redissolver el obtenido); El acetato de plomo precipita muchos ácidos, taninos, mucílagos vegetales y albuminoides, mientras que otros, como las gomas, lo serán por el subacetato;
- 4^a porción: Con licor de Fehling, recientemente preparado, se origina un ppdo. rojo de Cu₂O en presencia de glucosas.

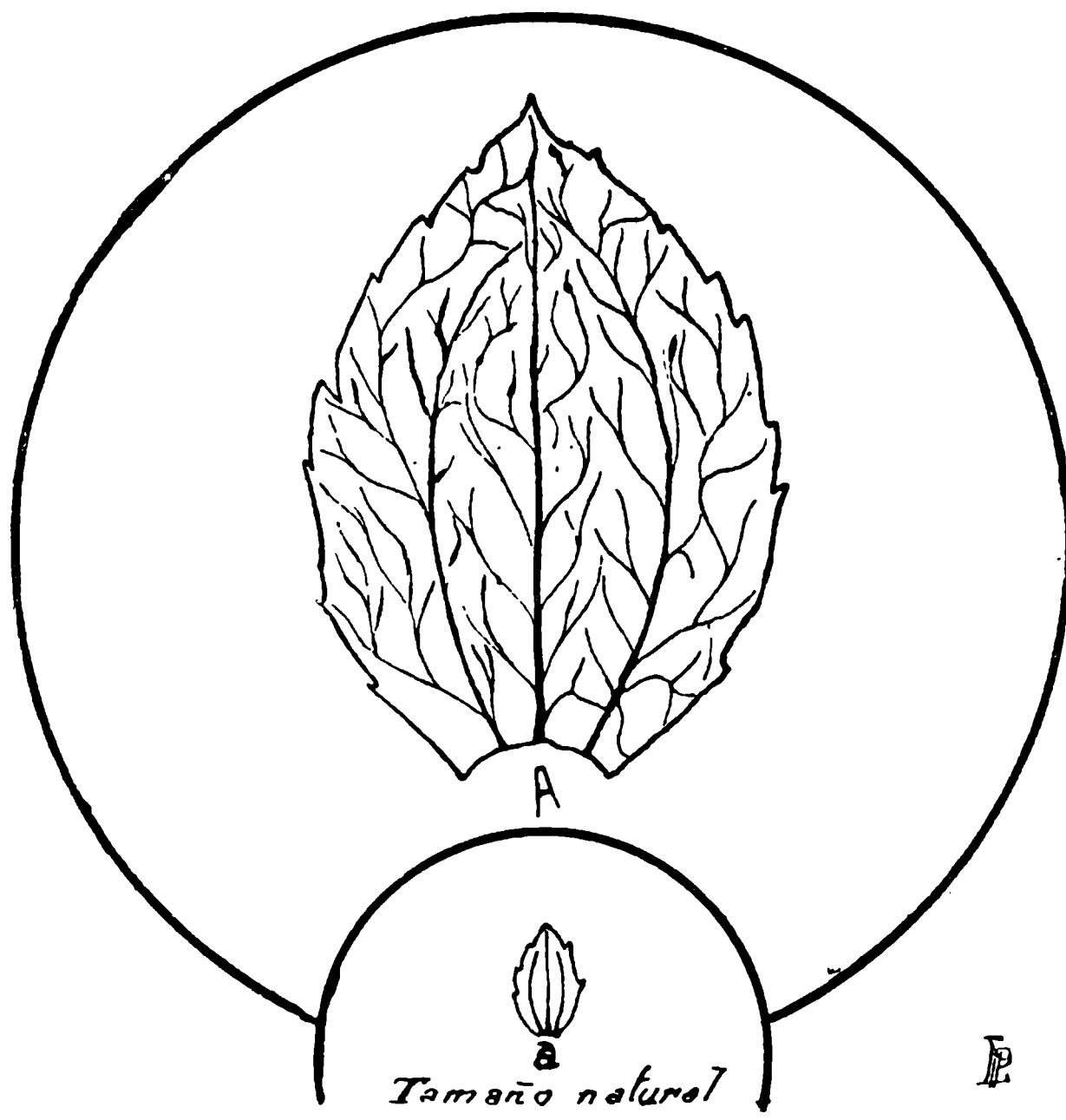


Fig. 2

Si no se obtiene ppdo. se calienta la solución y después de agregar HCl, se neutralizará (o alcalinizará) la solución con KOH, y se volverá a calentar con la solución de licor de Fehling. Si se obtiene reducción, se podrá suponer la existencia de uno o varios cuerpos, por ejemplo, glucósidos o disacáridos;

5ª porción: Agitar fuertemente en un tubo de ensayo.

La formación de espuma más o menos duradera será indicio de la presencia de mucílagos, taninos, albuminoides o saponinas. (La espuma de estas últimas es más persistente que la de las otras sustancias, y afecta el aspecto de panal de abejas);

6ª porción: Verter en un tubo de ensayo o un matracito:

- a) Con agua destilada, una pequeña porción de materia en ensayo; se tapa el recipiente con un corcho, cuya parte inferior servirá para adherirle un papel guayaco-cobre.
- b) En un segundo recipiente, preparado como el anterior, se coloca un papel con H₂SO₄ diluído.
- c) En un tercer recipiente, id. id. y un poco de emulsina.

Si después de un día, el papel guayaco-cobre no se ha coloreado en más o menos intenso; ni después de haber calentado a baño-maría, los recipientes 1 y 3 (a y c) y el contenido del 2 (b) hasta la ebullición, (manteniendo el corcho muy flojo), debe excluirse la presencia de compuestos orgánicos (HCN).

El papel guayaco-cobre se colorea de azul, cuando se vierte sobre la sustancia agua fría, y luego se calienta suavemente, mientras que tal coloración no se produce, si se vierte sobre la sustancia, agua caliente, y se calienta luego. En este caso debe aceptarse que la planta contiene una enzima productora de HCN, por su acción sobre un glucósido cianogénico (cianoglucósido).

Podría efectuarse esta reacción, siguiendo las indicaciones dadas por Th. Chandelon, para poder asegurar la presencia o ausencia de compuestos cianogénicos. En la pág. 101 del *Tratado de Toxicología y Química legal* se lee: "Se añade al líquido en examen una gota de una solución al 1|1000 de sulfato cúprico y algunas gotas de una tintura alcohólica de resina de guayaco (3 por 100, recién preparada); se obtiene una coloración azul, perceptible todavía con una solución cianhídrica diluída al 1|100000. Esta reacción, descubierta por Schoenbein, se produce también con el amoníaco y con casi todos los cuerpos oxidantes". A lo cual el traductor

Angulo y Suero añade lo siguiente: “Esta reacción, debida a Pagenstecher y Schoenbein, carece de valor si no se ejecuta con ciertas precauciones, puesto que la coloración azul de la tintura de guayaco, la producen también casi todos los cuerpos oxidantes, tales como el agua de cloro, la solución de iodo, el cloruro de cobre, el cloruro férrico, los ácidos nítrico y crómico, el agua oxigenada, el ozono, etc.; es necesario por lo tanto, para que sea decisiva, que estemos seguros de la ausencia de los cuerpos citados. Los autores del procedimiento operaban del modo siguiente: preparaban la solución de resina de guayaco con 3 g. de ésta y 100 de alcohol y recomiendan conservarla en la obscuridad, porque pierde su actividad a la luz; se añade a la solución de sulfato cúprico al 1| 1000 un poco de alcohol para evitar la precipitación de la resina contenida en la tintura; se mezcla un poco de la tintura de guayaco con la solución cúprica y nada se produce, pero añadiendo el líquido destilado que contenga el ácido prúsico se produce inmediatamente un bello color azul transparente, aún cuando no haya más que indicios de ácido prúsico”.

	Ramas	Corteza	Leño
<i>Color, Aspecto de la solución</i>	Verde-oliva algo turbio	Amarillo-claro, algo turbio	Amarillo-ámbar, límpido
<i>Reacción al tornasol</i>	Débilmente ácida	Débilmente ácida	Débilmente ácida
<i>Cloruro férrico (Acidos libres y sustancias tánicas)</i>	Precipitado marrón-oscuro, verdoso	No cambia, en frío Precipitado marrón-rojizo, al calentar	Precipitado rojizo-amarillento
<i>Acetato neutro de plomo y Sub-acetato de plomo (Mucílagos y Taninos)</i>	<i>Neutro:</i> p. p. se filtra y en el líquido que pasa se trata por <i>Sub-acetato</i> , hay mayor cantidad de p. p.	<i>Neutro:</i> p. p. se filtra y en el líquido se trata por <i>Sub-acetato</i> , da mayor cantidad de p. p.	<i>Neutro:</i> p. p., se filtra y en el líquido, se trata con <i>Sub-acetato</i> , da más p. p.
<i>Licor de Fehling (Glucosas)</i>	<i>Directamente</i> , hay tendencia a reducción. Después del tratamiento por <i>ácido mineral diluído</i> , hay franca reducción, después de calentar.	<i>Directamente</i> , hay tendencia a reducción. En caliente, y tratado por <i>ácido mineral diluído</i> , hay poca reducción.	<i>Directamente</i> , tiende a reducir. En caliente, después del tratamiento por un <i>ácido mineral diluído</i> , hay franca reducción.
<i>Agitar el tubo (Mucílagos, Gomas y Saponinas)</i>	Se forma espuma persistente, en forma de panal.	Da espuma muy abundante y persistente en forma de panal de miel.	Da espuma abundantísima y tan persistente que suele durar formada hasta 25 y más días, en forma de panal.
<i>Papel Guayaco (HCN y compuestos)</i>	Negativo	Negativo	Negativo

ANALISIS INMEDIATO

“L'étude des végétaux, au point de vue chimique, semble n'avoir jusqu'à présent qu'un nombre très restreint de travailleurs”, escribía en 1885 el Prof. Schlagdenhaufen de Nancy, y en realidad difícilmente podía llegarse a realizar el estudio de un vegetal, desde este punto de vista, pues hasta entonces no existían tratados especiales que pudieran servir de guía en esta clase de investigaciones. De ahí resultó que Dragendorff se preocupara de llenar este vacío con su obra relativa al estudio químico cuali y cuantitativo de los vegetales, proponiéndose dos fines: 1º Dar el método de análisis de una planta cuya constitución química es conocida, o indicar la manera de efectuar el análisis de un vegetal nuevo; y 2º Trazar la marcha a seguir para el estudio especial de cualquiera de los principios constitutivos “más importantes” que se encuentran en los vegetales.

Como base esencial de la investigación, se establece la separación de las partes constitutivas del vegetal, empleando con preferencia líquidos neutros.

ANALISIS INMEDIATO.—*Métodos más empleados*

A).— ARATA	B).— DR GENDORFF Y SCHLAGDENHAUFFEN	C).—Método B modificado por ALLEN
<p>Agotamiento sucesivo por medio de:</p> <p>1) <i>Eter común</i> (maceración en balón o digestor por varios días).</p> <p>2) <i>Alcohol a 95°</i> (maceración en balón por varios días).</p> <p>3) <i>Agua fría</i> (maceración en balón por 6 días).</p> <p>4) <i>Agua hirviendo</i> (hervir por 1 hora en cáps. porcelana).</p> <p>5) <i>Acido clorhídrico diluído</i> (maceración por 2 días a suave calor).</p>	<p>Agotamiento sucesivo por medio de:</p> <p>1) <i>Eter de petróleo</i> (maceración en vaso cilíndrico a esmeril, por varios días)</p> <p>2) <i>Eter común</i> (maceración en el mismo vaso anterior por 7 u 8 días).</p> <p>3) <i>Alcohol absoluto</i> (maceración en el vaso anterior por 5 a 7 días).</p> <p>4) <i>Agua</i> (maceración en aparato de desalajo por 48 horas).</p> <p>5) <i>Soda cáustica diluída</i> (maceración por 24 horas).</p> <p>6) <i>Acido clorhídrico diluído</i> (digestión por 24 horas a 30°C.).</p> <p>7) <i>Agua</i> (lavaje del residuo no atacado).</p>	<p>Agotamiento sucesivo por medio de:</p> <p>1) <i>Benzol</i> (maceración por 12 horas en extractor Soxhlet y extracción en caliente).</p> <p>2) <i>Alcohol metílico d. 0,848</i> (maceración por 12 horas en el extractor Soxhlet y agotamiento en caliente).</p> <p>3) <i>Agua fría</i> (maceración en frío por 12 horas).</p> <p>4) <i>Acido sulfúrico al 1 %</i>.</p> <p>5) <i>Hidrato sódico al 2 %</i> (hervir en cápsula porcelana por 2 horas).</p> <p>6) <i>Agua de bromo-amoniaco</i>.</p>

El método de Dragendorff y Schlagdenhauffen tiene sobre el método de Arata una gran ventaja, y es el empleo, entre otros disolventes, del éter de petróleo, cuerpo que tiene por objeto separar de los vegetales, las materias grasas, impidiendo que éstas sean disueltas por otro disolvente empleado de inmediato, el éter común, y, por otra parte, de que al final de la operación emplea el agua de bromo amoniacal, con el fin de facilitar la evaluación de la celulosa residual. Todas estas operaciones (maceración y digestiones sucesivas), deberán efectuarse en balones, frascos cerrados a esmeril etc.; mientras que en el método de A. H. Allen, se emplean aparatos de funcionamiento continuo, tales son los extractores Soxhlet, permitiendo el agotamiento de las sustancias con muchas ventajas, como ser: 1°) Economía de tiempo factor indispensable casi en la práctica corriente de esta clase de investigaciones; 2°) Facilidad de colocar la materia en estudio, en contacto con grandes cantidades de disolvente; 3°) Posibilidad de realizar la operación a temperatura conveniente, todo lo cual concurre a garantizar la obtención de buenos resultados.

Debido a lo expuesto, se empleó en el presente caso, el método de Dragendorff y Schlagdenhauffen, modificado por A. H. Allen, pudiendo resumirse las diversas operaciones en la forma siguiente:

Análisis inmediato de un vegetal:	}	1° Agotamiento sucesivo de la sustancia por disolventes especiales;
		2° Fraccionamiento de cada porción obtenida;
		3° Caracterización de los componentes de cada porción, por reacciones y procedimientos especiales.

Modo operatorio.—Este análisis inmediato, fué practicado sobre:

- a) gr. 20 de corteza pulverizada y secada a 100-105°C.
- b) gr. 20 de leño id id id
- c) gr. 20 de ramas id id id

efectuándose tres operaciones simultáneas en aparatos de extracción Soxhlet.

Se dejó a la sustancia en maceración con los disolventes por espacio de 12 o más horas, realizándose las extracciones a temperatura de ebullición de los líquidos empleados. Esto en cuanto a lo referente a las operaciones A. y B; pues en los tratamientos con agua fría, C; ácido sulfúrico a 1 %, D; solución de hidrato sódico al 2 %, E; y agua de bromo, en solución amoniacal, F, se han seguido las indicaciones dadas por Allen.

Las determinaciones se ejecutaron, en los tres casos, de idéntica manera, pudiéndose registrar los datos generales y finales en los cuadros respectivos, como se verá a continuación.

ANÁLISIS INMEDIATO DE LOS VEGETALES

Método de Dragendorff y Schlagdenhauffen. Modificación de Allen.

<p>Tratar 50 gr. de la materia pulverizada con <i>benzol</i> que destile a 86° o <i>cloroformo</i>. Este tratamiento se continuará por 6 h. y hecho en un extractor Soxhlet o aparato análogo.</p>					
<p>A. Solución: Puede contener; glucósidos, alcaloides, ácid. orgánicos libres, clorofila, ciertas resinas, aceites, grasas, ceras, alcanfor, aceites volátiles; pero no materias minerales.</p>	<p>Residuo: Secar a 100°.—Pesar y tratar por CH₃OH redestilado, D: 0,848; por 12 horas en un extractor Soxhlet.</p>				
	<p>B. Solución: Puede contener: mat. minerales, taninos, ácidos orgánicos</p>		<p>Residuo: Secar a 100°.—Tratar por una cantidad conocida de H₂O fría. Macerar 8-10 h. agitando frecuentemente.—Luego filtrar por paño limpio o por papel si es posible.</p>		
	<p>C. Solución: Puede contener: albuminoides solubles, gomas, y en el análisis de frutas y raíces carnosas cuerpos pécticos; ácidos orgánicos, cuerpos dextrinoides y sustancias colorantes.</p>		<p>Residuo: Lavar con alcohol.—Secar a 100° y pesar.—Luego tratar con 1500 cm³ de H₂O + 15 cm³ H₂SO₄ concentrado y calentar hasta que 1 gota del líquido no dé color con H₂O, I₂.</p>		
	<p>D. Solución: Puede contener: Dextrina y maltosa de la conversión de la fécula, albuminoides y eventualmente ácidos orgánicos, libres o satificados.</p>		<p>Residuo: Lavar perfectamente.—Secar a 110° y pesar.—Hervir 2 horas con 1500 cm³ de solución de NaOH al 10 %.—Filtrar por trapo limpio.</p>		
	<p>E. Solución: Puede contener sustancias albuminóideas y pécticas, cutosa, humus, y productos de descomposición</p>		<p>Residuo: Lavar perfectamente con H₂O caliente, alcohol y éter. Secar a 1.0° y pesar. Tratar con H₂O, Br₂ + NH₃ y lavar.</p>		
	<p>F Solución Lignina y materia colorante.</p>		<p>Residuo: Secar y pesar como celulosa.</p>		

ANÁLISIS INMEDIATO DE LOS VEGETALES

A) Extracción con *benzol* o *cloroformo*

<p>A. Solución en Benzol o en Cloroformo: Evaporada a sequedad cuidadosamente se pesa. Se trata por H₂O y se evapora otra vez a sequedad a 100°, luego se calienta a 110° y se pesa de nuevo.</p>				
<p>Volatilizado: Aceites volátiles, alcanfor (parcialmente); alcaloides volátiles. Estos últimos pueden ser revelados por la reacción alcalina del líquido y su pérdida se evita por adición de 1 gota de HCl antes de evaporar.</p>	<p>Residuo: Tratarlo con una cantidad moderada de agua caliente, y cuando fría se filtra por papel fino y con trompa.</p>			
	<p>Solución: Dividirla en 2 porciones: a) Evaporar a sequedad y pesar el extracto total. Incinerar y pesar las cenizas. b) Porción para investigación de alcaloides, glucósidos, y ácidos orgánicos por reactivos especiales.</p>		<p>Residuo: Se saca del filtro y vaso usados con <i>benzol</i> o <i>cloroformo</i> y se agita la solución con HCl diluido y caliente y se separa por decantación en embudo tapado.</p>	
	<p>Solución ácida: Se reserva para investigar alcaloides y glucósidos.</p>		<p>Solución bencénica o clorofórmica: Se evapora a sequedad y se trata al residuo por CH₃OH d = 0,848, filtrando por papel.</p>	
	<p>Solución: Puede contener: alcanfor (reconocible por el olor), resinas, clorofila (reconocida por el espectro); ciertos aceites fijos (por ejemplo: aceite de ricino)</p>		<p>Residuo: Consiste en aceites fijos, grasas, ceras y muy raramente resinas.</p>	

ANÁLISIS INMEDIATO DE LOS VEGETALES

B) Extracción con alcohol metílico $d = 0,848$

B. Solución en alcohol metílico: $d = 0,848$. — Concentrar a pequeño volumen, secar y pesar algunos cristales o polvos que hayan podido separarse del líquido enfriado, trasvasar, diluir el líquido claro a 200 cm³ con CH₃.OH y dividirlo en 3 porciones (20—20 160 cm³)

20 cm ³ Evaporar a sequedad y pesar el extracto total (1).	20 cm ³ Evaporar casi a sequedad; agregar agua y filtrar. Evaporar el filtrado a sequedad y pesar extracto soluble en agua.	160 cm ³ : Si contiene mucho azúcar o tanino, reconocible por el gusto, se empleará el método a), pero si es pequeño o nulo téngase presente el proceso b).			
Incinerar y pesar de nuevo (2). Incinerar y pesar para determinar cenizas de este extracto.	Incinerar y pesar para determinar cenizas de este extracto.	a). Evaporar casi a sequedad, agregar H ₂ O, filtrar y llevar el filtrado a 160 cm ³ .	b). Evaporar cuidadosamente a sequedad, pulverizar y tratar el residuo varias veces con cantidades considerables de alcohol absoluto y filtrar.		
Residuo: Puede contener: resina, materia colorante, albuminoides especialmente en las semillas, alcaloides y glucósidos.		Solución: Se evapora casi a sequedad y se agrega H ₂ O.	Residuo: Tratar por H ₂ O		
<p>Solución: Divídirla en 8 porciones, de 20 cm³ cada una:</p> <p>1) Precipitar el tanino con (C₂H₃O₂)₂ Zn <i>amoniaca</i>. La pérdida de peso por cuidadosa incineración representa el tanino.</p> <p>2) Adicionar C₂H₃O₂)₂ Pb. La pérdida de peso indica ácidos orgánicos, tánico, gálico, materia colorante y extractiva y rara vez albuminoides.</p> <p>3) y 4) Precipitar por <i>acetato básico de plomo</i> y tratar como en 2).</p> <p>Después de separar el Pb, se trata la otra mitad del filtrado por <i>Fehling</i> y dosar glucosa.</p> <p>Invertir la otra mitad y dosar de nuevo glucosa.</p> <p>La diferencia corresponde a glucosa de glucósidos y sacarosas.</p> <p>(5 y 6) Tratar por <i>acetato básico</i> y filtrar. Eliminar el Pb por H₂S y en el líquido filtrado alcaloides y glucósidos y en el p. p. ácidos orgánicos.</p> <p>7) y 8) Se reservan para casos de rectificación y pérdidas.</p>		<p>Solución: Adicionar <i>acetato básico de plomo</i>. La pérdida de peso por calcinación del p. p. representa tanino, ácidos orgánicos, y materia extractiva.</p> <p>El filtrado puede contener: alcaloides, glucósidos, materias colorantes y extractivas.</p>	<p>Residuo: Puede contener:</p> <p>1) Alcaloides, glucósidos, (raramente), y extractos solubles en HCl <i>diluido</i>.</p> <p>2) Sustancias insolubles en HCl.</p> <p>3) Resinas ácidas y colorantes solubles en NH₃ <i>diluido</i>.</p> <p>4) Resinas neutras y materias azoadas insolubles en NH₃ <i>diluido</i>.</p>	<p>Solución: Adicionar <i>acetato básico de plomo</i>. La pérdida de peso del p. p. por calcinación representa colorantes, materia extractiva, ácidos orgánicos, albuminoides (rara vez).</p> <p>Del filtrado eliminar el Pb y determinar glucosa por el <i>Fehling</i>; y glucósidos y sacarosa después de inversión.</p>	<p>Residuo: Tratar por HCl <i>diluido</i>:</p> <p>1) Disuelve algunos alcaloides y glucósidos.</p> <p>2) Insolubles que dan algunas resinas y materia colorante y extractiva.</p> <p>Disolver en alcohol. evaporar a sequedad y pesar.</p>

Análisis inmediato. Método Dragendorff y Schlagdenhauffen. C.) Extracción con agua fría.

Llevar el líquido a volumen conocido y dividir en partes alícuotas.

1° Determinar la materia sólida total por evaporación y desecación a 110°; determinar cenizas por ignición;

2° Agregar solución de iodo. Un color azul indica “féculas”. Un color marrón indica “eritro-dextrina”;

3° Agregar oxalato de amonio. Un precipitado blanco indica “calcio”, probablemente arabinato de calcio;

4° Evaporando a volumen conocido, kjeldahlizar y multiplicar el nitrógeno hallado por 6,33 y considerar como “albúmina”;

5° Adicionar ácido clorhídrico diluido. Un precipitado gelatinoso indica “pectina” o “ácido péctico”; si el líquido es filtrado y tratado por cuatro veces su volumen de alcohol, un nuevo precipitado puede estar constituido por “arabina” o “dextrina”.

D). Extracción con ácido diluido.

Hervir con exceso de carbonato de bario, neutralizar los últimos vestigios exactamente con agua de barita, filtrar, concentrar y llevar el volumen a 500 cm³ exactamente.

Se toma su peso específico y se divide el excedente de 1000 por 8. El dato obtenido es el peso de “fécula” en los 50 gramos de substancia tomada. Si la densidad indicada, da una pequeña cantidad de fécula se trata la mitad de la solución por 10 cm³ de ácido sulfúrico concentrado y se calienta el líquido a 100°, durante 3-4 horas.

Luego se neutraliza y se determina glucosa por licor de Fehling. La cifra hallada, multiplicada por 0,9 da “fécula”.

La otra mitad (de contralor), neutralizada, se trata por tanino; un precipitado blanco o amarillento, indica “albuminoides”.

E). Extracción con álcali diluido.

Agregar ligero exceso de ácido clorhídrico. Un precipitado, puede contener ácido péctico y otros cuerpos.

Para una nueva precipitación, se necesita habitualmente una adición de alcohol.

	Ramas	Corteza	Leño
--	-------	---------	------

A. EXTRACCION CON BENCINA

Tiempo de la extracción.	24 horas	24 horas	28 a 30 horas
Color	verde intenso	amarillo-verde	amarillo-rojizo
Aspecto.	límpido	límpido	límpido
Color del residuo	verde oscuro	pardo	marrón
Olor del residuo.	desagradable a ceras y resinas	a resinas	a resinas

B. EXTRACCION EN ALCOHOL METÁLICO

Tiempo de la extracción.	28 horas	17 horas	24 horas
Color.	verde oliva	rojizo	rojo intenso
Aspecto.	poco turbio	algo turbio	límpido
Color del residuo.	verde pardusco	pardo amarillento	rojizo

C. EXTRACCION EN AGUA FRIA

Tiempo de la extracción	8 a 10 horas	10 horas	8 a 10 horas
Color.	amarillo pardo	amarillento	amarillento
Aspecto.	turbio	turbio	algo turbio
Color del residuo.	pardo	pardusco	pardo amarillento

D. EXTRACCION EN ACIDO SULFURICO DILUIDO

Tiempo de la extracción	Hasta reacción ne- gativa con agua de iodo.	Hasta reacción ne- gativa con agua de iodo.	Hasta reacción ne- gativa con agua de iodo.
Color.	amarillo verdoso	amarillo	amarillento verdoso
Aspecto	límpido	límpido	límpido

	Ramas	Corteza	Leño
--	-------	---------	------

E. EXTRACCION EN HIDRATO DE SODIO AL 2 %

Tiempo de la extracción	2 horas	2 horas	2 horas
Color	amarillento rojizo	rojo oscuro	rojizo
Aspecto	turbio	turbio	poco turbio

F. EXTRACCION CON AGUA DE BROMO Y AMONIACO

Color	amarillo intenso	rojizo	amarillo oro
Aspecto	límpido	límpido	límpido

RESULTADOS OBTENIDOS POR EL PROCEDIMIENTO DE DRAGENDORFF
Y SCHLAGDENHAUFFEN, MODIFICADO POR ALLEN

	Corteza	Leño	Ramas
<i>A.</i> Materias solubles en bencina	9,94	0,40	9,47
<i>B.</i> Materias solubles en alcohol metílico	6,40	12,07	13,16
<i>C.</i> Materias solubles en agua fría .	1,85	1,45	2,11
<i>D.</i> Materias solubles en ácido sulfúrico diluído	5,73	11,47	4,48
<i>E.</i> Materias solubles en hidrato sódico diluído	28,12	21,98	21,12
<i>F.</i> Materias solubles en agua bromada amoniacal.	14,20	11,42	12,35
<i>G.</i> Celulosa	32,65	39,87	36,18
<i>H.</i> Cenizas residuales	0,53	0,39	0,81

CORTEZA

A. Materias solubles en C₆H₆

Extracto bencénico	9,944
Substancias volátiles a 100-110° C	7,334
Materias solubles en agua.	0,223
Cenizas del extracto acuoso	0,102
Materias solubles en HCl al 4 %	0,421
Materias solubles en CH ₃ .OH	0,304
Aceites fijos y otras materias grasas.	1,548

B. *Materias solubles en CH₃.OH*

Extracto metílico total	6,400
Cenizas del extracto	0,335
Extracto soluble en agua	6,670
Cenizas del extracto soluble	0,380
Taninos, ácidos orgánicos y materias precipitables por sales de plomo.	9,940
Resinas ácidas y colorantes solubles en amoníaco.	1,016
Materias colorantes, sustancias extractivas, etc.	0,246
Azúcar reductor en C ₆ H ₁₂ O ₆	0,280
Azúcar no reductor en C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	vestigios
Resinas y materias solubles en alcohol.	1,984

C. *Materias solubles en H₂O fría*

Extracto acuoso total	1,846
Cenizas del extracto acuoso	0,562
Eritrodextrina	positivo
Arabinato de calcio en CaO	0,560
Albuminoides (N × 6,33)	12,73
Arabina, dextrina, compuestos pécticos	0,020

D. *Materias solubles en H₂SO₄ (1 %)*

Extracto sulfúrico total.	5,730
Cenizas del extracto sulfúrico	1,030
Almidón (método Lindet).	1,319
Substancias no determinadas y pérdidas	0,575

E. *Materias solubles en NaOH (2 %)*

Extracto alcalino	24,120
Substancias pécticas, humus, etc. (Materias precipitables por HCl).	9,166
Id. no determinadas.	19,054

F. *Materias solubles en H₂O, Br₂ + NH₃*

Lignina y materias colorantes	14,205
---	--------

Residuo:

G. Celulosa	39,652
H. Cenizas residuales	0,530

LEÑO

A. Materias solubles en C₆H₆.

Extracto bencénico.	0,401
Substancias volátiles 100-110° C.	0,244
Materiales solubles en H ₂ O	0,058
Cenizas del extracto acuoso	0,012
Materiales solubles en HCl al 4 %	0,056
Materiales solubles en CH ₃ . OH	0,026
Aceites fijos y otras materias grasas.	0,031

B. Materias solubles en CH₃.OH

Extracto metílico total.	12,070
Cenizas del extracto.	0,430
Extracto soluble en agua	9,400
Cenizas del extracto soluble	0,325
Taninos, ácidos orgánicos y materiales precipitables por sales de plomo.	14,600
Resinas ácidas y colorantes solubles en NH ₃	9,489
Materias colorantes, sustancias extractivas, etc.	8,169
Azúcar reductor en C ₆ H ₁₂ O ₆	0,104
Azúcar no reductor en C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	0,835
Resinas y materiales solubles en alcohol.	0,720

C. Materias solubles en H₂O fría

Extracto acuoso total.	1,450
Cenizas del extracto acuoso	0,264
Eritrodextrina	positivo
Arabinato de calcio en CaO.	1,382
Albuminoides (N × 6,33).	7,180
Arabina, dextrina, compuestos pécticos	0,056

D. Materias solubles en H₂SO₄ (1 %)

Extracto sulfúrico total.	11,472
Cenizas del extracto sulfúrico.	2,204
Almidón (Método Lindet).	1,433
Substancias no determinadas y pérdidas.	1,749

E. Materias solubles en NaHO (2 %)

Extracto alcalino	21,980
Substancias pécticas, humus, etc, (Materias precipitables en HCl)	5,607
Substancias no determinadas.	16,373

F. *Materias solubles en H₂O, Br₂+NH₃*

Lignina y materias colorantes 11,420

Residuo:

G. Celulosa 39,871
H. Cenizas residuales. 0,396

RAMAS

A. *Materias solubles en C₆H₆*

Extracto bencénico 9,470
Substancias volátiles 100-110° C. 1,504
Materias solubles en agua. 0,354
Cenizas del extracto acuoso 0,318
Materias solubles en HCl al 4 % 0,360
Materias solubles en CH₃.OH 1,769
Aceites fijos y otras materias grasas. 5,234

B. *Materias solubles en CH₃OH.*

Extracto metílico total 13,160
Cenizas del extracto 1,315
Extracto soluble en H₂O 8,210
Cenizas del extracto soluble 0,610
Taninos, ácidos orgánicos y materias precipitables por sales de plomo. 11,466
Resinas ácidas y colorantes solubles en amoníaco 0,890
Materias colorantes, substancias extractivas, etc. 1,674
Azúcar reductor en C₆H₁₂O₆ 0,434
Azúcar no reductor en C₁₂H₂₂O₁₁ 0,348
Resinas y materias solubles en alcohol 1,086

C. *Materias solubles en H₂O fría*

Extracto soluble en agua 2,110
Cenizas del extracto acuoso 0,736
Eritrodextrina positivo
Arabinato de calcio en CaO 0,058
Albuminoides (N × 6,33) 11,500
Arabina, dextrina, compuestos pécticos 0,076

D. *Materias solubles en H₂SO₄ (1 %)*

Extracto sulfúrico total.	4,484
Cenizas del extracto sulfúrico	0,922
Almidón (Método Lindet).	0,709
Albuminoides	1,026
Substancias no determinadas y pérdidas	1,827

E. *Materias solubles en NaOH (2 %)*

Extracto alcalino	21,12
Substancias pécticas, humus, etc. (Materias precipitables por HCl)	1,27
Substancias no determinadas.	20,05

F. *Materias solubles en H₂O, Br₂ + NH₃*

Lignina y materias colorantes	12,35
---	-------

Residuo:

G. Celulosa	36,18
H. Cenizas residuales	0,81

Determinación del agua a 100 - 105°.—Los tejidos y los líquidos de origen vegetal, están compuestos de agua, materias minerales y materias orgánicas.

El agua es el elemento fundamental de la sustancia organizada; por tanto, se la encuentra también en las partículas más ínfimas de la materia vegetal; de ahí que la proporción de agua sea muy variable tanto en los diferentes vegetales, como en los diferentes órganos de una misma planta. Por simple desecación operada a temperatura ordinaria y al sol, los vegetales pierden una gran cantidad de agua, pero quedan aún con otra cantidad bastante apreciable (1/5 por término medio), y para evaluarla exactamente es preciso colocar el material en aire desecado, a temperatura constante y en vasos especiales.

Teniendo en cuenta que es difícil encontrar métodos y temperaturas fijas de desecación, aplicables a todas las sustancias vegetales, se ha procedido, en este caso, del modo siguiente:

Las muestras, en cantidad de 2 gr. pulverizadas y desecadas al aire, y colocadas en un vaso especial para determinaciones de esta naturaleza, se mantuvieron a la estufa, a temperatura de 100-105° C., pudiendo observar que después de 12 a 14 horas, los pesos eran sensiblemente constantes.

Hay casos en que es inútil e inconveniente proceder a la desecación total de la materia, y más cuando se la destina a investigaciones ulteriores, pues, a más de 105°, un cierto número de principios, son alterados en su constitución química, o se volatilizan (esencias).

Ramas:	Agua 100 - 105° C.	% 11,585
Corteza:	„ „	„ 17,025
Leño:	„ „	„ 12,535

Cenizas.—Las cenizas se han obtenido en horno de mufla, a temperatura de rojo sombra, sobre 2 gr. de materia, en cápsula chata de platino, no siendo necesaria ninguna manipulación ulterior, ni adición de materias auxiliares para que la ceniza llegase a tener la pureza exigida en estos casos.

Ramas:	Cenizas totales directas.	% 9,79
Corteza:	„ „ „	„ 8,28
Leño:	„ „ „	„ 4,31

Azufre total.—Se empleó el método de W. Knop y R. Arend (*Zéitschr. f. Analyt Chem.* XII, 395), indicado por Fresenius, en su tratado clásico.

Las cifras halladas son:

Ramas:	Azufre total	% 1,54
Corteza:	„ „	„ 1,24
Leño:	„ „	„ 1,33

Azoe total.—Ésta determinación fué practicada por medio del método de Kjeldahl usando como líquido de ataque la mezcla:

Materia	g.	2
Acido sulfúrico concentrado.	cm ³	10
Mezcla sulfofosfórica	„	20
Mercurio metálico.	g.	0,5

y siguiendo el modo operatorio ordinario.

Los resultados obtenidos fueron:

Ramas:	% 1,84
Corteza.	„ 2,04
Leño	,	„ 1,15

Materia protéica.—Se calculó multiplicando la cifra del nitrógeno total, correspondiente a 100 gr. de materia, por el factor empírico 6,25, que es el adoptado por la generalidad de los investigadores.

Materia protéica: — Ramas.	% 11,5
Corteza	„	12,73
Leño.	„	7,18

Almidón.—La determinación del almidón, se practicó empleando el método convencional de Lindet, aconsejado por Fleurent, basado en la acción sacarificadora del ácido salicílico en presencia del cloruro de sodio y la sacarificación completa de la solución obtenida así con ácido clorhídrico.

Las muestras estudiadas me dieron como riqueza en almidón:

Ramas		%	1,026	
Troncos	} Corteza	„	1,319	} t. m. % 1,376
		„ Leño	„ 1,433	

Oxalatos solubles e insolubles.—Como, según la descripción histológica correspondiente, fuera señalada la presencia de cristales y maclas (?) de oxalato cálcico, se adoptó para su determinación el clásico método aconsejado por Berthelot y André, por el que se determinan los oxalatos solubles e insolubles, bajo la forma de oxalatos de calcio, que por el cálculo se transforman en $C_2O_4H_2$ o en oxalatos de sodio y de potasio.

En cuanto al reconocimiento microquímico de los oxalatos solubles, se siguió el método que los obtiene bajo la forma de oxalato de cobalto.

En mi caso encontré las proporciones siguientes:

Troncos (leño y corteza):

Oxalatos solubles en $C_2O_4H_2$.	%	0,0406
„ „ en $C_2O_4K_2$		0,0730
„ insolubles en $C_2O_4H_2$	„	1,798
„ „ „ C_2O_4Ca .	„	1,908

DETERMINACIÓN DE MATERIAS TANICAS

En general, se comprende bajo el nombre de “taninos” a aquellas sustancias capaces de unirse a la materia nitrogenada de la piel para hacerla imputrescible, impermeable y flexible.

Su naturaleza íntima es aún mal conocida, pues a parte del tanino propiamente dicho (que no es otra cosa que ácido digálico), de fórmula: $C_6H_2(OH)_3COO.C_6H_2(OH)_2COOH$ o ácido tánico, los taninos no constituyen especies químicas, sino mezclas, más o menos complejas.

Se les encuentra en toda la escala del reino vegetal, desde las especies de estructura más complicada, como la encina, el quebracho, etc., hasta en individuos inferiores, por ejemplo, en algas del género Spirogira.

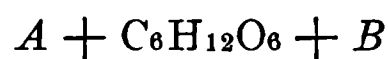
A causa de la complicación de su constitución, algunos autores proponen llamarlos “tanoides”, como lo admiten Perrot y Goris, diciendo que los vegetales contienen gran número de sustancias que se deben abarcar con el nombre de “tanoides” y a veces de “taninos”; suponiendo a los tanoi-

des, sujetos a una descomposición hidrolítica, la cual podría dar productos de dos órdenes:

- a) “tanidos”, y
- b) “tanósidos”;

de los cuales, los primeros serían sustancias conocidas ordinariamente como taninos, y los segundos serían combinaciones de los tanidos con un hidrato de carbono.

Los tanoides, podrían representarse así:



donde A y B, representan cuerpos químicos diversos combinados con el hidrato de carbono residual, pudiendo, en algunos casos, ser A igual a B.

La hidrólisis de los tanoides siguientes, estaría así representada:

TANOIDES = TANIDO: A + TANÓSIDO: azúcar + B	
<i>Castaño.</i>	$\text{Tanoide} + \varphi = \left\{ \begin{array}{l} A \quad + C_6H_{12}O_6 \quad + \quad B \\ \text{Acido aesculitánico} \quad + \text{dextrosa} \quad + \text{aesculetina} \end{array} \right.$ <p style="text-align: center;">Glucósido = aesculina</p>
<i>Sáliz.</i>	$\text{Tanoide} + \varphi = \left\{ \begin{array}{l} A \quad + C_6H_{12}O_6 \quad + \quad B \\ \text{Acido salicitánico} \quad + \text{azúcar} \quad + \text{saligenina} \end{array} \right.$ <p style="text-align: center;">Glucósido = salicina</p>
<i>Quercus.</i>	$\text{Tanoide} + \varphi = \left\{ \begin{array}{l} A \quad + C_6H_{12}O_6 \quad + \quad B \\ \text{Acido quercitánico} \quad + \text{azúcar} \quad + \text{quercitina} \end{array} \right.$ <p style="text-align: center;">Glucósido = quercina</p>
En el caso del Curá-mamoel, la materia tánica podría representarse:	
<i>Curá-mamoel.</i>	$\text{Tanoide} + \varphi = \left\{ \begin{array}{l} A \quad + C_6H_{12}O_6 \quad + \quad B \\ \text{Acido currotánico} \quad + \text{azúcar} \quad + \text{currosapogenina} \end{array} \right.$ <p style="text-align: center;">Glucósido = Curro-saponina</p>

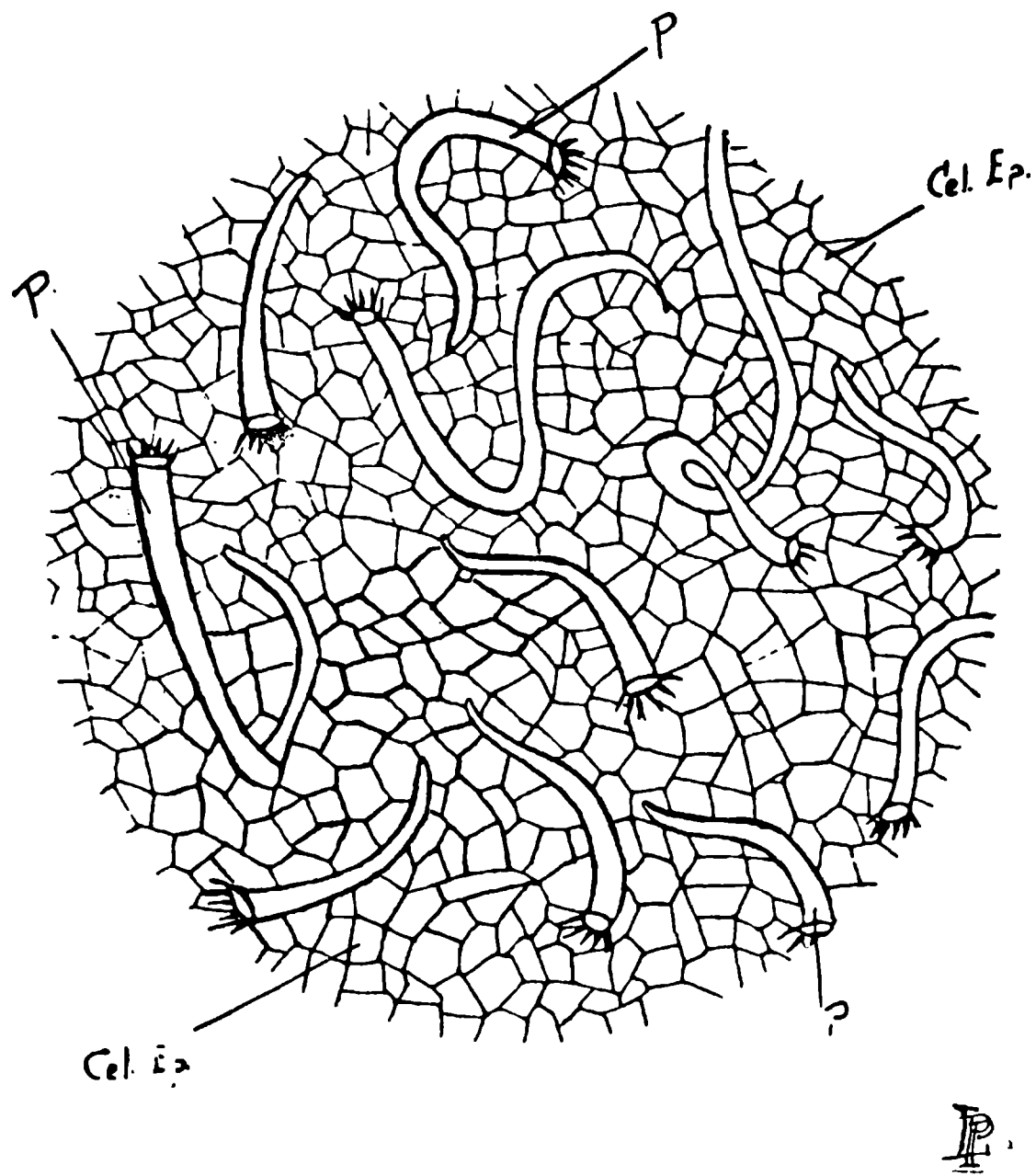


Fig. 3

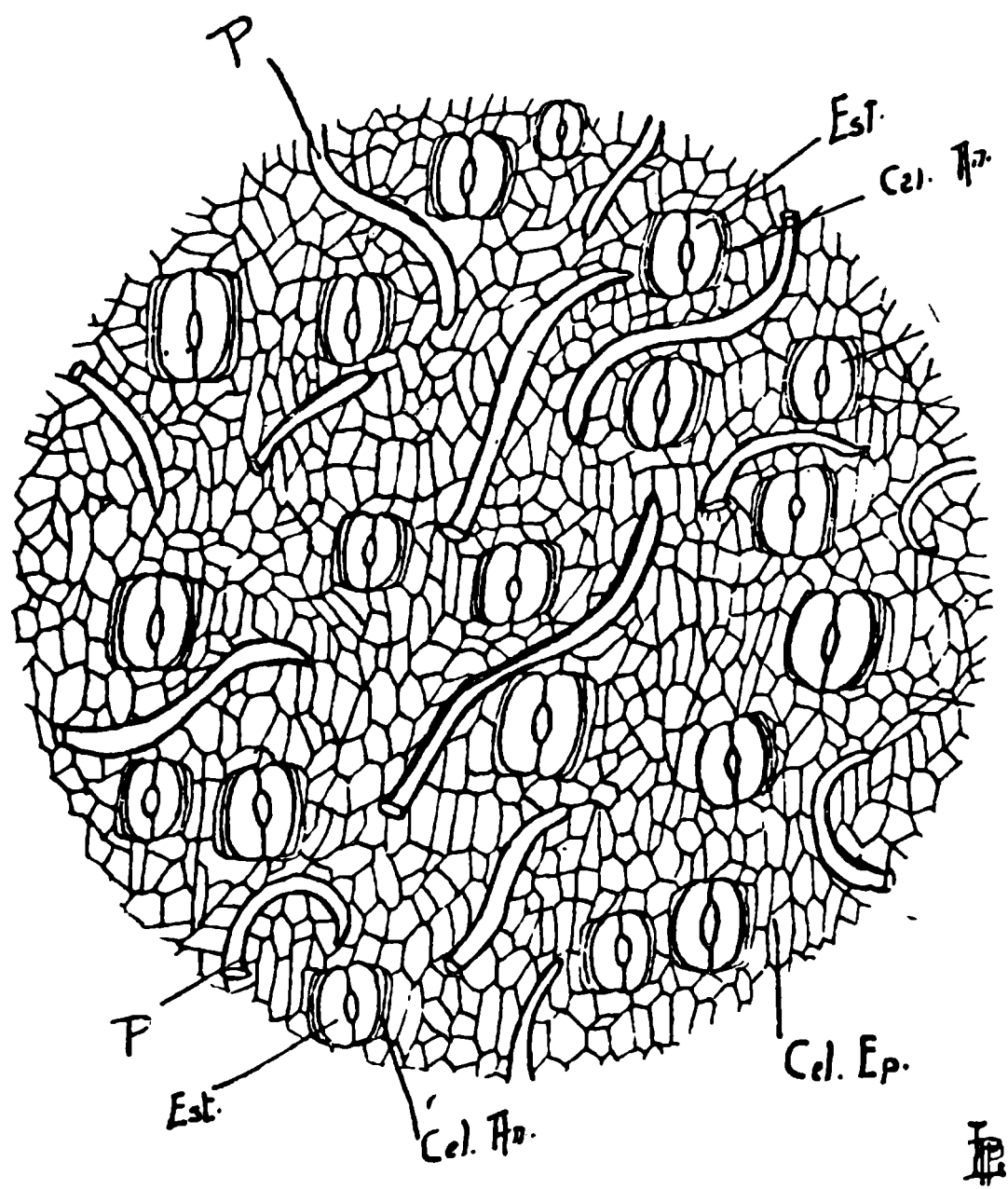


Fig. 4

Clasificación y caracterización de los taninos.—Tratándose de sustancias de constitución tan compleja, resulta un poco difícil el poder clasificarlos; de ahí, que se hayan propuesto gran número de clasificaciones, basadas unas en los depósitos, precipitados, coloraciones, productos de descomposición, etc. que dan, por acción de los reactivos, del calor, y otras, por la proporción centesimal de carbono que presentan.

Parece que la clasificación más conveniente, hasta ahora, es la propuesta por Procter, en la que se agrupan los taninos en tres clases, según la acción que sobre ellos ejercen diferentes reactivos:

- a) Taninos pirogálicos,
- b) Taninos catéquicos,
- c) Taninos mixtos,

los cuales pueden caracterizarse, según se haga actuar:

1° <i>El calor.</i>	{	Taninos pirogálicos, dan por descomposición: Acido pirogálico.
	{	Taninos catéquicos, dan por descomposición: Pirocatequina.
	{	Taninos mixtos, dan por descomposición: Mezcla de los dos fenoles.
2° <i>Alumbre de hierro</i>	{	Taninos pirogálicos, precipitado azul negro.
	{	Taninos catéquicos, precipitado verde oscuro.
	{	Taninos mixtos, precipitado azul o púrpura.
3° <i>Agua de bromo</i>	{	Taninos pirogálicos, no dan precipitado.
	{	Taninos catéquicos, dan precipitado.
	{	Taninos mixtos, pueden o no dar precipitado.

Reacción de Stiasny.—Para la separación rápida de taninos vegetales, el profesor Stiasny, de Viena, ha propuesto una reacción por medio de la cual se trata de provocar la formación de “tanoformos” (tanino + formol) y de ver la facilidad de precipitación del tanoformo formado, verificando reacciones de coloración en el cuerpo residual.

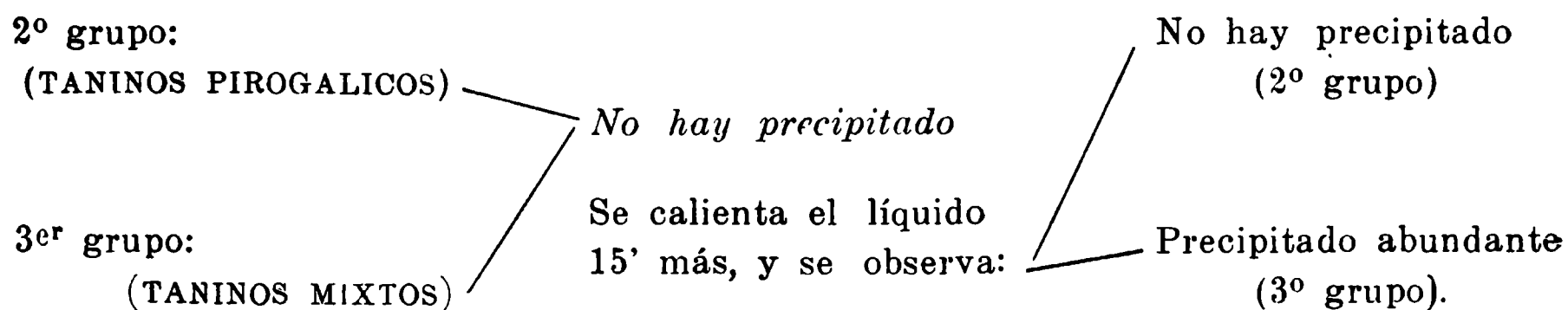
Esta reacción de Stiasny, permite a la vez hacer la diagnosis de los taninos catéquicos y pirogálicos, sobre todo si se está en presencia de taninos mezclados o de composición mixta.

La técnica a seguir, para la caracterización de los taninos vegetales, será la siguiente, según el autor del método: 50 cm³ de la solución de tanino (al 0,4 %, más o menos), se tratan por 5 cm³ de ácido clorhídrico, más 10 cm³ de formol, y se calienta por 30' a temperatura de ebullición, en un erlenmeyer, con refrigerante a reflujo.

Se enfría bien y se filtra, si hay precipitado (liq. A).

Se miden luego 10 cm³ del líquido filtrado (A), al que se agregará 1 cm³ de alumbre férrico al 1 %, más 5 gr. de acetato sódico, observando el resultado, que puede ser:

1^{er} grupo: *Precipitación completa*: no hay coloración, al agregar el alumbre y el acetato.
(TANINOS CATEQUICOS)



Después de esta clasificación, puede comprobarse el resultado por medio de las reacciones complementarias siguientes:

Taninos catéquicos: (primer grupo) dividido en dos sub-grupos:

- 1). Con agua de bromo: da precipitado (líquido A).
- 2). Con ácido acético y acetato de plomo, no hay precipitado (líquido B).

Se miden 5 cm³ de la solución de tanino (al 2.5 %, más o menos) y se trata por:

Alumbre férrico, directamente. { Primer sub-grupo (1 a): color verde.
Segundo grupo (1 b): color azul-violado.

Pirogálicos: (segundo grupo) dividido en dos sub-grupos:

- 1). Con agua de bromo: no hay precipitado (líquido A).
- 2). Con sulfuro de amonio: hay precipitado (líquido B).

Se miden 5 cm³ de la solución de tanino (al 0,4 %, más o menos) y se tratan por:

Acido acético y acetato de plomo, y después de filtrar al líquido que pasa, se agrega:

Alumbre férrico { Primer sub-grupo (2 a): ninguna coloración característica.
Segundo sub-grupo (2 b): coloración propia.

Mixtos: (tercer grupo) dividido en dos sub-grupos;

Líquido A, se trata por alumbre férrico y acetato de sodio: da color violeta obscuro.

Se miden 5 cm³ de la solución de tanino (al 4 %, más o menos) y se trata por:

Agua de bromo } Primer sub-grupo (3 a): no hay precipitado.
 } Segundo sub-grupo (3 b): no hay precipitado.

El tanino del Curá-mamoel y su caracterización por la reacción de Stiasny.—La solución al 4 %, más o menos, hervida con ácido clorhídrico y formol, al ser tratada por alumbre férrico y acetato sódico, no dió precipitado, ni coloración.

Descartado el primer grupo de taninos, se calentó a ebullición por 15' y como no se observara precipitación, de por sí quedaba caracterizado el tanino correspondiente al segundo grupo, es decir, al de los taninos pirogálicos; caracterización que fué completada por las siguientes reacciones, efectuadas en la solución acuosa al 2 % del tanino:

Amoníaco: color pardusco, sin precipitado.

Acetato de cobre: precipitado gelatinoso, amarillo-verdoso.

id de uranilo: ppdo. algo gelatinoso, que se nota más en caliente.

id de hierro: precipitado gelatinoso, azul-verdoso.

Agua de bromo: no da precipitación, solución amarillenta.

Alumbre de hierro: formación de precipitado obscuro.

Acido sulfúrico: en frío, da color verde oliva; por adición de NH₃ da color azul-verdoso.

Acido sulfúrico: en frío, da color verde-oliva; y en caliente, da precipitado. Si se agrega, ácido sulfúrico concentrado, forma, en la zona de contacto, un anillo rojizo.

Acido clorhídrico: en frío, un ligero enturbiamiento, que se acentúa al calentar la solución, que luego, al enfriarse, se separa bajo forma de precipitado blanquecino.

Hidrato de bario: da precipitado rojo pardo.

id de calcio: color rosado.

id de potasio: da líquido color marrón obscuro.

id de sodio: da líquido color marrón obscuro.

Reacción de Baeme: positiva. (Solución que contenga en 10 cm³, 1 g. de wolframato sódico y 2 gr. de acetato sódico: da con las soluciones con tanino en solución, un precipitado amarillo insoluble en agua.

Cloruro de oro: en frío, da precipitado y comunica al líquido un color rojo intenso.

Nitrato de plata: reducción de plata metálica.

Reacción Carpené: positiva. (Solución saturada a temperatura ordinaria, de acetato de zinc en amoníaco acuoso al 3 %,

da precipitado con los líquidos que contienen tanino).

Reacción Gardiner: positiva. En la zona de contacto, da precipitado rosado, que por agitación desaparece, para luego formarse nuevamente. (Solución concentrada de molibdato amónico, que da ppdo. con los ácidos tánicos).

Cloruro de hierro: se tiñe en rojo oscuro.

id de estaño: da coloración amarilla.

Licor de Fehling: en frío, da color verdoso, pero en caliente hay reducción.

Sulfato ferroso: se colorea en azul.

Preparación de la solución de tanino de Curá - mamuel.—Omitíamos decir, que como se trata de sustancias sólidas (troncos y ramas), con las cuales debían ser preparadas las soluciones para las determinaciones del caso, se siguió el procedimiento indicado por Jacomet, es decir, se pesaron

a) 20 g. de corteza y leño;

b) 20 g. de ramas,

estando todas las sustancias ya secas y pulverizadas.

Evaluación del tanino en el Curá - mamuel.—Esta determinación se efectuó por separado, en soluciones acuosas tánicas del tronco (leño y corteza) y ramas, siguiendo el método de Lowenthal, modificado por Schroeder, designado como "método manganimétrico", según lo detallado por Lunge en su tratado clásico.

Los datos obtenidos en nuestros ensayos, siguiendo el método expuesto, son los siguientes:

	(Corteza, leño) Troncos	Ramas
Tanino	4,25 %	4,06 %

COMPOSICIÓN DE LAS CENIZAS

Varias son las condiciones que deben tenerse presentes para preparar las cenizas que servirán como material de estudio (Fresenius):

a) El vegetal, o las partes de la planta que se incineren, deberán estar muy secas, divididas en pequeños trozos, y si es posible, pulverizadas, y despojadas de toda impureza adherida mecánicamente (arena, arcilla, etc.), (Molliard);

b) Las cenizas contendrán la menor porción posible de partes incineradas incompletamente;

c) La temperatura de incineración debe ser la más baja posible, (rojo sombra), operándose en corriente de aire, ni muy lenta ni muy rápidamente, pues en el primer caso se efectúan reducciones, y en el segundo, parte de las cenizas pueden ser llevadas por la corriente.

Teniendo en cuenta, pues, estas condiciones y siguiendo las demás indicaciones que da Fresenius en su obra para estos casos, se procedió a la obtención de las cenizas necesarias de corteza y de leño, para el ensayo cuali y cuantitativo, dejando el análisis de las cenizas de ramas para mejor oportunidad.

La materia (leño y corteza), perfectamente seca y finamente pulverizada, fué sometida a la incineración, utilizando cápsulas de platino de fondo plano, y en un horno de mufla, calentado al rojo sombra, para evitar posibles pérdidas, fusiones, o transformaciones de fosfatos, cloruros y otros elementos a consecuencia de la acción reductora del carbón, reacción que inevitablemente se produce a temperatura superior a la indicada.

Con el fin de evitar en lo posible dichas pérdidas, se obtuvieron en todos los casos, no cenizas blancas, sino grises, como puede observarse en los resultados finales. Después de terminada la calcinación se regeneraron los carbonatos, se trataron varias veces las cenizas obtenidas, por una solución de carbonato de amonio, calentando luego a bañomaría para expulsar el exceso de reactivo.

Por último, se calentaron ligeramente a fuego directo para eliminar los restos, que aún hubieran quedado de carbonato de amonio y de agua.

Sobre este material así preparado y siguiendo los métodos generales para su análisis llegué a los resultados siguientes:

COMPOSICION DE LAS CENIZAS DEL CURA-MAMOEL

Color de las cenizas	gris	gris
Carbón	1,54 %	3,79 %
Arena-sílice.	8,52	7,42
Acido clorhídrico en Cl.	7,12	7,97
„ sulfúrico en SO ₃	3,23	3,43
„ fosfórico en P ₂ O ₅ .	10,08	10,15
„ carbónico en CO ₂ .	19,05	18,56
Oxido de hierro en Fe ₂ O ₃ .	1,49	1,03
„ de aluminio en Al ₂ O ₃ .	20,04	19,10
„ de manganeso en MnO	no dosable	ne dosable
„ de magnesio en MgO.	2,24	1,22
„ de calcio en CaO	23,40	23,52
„ de potasio en K ₂ O.	2,12	2,09
„ de sodio en Na ₂ O	1,05	1,40

BIBLIOGRAFIA

- A. H. ALLEN, *Commercial Organic Analysis*, Londres, 1898.
J. ALQUIER, *Analyse élémentaire des substances végétales*. París.
P. N. ATATA, *Apuntes de Química*. Buenos Aires, 1890.
H. G. BENNET, *Journ. de Pharm. et Chimie*, XII 398.
M. BERTHELOT Y ANDRE, *Chimie végétale et agricole*. París, 1899.
A. CERIOTTI, *Las hojas de Villaresia Megaphylla*. Buenos Aires, 1918.
TH. CHANDELON, *Tratado de toxicología y química legal*. Madrid, 1889.
G. DENIGES, *Précis de Chimie analytique*. París, 1907.
DRAGENDORFF Y SCHLAGDENHAUFFEN, *Analyse chimique des végétaux*.
M. DUPRE, *Inaugural Dissertation*. Halle 1893.
M. FREMY, *Encyclopédie chimique*, X. París, 1885.
R. PRESENIUS, *Traité d'Analyse chimique II*. París, 1909.
T. FRIEDHEIM, *Précis d'Analyse quantitative des substances minerales*. París, 1906.
C. A. GRAU, *Análisis de rocas carbonatadas*. La Plata, 1912.
E. HERRERO DUCLOUX, *Datos sobre la Iodina Rhombifolia*. Buenos Aires, 1911.
E. Y L. HERRERO DUCLOUX, *Datos analíticos de la Yerba Mate y sus falsificaciones*, Buenos Aires 1915.
L. JACOMET, *Matières tannantes*. París, 1911.
JOURNAL DE PHARMACIE ET CHIMIE XXIII, 209; 1912.
" " " XII, N° 12; 1925.
KLINCKSIECK Y VALETTE, *Code des couleurs*. París, 1908.
M. MOLLIARD, *Nutrición de la Planta*. París, 1921.
E. J. POUSSART, *Contribución al estudio de la Colletia Spinosa Lam.* Buenos Aires, 1902.
L. ROSENTHALER, *Grundzuge der Chemischen Pflanzenuntersuchung*. Berlín, 1904.
T. J. RUMI, *Datos para el estudio de la tenería y su práctica en la República Argentina*. Buenos Aires, 1910.
A. C. SCALA, *Manual de manipulaciones de Botánica*. Buenos Aires, 1912.
F. P. TREADWELL, *Chimie analytique*, II. París, 1912.
E. TOGNOLI, *Reattivi e reazioni*. Milán, 1916.

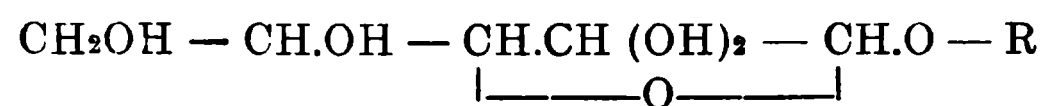
GLUCÓSIDOS

DATOS GENERALES

En general, se da el nombre de glucósidos a un importantísimo grupo de sustancias orgánicas que en determinadas condiciones pueden desdoblarse en dos o más componentes, uno de los cuales pertenece al grupo de las materias azucaradas y especialmente de la glucosa.

Frankland, en su tratado sobre *Los hidratos de carbono y los glucósidos*, dice que puede aplicarse este término a un gran número de cuerpos que

poseen la propiedad de dar glucosa, y además otros productos, cuando se hidrolizan por los ácidos. Estos compuestos son glucoso-éteres de alcoholes, ácidos, fenoles y corresponden, en su estructura a un simple metil-glucósido, siendo la fórmula general:



en la que R representa un radical orgánico.

Los primeros trabajos que se efectuaron sobre glucósidos fueron los realizados en 1837 por Wolher y Liebig, sobre la amigdalina, que por la acción de la emulsina o por los ácidos diluídos, da ácido cianhídrico, aldehida benzóica y glucosa. Siguen luego: Piria (1839) con el estudio de la salicina; Stas (1839) con el de la florizina, y en 1852, Laurent que reune, bajo el nombre de glucosamidos, todos aquellos cuerpos que daban azúcar entre los productos de desdoblamiento, haciendo notar que los glucósidos bien definidos se desdoblan, pero con absorción de agua.

Por su parte Berthelot al estudiarlos, los llama "sacaridas", no obstante Schlossberger, dió a esta clase de compuestos el nombre de "glucósidos" (1860), con que se les conoce hasta hoy.

Estos cuerpos se extraen generalmente del organismo vegetal, en el cual mucho abundan; pero Fischer, ha podido preparar glucósidos artificiales.

En los vegetales los glucósidos forman, según Pfeffer, sustancias difícilmente dializables, que constituyen para las plantas, materiales de reserva, utilizables a medida que son descompuestos por las enzimas que se encuentran separadas en otras células de modo que constituirían reservas alimenticias, o en otros casos, resultarían ser medios de defensa de las plantas, como lo han demostrado Ciamician y Ravenna en 1908, introduciendo glucósidos en las plantas, (maíz y habichuelas), los que son absorbidos y transformados, sin causar daño; y en cambio, introduciendo productos de descomposición (aldehido benzóico, hidroquinona, ácido salicílico, etc.) actúan como venenos; de lo cual deducen que la formación de glucósidos en los vegetales, parece tener el efecto de paralizar la acción tóxica de ciertas sustancias. En 1909, los mismos Ciamician y Ravenna demostraron también que haciendo absorber al maíz saligenina, ésta se transforma, en parte, en su glucósido.

No sólo son susceptibles de desdoblarse bajo la influencia de los ácidos minerales diluídos, sino además por la acción de los álcalis y fermentos solubles (diastasas, enzimas).

Los azúcares que engendran por hidrólisis, son de naturaleza variadísima (glucosas, hexosas, pentosas, etc.), y por ésto es que existe un gran número de glucósidos en los que la naturaleza del azúcar aún no ha sido bien

definida, y cuya fórmula es incierta a causa de la dificultad de obtenerlos al estado de pureza.

Hay, sin embargo, algunas indicaciones que pueden servir de guía en las investigaciones; Bourquelot ha comprobado que cuando una diastasa puede desdoblar varios glucósidos, éstos están constituídos por una molécula idéntica de azúcar y un mismo agrupamiento molecular; y Reuten, dice que la velocidad de hidrólisis de un glucósido es retardada por la presencia de un azúcar idéntica a la que contiene el mismo, habiendo aplicado este método a la investigación de azúcares glucosídicos.

CLASIFICACIÓN DE LOS GLUCÓSIDOS

Según Guareschi, podrían clasificarse los glucósidos de la manera siguiente:

I. Glucósidos alcohólicos.—Son glucósidos que pueden considerarse como éteres metílicos o etílicos del glucósido, y otros como alcoholes polivalentes, por ejemplo:

Alcoholes - glucósidos de *Fischer*
Metilglucosido $C_6H_{11}(OCH_3)O_5$
Quebrachita.

II. Glucósidos de la salicina.—Derivan de fenoles o alcoholes, fenoles:

Amigdalina	Genziapicrina	Populina
Arbutina	Iridina	Salicina
Æsculina	Naringina	—

Cristalizan bien, y casi todos dan, por desdoblamiento, glucosa y un producto cristalizable.

III. Glucósidos de la digital, o venenos del corazón:

Convalamarina	Eleboreina	Ubania
Digitalina	Eleborina	—
Digitoxina	Estrofantina	—

Son, en general, cristalizables y venenos potentísimos.

IV. Resino-glucósidos o glucósidos resinosos:

Colocintina	Resina de jalapa
Podofilina	„ de escamonea

Son glucósidos amorfos, usados al estado impuro, bajo la forma de resinas.

V. Grupo de la saponina:

Ciclamina	Parrillina
Escilaina	Saponinas

Son glucósidos que dan con el agua una solución opalina y que, agitadas, dan espuma. Por desdoblamiento, dan glucosa y una substancia que parece pertenecer a las de la serie grasa.

Existen muchas plantas que contienen “saponina”, o un glucósido muy semejante.

VI. Glucósidos colorantes, o que dan derivado quinónico:

Acido carmínico	Indican
Frangulina	Quercitina
Glucósidos de azafrán	—

VII. Glucósidos tánicos o glucotánicos.—Son taninos que parecen la función glucosídica, y que por desdoblamiento, dan un azúcar y un ácido orgánico:

GLUCOSIDO:	PRODUCTO DE DESDOBLAMIENTO:
Acido cafetánico	Azúcar + Acido caféico
„ quinotánico	„ + „ cincónico
„ quercitánico	„ + „ gálico

Al hacer el estudio de estos taninos, se ve que no son verdaderos glucósidos, como ya se ha demostrado para algunos ácidos, pudiendo en cambio, admitirse que se hallan en el vegetal al estado de glucósidos complejos.

VIII. Glucósidos azoados:

Acido amigdalico
Glicirrizina
Solanina.

IX. Glucósidos azoados y sulfurados:

Glucotropeolina
Sinigrina.

X. Glucósidos terpénicos:

Picrocrocina. (Poco numerosos).

Es esta una clasificación basada, ora en las propiedades generales de unos cuantos glucósidos, ora en los productos de desdoblamiento, o bien según la diversa constitución química.

Dragendorff y Schlagdenhauffen, reúnen a los glucósidos del modo siguiente:

I. Glucósidos diversos:

Cyclopina
Rhimanthina y otros.

II. Glucósidos azoados: solubles en alcohol, que dan productos gaseosos, al desdoblarse:

Amygdalina	Mironato de potasio
Laurocerasiná	Sinalbina, etc.

III. Glucósidos no azoados: que dan, por desdoblamiento, glucosa y compuestos volátiles:

Ericolina
Menyanthina, etc.

IV. Glucósidos, cuyos productos de desdoblamiento son poco volátiles o fijos, o inodoros:

Arbutina	Dulcamarina	Melanthina
Colocyntina	Æsculina	Populina
Coniferina	Fraxina	Salicina
Dafnina	Heleborina	<i>Saponina</i>
Convalarina	Hesperidina	Seneguina
Digitonina	Glicyrricina	Smilacina y otros.

Pero Frankland y Armstrong dan una clasificación más racional, pues se funda en los productos de la hidrólisis, sean alcoholes, fenoles, aldehídos, sapogeninas, etc., como puede verse en la tabla que va a transcribirse en las páginas siguientes:

Glucósido		Productos de hidrólisis	
FENOLES			
Arbutina	$C_{12}H_{16}O_7$	200°	Glucosa + Hidroquinona
Baptisina	$C_{26}H_{32}O_{14}$	240°	Ramnososa + Baptigenina
Glycyfilina.	$C_{21}H_{24}O_9$	175°	Ramnososa + Floretina
Hesperidina.	$C_{50}H_{60}O_{27}$	251°	Ramnososa + 2 Glucosa + Hesperetina
Iridina	$C_{24}H_{28}O_{13}$	208°	Glucosa + Iridigenina
Metil-arbutina.	$C_{13}H_{18}O_7$	175°	Glucosa + Hidroquinona metil-éter
Narinjina	C H O ?	170°	Ramnososa + Glucosa + Narigenina
Floridzina	$C_{21}H_{24}O_{10}$	170°	Glucosa + Floretina
ALCOHOLES			
Coniferina	$C_{16}H_{22}O_8$	185°	Glucosa + Coniferil-alcohol
Populina.	$C_{20}H_{22}O_8$	180°	Glucosa + Saligenina + Acido benzóico
Salicina .	$C_{18}H_{18}O_7$	201°	Glucosa + Saligenina
Siringina.	$C_{17}H_{24}O_9$	191°	Glucosa + Siringenina
ALDEHIDAS			
Amygdalina	$C_{20}H_{27}O_{11}N$	200°	2 Glucosa + d — Mandelonitrilo
Dhurrina	$C_{14}H_{17}O_7N$	—	Glucosa + p — Oximandelonitrilo
Helecina.	$C_{13}H_{16}O_7$	—	Glucosa + Aldehida salicilica
Linamarina.	$C_{10}H_{17}O_6N$	141°	Glucosa + Acetona cianhidrina
Prulaurasina. .	$C_{14}H_{17}O_6N$	122°	Glucosa + Racémico-mandelonitrilo
Prunasina	$C_{14}H_{17}O_6N$	147°	Glucosa + d — Mandelonitrilo
Salinigrina .	$C_{13}H_{16}O_7$	195°	Glucosa + m — Oxibenzaldehida
Sambunigrina .	$C_{14}H_{17}O_6N$	151°	Glucosa + l — Mandelonitrilo
Vicianina.	$C_{19}H_{25}O_{10}N$	160°	Glucosa + Arabinosa + d — Mandelonitrilo
ACIDOS			
Convolvulina	$C_{54}H_{96}O_{27}$	150°	Glucosa + Acido convolvulínico + Rodeosa
Gaulterina	$C_{14}H_{18}O_8$	100°	Glucosa + Metilsalicilato

Glucósido			Productos de hidrólisis
Jalapina.	$C_{44}H_{56}O_{16}$	131°	Glucosa + Acido jalapínico
DERIVADOS DE LA OXYCUMARINA			
Æsculina	$C_{15}H_{16}O_9$	205°	Glucosa + Æsculetina
Dafnina .	$C_{15}H_{16}O_9$	200°	Glucosa + Dafnetina
Fraxina .	$C_{16}H_{18}O_{10}$	320°	Glucosa + Fraxetina
Scopolina	$C_{22}H_{28}O_{14}$	218°	2 Glucosa + Escopoletina
Skimmina	$C_{15}H_{16}O_8$	210°	Glucosa + Skimmetina
DERIVADOS DE LA OXYANTRAQUINONA			
Frangulina.	$C_{21}H_{20}O_9$	228°	Ramnososa + Emodina
Poligonina .	$C_{21}H_{20}O_{10}$	202°	Glucosa + Emodina
Acido ruberítrico.	$C_{26}H_{28}O_{14}$	258°	Glucosa + Alizarina
Rubiadina	$C_{21}H_{20}O_9$	—	Glucosa + Metilxanthofurfurina
DERIVADO DE LA OXIFLAVONAS			
Apiina.	$C_{26}H_{28}O_{14}$	228°	Apiosa + Apigenina
Campferitrina (Robinina)	$C_{33}H_{40}O_{19}$	201°	Glucosa + 2 Ramnososa + Campferal
Acido euxántico .	$C_{19}H_{16}O_{10}$	—	Acido glucorónico + Euxantosa
Fustina .	$C_{36}H_{26}O_{14}$	218°	Ramnososa + Fisetina
Gosypitrina.	$C_{21}H_{20}O_{13}$	—	Glucosa + Gosipetina
Incarnatrina	$C_{21}H_{20}O_{12}$	242°	Glucosa Quercitina
Isoquer	$C_{21}H_{20}O_{12}$	217°	Glucosa + Quercitina
Lotusina.	$C_{28}H_{31}O_{16} N$	—	2 Glucosa + HCN + Lotoflavina
Quercimeritrina	$C_{21}H_{20}O_{12}$	217°	Glucosa + Quercitina
Quercitina	$C_{21}H_{20}O_{11}$	183°	Glucosa + Ramnososa + Quercitina
Rutina	$C_{27}H_{30}O_{16}$	184°	Glucosa + Ramnososa + Quercitina
Serotrina.	$C_{21}H_{20}O_{12}$	245°	Glucosa + Quercitina
Soforina .	$C_{27}H_{30}O_{16}$	--	Glucosa + Ramnososa + Soforetina

Glucósido			Productos de hidrólisis
Thujina	$C_{21}H_{20}O_{11}$	183°	Quercitina + vestigios de otro glucósido
Xanthoramnina	$C_{34}H_{42}O_{20}$	—	2 Ramnosa + Galactosa + Ramnetina
ACEITES DE MOSTAZA			
Glucoqueirolina	$C_{11}H_{22}O_{11}NS_3K, H_2O$	160°	Glucosa + Queirolina
Glucotropeolina	$C_{14}H_{18}O_9 NS_2K$	—	Glucosa + Bencilisotiocianato + $KHSO_4$
Sinalbina	$C_{30}H_{42}O_{15}N_2S_2$	138°	Glucosa + Sulfato ácido de sinapina + Acriliso- tocianato
Sinigrina	$C_{10}H_{16}O_9 NS_2K$	126°	Glucosa + Alilisotiocianato + $KHSO_4$
ANTHOCIANOS			
Cianina .	$C_{27}H_{30}O_{16}$	203°	2 Glucosa + Cianidina
Delfinina.	$C_{41}H_{38}O_{21}$	200°	2 Glucosa + Acido 2 p— Oxibenzóico + Delfinidina
Idaina.	$C_{21}H_{20}O_{10}$	—	Galactosa + Cianidina
Malvina.	$C_{29}H_{34}O_{17}$	165°	2 Glucosa + Malvidina
Mirtalina	$C_{22}H_{22}O_{12}$	—	Glucosa + Mirtalidina
Œnina.	$C_{23}H_{24}O_{12}$	—	Glucosa + Œnidina
Pelargonina	$C_{27}H_{30}O_{15}$	180°	2 Glucosa + Pelargonina
GRUPO DE LA DIGITALIS			
Cimarina. ,	$C_{30}H_{44}O_9$	138°	Cimarosa (Digitoxosa metiléter) + Estrofantidina
Digitalina. .	$C_{36}H_{56}O_{14}$	217°	Glucosa + Digitalosa + Digitalogenina
Digitognina	$C_{54}H_{92}O_{28}$	225°	Glucosa + Galactosa + Digitogenina
Digitoxina ,	$C_{34}H_{54}O_{11}$	145°	2 Digitosa + Digitoxigenina
Gitalina.	$C_{28}H_{48}O_{10}$	155°	Digitoxosa + Anhidrogitaligenina
Gitina	$C_{54}H_{92}O_{28}$	265°	2 Galactosa + Digitogenina
Gitagnina	$C_{49}H_{80}O_{23}$	272°	3 Galactosa + Pentosa + Gitogenina
Estrofantina	$C_{36}H_{54}O_{15}$	—	Estrofantibiosa metiléter + Estrofantidina
SAPOGENINAS			
Agrostema sapotoxina	$(C_{17}H_{26}O_{10})_2$	—	Azúcares + $C_{10}H_{16}O_2$

Glucósido			Productos de hidrólisis
Caulofilosaponina.	$C_{66}H_{104}O_{17}$	—	—
Caulosaponina.	$C_{54}H_{88}O_{17}$	—	—
Digitognina.	$C_{54}H_{92}O_{28}$	—	2 Glucosa + Galactosa + Digitogenina
Digitosaponina.	$C_{54}H_{92}O_{28}$	—	Pentosa + Digitosapogenina
Gypsofila (Levant- sapotoxina).	$(C_{17}H_{26}O_{16}, H_2O)_2$	—	Glucosa + Galactosa + $C_{10}H_{16}O_2$
α Hederina.	$C_{42}H_{66}O_{11}$	—	Arabinosa + Ramnosa + α Hederogenina
Jegsaponina.	$C_{55}H_{80}O_{25}$	—	Glucosa + Acidos glucorónicos + 2 Sapogeninas
Parrillina.	$C_{26}H_{44}O_{10}$	—	2 Azúcares + Parigenina $C_{28}H_{46}O_4$
Pitosterolinas .	$C_{33}H_{56}O_6$	—	Glucosa + α - Sistoterol
Polisciasaponinas.	$C_{22}H_{36}O_{10}$ y $C_{35}H_{42}O_{10}$	—	—
Acido quillaico	$C_{19}H_{30}O_{10}$	—	—
Quillaya sapotoxina.	$C_{17}H_{26}O_{10}$	—	—
Saporubina.	$(C_{18}H_{28}O_{10})_4$	—	Azúcares + $C_{14}H_{22}O_2$
Sarsasaponina.	$C_{44}H_{76}O_{20}, 7H_2O$	—	3 Glucosa + Sarsasapogenina $C_{26}H_{41}O_2 \cdot H_2O$
Smilacina	CHO?	—	—
VARIOS			
Aucubina	$C_{13}H_{19}O_8$	—	Glucosa + Aucubigenina
Barbaloina .	$C_{20}H_{18}O_9$	—	d. Arabinosa + Aloemodina
Calmatambina.	$C_{19}H_{28}O_{13}$	144°	Glucosa + Calmatambetina
Datisceina	$C_{21}H_{24}O_{11}$	190°	Ramnosa + Datiscetina
Dibenzoilglucosilosa.	$C_{25}H_{28}O_{12}, H_2O$	148°	Glucosilosa + Acido benzoico
Genciina.	$C_{25}H_{28}O_{14}$	274°	Glucosa + Xylosa + Gencianina
Genciopicrina.	$C_{16}H_{20}O_9$	191°	Glucosa + Genciogenina
Ginocardina	$C_{18}H_{19}O_9N$	162°	Glucosa + HCN + $C_6H_8O_4$
Indican	$C_{14}H_{17}O_6N$	100°	Glucosa + Indoxyl
Quinovina	$C_{30}H_{48}O_8$	—	Quinovosa + Acido quinoavaico
Saponarina.	$C_{15}H_{14}O_7$	—	Glucosa + Saponaretina
Vernina.	$C_{10}H_{18}O_5 \cdot N_5$	—	d — Ribosa + Guanina

Behal y Valeur, distinguen a los glucósidos según la naturaleza del azúcar formado y según la presencia o ausencia de ázoe en la molécula, reuniéndolos en cuatro grupos, conforme sea que estos cuerpos den por desdoblamiento:

- a) Una hexosa y una sustancia no azoada (glucósidos no azoados);
- b) Una hexosa y una sustancia azoada (glucósidos azoados);
- c) Una pentosa (pentósidos);
- d) Una pentosa y una hexosa (glucósidos mixtos).

I. Glucósidos no azoados:

Acido ruberítrico	Convalamarina	Genciopicrina
Arbutina	Crocina	Glyzirrizina
Aucubina	Chicorcina	Heleborina
Boldina	Dafnina	Jalapina
Bryonina	Digitalina	Polygonina
Caincina	Æsculina	Salicina
Cocacitrina	Estrofantina	<i>Saponinas</i>
Colocintina	Fraxina	Saponarina
Coniferina	Gaultherina	Vincetoxina

II. Glucósidos azoados, que se dividen en:

- 1) Glucósidos cianogenéticos, que son susceptibles de dar por hidrólisis, ácido cianhídrico:

Amigdalina	Lotusina	Vicianina
Dhurrina	Prulaurasina	—

2) Otros glucósidos:

Acido micrónico	Lupanina	Sinalbina
Indican	Quitina	Solanina

III. Pentósidos:

Daticina	Glicyfilina	Moringina
Frangulina	Miricitina	Quercitina
—	—	Quinovina

IV. Glucósidos mixtos:

Apiina	Ramneguina
Hesperidina	Robinina

Se deduce de todo esto, que existen dudas acerca del modo de clasificar estos cuerpos, pues como afirma Guareschi, nos hallamos aún en cierge (“un innanzi”), en cuanto al estudio químico de los glucósidos, no siendo por tal causa posible proponer una verdadera clasificación científica.

Son, en general, sólidos, cristalizables o no, y no volátiles. Insolubles en éter, solubles en agua y en alcohol, y ópticamente activos. Pocos reducen directamente al licor cupro-potásico y el nitrato de plata amoniacal, pues la mayoría no reducen sino después de hidrólisis por ácidos minerales diluídos y en caliente, o de fermentos solubles.

Por los ácidos concentrados, también se desdoblan, pero generalmente se obtiene el anhídrido del azúcar en que se desarrolla en cada caso: así, de la glucosa, se obtiene la glucosana $C_6H_{10}O_5$.

Por lo general tóxicos, los glucósidos, son hidrolizados en el intestino; y a veces, se presenta el caso de que el glucósido es venenoso, mientras que los productos de su hidrólisis son inofensivos.

SAPONINAS Y SAPOGENINAS

GENERALIDADES

Entre las propiedades generales de cierto grupo de glucósidos, se observa la de formar espuma abundante y persistente al ser agitados en solución acuosa o hidro-alcohólica, como si se tratara de una solución de jabón, que etimológicamente viene del latín *saponis*, *saponem*, de donde el nombre de *saponinas* para aquellos glucósidos que posean la citada propiedad.

Esta propiedad, que puede llegar a ser característica tratándose de saponinas, fué la que me indujo a sospechar la presencia de alguna saponina en el Curá-mamoel, desde que, al iniciar los ensayos preliminares con las soluciones acuosas o hidro-alcohólicas, y especialmente con las primeras, obtenía por agitación del recipiente, una espuma abundantísima y tan persistente que llegaba a durar hasta 15 y 20 días. Y es la importancia que hoy en día han adquirido las saponinas, por sus muchas aplicaciones industriales, lo que me ha inducido en esta oportunidad a realizar algunos trabajos de investigación acerca de la existencia y caracterización de la saponina del Curá-mamoel.

Historia.—La saponina es un glucósido que parece estar muy difundido en el reino vegetal, pues según Ed. Shaer (1913) estos cuerpos han sido señalados por lo menos en setenta familias vegetales.

Su existencia ha sido constatada por diversos investigadores, que la designaron con nombres distintos, por considerar cuerpos diferentes las sustancias estudiadas, así Bley y Bussy han demostrado su presencia en la Saponaria de Oriente (*Gypsophilla Struthium*); Henry y Boutron, la aislaron de la corteza del Quillay, o Palo de Panamá, o Palo de jabón

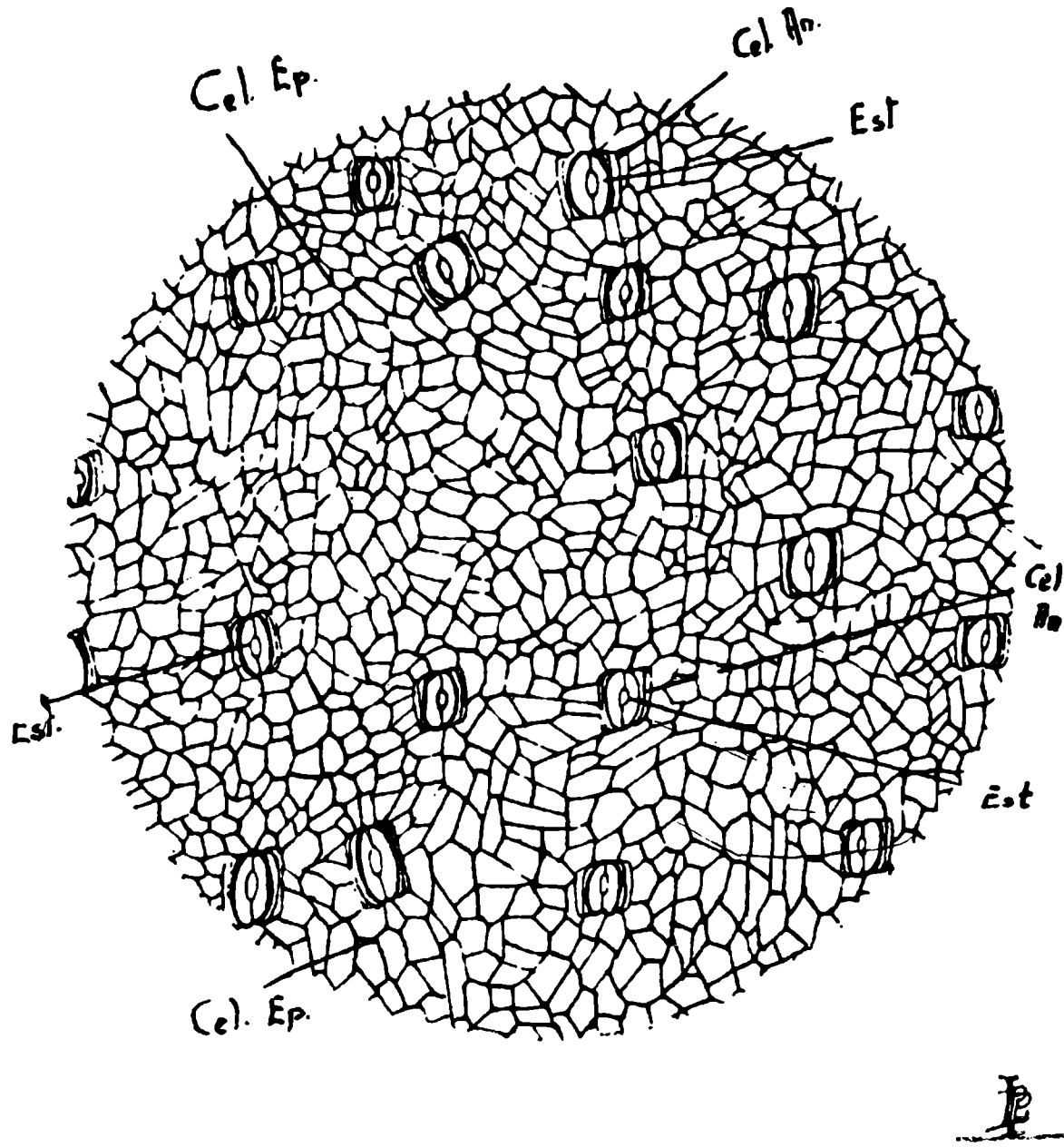


Fig. 5

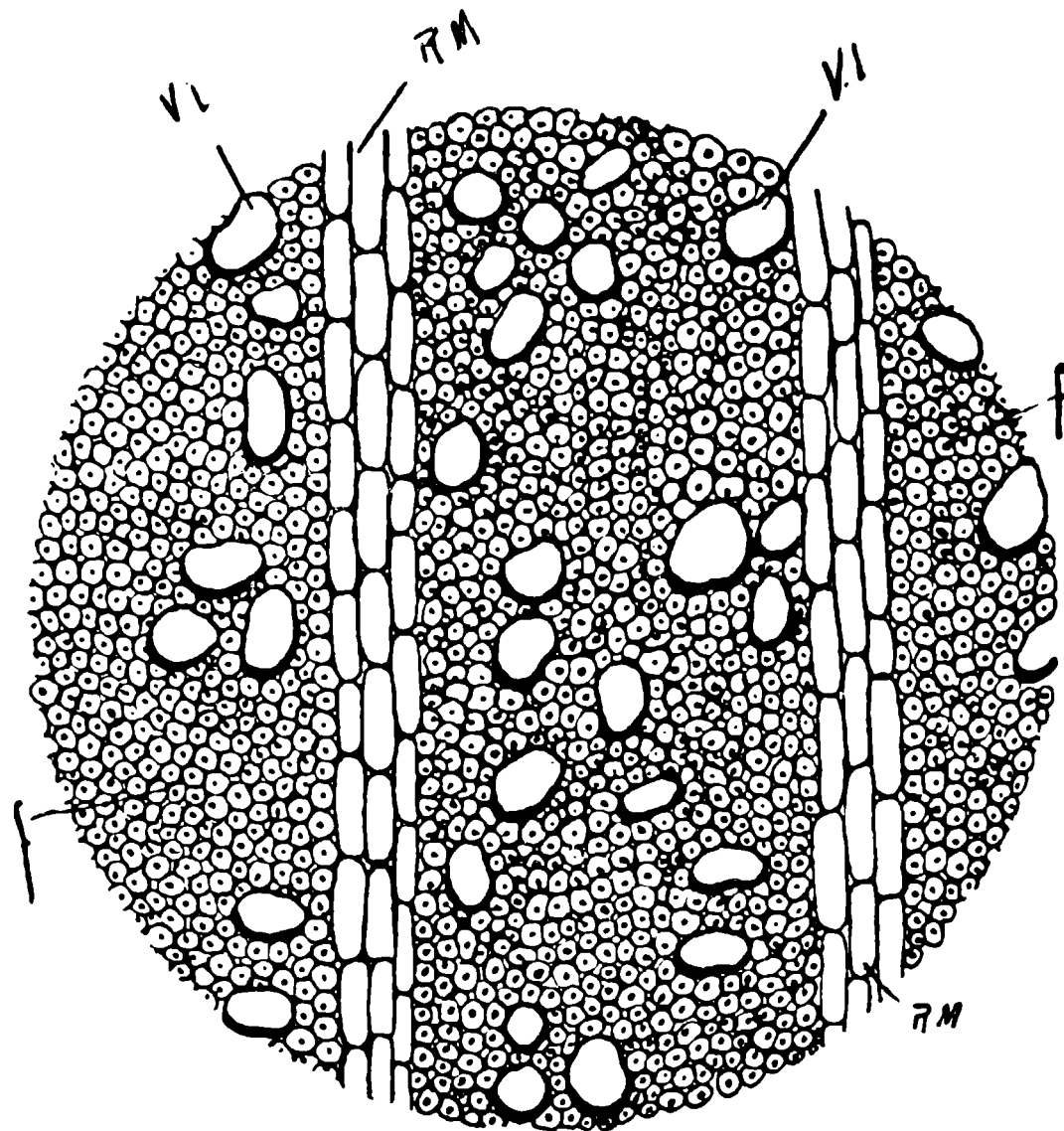


Fig. 6

(*Quillaya Smegmadermus*); Schrader la extrajo de la saponaria (*Saponaria officinalis*); Braconnot, afirma que existe en la corteza de los *S. gymnocladus* y *S. canadensis*.

También parece hallarse formada en varias plantas del género *Lychnis*, como ser los *L. Llos. Cucull.*, *Agrostemma Githago*, *L. chalcedónica*, y *I. didia*; así como también en la *Silene Nutans*, *Dianthus caryophyllus*, *D. Carthusianorum*, *G. altissima*, *Anagallis arvensis*, *G. acutifolia* y *A. caerulea*.

Fremy, en 1835, obtuvo de las castañas de Indias, un cuerpo semejante a la saponina que Bussy había extraído de la Saponaria de Egipto, la que en efecto, se comprobó más tarde que era una verdadera saponina.

Según Malapert, se halla en los ovarios durante la floración, y en el pericarpio del fruto inmediatamente después de la caída de los pétalos; opiniones que han sido controvertidas por Rochleder, quien asegura que existe en los cotiledones de las castañas de las Indias, un principio amargo, la *argirescina*, y una materia colorante amarilla, la *afrodescina*, siendo esta última, según este autor, lo que Fremy ha debido confundir con la saponina.

Por otra parte Bolley, afirma que la *seneguna* retirada de la raíz de polígala, así como el ácido *poligálico* de Quevenne, no son otra cosa que saponinas; y Scharling ha designado con el nombre de *gitoglina*, la saponina de la "nielle" (*Agrostemma Githago*) del trigo.

En 1901 Kobert y sus alumnos, hacen investigaciones sobre las saponinas que hallan, entre otros, en los vegetales siguientes: *Camellie cheifera*, *Aesculus Hippocastanum*, *Sapindus Mukurosi*, *Acacia coneina*, *Balanites Roxburghii*, *Barringtonia Vrisei*; y en 1910, Halberkam estudia la saponina de los granos del té de Assamta.

Sigue luego, en 1913, Ed. Schaer, quien, como ya se ha dicho, hace notar que las saponinas habían sido señaladas por lo menos en 70 familias vegetales, no estando aún perfectamente definido el rol que ellas desempeñan en las plantas como cuerpos de naturaleza glucosídica.

Plantas indígenas (o aclimatadas) que contienen saponina

(Extractadas de *Investig. fitoquímicas* por J. A. DOMÍNGUEZ y otros, e incorporado el *Curá-mamoel*, por L. P. P.)

<i>Acacia bonariensis</i> Gill.	<i>Cestrum pseudoquina</i> Mart.
<i>Anagallis arvensis</i> L.	<i>Cestrum pubens</i> Griseb.
<i>Argemone mexicana</i> L.	<i>Colletia cruciata</i>
<i>Aristolochia triangularis</i> Cham.	<i>Colletia spinosa</i>
<i>Bauhinia Candicans</i> Benth.	<i>Crinodendron Patagua</i> Mol.
<i>Britoa Sellowiana</i> Berg.	<i>Crysophyllum lucumifolium</i>
<i>Carica quercifolia</i> St. Hil.	<i>Croton Picnocephalus</i> Baill.
<i>Cestrum Parqui</i> L'Herit.	<i>Cryptocarya Peumus</i> Nees.

<i>Duranta Lorentzii</i> Griseb.	<i>Salix chilensis</i> Mol.
<i>Erodium malacoides</i> Willd.	<i>Salpichroa romboides</i> Gill y Hock
<i>Erythrina falcata</i> Benth.	<i>Sambucus australis</i> Cham. y Schlecht.
<i>Feijoa Sellowiana</i> Berg.	<i>Schinus Molle</i> L.
<i>Gleditschia amorphoides</i> G.	<i>Scutia buxifolia</i> Reiss
<i>Lantana Camara</i> L.	<i>Solanum angustifolium</i> Lam.
<i>Mikania scandens</i> L.	<i>Solanum bonariense</i> L.
<i>Nectandru ongustifolia</i> Ness.	<i>Solanum eleagnifolium</i> Cav.
<i>Parkinsonia aculeata</i> L.	<i>Solanum Glaucum</i> Don.
<i>Paullinia elegans</i> Camb.	<i>Solanum nigrum</i> L.
<i>Phytolacca dioica</i> L.	<i>Tropaeolum pentaphyllum</i> Lam.
<i>Phytolacca tetramera</i> Hauman.	<i>Ulex europaeus</i> L.
<i>Polycarpon tetraphyllum</i> L.	<i>Vernonia polyanthes</i> Ness
<i>Polimnia silphoides</i> D. C.	<i>Vicia graminea</i> Smith
<i>Quillaja saponaria</i> Mol.	<i>Ocotea acutifolia</i> Ness.
<i>Rumex crispus</i> L.	

MÉTODOS DE EXTRACCIÓN E INVESTIGACIÓN

Podrían aplicarse los métodos generales de extracción de glucósidos o bien los indicados por cada investigador, según fuera el vegetal que sometían a estudio.

Los primeros serían los que se enumeran a continuación:

1. Los glucósidos cristalizables y solubles en alcohol o en agua, se extraen tratando la planta con agua o alcohol, concentrando el líquido y haciendo digerir el residuo en PbO hasta que esté convenientemente decolorado.

Después de precipitado el plomo con ácido sulfúrico, y los últimos vestigios con sulfuro de bario o con hidrógeno sulfurado, se filtra, evapora y recrystaliza el producto.

2. Otras veces se utiliza la insolubilidad del glucósido en éter, y entonces tratando por este solvente orgánico, la extracción alcohólica concentrada, se obtiene la precipitación del glucósido el cual puede purificarse por recrystalizaciones en alcohol.

3. En otros casos, se aprovecha el hecho de que muchos glucósidos no dan precipitado con el acetato básico de plomo, mientras que con este reactivo precipitan las materias colorantes y astringentes.

Hecha la decocción con agua, se precipita con acetato básico de plomo; en el líquido se elimina el plomo con ácido sulfúrico, se filtra de nuevo y se evapora hasta cristalización.

4. En ciertos casos, el acetato básico de plomo da precipitado con el glucósido, y se aprovecha esta propiedad; por tanto, se hace hervir la parte del vegetal con alcohol, se trata luego con acetato neutro de plomo,

se filtra y se precipita; el filtrado es tratado por acetato básico de plomo. En este segundo precipitado, se halla el glucósido, el cual es suspendido en agua. Con hidrógeno sulfurado se elimina el plomo, se filtra y por evaporación se cristaliza el glucósido.

5. Otras veces se adiciona a la solución acuosa, o al extracto acuoso del vegetal, sulfato sódico, sulfato de magnesio o cloruro de sodio. El glucósido precipita, y luego se hace recrystalizar en agua, es decir, que se obtiene el glucósido insolubilizado por sales neutras.

6. Al extracto acuoso del vegetal, después de haber eliminado las materias extractivas por acetato neutro de plomo (cuyo exceso se elimina por hidrógeno sulfurado), se agrega tanino. El tanato del glucósido se separa y se pone a digerir con óxido de plomo, que retiene el tanino. Se agota por alcohol, el cual, por evaporación, abandona el glucósido.

7. Puede aplicarse el método por simple evaporación, que consiste en agotar el extracto alcohólico por éter acético saturado de agua, el cual disuelve, gracias a esta agua, los glucósidos sin recargarse mucho de materias extractivas. Se evapora y se hace recrystalizar en éter acético anhidro, que también disuelve el glucósido.

En cuanto a estos métodos de extracción, cabe advertir que aún no pueden generalizarse, aunque en todos los casos deben basarse en el empleo de disolventes neutros que no tengan acción hidrolizante.

El grupo de las saponinas, dice Rosenthaler, hace excepción, desde que existe cierto número de métodos aplicables, especialmente en el caso de que exista saponina en un vegetal.

Método Dragendorff.—Las materias, finamente divididas, se mezclan con ácido sulfúrico diluido, hasta que presenten reacción netamente ácida, dejando el todo en digestión algunas horas a $+ 50^{\circ}$; se exprime el líquido, repitiendo el tratamiento.

Los líquidos ácidos reunidos, se concentran hasta consistencia siruposa, y a este residuo, se le trata por alcohol a 95° , dejando en digestión por 24 horas. La adición de alcohol determina la precipitación de materias que se separan por filtración, y el residuo se lava sobre el filtro con alcohol a 70° .

El alcohol es separado por destilación y el residuo acuoso y ácido, es diluido con agua, si es preciso, y se agota con distintos disolventes orgánicos en la forma que a continuación se indica:

1) *Agotamiento por éter de petróleo* (residuo en sol. ácida).

Residuo cristalizado;
Residuo amorfo;
Residuo líquido.

Se separa el líquido acuoso proveniente del tratamiento con éter de petróleo y el residuo se agota por bencina, que se decanta y evapora.

2) *Agotamiento por bencina* (residuo sol. ácida).

Residuo cristalino;
Residuo amorfo.

La solución acuosa procedente del tratamiento por bencina, es agotada por cloroformo, y como en los casos anteriores, se separa y evapora, pudiéndose obtener:

Residuo cristalizado;
Residuo amorfo: Saponina (entre otros).

En este residuo se pueden practicar las reacciones específicas de la saponina, que puede hallarse también en el agotamiento en solución alcalina; pues el líquido resultante de los tratamientos anteriores, es agitado con éter de petróleo para eliminar los vestigios de cloroformo que pudiera contener y luego de separado el petróleo, se alcaliniza con amoníaco.

Esta solución alcalina es agotada por éter de petróleo.

3) *Agotamiento por éter de petróleo* (residuo sol. alcalina).

Residuo sólido y cristalizado;
Residuo sólido y amorfo;
Residuo líquido y aromático.

El líquido separado de la extracción anterior, se agota con bencina.

4) *Agotamiento por bencina* (residuo sol. alcalina).

Residuo cristalino;
Residuo amorfo.

Después de la separación de la bencina, el líquido restante se trata por cloroformo.

5) *Agotamiento por cloroformo* (residuo sol. alcalina).

En el líquido de la extracción clorofórmica, se hace una extracción con alcohol amílico.

6) *Agotamiento por alcohol amílico* (residuo sol. alcalina).

Saponina (entre otros)

Método de Stas - Otto.—Este método no está exento de dificultades, ante todo porque el éter es un medio de disolución inadecuado para muchos glucósidos y alcaloides, por cuya causa conviene adicionarlo de cloroformo; éste por agitación produce fácilmente y más que el éter, emulsiones, aconsejándose por eso el método de perforación (que también es útil para el éter). Se asegura el perforador con un tapón de corcho en e.

cuello de un baloncito conteniendo 40-50 cm³ de cloroformo; se coloca un poco de éste en el perforador, y luego la solución acuosa. Se liga el perforador a un refrigerante de reflujo y se calienta el baloncito en baño de vapor, de modo que caigan 30-40 gotas por minuto en el perforador, pudiendo calcularse en 2 horas la duración del proceso.

Una de las mayores dificultades del método de Stas - Otto, consiste en que hay cuerpos que tanto por ebullición con ácidos como por la acción de los álcalis en frío, sufren desdoblamientos. Y por otra parte el método da lugar a la crítica de que numerosos glucósidos y cuerpos amargos, parte en agua y parte en alcohol, no son solubles y no pasan por agitación a un líquido determinado.

Método de Rochleder (o del plomo).—Éxtraída que sea previamente la substancia con éter ordinario, o en su caso de petróleo, se hierve con agua, se filtra y a temperatura de ebullición, se precipita con una solución de acetato plúmbico en ligero exceso.

El precipitado obtenido (A), se lava con solución diluída de acetato plúmbico y luego con agua hasta reacción neutra, conviniendo hacer estos lavados por decantación. El líquido residual de la precipitación y las aguas de lavado concentradas, se precipitan con acetato básico, obteniendo el precipitado B.

Se ensaya si el precipitado A es soluble parcialmente en alcohol frío o hirviente, y si así fuese, la solución obtenida A' se libra de Pb con H₂S (o con H₂SO₄, H₃PO₄, o SO₄Na₂); se concentra el filtrado y se deja evaporar en el vacío sobre H₂SO₄.

La parte insoluble de A en alcohol, se trata con C₂H₄O₂ diluído. Si el precipitado A fuese incompletamente soluble, se puede establecer, por adición de acetato básico, si algo ha ido a la solución. Si se produjese precipitado, se sigue añadiendo reactivo hasta precipitación, se lava el precipitado A', se suspende en agua y se trata con H₂S. El filtrado se evapora y se deja en el vacío sobre H₂SO₄.

Del mismo modo, se trata la parte insoluble después del tratamiento con alcohol y con C₂H₄O₂ del precipitado A.

En el precipitado B, se opera en general del mismo modo que con el A, excepto en lo que se refiere al tratamiento con C₂H₄O₂, pues todos los precipitados obtenidos con acetatos son completamente solubles en aquel ácido.

El líquido B, que además de plomo y C₂H₄O₂, puede contener glucósidos, cuerpos amargos, alcaloides, azúcares y sales con substancias análogas, se libra del Pb, del SPb y del H₂S, este último con corriente de CO₂, y se divide luego en tres porciones: la primera, se neutraliza casi con CO₃Na₂ y se sigue su estudio con el método de Stas-Otto; la segunda porción, se

concentra y se deja en vacío sobre H_2SO_4 a evaporar, separando los cristales que se formaren del agua madre, que se evaporará más y se llevará a sequedad, tomando el residuo con alcohol y precipitando con éter; de este modo se tendrán también 3 porciones:

- 1^a Substancias insolubles en alcohol;
- 2^a Substancias insolubles en alcohol-éter;
- 3^a Substancias solubles.

Para constatar si con este procedimiento se ha producido algún desdoblamiento por el $C_2H_4O_2$ libre, se neutraliza la 3^a porción antes de la evaporación con Na_2CO_3 y se trata en lo demás como en la 2^a, teniendo en cuenta que el $C_2H_3O_2Na$ es soluble en agua y en alcohol.

Es necesario, en el curso de la investigación, estudiar el SPb obtenido, pues éste en estado naciente posee la peculiaridad de arrastrar muchas substancias y en particular colores y cuerpos enturbiadores, propiedad en que, en parte, reposa precisamente el método del plomo. Se trata el SPb con agua, alcohol y NH_3 hirvientes, y se observa por evaporación, si estos líquidos han disuelto algo. Se oxida el SPb con H_2O_2 y el SO_4Pb resultante se hierve con agua y con alcohol.

Así se obtiene gran número de cuerpos cristalizados y residuos amorfos, cuya naturaleza se ha establecido y que depende de la forma de obtenerlos. En el precipitado A, pueden separarse, por ejemplo, ácidos vegetales, taninos, mucílagos y glucósidos. Se prueba entonces cada una de estas substancias con licor de Fehling, así como las del líquido y del precipitado B; de estos últimos, se pueden separar azúcares y cuerpos afines y también substancias básicas.

Para evitar la acción del H_2S y el $C_2H_4O_2$ que pueden ejercer en algunos casos, se emplea como precipitante hidróxido de plomo o carbonato de plomo, tratando líquido y precipitado como el líquido y precipitado B.

El método precedente referido, se asemeja al que indica Guareschi entre los métodos de extracción de glucósidos, pero Rochleder, sistematiza la separación y purificación de los cuerpos obtenidos.

Procedimiento de Bussy.—Consiste en tratar la saponaria de Egipto, pulverizada, por alcohol hirviendo a 90° , y dejar enfriar el líquido para que se deposite el glucósido en forma de copos coloreados, que se purifican lavándolos con éter.

Procedimiento de B. Stutz.—Este autor prepara la saponina, partiendo de 10 Kg. de Quillaya, cuya corteza se habrá agotado por agua caliente, evaporando luego esta decocción acuosa hasta consistencia de ex-

tracto. Se agota nuevamente por alcohol caliente a 80°, el extracto acuoso (1 litro de alcohol por 50 g. de extracto).

La saponina se deposita bajo forma de copos, al enfriarse la solución alcohólica; copos, que después de secos, los redisolvió en alcohol a 90°. Finalmente, el producto purificado por negro animal, lo obtuvo después de desecación, bajo forma de una masa gomosa clara, que al secarse da un polvo más o menos blanco. Stutz dice que todas las tentativas hechas para obtener la saponina cristalizada, han resultado infructuosas.

Procedimiento de L. Weil.—El autor ha tratado de aislar las sustancias de este grupo partiendo de los vegetales empleados en diversos países, ya sea como venenosos, o más bien estupefacientes, para la preparación de bebidas, ya sea como sucedáneos del jabón.

Para aislar las saponinas, prepara un extracto acuoso o alcohólico de la planta y de él retira las saponinas por el método de Kobert.

Procedimiento de Kobert.—Este sabio divide las saponinas en dos grupos:

1) Saponinas de reacción ácida, y cuya solución precipita por los acetatos neutro y básico de plomo.

2) Saponinas neutras, que sólo precipitan con el acetato básico.

La solución acuosa o alcohólica del extracto, es tratada por acetato neutro de plomo, que elimina los cuerpos del primer grupo (saponinas ácidas), y luego en el líquido que queda se hace el tratamiento por el acetato básico de plomo, que precipita las de la segunda categoría (saponinas neutras).

En cada caso, el precipitado obtenido se filtra, se lava perfectamente y se suspende en agua, para eliminar el plomo por cualquier medio (hidrógeno sulfurado, ácido sulfúrico diluido, acetato de sodio, etc.), con el fin de recuperar la saponina.

Procedimiento de Rochleder.—Consiste en preparar un extracto alcohólico del vegetal (empleando alcohol a 90°) por espacio de una hora, filtrando en caliente. Los copos que, por enfriamiento, se producen, se recojen en un filtro, lavándolos primero con una mezcla de alcohol-éter, después por alcohol puro, disolviendo en la menor cantidad de agua posible, para agregar a esta disolución $Ba(OH)_2$ saturado.

Se forma una combinación barítica de saponina, y este precipitado lavado con $Ba(OH)_2$ y descompuesto por una corriente de CO_2 da el glucósido bastante puro.

Procedimiento de Kobert (1904).—Precipita las saponinas de sus soluciones, por medio del sulfato amónico. Para ello hierve con dicha sal, durante algunos minutos, las soluciones ácidas o neutras de las saponinas.

Método del cobre.—Se precipita el tanino y otras impurezas de la solución, con carbonato de cobre CuCO_3 . Luego se hierve, ya sea con hidrato de sodio, el filtrado alcalinizado se trata por hidrato de cobre o bien se agrega sobre el líquido filtrado y en caliente, una solución de sulfato de cobre.

La saponina precipita completamente por este método; se descompone el compuesto de cobre obtenido después de lavado, por hidrógeno sulfurado o por adición de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, en cantidad suficiente para destruir todo el compuesto de saponina y se dializa después.

Método de la barita.—Este método proporciona un medio de separar dos saponinas, en un vegetal, cuando una de ellas es precipitable por el hidrato de bario.

La solución acuosa concentrada obtenida por ebullición de la droga con alcohol y precipitación ulterior con éter, se precipita con $\text{Ba}(\text{HO})_2$ en solución saturada. La saponina precipitada en combinación barítica, se lava con agua de barita, se suspende en agua y se descompone con una corriente de anhídrido carbónico, en carbonato de bario y saponina. La solución acuosa de saponina se evapora, se toma ésta con alcohol y se extrae por evaporación o por precipitación fraccionada con éter.

Método del hidróxido de plomo.—La saponina arrastrada en solución alcohólica, se hierve con hidróxido de plomo, por varias horas, con un refrigerante de reflujo. Se filtra; en el filtrado se elimina el plomo residual con CO_2 y el último con H_2S , tratando luego el líquido con éter, que precipita la saponina.

Método de la magnesia.—Este procedimiento conviene cuando el ensayo por el método de los plomos, ha denunciado la presencia de una sola saponina, o bien para purificar una saponina obtenida por cualquier método.

Se hierve la droga con agua, se concentra y filtra el extracto, llevándolo a sequedad en baño-maría, después de haber agregado magnesia calcinada, hasta formar una pasta. Luego la masa se pulveriza lo más que sea posible y en suspensión en alcohol se hierve con refrigerante de reflujo.

Del líquido alcohólico se extraerá, por precipitación fraccionada, con éter la parte de saponina que haya quedado en solución, aún después de haber enfriado. Se procede por precipitación fraccionada para conseguir un preparado privado de cenizas, debiendo hacer notar que el primer precipitado es mucho más rico en sustancias minerales que los siguientes.

Para eliminar por completo esos compuestos minerales, que no están unidos químicamente a la saponina, se puede dializar la solución, previa

mente acidulada con ácido clorhídrico, hasta que el líquido exterior no reaccione con nitrato argéntico. En este procedimiento se pierde algo de saponina, que se dializa también.

Se basa el método en la formación de compuestos magnésicos de la saponina y de los cuerpos que comúnmente le acompañan (taninos, materias colorantes, etc); aprovechando luego la propiedad que posee el compuesto de magnesia y saponina, de descomponerse por el alcohol hirviendo, quedando en solución alcohólica, de la que se extrae después.

Método del cloroformo.—Se basa en la solubilidad de las saponinas en cloroformo, para lo cual, después de obtener el extracto hidro-alcohólico de la droga, se agota dicho extracto por cloroformo. Después de agitar, se evapora la capa clorofórmica por trasvase o filtración a través de algodón para separar la emulsión.

La solución clorofórmica de saponina se lleva a sequedad en bañomaría, para eliminar el solvente, quedando la saponina, que, para ser utilizada en ensayos posteriores, se diluye en pequeñísima cantidad de agua destilada.

Método de Jasuhiko Ashamira y Teraji Schmidzu.—Éstos autores en su trabajo sobre la saponina del pericarpio del *Sapindus Mukurosi*, han tratado de aislar dicha saponina lo más pura posible, a fin de estudiar más de cerca el producto de desdoblamiento. Han efectuado numerosos trabajos con tal objeto, pero sin éxito.

Preparación de la saponina.—La parte vegetal en estudio, finamente pulverizada, se trata en caliente por alcohol a 90°. Se agrega a la solución alcohólica una pequeña cantidad de subacetato de plomo; se filtra, quitando el exceso de plomo por hidrógeno sulfurado, y se reduce a $\frac{2}{3}$ de su volumen primitivo.

Por adición de agua destilada, se obtiene el título alcohólico de la solución, que debe ser de 40°, luego se acidula con ácido clorhídrico y se abandona todo al reposo.

Al cabo de algunos días, se forma un precipitado coposo, casi blanco, que se separa y lava con alcohol débil. La precipitación sigue muy lentamente y termina al cabo de una semana.

Método de F. Süß.—Para extraer la saponina, el doctor Süß trata dos veces 300 g. de la planta fresca y florida (*Lychnis flos cuculi L.*) por 1500 cm³ de alcohol a 96°, dejando en digestión a bañomaría. El líquido alcohólico separado se precipita por 500 g. de éter. Se obtiene así un precipitado voluminoso que se lava con éter; redisolviéndolo en muy poca cantidad de agua y reprecipitando por alcohol-éter. El producto representa después de desecación, alrededor de 0,20 % de la planta fresca.

PURIFICACIÓN DE LAS SAPONINAS

Método de Rochleder.—Aconseja prepararlas al estado de pureza, disolviéndolas varias veces en alcohol caliente, recojiendo en un filtro el precipitado que se produce por enfriamiento, y lavándolo, primero con mezcla de alcohol-éter, y luego con alcohol puro.

Algunas veces, la saponina así preparada, puede aún hallarse mezclada a cuerpos extraños, cuya presencia depende también de la época en que se ha recolectado la planta; y en este caso se completa la purificación, disolviéndola en la menor cantidad de agua posible y mezclando la disolución con agua de barita saturada, con lo que precipita una combinación barítica de saponina, quedando en el líquido las materias que la impurificaban.

El precipitado, lavado con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ se descompone por una corriente de CO_2 y produce la saponina pura.

Método de Ashanira y Schmidzu.—Para la purificación, la solución acuosa-alcohólica se dializa, se disuelve en alcohol y se decolora con negro animal.

La solución alcohólica así decolorada es tratada con agua, y al cabo de algunos días, se forma un precipitado que se disuelve en alcohol fuerte, filtrando y evaporando a sequedad.

LOCALIZACIÓN MICROQUÍMICA

Método de Combes.—Este autor ha imaginado un método que permite localizar las saponinas en los vegetales y que, según H. Coupin, es muy preciso.

El principio es el siguiente: determina en las células la precipitación del compuesto a estudiar, por medio de un reactivo de que él es autor, aislando así a la saponina de todo otro compuesto que pueda precipitar conjuntamente.

Después de repetidos lavajes, destinados a eliminar todo exceso de reactivo, localiza este último en las células donde se combina a la saponina, utilizando como reacción, una que determine su precipitación al estado de combinación insoluble coloreada.

Los cortes vegetales se mantienen, por espacio de 24 a 48 horas, en agua de barita saturada. En estas condiciones, la saponina es precipitada en las células, al estado de combinación barítica gelatinosa y casi incolora.

Los cortes son después lavados varias veces con agua de barita, y luego con agua de cal, en la que la combinación barítica es insoluble pero que elimina el exceso de barita.

Las preparaciones son tratadas enseguida, por una solución de bicromato de potasio al 10 % y la combinación barítica de saponina es precipitada en las células al estado de bicromato insoluble.

Los cortes son montados en bálsamo, y así puede observarse que las células con saponina son aquéllas que contienen un precipitado amarillo.

Reacción de Hanauseck.—Los cortes longitudinales y transversales un poco espesos (3|10 mm), colocados sobre una lámina porta-objetos y cubiertos con un cubre-objetos, se tratan por el reactivo de Hanauseck (ácido sulfúrico, más alcohol), favoreciendo la reacción por calor suave, debiéndose utilizar microscopio con platina calentable.

La reacción se manifiesta clara y franca, necesitando para llegar a su término, más o menos 10', pudiendo entonces observar que se colorea en violeta azul intenso.

Reacción de Raspail.—Consiste en hacer actuar sobre los cortes vegetales el ácido sulfúrico con azúcar, para obtener el mismo resultado que en el caso anterior, pues los cortes en examen, en las células con saponina, se tiñen en violeta azul.

PROPIEDADES DE LAS SAPONINAS

Se presentan bajo la forma de substancia sólida, como polvo más o menos blanco o blanco amarillento, y a veces amarillo-rojizo, según el grado de pureza que se haya obtenido. Otras veces, después de la evaporación del solvente que se ha empleado al extraerlas, queda la saponina como una substancia gomosa amarillenta, que solo por purificación ulterior, se obtiene como polvo blanco o blanco amarillento, siendo más común obtenerla bajo esta última forma.

Asamina: polvo blanco amarillento (Halberkann).

Acido teesapónico: polvo blanco amarillento, poco colorado, (Weil).

Teesaponina: polvo blanco amarillento, poco coloreado (Weil).

Sapindus-saponina: polvo blanco amarillento, poco coloreado (Weil).

Saponina de *Acacia concinna* (frutos): poco coloreado (Weil).

Saponina de *Illipè latifolia* (frutos): poco coloreado (Weil).

id de Saponaria de Egipto: polvo blanco (Bussy).

id de Quillay: cuerpo gomoso untuoso al tacto (Stutz).

id de *Sapindus mukorosi*: polvo blanco amorfo (Ashanira-Sch).

id de *Barringtonia V.*: blanco poco coloreado (Weil).

Sabor acre, astringente, otras veces dulce al principio, que al cabo de cierto tiempo se vuelve estíptico, acre y persistente. Bussy hace notar que esta propiedad no se manifiesta inmediatamente, y Süß ha obtenido de

Lychnis flos cuculi, una saponina de sabor acre e irritante, asegurando por su parte Ashanira y Schmidzu que la sapindus-saponina tiene sabor acre y quemante. Existen otras casi sin sabor, pues según Stutz la astringencia se la comunican algunas impurezas.

En la mayoría de los casos es amorfa, inodora, pero actúa como un estornutatorio poderoso y enérgico (Dorvault) y a veces obra violentamente sobre la mucosa nasal. Según Gautier y Delepine, la saponina por ellos obtenida del *Quillaya*, *Gypsophylla* y otros vegetales, provoca el estornudo, cuando está seca.

Es friable, cuando se presenta como polvo, amorfa e incristalizable, por lo menos las que se han obtenido hasta ahora, no ocurriendo lo mismo con los productos de desdoblamiento.

Soluble en agua, en todas proporciones, con la que da soluciones que por agitación producen espuma característica en forma de panal de miel. Basta la proporción de 1|1000 para obtener una espuma persistente y semejante también a la espuma de jabón.

Esta propiedad no puede hacerse extensiva a todas las saponinas, pues la sapindus-saponina, es casi insoluble en agua, en la cual queda en suspensión.

Cuando son solubles en agua, las saponinas se las puede reprecipitar por adición de alcohol a 95°.

A pesos iguales, la saponina no da mucílagos tan espesos como la goma.

Evaporada hasta sequedad, la disolución acuosa deja por residuo un barniz blanco y brillante.

Si a una suspensión de saponina en agua, se agregan gotas de solución de bicarbonato sódico, la saponina se disuelve totalmente.

Son insolubles en el alcohol absoluto, en frío, en caliente parece que se disuelven poco o muy poco.

Son solubles en alcohol etílico diluido y en la proporción de agua que éste contenga.

Insolubles en el éter, alcohol amílico, benzol, acetona.

Algunas saponinas reducen débilmente al licor de Fehling, otras no tienen acción directa, hallándose en solución acuosa, sino después de ebullición con ácidos minerales diluidos; y estas últimas son las que forman el grupo más numeroso.

Casi todas son levóginas, desviando el plano de polarización alrededor de 7°, más o menos, por lo cual se les considera como glucósidos que poseen el más débil poder rotatorio; pero la sapindus-saponina es dextró-gira en solución alcohólica.

Según Halberkann, la asamina es ópticamente inactiva.

Calentada la saponina comienza a ennegrecer hacia + 195°, pero ya se altera a los 150°, cuando se calienta bajo presión en el agua.

Al evaporar la disolución acuosa de saponina, hasta sequedad, queda como residuo un barniz negruzco, brillante y friable.

Quemada, da olor a caramelo.

Sometida a la destilación seca se hincha, se ennegrece y desprende un aceite empireumático, dotado de reacción ácida.

Leboeuf, fue el primero que descubrió en las saponinas la propiedad siguiente: gran número de sustancias insolubles en agua y solubles en alcohol, adquieren, cuando se les agrega saponina a su disolución alcohólica, la propiedad de dividirse fácilmente en el agua y de formar, por lo tanto, emulsiones dotadas de gran estabilidad, lo que se aprovecha en Francia para emulsionar resinas, alcanfores, aceites, aceites esenciales, carburos, fenoles, etc. Esta solución alcohólica debe ser hecha con alcohol a menos de 75°.

El mercurio vivo tratado por una solución alcohólica o acuosa de saponina, se divide en gotas muy ténues, quedando así finamente dividido durante largo tiempo, por lo que Rosenthaler dice que la saponina "mata" al mercurio. Se ha propuesto también aprovechar esta propiedad para la preparación de algunos compuestos farmacéuticos.

La saponina mezclada con alcohol y tratada por amalgama de sodio, bajo la influencia de los rayos solares, se disuelve con rapidez, dando un líquido amarillento, y deja depositar copos oscuros.

La solución amarillenta da con el alcohol absoluto un precipitado gelatinoso, que se deposita en las paredes del vaso.

Según Rochleder, este precipitado sería de saponina pura, porque la amalgama de sodio no destruiría la saponina, sino las impurezas que la acompañan. Esta afirmación la basa Rochleder en el hecho de que ese depósito gelatinoso se desdobra bajo la influencia del ácido clorhídrico, en sáponigenina y azúcar (Rochleder, *Bull. de la Soc. Chim.* 1868, IX, 387).

La solución acuosa de saponina, tratada por hidrato de bario, da un precipitado blanco-amarillento pulverulento, que al desecarse se vuelve gris. Este precipitado obtenido es soluble tanto en exceso de reactivo, como en la disolución del glucósido.

Según Stutz, el compuesto barítico de saponina (que él estudió en el quillay) tiene por fórmula $(C_{19}H_{30}O_{10})_2 Ba (OH)_2$ y es también soluble en agua, sobre todo en presencia de exceso de saponina, descomponiéndose, aunque lentamente.

Con nitrato de plata, hay en frío una reducción de esta sal.

El hidrato de calcio da con la solución concentrada de saponina, un precipitado blanco, que es soluble en exceso de agua y en una solución de saponina.

El acetato neutro de plomo da con algunas saponinas un precipitado gelatinoso.

El sub-acetato de plomo da con la gran mayoría de saponinas un precipitado gelatinoso, más o menos amarillo-rojizo, según sean las impurezas que contengan.

Según Bussy, el acetato neutro no enturbia la solución de saponina pero con el sub-acetato da un precipitado abundante; mientras que según Rochleder y Schwarz, el acetato neutro da con las saponinas un precipitado gelatinoso, y el líquido separado por filtro de este precipitado produce un nuevo ppdo. cuando se lleva a ebullición.

Por su parte Kobert tiene su método de extracción y división de saponinas, al precipitarlas primeramente por acetato neutro y básico de plomo, (saponinas ácidas) y luego por subacetato de plomo (saponinas neutras).

Weil, basado en este método de Kobert, aisló las saponinas de una serie de vegetales, extrayéndolas de sus extractos alcohólicos o acuosos. La solución es tratada desde luego por acetato neutro de plomo que elimina los cuerpos del primer grupo, y luego por el acetato básico, que precipita los de la segunda categoría. En cada precipitado se recuperan las saponinas por el ácido sulfúrico diluido o por el hidrógeno sulfurado.

Las investigaciones las hizo sobre los siguientes vegetales:

<i>Camelia cheifera</i> (semillas):	
Acido teesapónico	, 0,05 %
Teesaponina	. 10,0
<i>Aesculus Hippocastanum</i> (cotiledones):	
Saponina.	10,0
<i>Sapindus Mukurosi</i> (pulpa de frutos):	
Saponina.	10,0
<i>Acacia coneina</i> (frutos):	
Saponina neutra .	10,5
<i>Balanites Roxburghii</i> (pulpa de frutos):	
Saponina neutra	7,2
<i>Illipe latifolia</i> (cotiledones):	
Saponina neutra	9,5
<i>Barringtonia Vrisei</i> (semillas):	
Saponina neutra	8,0

El anhídrido acético, en una solución de saponina da por adición de gotas de ácido sulfúrico una bella coloración rojo violeta.

El percloruro de hierro en solución concentrada, forma con las saponinas un precipitado pardo, aumentando la intensidad de la coloración con el porcentaje de la saponina presente (Stevens).

Con los álcalis y el amoníaco, dan las soluciones acuosas de saponinas, líquidos amarillos y, a veces, amarillo-rosados.

Reacción de Wanwakas.—El reactivo de Nessler produce con la disolución hervida y enfriada de saponina, un precipitado amarillo anaranjado, el cual pasa a verde al cabo de algunas horas.

Reacción de Stevens.—Si se trata, con una mezcla de partes iguales de alcohol y ácido sulfúrico, la coloración amarilla se vuelve roja y después violeta.

Reacción de Mecke.—El reactivo se halla constituido por una solución de ácido selenioso en ácido sulfúrico conc. (1:200), que en contacto con la saponina se colorea magníficamente en violeta.

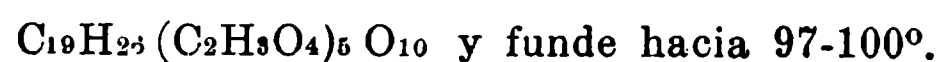
Stutz ha descubierto una serie de derivados acetilados que se forman haciendo actuar sobre la saponina el anhídrido acético, ya sea solo, ya sea en presencia del acetato de sodio o del cloruro de zinc.

La composición de estos derivados, varía con el método de preparación.

Después de 30 minutos de ebullición de la saponina con anhídrido acético, da un producto fusible a 159-162° que tiene por composición:

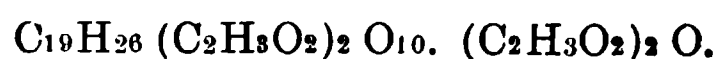


Después de 5 horas de ebullición, el producto encierra:

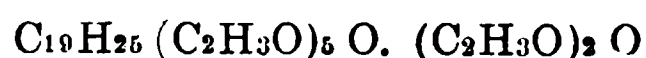


Cuando se hace intervenir acetato de sodio, se obtienen productos de la misma composición, pero que se funden a 142-145°.

Calentando la saponina con anhídrido acético y cloruro de zinc, se obtiene un producto fusible a 135-138° y que contiene además del acetilo substituído, una molécula de anhídrido acético de adición:



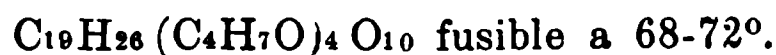
Si la reacción dura más tiempo, (8 minutos, en vez de 5), el producto funde a 82-85° y contiene:



El producto ofrece la misma composición cuando se hace hervir la saponina con anhídrido acético y acetato de sodio durante una hora; preci-

pitándolo con agua y haciendo hervir de nuevo este precipitado durante dos horas, con un exceso de anhídrido acético.

Calentada la saponina durante media hora con anhídrido butírico, da el derivado de fórmula:



Puede regenerarse la saponina de sus combinaciones, por la acción de la barita y presenta la misma composición de la saponina primitiva.

Tratándose de la saponina estudiada por Stutz, sería la fórmula:



Acción de los ácidos.—La acción que ejercen los ácidos sobre las saponinas, no parece estar aún bien dilucidada.

El ácido sulfúrico da con las saponinas en solución concentrada, o cuando se llevan a sequedad, una coloración amarilla, que pasa al rojo, al azul y luego al violeta rojizo.

El ácido nítrico diluído disuelve la saponina en frío, pero en caliente la descompone con formación de una resina amarilla y de los ácidos múcico y oxálico.

El ácido clorhídrico tiñe a las saponinas en color amarillo.

La saponina ya tratada por ácido sulfúrico, si se expone en una campana a la acción de los vapores de bromo, da una coloración violeta o rojovioleta, que vira al verde por adición de agua (Grandeau).

Weil tritura la saponina con ácido sulfúrico, observando una coloración amarilla, y luego agrega en los bordes agua, apareciendo una coloración violeta intensa, que luego pasa al malva.

Cuando se lleva a la ebullición una disolución de saponina, a la que se ha tratado por ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, se produce un enturbiamiento y después precipita una materia blanca.

Bolley le atribuye la fórmula $C_{12}H_{18}O_5$ y le da el nombre de *sapogenina*.

Fremy la considera como un ácido, que llama ácido *æscúlico* o *sapónico*, y lo representa por $C_{26}H_{46}O_{12}$. Dice este autor (1835), que puede obtenerse este ácido tratando la saponina por la potasa, que da el *æsculato* de potasa, el cual se descompone fácilmente por un ácido diluído en ácido *æscúlico*, que es una substancia sin olor, apenas solub'e en agua caliente, soluble en alcohol y en éter. Cristaliza en bellas laminillas encarnadas.

Overbeck, llama *saporetina* a este producto formado por la acción de los ácidos sobre la saponina, y le asigna la fórmula $C_9H_{14}O_2$.

Rochleder estudió más tarde este asunto y según este químico, la saponina se desdobra fácilmente bajo los ácidos, pero tal reacción se lleva a cabo a veces con dificultad; debiendo atribuírse a esta circunstancia, según

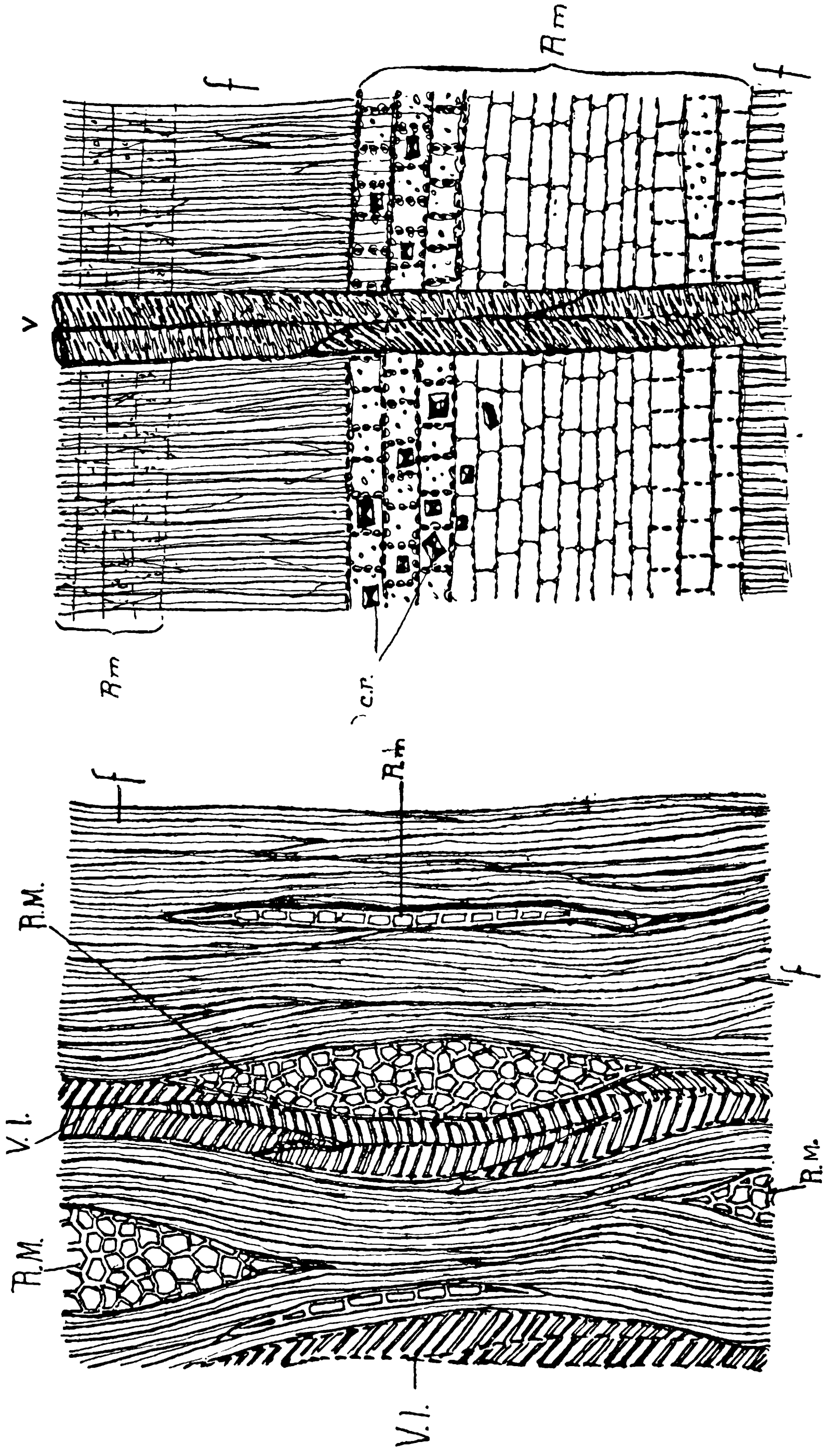


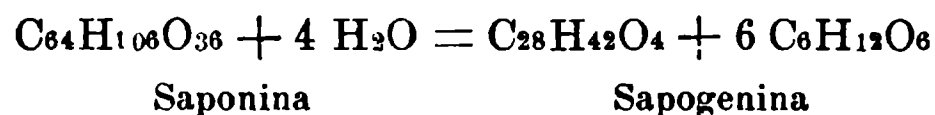
Fig 7

Fig 8

3, las divergencias suscitadas entre los diversos químicos que han entendido en el análisis de las saponinas.

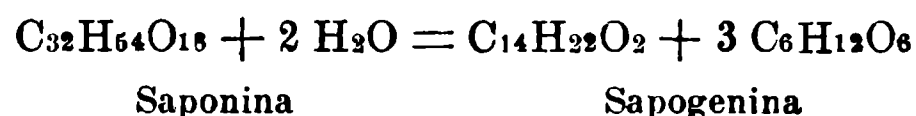
Cuando el desdoblamiento es completo, se producen materias incristalizables, representando a la saponina, menos 2 o 3 moléculas de agua. Es preciso entonces, continuar largo tiempo la ebullición con ácido clorhídrico, en presencia de una atmósfera de anhídrido carbónico, y repetir la operación sobre la substancia disuelta en alcohol absoluto; en este caso, se obtiene una substancia cristalizada, cuya composición responde a la fórmula $C_{28}H_{42}O_4$.

Rochleder deduce la composición de la saponina de la que posee la saponina y la cantidad de azúcar producida, pudiendo representar la reacción por la siguiente ecuación:



El azúcar que toma nacimiento en esta reacción, no es glucosa; es incristalizable; sin embargo, puede transformarse poco a poco en glucosa por acción de los ácidos diluïdos.

En 1878 consideró nuevamente esta cuestión y dió una ecuación del desdoblamiento de la saponina:



La sapogenina a la que el autor asigna esta nueva fórmula, ha sido desecada en corriente de anhídrido carbónico, antes de ser analizada. Es soluble en alcohol y éter. Su solución alcohólica abandona por enfriamiento agujas sedosas blancas, que son solubles en hidrato de potasio diluido.

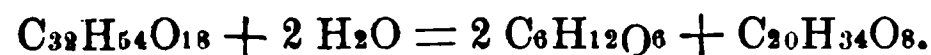
En esta sapogenina, tratada por potasa concentrada, se separan copos blancos, que son una combinación potásica.

Calentada con potasa y un poco de agua, se descompone en parte, dando un cuerpo obscuro, ácido acético y un poco de ácido butírico.

Dice Rochleder que a veces, el desdoblamiento de la saponina no da lugar sino a dos moléculas de azúcar, formándose entonces un nuevo cuerpo gelatinoso de fórmula $C_{20}H_{32}O_7$, análogo a la quinovina.

El ácido clorhídrico, según el mismo autor, da por su acción sobre la saponina, una mezcla de equivalentes iguales de cuerpos $C_{20}H_{32}O_7$ y otro principio, que Rochleder representa por $C_{34}H_{54}O_9$.

Sciaparelli estudió en la saponina de la *Gypsophilla*, el producto de disociación llamado comúnmente sapogenina y le atribuye la fórmula: $C_{40}H_{66}O_{15}$. Tal vez es la reacción siguiente, dice, de la que toma nacimiento:



Según esta relación, ella se forma por substitución a una molécula de agua, de 2 moléculas de $C_{40}H_{66}O_{15}$ cuerpo para el cual el autor ha propuesto el nombre de *saponetina*, en lugar de *sapogenina*.

Ashanira y Schmidzu, al tratar la saponina, dicen que hidrolizada con ácido sulfúrico al 3 %, o mejor, con solución alcohólica de ácido clorhídrico, esta saponina da d-arabinosa y una *sapogenina* cristalizada, de la cual obtienen un 66,20 % de la saponina empleada. Le asignan a la *sapogenina* la fórmula directa: $C_{31}H_{48}O_5$.

Cristaliza en alcohol en pequeñas placas incoloras, inodoras, insípidas, cuyo punto de fusión es de 319° . Insoluble en agua, éter, cloroformo, éter de petróleo y acetona. Poco soluble en alcohol metílico y etílico.

Muy soluble en solución alcohólica de potasa.

Da iguales reacciones coloreadas que la saponina ordinaria.

La “*sapogenina* potasada”, $C_{30}H_{47}O_5K$, se obtiene disolviendo la saponina en solución alcohólica de potasa, neutralizando esta solución y evaporando a sequedad.

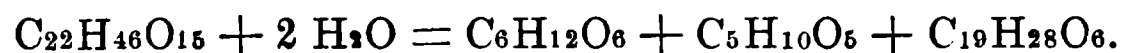
Se presenta como agujas incoloras, difícilmente solubles en agua destilada, dando con ésta, una especie de gelatina.

La *sapogenina*-bario, cristaliza en finas agujas.

La triacetilsapogenina, $C_{21}H_{45}O_5(COCH_3)_3$, se obtiene tratando a la ebullición la *sapogenina* por aldehído acético y acetato de sodio, bajo la forma de agujas muy finas, que funden a más de 167° .

La benzoil-*sapogenina*, se obtiene por acción del cloruro de benzoilo sobre la *sapogenina* en la piridina. Son cristales que funden a más de 107° .

En el estudio que hizo Halberkann sobre la asamina del té de Asamta, ha constatado que tratada por ácido sulfúrico al 3 %, da galactosa, *sapogenina* y una pentosa, según la ecuación:



En 1917, Van Der Haar hizo investigaciones sobre el desdoblamiento de las *sapogeninas* del *Polyscias*, de la α -heredina cristalizada de la hiedra, de la saponaria y de la aralia, como también sobre la seneguina y digitognina, por acción de los ácidos minerales diluídos.

La saponina del *Polyscias*, hidrolizada por ácido sulfúrico al 5 % da 33 por ciento de arabinosa, 37,6 % de dextrosa y 35 % de *sapogenina*.

Esta *sapogenina* se presenta bajo forma de cristales rómbicos, que funden a 324° . Su fórmula es $C_{26}H_{44}O_4$.

La saponina cristalizada de la hiedra, la heredina, da por hidrólisis, la hidrogenina, más arabinosa y ramnosa, según la ecuación:



La α -hidrogenina es cristalizada, funde de 325° a 326°, y Rochleder trató este desdoblamiento de la saponina de la *Gypsophila spec.*, que da nacimiento a cierta cantidad de arabinosa.

En 1905, el mismo autor, quiso comprobar si otras saponinas encerraban pentosas en su molécula. Para ello, hirvió una pequeña cantidad de cada una de las saponinas en estudio con ácido clorhídrico diluído, filtró la solución previamente enfriada, y luego en el líquido ensayó las reacciones coloreadas que dan las pentosas con la floroglucina y con la orcina, obteniendo resultados positivos con las saponinas de las siguientes plantas:

<i>Gypsophila spec.</i>	raíces
<i>Polygala senega.</i>	„
<i>Camelia Cheifera</i> , Griff.	semillas
<i>Entada Scandens</i> , Benth	„
<i>Dialopsis africana</i> , Radlk	„
<i>Quillaia saponaria</i> , Mol.	„
<i>Guayacum off.</i>	„
<i>Digitalis purpurea.</i>	hojas

Únicamente las saponinas del *Verbascum sinuatum* y del *Smilax sarsaparilla*, resultaron negativas.

Hé aquí como tienen que efectuarse las reacciones:

Reacción de la floroglucina.

El licor proveniente del desdoblamiento de la saponina es tratado por floroglucina y ácido clorhídrico fumante y luego calentado.

Si contiene pentosas, se colorea en rojo, coloración que da bandas de absorción entre las rayas D y E del espectro (Tollens). Si el líquido es turbio, se tiene cuidado, para observar por el espectroscopio, de volverlo límpido agregándole alcohol.

Reacción de la orcina. Se obtiene empleando una mezcla de:

Orcina.	g. 0,10
Acido clorhídrico fumante	g. 50
Cloruro férrico al 10 %	gotas 3

Algunos centímetros cúbicos de esta mezcla, hierven con el líquido proveniente del desdoblamiento de la saponina; luego, después de enfriamiento, se agrega a la mezcla, su volumen de hidrato de amileno y luego tanta agua como sea necesaria para producir un enfriamiento. Si existe una pentosa en el ensayo, se ve que el hidrato de amilo no se colorea en azul o verde y sobrenada en la mezcla.

El autor prefiere el hidrato de amileno al alcohol amílico frecuentemente empleado con el mismo fin, porque éste último contiene comúnmente furfuro.

Puede emplearse también la reacción de Senft, para la comprobación de monosacáridos en el desdoblamiento. Se preparan dos soluciones:

1ª	}	Acetato sódico	g.	10
		Glicerina	„	100
2ª	}	Clorhidrato de fenilhidrazina	g.	10
		Glicerina	„	100

Debe tenerse presente que la solución se favorece al bañomaría y que deberán conservarse las soluciones por separado, en frascos amarillos.

Para emplear el reactivo se coloca en un porta-objetos una gota de cada solución y se vierte luego más gotas del líquido analizado. Después de 1 o más horas, se forma en frío un precipitado amarillo, cristalino de osazona, bajo la forma de cristales aciculados, reunidos en círculo o aciculares pinados.

No sólo los ácidos minerales diluídos desdoblan los glucósidos, sino que también pueden ser hidrolizados por las enzimas.

La enzima más conocida es la emulsina de la almendra y la mirosina de los granos de mostaza negra.

La saponina es de los pocos glucósidos que dan reacción negativa por acción de la emulsina (Guareschi).

Ya sea por acción de los ácidos minerales diluídos, o por acción de las enzimas, al desdoblarse los glucósidos dan una serie de derivados de la d. o l-arabinosa, d-xylosa, de la ramnosa y otras metilpentosas y galactosas, mannosas y fructosas.

La galactosa ha sido bien caracterizada en la convalamarina, digitognina, sapotoxina y otras.

La fructosa en la allina (del ajo) y en las saponinas del *Sapindus-varak* y *Æsculus hippocastanum*.

La ramnosa es un constituyente de la sapindus-saponina, baptistina, convalamarina, datiscina, frangulina, hesperidina, xantoramina, estrofantina.

Las pentosas y metilpentosas, han sido solamente encontradas en la saponina, quinovina, jestarina, gentiina, convolvulina, barbaloina, antiarina.

En la tabla de Frankland puede notarse, en el grupo de las saponinas, la variedad que existe en los azúcares que dan estos cuerpos, al hidrolizarse, como también en las ecuaciones que siguen e interpretan distintos autores.

fórmula definitiva a las saponinas, variando como varían muchísimo todas las fórmulas de su constitución, quizás debido a que las investigaciones no han sido efectuadas sobre productos perfectamente definidos. De donde tenemos, que muchos autores están de acuerdo en reconocer que el estudio químico, completo y exacto de las saponinas está aún por llevarse a cabo.

Hoy día, se comprenden bajo el nombre genérico de saponinas, muchísimas sustancias que son muy semejantes, o casi idénticas a la verdadera saponina, extraída del quillay.

Pueden, sin embargo, agruparse las saponinas según la clasificación que han propuesto Kobert y Fluckiger, en series homólogas, para lo cual da cada uno de ellos una fórmula general:

Kobert.	$C_n H_{2n} - 8 O_{10}$
Fluckiger.	$C_n H_{2n} - 8 O_{18}$

admitiéndose por lo común la primera, es decir, la propuesta por Kobert, que detallamos en las páginas siguientes.

Nombre de la saponina	Fórmula	Extraída de:	
	$n = 16$		
Saponina.	$C_{16}H_{24}O_{10}$	Castañas de las Indias	Weil
	$n = 17$		
Agrostema-sapotoxina.	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Agrostema	Frankland
Estrutina	$C_{17}H_{26}O_{10}$	—	Kobert
Gitagina.	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Agrostema githago	Kobert
Gypsofila (Levant-sapotoxina)	$(C_{17}H_{26}O_{10})_2$	Gypsofila	Frankland
Konraden-sapotoxina.	$C_{27}H_{26}O_{10}$	Gypsofila	Kobert-Kruskal
Quillaya-sapotoluina	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Quillay	Kobert
Quillaya-sapotoxina.	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Quillay del Levante	Kruskal
Quillaya-sapotoxina.	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Quillay del Levante	Kobert
Sapiado-sapotoxina	$C_{17}H_{26}O_{10}$	—	Kobert-Kruskal
Saponina.	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Quillay	Rochleder-Schwarz
Seneguina.	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Polígala senega	Merck
Seneguina.	$C_{17}H_{26}O_{10}$	Polígala senega	Kruskal
	$n = 18$		
Assamina.	$C_{18}H_{28}O_{10}$	Assamta	Boosma
Assamina.	$C_{18}H_{28}O_{10}$	Té de Assamta	Kobert
Balanitina?	$C_{18}H_{28}O_{10}$	Balanites Roxburghü	Weil
Digitonina	$C_{18}H_{28}O_{10}$	Digitalis	Schiaparelli
Saponina.	$C_{18}H_{28}O_{10}$	Quillay	Rochleder
Saponina.	$C_{18}H_{28}O_{10}$	Quillay	Payer
	$n = 19$		
Heniaria-saponica.	$C_{19}H_{30}O_{10}$	Heniaria hirsuta	Kobert
Heniaria-saponina,	$C_{19}H_{30}O_{10}$	Heniaria hirsuta	Schulz
Acido poligálico	$C_{19}H_{30}O_{10}$	Polígala senega	Kobert
Acido poligálico	$C_{19}H_{30}O_{10}$	Polígala senega	Jenaro

Nombre de la saponina	Fórmula	Extraída de:	
Acido quilláico .	$C_{12}H_{30}O_{10}$	Quillay	—
Quillaya saponina. .	$C_{19}H_{30}O_{10}$	Quillay	Kobert
Saponina. .	$C_{19}H_{30}O_{10}$	Saponaria	Stütz
Saponina. .	$C_{12}H_{30}O_{10}$	Saponaria	Christophson
	$n = 20$		
Ciclamina. .	$C_{20}H_{32}O_{10}$	Ciclamen	Mutschler
Ciclamina .	$C_{20}H_{32}O_{10}$	Ciclamen	Kobert
Digitonina .	$C_{20}H_{32}O_{10}$	Digitalis	Kiliani
Saponina. .	$C_{20}H_{32}O_{10}$	Acacia	Kobert
Smilax-saponina .	$C_{20}H_{32}O_{10}$	Smilax	Schulz
	$n = 22$		
Poliscia-saponina. .	$C_{22}H_{36}O_{10}$	Polyscias	Frankland
Assamina .	$C_{22}H_{36}O_{10}$	Te de Assamta	Halberkann
Sarsaponina , .	$C_{22}H_{36}O_{10}$	Zarzaparilla	Schulz
	$n = 24$		
Yucasaponina .	$C_{24}H_{40}O_{10}$	—	Schulz
	$n = 25$		
Poliscias-saponina. .	$C_{25}H_{42}O_{10}$	Polyscias	Frankland
	$n = 26$		
Parrillina .	$C_{28}H_{44}O_{10}$	Zarzaparilla	Schulz
Smilacina. .		Smilax	Kobert
	$n = 29$		
Melantina .	$C_{29}H_{50}O_{10}$	Nigella sativa	Greenich.

DETERMINACIÓN CUANTITATIVA

Método de Christophson y Otten.—Diez gramos del polvo se hierven tres veces con agua destilada; se reúnen los líquidos y se filtra (siendo esta operación muy lenta); luego, por evaporación, a baño-maría, se reducen a pequeño volumen y este residuo se trata por alcohol y se filtra.

El precipitado obtenido, es tomado varias veces por alcohol hirviendo a 83 %. Los líquidos alcohólicos se filtran aún calientes, y reunidos luego al líquido que proviene de las decocciones acuosas, destilando para recoger el alcohol.

El residuo de la evaporación es tomado por agua y la solución llevada a pequeño volumen, es tratada por agua de barita.

Se agita bien la mezcla y se recoge en un pequeño filtro seco y tarado la combinación barítica de saponina.

A partir de esta operación, se pueden seguir dos procedimientos:

a) La combinación saponina-bario se lava con agua de barita, hasta que las últimas porciones del líquido pasen incoloras, desecando después a 100-110°, hasta constancia de peso. Deduciendo del peso total la tara del filtro, se obtiene el peso del compuesto saponina-bario.

Este compuesto se calcina en cápsula tarada, hasta obtener cenizas blancas; pues en este momento ya no queda sino carbonato de bario, el que se deja enfriar y se pesa.

Se deduce este nuevo peso del peso hallado para la combinación barítica de saponina, y teniendo en cuenta la proporción de CO₂ se tendrá por diferencia aproximadamente, la proporción de saponina contenida en la droga analizada.

b) El segundo procedimiento consiste en disolver en agua acidulada la combinación saponina-bario; agregando con precaución ácido sulfúrico y filtrando para separar el bario, como sulfato de bario. Se lava con agua y se reservan las aguas de lavajes, reuniéndolas a las primeras, que pasan muy ácidas.

El líquido se hace hervir, manteniendo la ebullición por 1 hora por lo menos, teniendo cuidado de agitar constantemente. Se forma así sapogenina insoluble que se recoge en un filtro y lava con agua.

Después el precipitado con el filtro se hace hervir con alcohol a 83 %, los líquidos alcohólicos se evaporan y el residuo constituido por sapogenina pura es secado a 110° hasta constancia de peso.

El cálculo de la proporción de saponina se basa en que el desdoblamiento de ésta da 35,8 % de sapogenina.

Christophson ha preparado un cuadro comparativo en el que se notan muy pocas diferencias entre los dos métodos empleados.

Naturaleza de la muestra:	Porcentaje de saponina	
	Método A	Método B
Corteza de Panamá	8,67 %	8,82 %
Saponaria de Oriente.	14,59	15,0
" " "	13,31	13,12
Saponaria rubra	4,78	5,09
Agrostemma githago.	6,67	6,51

Método de la magnesia (Rosenthaler).—Este procedimiento también puede prestarse para efectuar la evaluación de la saponina, siguiendo lo expuesto en el método núm. 13, (al tratar de la extracción de saponinas), es decir, que la masa de magnesia extraída con alcohol, se hierve con agua, repitiendo el procedimiento de la magnesia; se reúnen los extractos alcohólicos así obtenidos con los otros, se evapora en cápsula tarada hasta sequedad y el residuo desecado a 110° se pesa hasta peso constante. Si se incinera y restan las cenizas, se puede conseguir un dato más preciso.

Método por desdoblamiento de la saponina. (Rosenthaler).—Se basa en el peso de la sapogenina producida por desdoblamiento de la saponina, purificándola y aprovechando su insolubilidad.

Este método sólo proporciona resultados exactos, cuando el desdoblamiento es cuantitativo y podrá emplearse con otros glucósidos cuyos productos de descomposición sean insolubles.

La evaluación de glucósidos por medio de los productos de su desdoblamiento puede emplearse, cuando esta operación no es posible por otros medios y cuando se conoce exactamente el proceso de su descomposición.

Los glucósidos cianogénicos pueden valorarse por la cantidad de HCN engendrado por su descomposición.

En realidad, ninguno de estos procedimientos puede considerarse como riguroso, según Rosenthaler.

INVESTIGACIONES BIOLÓGICAS

Las saponinas son, en general, hemolíticas, propiedad que puede llegar a ser máxima tratándose de algunas de ellas, como la asamina, que según las experiencias realizadas es un hemolítico poderoso.

En cuanto a las saponinas estudiadas por Weil puede decirse que de

acuerdo con las experiencias fisiológicas que efectuó el Profesor Schmiedeberg pertenecen al grupo de las saponinas.

El doctor F. Süß en 1903, estudió la saponina que puede extraerse del *Lychnis flos cuculi*, L., a la que propone dar el nombre de Lychnidina y que es un tóxico.

El autor se ocupó de esta cuestión, por los accidentes que le ocurrieron a una mujer de cierta edad que durante 8 días había tomado una decocción del *Lychnis flos cuculi* L. (planta florida), que ella empleaba contra una retención urinaria, produciéndole una nefritis hemorrágica muy grave.

Las propiedades fisiológicas de esta saponina fueron estudiadas también por el doctor Curt Wolf de Dresde, quien llegó a la conclusión de que al inocularla a cobayos, resulta ser un tóxico, produciendo lesiones que la aproximan a la cyclamina.

Chanelon dice que la saponina del *Diantus*, *Silene*, *Lychnis*, etc. es tóxica, y que a dosis elevadas mata a los animales, los cuales presentan síntomas paralíticos, a tal punto que Dragendorff dice que es difícil distinguir, desde el punto de vista químico, un envenenamiento por la saponina de un envenenamiento por la digital.

En 1912, Willibald Laube, se refiere a la acción que ejercen sobre la sangre las sapogeninas y saponinas correspondientes.

El Prof. Kobert reconoció desde hace muchos años la acción hemolítica de las saponinas, pero no pudo comprobar acción de igual género para algunas de las sapogeninas sometidas a diversas experiencias, a pesar de emplear fuertes dosis; mientras que Brandl les atribuye, sin reserva, una acción semejante.

No habían terminado las investigaciones precedentes, cuando apareció un trabajo de Flieringer, en el que este autor atribuye a las saponinas todas, acción hemolítica.

Este autor pudo aportar un esclarecimiento a estas contradicciones pues según él, existen en efecto sapogeninas que no tienen ninguna acción hemolítica cuando se emplean en fuertes dosis, mientras que la poseen cuando se emplean en soluciones muy diluídas.

Con las soluciones muy concentradas el fenómeno de hemólisis está reemplazado por uno de floculación. Sin embargo, dice Laube, que esta afirmación no puede hacerse extensiva a todas las sapogeninas, pues sería necesario para ello, estudiar por separado todas las que se conocen hasta hoy.

Pero, en general, se ha comprobado que la mayoría de ellas ejercen una acción hemolítica, por lo menos tan fuerte si no más, que la saponina generatriz.

Otras veces, la acción hemolítica es más notable poniendo a la saponina

en determinadas condiciones, como ocurre con la sapindus-saponina, que según Ashanira y Schmidzu, si a una suspensión de esta saponina en agua (en la que es casi insoluble), se agregan unas gotas de una solución de bicarbonato de sodio, la saponina se disuelve totalmente, dando un líquido con espuma muy abundante y que posee propiedad hemolítica muy marcada.

Dorvault dice a este respecto, que las saponinas (sapindus-saponina, agrostemina, githagina y otras), son muy tóxicas para los glóbulos sanguíneos, actuando además como diuréticos y emetocatórticos.

Según Kobert, la saponina que se prepara regenerándola de la combinación acetilada, como por el método de la barita, carece de acción fisiológica.

En resumen, no hay concordancia entre los trabajos hechos sobre las saponinas. Convendría entonces, aceptar los hechos precedentes con reserva, siendo muy posible, dada la gran diversidad de datos suministrados por la bibliografía, que los químicos que han tratado esta cuestión, desde distintos puntos de vista, lo hayan hecho sobre diferentes saponinas, lo cual explicaría en parte la diferencia entre los datos ofrecidos.

Para comprobar la resistencia globular a la saponina, L. Bard, da el procedimiento siguiente: la sangre recojida por punción venosa, mezclada con oxalato potásico, es desplasmalizada y después lavada por tres veces, con una solución de cloruro de sodio al 9 0|00. Es preferible, sin embargo, dada la posible acción del oxalato potásico sobre los glóbulos rojos, el desfibrinar la sangre por medio de perlas de vidrio. Se prepara una serie de tubos conteniendo 0,02,0,04,0,06,0,10 cm³ de una solución al 1 por 10000 de saponina, y así se sigue hasta 1,4 cm³. Se llevan estos tubos al mismo volumen, agregando la cantidad que sea necesaria de la solución de cloruro sódico al 9 por 0|00. Se agrega entonces a cada tubo una gota de *purée globulaire*, caldo globular, y se lleva a la estufa a 37° durante media hora, por lo menos.

Al estado normal, la hemólisis comienza cerca del tubo que contiene 0,20 cm³ de saponina.

La hemólisis total se produce entre los tubos que contienen 0,69 a 0,90 cm³ de saponina. El suero normal impide la acción de la saponina sobre los glóbulos rojos, por lo cual esta investigación no debe hacerse sobre la sangre total.

BIBLIOGRAFÍA

- P. N. ARATA, *Apuntes de Química*. Buenos Aires, 1890.
- ASHANIRA Y SCHMIDZU, *La saponina del pericarpio del Sapindus Mukurosi*, en *Journ. Pharm. et Chim.* XXIV, 1916.
- BALLEY, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC.
- L. BARD, *Précis des examens de laboratoire*.
- BARGER, *Journ. Ph. et Ch.*, 1904.
- BEHAL Y VALEUR, *Traité de Chimie Organique*, II. París, 3ª ed.
- BLEY, *Neues Journ. v. Trommsdorff*, XXIV.
- BRACCONNOT, *Journ. de Phys.* LXXXIV.
- BUSSY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, II. Idem, XX.
- COUPIN, *Technique microscopique appliquée a l'étude des végétaux*. París, 1909.
- W. FLIERINGER, *Archiv. der Pharmazie*, CCXLIX, 1911.
- FRANKLAND Y ARMSTRONG, *The simple carbohydrates and the glucosides, Monographe on Biochemistry*. Londres, 1922.
- FREMY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LVIII.
— *Journ. Ph. et Chim.*, XXI, 1835.
- M. GASTINE, *Empleo de las saponinas para la preparación de mezclas insecticidas y anticriptogámicas*.
- GAUTIER Y DELEPINE, *Cours de Chimie Organique*. París, 1906.
- J. GUARESCHI, *Nuova Enciclopedia di Chimica*, VII. Turín, 1902.
- E. HERRERO DUCLOUX, *Estudio de la Micromeria Eugenioides*, Hieron. Buenos Aires.
- HENRY Y BOUTRON, *Journ. de Pharm.*, XIV y XIX.
Journal de Pharm. et Chim., XX, 1834.
- LAUBE, *De algunas sapogeninas y las saponinas correspondientes sobre la sangre*, en *Journ. Ph. et Chim.*, VI. París, 1912.
- MALAPERT, *Journ. de Pharm.*, X.
Médicaments Nouveaux, Formulaire pour 1911.
- H. MOLINARI, *Química general y aplicada a la Industria*, II, 1128. Barcelona, 1915.
- J. OGIER, *Traité de Chimie Toxicologique*. París, 1899.
- ROCHLEDER, *Bull. de la Soc. Chim.* V, 1863; IX; *Répertoire de Chimie pure*. París, 1862.
- L. ROSENTHALER, *Nociones fundamentales de investigaciones fitoquímicas* (Traduc. E. Herrero Ducloux) en *Rev. de la Fac. de Agronomía*, XIV, 3ª época. La Plata, 1922.
- L. ROSENTHALER, *Saponinas que dan reacción de pentosas*, en *Arch. d. Ph. Pharm.* CCXLIII, 1905.
- Ed. SCHAER, *Difusión de las saponinas en el mundo vegetal*, en *Journ. de Ph. et de Chim.*, VIII; 379, 1913.
- SCHARLING, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIV.
- M. SCHIAPARELLI, *Sobre la saponina de la saponaria officinalis*, en *Jour. Pharm. et Chim.*, II; 1885.

STEVENS, *Plant Anatomy*, 1908.

STUTZ, *Liebig's Annalen der Chemie*, CCXVIII; *Bull. de la Soc. Chim.*;
Journ. Ph. et Chim., IX.

SUSS, *Sobre la saponina del Lychnis floss cuculi*, en *Journ. Ph. et Chim.*, VII,

TOGNOLI, *Reattivi e reazioni*. Milán, 1916.

A. W. VAN DER HARR, *Biochem. Zeitsch*, LXXVI, 1916.

L. WEIL, *Sobre algunas saponinas*, en *Journ. Pharm. et Chim.* XIV, 1901.
Archiv. der Pharmazie, 863, 1901.

Ad. WURTZ, *Dictionnaire de Chimie*, II, 2ª parte.

SAPONINA DEL CURÁ-MAMOEL

EXTRACCIÓN

Varios fueron los métodos empleados por mí en esta investigación.

1º Método de Kobert, empleando: a) Acetato neutro de plomo: b) Subacetato de plomo, con los que se obtuvieron en su caso, precipitados coloreados a causa de la presencia de materias tanantes.

De estos precipitados se recuperaba la saponina, descomponiendo la combinación plúmbica de saponina por el sulfato sódico, mejor que con hidrógeno sulfurado.

Quedaba como residuo una substancia amarillenta, que se redisolvió varias veces en alcohol, el que por evaporación dejaba la saponina como un residuo gomoso, siempre amarillento, con el cual efectuaba ensayos de saponinas.

2º Método de la magnesia.—Por este método se consiguió obtener la saponina del curro, en un estado de aceptable pureza, pues el compuesto magnésico de saponina, tratado por alcohol diluído hirviendo, solubiliza la saponina del cual se extrae por evaporación. Purificada por redisoluciones en alcohol, se presenta como un polvo amarillento, muy higroscópico.

3º Método del cloroformo.—Es el método que me ha dado mejor resultado, pues debido a la disolución de esta saponina en el solvente orgánico, se trataba la solución alcohólica de una determinada cantidad de droga por cloroformo.

Después del agotamiento, separada la capa clorofórmica y evaporada a baño-maría, quedaba la saponina del curro como una porción de polvo amarillento-rojizo, que debido a su higroscopicidad se transformaba por acción del aire, en una substancia gomosa amarilla.

4º Método de Ashanira y Schmidzu.—Proporciona este método una saponina bastante pura, pero, tiene el inconveniente del largo tiempo que debe emplearse para la precipitación completa del cuerpo.

En este caso, la saponina se presentaba como un polvo menos amarillo que en los otros casos; bien es cierto que al operar con este método, va incluido el procedimiento de purificación del cuerpo.

Purificación de la saponina.—A excepción de este último método, se ha empleado la purificación aconsejada por Rochleder, es decir, de llevar a la saponina al estado de compuesto barítico, que es a su vez descompuesto por una corriente de anhídrido carbónico, para obtener la saponina libre.

LOCALIZACIÓN MICROQUÍMICA

Tratados los cortes del leño, de la corteza y de las ramas, por separado, se obtienen los resultados que a continuación se anotan:

	Ramas	Corteza	Leño
Reacción de Combes .	positiva	positiva	positiva (más visible).
„ de Hanauseck.	„	„	„
„ de Raspail	„	„	„

REACCIONES Y PROPIEDADES

Cuando está seca y purificada, se presenta como un polvo amarillento, semejante en su coloración a la del ácido tánico.

Es higroscópica y entonces se transforma en una masa gomosa, de color amarillento, pero más intenso.

Su sabor es dulce al principio, pero luego deja una sensación persistente, acre y quemante.

Seca, provoca el estornudo, siendo de notar el hecho de que la madera recién cortada, al dividirla no produce ninguna sensación; pero tratándose de dividir y pulverizar la corteza y ramas secas ya, provocan escozor en la pituitaria y estornudos.

Soluble en todas las proporciones en agua, en la cual produce una espuma abundantísima, persistente y en forma de panal de miel. Basta g 0,1 para producirla en 100 cm³ de agua, formando una solución algo opalina. En cuanto a la fuerza emulsiva de esta saponina, podemos decir que una solución 1|1000 en agua emulsiona con toda facilidad cuando se la agita, y al cabo de veinte y más días, se mantiene tal cual, tardando mucho más tiempo en desaparecer por completo.

Evaporada a sequedad en cápsula de porcelana, su solución acuosa o alcohólica deja por residuo una resina amarilla y brillante.

Es insoluble en alcohol absoluto, pero a medida que se va agregando agua, va produciéndose su solubilidad.

Es soluble, por lo tanto, en alcohol etílico diluido, en la proporción de agua que éste contenga.

Insoluble en benzol, alcohol amílico, acetona y éter de petróleo.

Reduce el licor de Fehling débilmente, y a veces sólo hay tendencia a la reducción, pero después del tratamiento por un ácido mineral diluido (H_2SO_4 , HCl), se produce una franca reducción, con depósito de óxido de cobre rojo, más abundante con las soluciones de saponina de la corteza y leño, que con las soluciones de las ramas.

Al ser calentada, cuando llega a $195-200^\circ$, se descompone, dando un producto negruzco, y si se continúa elevando la temperatura hasta quemarla, da olor a caramelo.

Es positiva la reacción de Loboef, habiendo podido emulsionar las sustancias siguientes: alcanfor, aceites y aceites esenciales; para lo cual se hacía una disolución alcohólica de cualquiera de estas sustancias (que son insolubles en agua), y se trataban por saponina. Luego, se agregaba agua y se obtenían emulsiones dotadas de una gran estabilidad.

“Mata al mercurio vivo” (Rosenthaler), de modo que la solución acuosa o alcohólica de esta saponina, divide al mercurio metálico en finísimas gotas, división que ha llegado a mantenerse hasta durante tres meses.

Tratando por amalgama de sodio la disolución de saponina en alcohol y exponiéndola a los rayos solares, se obtiene un líquido amarillento, dejando insolubles unos copos pardos.

Con hidrato de bario la solución acuosa da enturbiamiento en frío, pero al calentar se obtiene un precipitado blanco amarillento, que al ser desecado se vuelve grisáceo.

El precipitado de saponina-bario obtenido, al principio es soluble en exceso de reactivo y se descompone por acción del CO_2 .

Con hidrato de calcio da un ligerísimo enturbiamiento.

Con acetato neutro de plomo, da un precipitado pardo rojizo, al emplear las extracciones acuosas o hidro-alcohólicas de los troncos o ramas, o bien las soluciones de la saponina extraída. Este precipitado filtra difícilmente, aún cuando se efectúe la operación en caliente.

En el líquido filtrado de la precipitación anterior, se hace actuar el subacetato de plomo; se produce un nuevo precipitado amarillento-rojizo, en mayor cantidad que con el acetato neutro, que al ser filtrado, presenta la misma dificultad que el anterior.

De modo, pues, que se denuncian en este cuerpo las dos categorías de saponinas que Kobert llamó:

- a) Saponinas ácidas (que precipitan con acetato neutro de plomo);
- b) Saponinas neutras (que precipitan con subacetato de plomo);

encontrándose las segundas (neutras), en mayor proporción que las primeras (ácidas).

Tratando la solución de saponina con ácido acético anhidro, se obtiene una bella coloración rojo-violácea, al agregar unas gotas de ácido sulfúrico concentrado. Esta coloración se nota más, evaporando hasta sequedad la solución de saponina y siguiendo el tratamiento ya dicho.

Con cloruro férrico se obtiene un color rojo intenso en frío, y en caliente un precipitado amarillo pardo (Stevens), siendo otras veces amarillo rojizo.

Tratando la saponina llevada a sequedad, por una solución alcohólica de potasa, y evaporando de nuevo a sequedad, se obtiene un cuerpo cristalizado en finísimas agujas muy pequeñas.

Si se hace actuar sobre la solución de saponina unas gotas de un reactivo compuesto de:

Acido pícrico (solución alcohólica al 1 %).	10
Hidrato sódico (al 10 %).	1

y calentando, por media hora, se obtiene una coloración anaranjada que se intensifica y llega al rojizo.

Con amoníaco da coloración amarillo rojiza.

Con hidrato de sodio o hidrato de potasio se obtiene la misma coloración amarillo-rojiza, en frío, y en los tres casos se intensifica el color al calentar.

Reacción de Wanwakas: con el reactivo de Nessler da un precipitado pardo, amarillo anaranjado, que pasa al verde después de 24 horas.

Reacción de Stevens: positiva, pues al tratar la solución de esta saponina por partes iguales de alcohol etílico y ácido sulfúrico, se produce una coloración amarilla, que vira después al rojo violeta.

Reacción de Mecke: positiva, obteniéndose una coloración rojo-violeta intenso, después de haber sido anaranjada rojiza; coloración que puede apreciarse más haciendo actuar el reactivo sobre el residuo de la solución llevada a sequedad. Con las soluciones, al mismo tiempo que se nota el color, se produce un precipitado gomoso.

A los aceites de olivas y de almendras, los emulsiona.

Con acetato de zinc da poco precipitado en frío y en caliente no se modifica.

Con ácido fosfomolibdico da un líquido amarillento y la solución se pone opalescente.

Con ácido pícrico se forma poco precipitado en frío, el que persiste en caliente.

Con ácido sulfúrico concentrado en la solución, da una coloración amarillo-rojiza y luego pasa al violeta rosado. Este cambio de colores se nota

más cuando se hace actuar el ácido sobre el residuo de la evaporación de la solución con saponina, y efectuando la operación en cápsula chata de porcelana.

Cuando la acción del ácido sulfúrico se hace sobre la solución y el reactivo es diluído, se produce a la ebullición el desdoblamiento de la saponina, en un azúcar y en sapogenina cristalizada.

Presenta esta sapogenina, las mismas reacciones coloreadas de la saponina primitiva.

Con ácido clorhídrico diluído también se obtiene en caliente, el desdoblamiento de esta saponina, aunque en menor tiempo que con el ácido sulfúrico. Presenta después de la hidrólisis, la sapogenina que cristaliza en forma igual a la obtenida en la operación anterior, es decir, aparecen pequeñas agujas reunidas en haces formando estrellas características.

En ambos casos, a más de la sapogenina, se obtiene una substancia azucarada que presenta las propiedades de una glucosa, de modo que para comprobar si era monosacárido, se efectuó la reacción de la floroglucina, obteniendo resultado positivo, es decir, una coloración rosada intensa. Luego tratada por licor de Fehling, se produjo una franca reducción de la sal cúprica.

Dió también resultado positivo la reacción de Senft, obteniendo una cristalización bajo forma de pequeñas agujas.

Con ácido acético y la solución de saponina se produce un ligero enturbiamiento.

Con agua de iodo se obtiene una coloración amarillenta rosada, que por adición de amoníaco, pasa al rojo o rosado más intenso, según sea la proporción de saponina que contenga la solución.

Igual resultado se obtiene con el agua de iodo por adición de hidrato potásico.

Con agua de iodo más hidrato sódico, se colorea al principio en amarillo rosado, pero después se intensifica el amarillo y pasa al anaranjado.

Con bicromato de potasio en frío, no hay cambio alguno, pero en caliente se forma precipitado.

Con cromato de potasio se forma poquísimo precipitado.

Con cloruro de oro hay enturbiamiento de la solución en frío, pero en caliente se forma un precipitado caseoso que se deposita en el fondo del tubo. Al enfriarse la solución, el precipitado tiene color pardo y en el tubo queda un anillo de oro reducido.

Con cloruro de amonio da precipitado en pequeña cantidad.

Con cloruro de platino en frío, da poco precipitado ligeramente amarillo; al calentar se pronuncia más y después de frío, queda en el fondo del tubo un depósito marrón.

Con ferrocianuro de potasio se obtiene formación de un precipitado que en caliente tiende a desaparecer.

Con ferricianuro de potasio da precipitado en frío y en caliente no se modifica.

Con fosfato de sodio se obtiene una solución amarillo-rosada.

Con nitrato de plata hay reducción en frío, que se pronuncia en caliente, dando un precipitado negruzco y líquido rojizo.

Con nitromolibdato de amonio hay tendencia a producir precipitado en frío y al calentar se deposita el precipitado de color amarillo.

Con nitrato de plata amoniacal se produce enturbiamiento en frío pero reducción de la solución en caliente.

Con nitrato de uranilo forma precipitado en pequeña cantidad, en frío, el cual desaparece en caliente, quedando un líquido amarillo-verdoso.

Con el reactivo de Bouchardat hay poco cambio.

El reactivo de Marmé en frío no produce nada, al calentar, da un líquido color ámbar.

El reactivo de Millon forma un precipitado blanco amarillento, pesado, que se deposita en el fondo del tubo, al calentar.

El reactivo de Schulze da poco precipitado.

Con sulfato ferroso se forma en frío un precipitado que se vuelve gelatinoso por el calor.

DETERMINACIÓN CUANTITATIVA

Se emplearon para este trabajo los métodos siguientes:

- 1) Método de la magnesia;
- 2) Método de Christophson y Otten, (procedimientos a y b).

El modo operatorio se ha indicado anteriormente al tratar del método de evaluación de saponinas, habiéndose obtenido los resultados que se mencionan a continuación:

Saponina de los troncos:

Método de la magnesia .	11,52 %
„ de Christophson y Otten (a)	12,79 %
„ „ „ (b)	12,98 %
Porcentaje de saponina .	11,43 %

Se aproxima, por lo tanto, al porcentaje que presenta la saponina de Oriente (de 13,12 a 15,0 %).

USOS Y APLICACIONES

Muchas y variadas son las aplicaciones dadas al Curá-mamoel, ya sea utilizándolo en su estado de planta viva o como producto forestal, o bien aprovechando las substancias resultantes de su manipulación química o industrial.

Sujiere Holmberg la formación de cercos vivos con el Curá-mamoel, debido a ser las ramas muy espinosas, pero con obligación de emparedarlo con otras plantas protectoras para el ganado y personas que se acercan; uso que también le asigna Spegazzini, al decir que podría servir para cercos inmejorables. Opiniones ambas, de sabor muy botánico, que tal vez no obtengan la aprobación de los terratenientes y de los entendidos en materia agro-pecuaria.

En los lugares donde crece y abunda el curro, acostumbran los pobladores a emplear el extracto alcohólico de la madera, o bien sólo de la corteza y de las cáscaras de las raíces, como febrífugo, en casos de fiebre intermitente o chucho. También se le reconocen propiedades purgantes.

A su vez, la extracción acuosa de los troncos suele aplicarse a los géneros a manera de quitamanchas, consiguiendo darles mucho lustre y particularmente a los tejidos de lana, que al ser lavados con agua de curro “quedan como nuevos”.

Las maderas escojidas de los troncos se utilizan por su escuadría y resistencia, para rayos de ruedas, camas (catres?), pértigas de carreta, cabos de harramientas, etc.; y los desechos, junto con la leña de los tallos y raíces, se aprovechan directamente como combustible, o bien se destinan a la preparación del llamado “carbón de curro” muy aceptado por la gran dureza de su estructura y el consiguiente poder calorífico.

En cuanto a la saponina proveniente del Curá-mamoel (dígase la “Currosaponina”), suponémosla capaz de adquirir cierta importancia si llegara a poder ser utilizada en soluciones de determinadas concentraciones, para emulsionar substancias no solubles en agua, dividir el mercurio, fabricación de bebidas gaseosas, turrone, etc. y para los demás usos industriales y farmacéuticos que detallan Gastine y Bocquillon-Limousin, respectivamente, en los *Anales de Química Analítica* y en el *Formulario de Medicamentos nuevos*.

En efecto dice Gastine: Cuando se emplean en pulverizaciones las mezclas destinadas a la destrucción de insectos, se facilita el “mouillage” de las hojas agregando un jabón alcalino a estas mezclas; se puede obtener el mismo resultado con las saponinas, que presentan la ventaja de no ser descompuestas o precipitadas por los líquidos ácidos y por las soluciones metálicas; además, las saponinas son inofensivas para los vegetales. La

corteza de quillaya, la saponaria, la “nielle” contienen saponina, pero Gastine hace notar que el fruto del *Sapindus utilis*, árbol cultivado en Argelia, es rico en saponina, en proporciones considerables; el pericarpio del fruto contiene 50 % de su peso de una saponina soluble en agua y en alcohol; la saponina del *sapindus* permite obtener licores insecticidas dotados de una gran adherencia y emulsiones muy “mouillantes” y estables.

Se la utiliza mucho en Italia para la destrucción de una pequeña cochinilla muy peligrosa, la *Diapsis pentagona*, que ataca a las moreras, los árboles frutales y otros vegetales, bajo forma de emulsiones de aceite de alquitrán de hulla o de petróleo bruto; y aunque se agregue a estas emulsiones sal marina, con el objeto de aumentar la densidad del líquido, o harina de trigo para favorecer la emulsión, las mezclas carecen de estabilidad, lo que implica una causa de fracaso; por otra parte, los jabones alcalinos, con los cuales se consiguen emulsiones estables, tienen en cambio el inconveniente de debilitar la toxicidad de los aceites de alquitrán de hulla y del petróleo bruto. Agregando a los insecticidas antecitados cualquiera de estos productos como el polvo de quillaya, o de saponaria o de harina de “nielle” se obtienen emulsiones muy finas pero el resultado es aún más satisfactorio con el polvo del pericarpio del *sapindus*. Bastan 20 g. de este polvo en 10 litros de agua para emulsionar 70 g. de alquitrán de hulla; la emulsión es tan fina que pasa en parte a través de los filtros de papel y que, al microscopio, tiene la apariencia de leche.

Por lo que respecta a las aplicaciones de la saponina en terapéutica, dice Bocquillon-Limousin: con excepción de las saponinas de “coseinium” todas las demás saponinas presentan un grado mayor o menor de toxicidad; sin embargo, la saponina del *Gaiacum officinale L.* tanto al estado de ácido saponico libre, como bajo forma de saponina neutra, puede según las investigaciones del Dr. Freiboes, ser considerada completamente inofensiva. Desde el punto de vista de los usos técnicos, este descubrimiento constituye un progreso notable, pues en la fabricación de bebidas espumantes, de las emulsiones aceitosas, etc., el empleo de la saponina del comercio, despierta a causa de su toxicidad justificadas alarmas y formales prohibiciones.

En cuanto a la fuerza emulsiva de la saponina del guayaco se refiere lo siguiente: una solución de 1|1000 en agua emulsiona fuertemente cuando se agita y la espuma al cabo de uno y medio días, no ha desaparecido aún completamente. La solución de 1|100000 emulsiona también de manera intensa y la espuma persiste muchas horas, y por último, en una solución de 1|100000000 se produce espuma, que tarda algún tiempo en disiparse. Para la práctica, se podría recomendar el empleo de una solución de 1|100000.

En lugar del ácido gaiaco-saponico, se puede también utilizar para obtener una emulsión estable, la saponina neutra.

CONCLUSIONES

Las investigaciones bibliográficas y experimentales realizadas, y eso es obvio, representan sólo una parte de las que pudieran hacerse sobre tema tan interesante como es el propuesto. Éllo no obstante, me habilitan para llegar a las siguientes conclusiones:

1. El área de dispersión del Curá-mamoel (*Colletia cruciata*), en la Provincia de Buenos Aires, coincide con la porción sud de la formación pampeana.

2. Es incierto que el Curá-mamoel sea planta áfila, pues, se dice, “carece siempre y completamente de hojas”. Una oportuna herborización permite constatar la presencia de hojas, aunque temporarias, en las ramas jóvenes.

3. La idea de emplear el curro para hacer cercos vivos no tiene razón de ser, hoy que los nopales y la cina-cina de que antes se formaban los cercados, han sido substituídos ventajosamente por los alambrados.

4. De las diversas maneras de ser utilizado el curro por la pequeña industria lugareña, hoy avasallada por la gran industria mecánica, la que aún se mantiene activa es la explotación de los currales para combustible.

5. En el análisis inmediato se ha empleado el método de Dragendorff y Schlagdenhauffen modificado por Allen, prefiriéndolo a los demás, debido a las ventajas que detalladamente se describen en el capítulo respectivo.

6. El tronco y ramas del Curá-mamoel contienen un principio de naturaleza glucosídica, perteneciente al grupo de las saponinas, extraído y caracterizado por los métodos y las reacciones ya citados.

7. En cuanto a la designación genérica de “colletina”, con que algunos señalan la substancia amarga extraída de cualquier *Colletia*, entendemos que, siendo tantas las especies de este género, no conviene comprender bajo un mismo nombre substancias que, por proceder de vegetales diferentes, es de presumir sean de constitución química diversa. Así pues, y en cuanto me atañe, pienso que debería llamarse “Currosaponina” al principio extraído del Curá-mamoel, y “Currosapogenina” al correspondiente producto de su desdoblamiento.

8. En la terapéutica indígena, dicen que se echa mano del extracto acuoso o alcohólico (?) o hidro-alcohólico del curro, para combatir la fiebre intermitente o chucho, y también como purgante. Afirmaciones de tal índole sólo podrían aceptarse sin mayor examen, viéndolas escudadas como están por la práctica secular; pero, mi anhelo sería poder reemplazar el empirismo aborígen por una comprobación científica.

Por último, séame permitido manifestar que, de haber mirado las cosas con ojo avizor, habría consignado a tiempo una prudente reserva acer-

ca del futuro desarrollo del tema propuesto, así como las posibles modificaciones impuestas por dificultades que inopinadamente se me presentarán en el curso del trabajo; pues bien sé que un espíritu escudriñador ha de advertir en él tantas lagunas como quiera y sepa hallar, lagunas cuyo llenado implicaría una serie de exploraciones de índole diversa, más o menos extensas y costosas, más o menos importantes y útiles, pero que la fuerza de las circunstancias me obliga a remitirlas hasta mejor oportunidad.

Esto digo y me propongo hacer, esperando que ello no será óbice para que ahora sea debidamente valorado este resultado de mis estudios y trabajo de laboratorio.

La Plata, noviembre de 1922.

PEDRO N. ARATA

SU VIDA Y SUS OBRAS

POR

ENRIQUE HERRERO DUCLOUX

Quand je serai mort, je prie mes amis de faire
mettre sur ma tombe: *Studebat philosophiae.*

P. J. PROUDHON

He echado sobre mis hombros la tarea tan honrosa como delicada de reflejar en estas páginas la personalidad del Profesor doctor Pedro N. Arata, porque es un homenaje debido a su memoria y representa el cumplimiento de una obligación que los hombres de nuestra generación tienen para con los fundadores de la ciencia argentina, para con los iniciadores de la actividad intelectual en el país, en el grupo de disciplinas que integran el conjunto policromo de las ciencias de la naturaleza.

Admitiendo con L. Lindet, en su elogio del químico Schloesing, que siempre

Une biographie est un enseignement

seguro estoy de que nuestros hombres jóvenes sacarán de este mi trabajo honda enseñanza, por más que los múltiples aspectos de la brillante figura que debo retratar, hagan imposible un cuadro completo para mi pobre pluma que solo trazará algunos de sus rasgos salientes, dejando en la sombra otros no menos dignos de estudio, feliz si en mi caso ocurriese, como en esas imágenes que a Rembrandt debemos, donde los rudos contrastes de iluminación realzan la belleza del conjunto.

En esta baraúnda de nuestra vida agitada, superficial y utilitaria, es un deber señalar a los que estudian y trabajan, lejos del torbellino, orientando sus pasos por la *escondida senda*, el ejemplo de los que fueron, de los

que pasaron... y que ya no suenan. Campanas sin badajo los llamé una vez, no como reproche para ellos, sino como queja amarga para los que quedan. Hemos interpretado torcidamente el verso luminoso del salmo de la vida

Let the dead Past bury its dead!

y pagamos con la ingratitud los sacrificios de los que nos precedieron, hundiendo al pasado en la sombra y en la nada, revueltos el bien y el mal, aquél sin premio y éste sin castigo. El olvido alcanza a los hombres aún en vida, aumentando para ellos la tristeza incomparable del día que se apaga; si buscando el reposo tras la jornada fecunda, dejan de sonar, se les olvida y hasta se les desdén, si alguien osa recordarlos. No importa que sean de bronce sonoro esas campanas, de bronce de cañones o de lucha y de trabajo, como las espadas y las rejas de arado de los tiempos antiguos; lo mismo da que hayan sido campanas de madera, campanas de palo, carracas aturdidoras de chicos y comadres o cencerros de cabestros. Todos caen juntos en la misma sima, en el silencio, como si muriesen; el sabio fatigado y el maestro solitario, el artista envejecido y el banquero arruinado, el político derrotado y el jugador vacío, el atleta vencido y el poeta agotado, la belleza marchita y el actor enronquecido, todos, campanas de plata o de cristal, de oro o de bronce, de hierro o de palo, campanas sin badajo al fin, se borran entre los vivos en la más grande de las injusticias.

Y la sentencia resulta más amarga, constituye un sarcasmo, cuando el sentenciado es un hombre de estudio, uno de esos desorbitados y anacrónicos entre nosotros, sedientos de verdad y de belleza, en este erial interminable, refractario o indiferente a las flores del espíritu y propicio a las empresas de la fortuna y a las hazañas del músculo. Afortunadamente, es una verdad incontestable lo que el sabio Cauchy dijera en el umbral de la eternidad, como un desafío a esa ley del olvido que no ignoraba:

Monsieur le Curé, les hommes passent, les oeuvres restent!

y en efecto, son ellas las que impiden morir al hombre de pensamiento o de acción, las que prolongan su presencia e influencia en el mundo, como bases de nuevos edificios, como simientes, fermentos o estímulos, como ejemplo.

El Profesor Pedro N. Arata ha sido troquel para mucho oro que hoy corre en nuestro país o se atesora en nuestras bibliotecas y laboratorios, para que el cuño se borre en muchos años en el núcleo de los hombres consagrados a la química; pero mi anhelo es de más trascendencia, más general, contempla el porvenir, prevee el peligro del aluvión creciente de los hombres, las instituciones y las ideas y quiere preservar de la indiferencia

nacida de la ignorancia en las generaciones venideras, el recuerdo de los espíritus selectos, sembradores del yermo, cuando los alicientes del ambiente eran escasos o nulos, cuando era tarea de gigantes lo que ahora sin esfuerzo realizamos en laboratorios perfectamente dotados y con un caudal bibliográfico que pone en nuestras manos la cosecha de los investigadores del mundo entero.

Religioso respeto se siente al evocar la sombra de Cosme Argerich, primer profesor de química en el Río de la Plata, abnegado médico de la época revolucionaria, que se dio por entero a la obra de construcción de la patria nueva, multiplicándose en funciones docentes y profesionales, con un ardor y desinterés que resultan muy lejanos, incomprensibles para nuestra época; admiración profunda despierta Manuel Moreno, inteligente, activo, apasionado y enérgico, luchando por implantar en Buenos Aires la química experimental que había aprendido en el extranjero; simpatía reverente provoca Miguel Puiggarí, cuando se estudia su obra de fundador de la enseñanza de la química moderna, prodigando su talento en las cátedras universitarias, en el laboratorio y en las conferencias públicas y llevando sobre sus hombros con innegable brillo una carga ciclópea. Argerich es el *precursor* (1804), Moreno es el *iniciador* (1823) y Puiggarí es el *fundador* (1854) de la ciencia química argentina, indiscutibles e indiscutidos. Ahora bien, podemos olvidarlos? ¿tenemos derecho a ignorarlos, orgullosos de la floración actual que contemplamos, porque raíces profundas del árbol gigante, cumplan su destino hundidas en la sombra?

Manantial de energía para el que lucha es el conocimiento del pasado. la vida de los que empujaron el arado en el mismo surco: buscan los guerreros en Plutarco su imagen como en espejo mágico; hallan los filósofos en Diógenes Laercio ejemplos y modelos para ajustar sus acciones y doctrinas; ofrece Gracián al hombre moderno guía segura en el viaje azoroso de la vida; brindan Ostwald y Berthelot a los químicos de la actualidad numerosas y bien elegidas sendas abiertas por los geniales investigadores de las ciencias físicas; y más cerca de nosotros, duermen el sueño de la noche sin término—lo que permite su elogio sin halagar humanas vanidades ni hacer sospechar adulación de turibulario ansioso de recompensa—varones excelentes como ejemplos y entre los químicos, después de los tres antecitados, como hiciera brillar del doctor Kyle antes de su muerte el oro de su alma, quiero ahora reflejar la obra del eminente profesor Pedro N. Arata y dirigiéndome a todos los que en la República estudian o han de estudiar mañana, les repito con el epitafio antiguo:

*Tu qui secura procedis mente, parumper
Siste gradum, quaeso, verbaque pauca lege.*

Viajero que prosigues tranquilamente tu camino, detente un instante, te lo ruego, y lee estas pocas palabras.

Pedro N. Arata nació en Buenos Aires el 29 de Octubre de 1849, siendo sus padres don Nicolás Arata, italiano de nacimiento, y doña Emilia Unsúe de nacionalidad argentina. Llevado a Italia en sus primeros años, allí cursó sus primeros estudios y aún parte de los secundarios que continuó a su regreso a la patria, en el Colegio de San José y terminó en el departamento preparatorio de la universidad que vivía años de prosperidad y resurgimiento, bajo la sabia dirección del doctor Juan María Gutiérrez.

A los veinte años, en 1869, alentado por el doctor Tomás Perón, hace su primera publicación de carácter químico, revelando predilecciones que muy pronto se acentuaron, orientando definitivamente con las lecciones del doctor Miguel Puiggarí sus mejores actividades hacia el cultivo de las ciencias químicas, en las cuales había de alcanzar un lugar excepcional, sin que nadie después llegase a superarlo.

Sin esfuerzo se reconstruye el ambiente científico nacional de aquella época y especialmente el de Buenos Aires que todo lo resumía y abarcaba, destacándose entre los hombres consagrados a las ciencias de la naturaleza—pues la universidad de Córdoba comenzaba a vivir en su departamento de ciencias organizado por Burmeister con el concurso valiosísimo de profesores extranjeros—un grupo de investigadores eminentes como Puiggarí, Rosetti, Speluzzi, Stroebel, Ramorino, Perón y Murray y un núcleo de jóvenes, nativos casi todos, inquietos, inteligentes, poseídos de nobles entusiasmos y con una energía potencial que solo necesitaba ser estimulada y dirigida: Arata figuraba entre éstos.

Las industrias químicas comenzaban entonces a atraer la atención del capital extranjero y sus problemas se transformaban para los técnicos indígenas en una preocupación creciente. La industria vinícola que desde el siglo XVII se había arraigado en Mendoza, San Juan, Tucumán y provincias del noroeste con muy buenos resultados; la azucarera planeada por los jesuitas, iniciada por Colombres, que aún sin alcanzar a cubrir las necesidades de la población, florecía en Tucumán con aparatos completos desde 1859; la salazón de carnes y de cueros que desde 1830 mereció la intervención de un químico, don Antonio Cambaceres, traído al país por Juan Larrea, logrando fundar la industria del aceite de patas y de huesos sobre base científica; y en fin, las de aceites vegetales, yerba mate y productos de lechería, eran las que provocaron estudios, folletos, artículos o monografías de valor hasta 1872, registrándose numerosas solicitudes de patentes y privilegios, como pruebas del afán general de reabrir tanta fuente cegada de riqueza y de descubrir otras nuevas, sirviendo la exposición nacional de Córdoba de 1871 para poner de relieve todos los recur-

sos que la naturaleza brindaba al ingenio humano en la República y que debían aprovechar los extranjeros inmigrados entre 1870 y 1880, para constituir la verdadera industria química argentina, asesorados por los químicos de la época y entre los cuales Arata surgía joven aún con vigorosa personalidad.

El y sus compañeros Estanislao S. Zeballos, Luis A. Huergo, Guillermo White, Francisco P. Moreno y Juan J. J. Kyle, apoyados por Rosetti y Puiggari, fueron los fundadores de la institución argentina más autorizada aún hoy como corporación científica y puede decirse que el nacimiento de la Sociedad Científica y la creación de los *Anales Científicos Argentinos* en 1872—antecedentes de los anales de la sociedad—señalan una fecha memorable para la vida intelectual de la República.

En el año de 1873 ingresó Arata en la facultad de medicina, sin que su vida de estudiante fuese obstáculo para que su actividad se manifestase en publicaciones de carácter científico, en investigaciones originales de laboratorio y en tareas docentes, iniciándose en estas últimas en 1870 para alcanzar la categoría de profesor titular en 1874, en la cátedra de química orgánica en la facultad de ciencias, que después cambió por la de química médica y farmacéutica en la facultad de medicina, desempeñándola hasta 1911.

En 1879 alcanzó el grado de doctor en medicina con una tesis de carácter químico sobre el tema *Análisis inmediato de los vegetales*, a la que luego he de referirme, y libre ya de las trabas que los estudios oficiales representaban, su talento pudo florecer con creciente impulso, consagrado por entero a la ciencia de su predilección, en tanto que sus compañeros de curso, dignos de él, como Güemes, Ramos Mejía, Revilla, Penna y Susini, se entregaban a disciplinas diversas en las ciencias médicas, alcanzando todos muy pronto una notoriedad indiscutible y más tarde un justo renombre dentro y fuera de las fronteras de nuestro país.

Es en ese período, cuando el campo de aplicación de las actividades de los químicos se había ido despejando con la paz interior al concluir las luchas civiles; extendiendo con la ola inmigratoria considerable ya en la década que termina en 1880; cimentando con el resurgir de los valores tras la crisis económica de 1873 a 1875 y orientando en forma definitiva con las promesas halagadoras de las industrias extractivas y de transformación que se descubrieron en las exposiciones de 1875 y 76—iniciadas por esa Sociedad Científica que Arata fundara—y en la de 1877 que se debió al Club Industrial, fundado años antes y destinado a fundirse con el Centro Industrial para constituir la Unión Industrial Argentina, poderosa sociedad que no ha cesado de aumentar en brillo y eficacia y donde las industrias químicas han encontrado siempre apoyo y protección.

Hasta 1880, nuestros químicos y Arata en primera fila, trabajan febril-

mente al servicio de las “industrias madres”, la agricultura y la ganadería, resolviendo los problemas del agua con el estudio de las napas subterráneas; encarando las cuestiones que la conservación de las carnes y el aprovechamiento de las grasas, huesos y cueros planteaban; combatiendo enfermedades criptogámicas y parásitos del ganado; buscando normas en la vinicultura y en la fabricación de azúcar y de tabaco; abriendo el camino a la explotación de vegetales medicinales, tintóreos y aromáticos indígenas; planeando la utilización en gran escala de productos de lechería y comenzando el estudio de las tierras y abonos para las mismas. Paralelamente les preocupa el conocimiento de los combustibles, base de toda industria; ensayan la aclimatación de fábricas de materiales de construcción con los calcáreos y rocas silicatadas de la República, de cementos artificiales y de yesos; emprenden la investigación de nuestras arcillas preparando el advenimiento de las industrias cerámicas; facilitan el de la siderurgia con memorias eruditas sobre nuestros minerales de hierro; propician la minería en general con preferencia respecto de yacimientos auríferos, de cobre, de plomo y estaño, sin olvidar algunas industrias cuyo arraigo solo se ha conseguido muchos años después.

Estos proyectos e iniciativas, estos ensayos y tentativas debían fructificar entre 1880 y 1890, comenzando a levantarse las grandes fábricas de materiales de construcción que luchan por imponerse a las extranjeras, los gigantes frigoríficos que encauzan la riqueza ganadera, las curtiembres poderosas que nos libran de la tutela europea, las cervecerías de organización científica de Buenos Aires y del Rosario, los molinos que beneficiando harinas nacionales producen pastas alimenticias ordinarias y de lujo, progresando extraordinariamente los ingenios del azúcar, las bodegas de la zona andina y del noroeste, las destilerías y molinos de semillas oleaginosas, propias o aclimatadas, y constituyendo todos un conjunto que hace triunfar la exposición continental de 1882 y nos permite figurar en la universal de París de 1889 con verdadero brillo.

Entre tanto, en 1883, Arata fundaba el Laboratorio Municipal de la Capital Federal, en el cual realizó una gran parte de su obra de investigador y en 1890, la Academia de Medicina coronaba su carrera científica, en plena juventud y vigor intelectual, llamándolo a su seno para suceder al sabio doctor Domingo Parodi. Sobrevino en ese año el desastre político y financiero que ha dado en llamarse “la crisis de progreso”, más intensa que la de 1873, más profunda y duradera, y con ella coincidió por el aporte de elementos inmigratorios y por el esfuerzo de nuestros hombres de gobierno—comprendiendo también en esta denominación a los intelectuales—una era de progreso real en todo lo que significaba preparar el rescate y asegurar el resurgimiento del país. Arata consagrado ya por el valor de la obra realizada, encuentra el ambiente propicio a desarrollar más

ampliamente su esfuerzo y desde esa fecha, su acción se multiplica y es difícil seguirlo en sus funciones de profesor universitario, de químico asesor de los poderes públicos nacionales y municipales, de miembro y presidente del departamento nacional de higiene en su consejo consultivo, de inspector de oficinas químicas nacionales, de comisario de patentes, de académico fecundo en iniciativas, de publicista original y cultísimo, participando en la resolución de problemas fundamentales de nuestras fuentes de riqueza antecitadas y de la salud pública y alcanzando por su sólido saber, su criterio seguro, su discreto consejo y el sello propio que a toda su obra imprimía su inteligencia, una autoridad sin ejemplo, para todos y sobre todos, entre los políticos redactando leyes como ante los militares preocupados de la seguridad nacional, para los hombres de la universidad sin distinción de profesión o disciplina como en el mundo de los negocios, con los agricultores y ganaderos, como con los industriales al implantar métodos exóticos o mejorar procesos indígenas o coloniales.

Los honores y las recompensas llegan hasta su mesa de trabajo, no solo de las instituciones de su país sino de las extranjeras donde ha producido eco simpático su extraordinaria dispersión de energías, y en corto plazo, la Real Academia de Ciencias de Madrid lo llama a su seno como miembro correspondiente, primer argentino que tal honra mereciera, la Sociedad de Naturalistas de Dorpart hace lo propio, siguiendo a ésta la de ciencias naturales de Palermo, la Científica de Chile y las Sociedades Químicas de Berlín, París, Milán y Turín y muchas otras corporaciones sabias.

Yo lo conocí en ese período de exuberante fecundidad y confieso que la impresión recibida a través de su obra didáctica—mal llamada por él *Apuntes de Química* cuando muchos *tratados* no le son comparables—no hizo sino acentuarse y afirmarse al escucharlo, imponiéndoseme para siempre como un espíritu superior. Estudiando en la facultad de ciencias me había tocado en suerte para mi uso personal una balanza de precisión que tenía grabado su nombre sobre pequeña placa cubierta de herrín que hace revivir, y esta circunstancia, nimia al parecer, me ligó espiritualmente con el antiguo profesor de la casa, como debe ocurrir al piloto novel que hereda la brújula del viejo capitán. La preparación de mi trabajo de tesis me hizo después recurrir a él, por intermedio del doctor Carlos Berg su amigo íntimo, para orientar mi búsqueda bibliográfica y su propia tesis guióme en la experimentación de laboratorio en la misma ocasión.

Arata se me autojaba entonces palmera soberbia y solitaria sobre la selva patria, triunfador sin esfuerzo por su propio valer, aristócrata por derecho propio en nuestro ambiente, pontífice de la química argentina ungido por la conciencia nacional, y el estudio de sus producciones de carácter literario, filosófico e histórico me llevaron a penetrar más y más en la admiración de su rara inteligencia.

Y este mi modo de apreciar su personalidad que parecería exagerado y nacido de entusiasmo juvenil, lo he visto traducido en la ceremonia de su consagración como profesor honorario de la Facultad de Medicina en 1912, al final de su carrera, en boca autoradísima como ninguna, cuando el doctor Wernicke dijera: “Arata, nombre con que designamos una época los que con él estudiamos y enseñábamos; Arata, nombre con el que llamarán a los tiempos en que estudiaban los millares de discípulos que por ante su cátedra y los laboratorios que dirigiera desfilaron; Arata, nombre que sirve para calificar, entre el pueblo, a todo asesor competente e ilustrado de las autoridades; Arata, nombre que en toda nuestra nación sirve para designar a un sabio”.

En dos ocasiones pone en evidencia sin rodeos ni ambajes su pensar y su sentir, respecto de la ciencia y de su *posibilidad* en nuestro país: primero, en la introducción de su tesis inaugural, más tarde, al ingresar en la Academia de medicina. Señalada importancia doy a estas declaraciones, porque explican muchas particularidades de su carácter que de otro modo parecen inexplicables y quiero aquí estamparlas.

Como si quisiese quitar valor a su propia obra dice: “Los trabajos analíticos son hoy para la ciencia obra humilde aunque meritoria. En efecto, la ciencia procede amontonando y clasificando hechos para deducir luego leyes generales. Para lo primero solo se necesita profundo amor hacia la verdad y la *práctica* de la aplicación del método experimental; para lo segundo se han menester dotes de inteligencia que no se hallan al alcance de todos. Los que amontonan conocimientos son los obreros de la ciencia, los que clasifican esos conocimientos son los arquitectos de la misma. El trabajo de unos es de paciencia y de abnegación, pero siempre provechoso e imperecedero; el de los segundos es obra de meditación intensa y de profunda penetración; de genio. Para estímulo de los humildes, hallamos recorriendo el campo de la ciencia, grandes masas de materiales que han sido amontonados por el trabajo secular de millares de obreros, y que han formado sucesivamente parte de muchos edificios, levantados por arquitectos que gozaron de fama mientras permaneció de pie la obra. Unas piedras arrancadas de las entrañas de la tierra por obreros oscuros han sido la causa del derrumbe de esos edificios. La concepción atrevida del arquitecto ha desaparecido: cada obrero sin embargo, ve entre el montón de ruinas su contingente de trabajo; las piedras por él labradas que esperan una colocación más estable, una disposición más conveniente, de otro genio más afortunado”.

Y mirando hacia el porvenir intelectual de la República agrega: “Reflexionando sobre nuestras universidades, sobre la marcha que debiera seguir lo que se ha pretendido llamar ciencia argentina, no podemos menos que desear para nuestra patria un número considerable de esos obreros



P. H. Pratt

obscuros y amantes del trabajo constante, que amontonen materiales y que remuevan el campo fecundo de nuestras riquezas inexploradas. Nada o muy poco se ha hecho entre nosotros para establecer esta escuela. Nuestros gobiernos hace algún tiempo arremolinados por las corrientes de ideas favorables al desarrollo de las ciencias experimentales, han tratado de dotarnos de establecimientos científicos, se han fundado laboratorios de química en todas partes y gabinetes de física y de historia natural, se han repartido con profusión en nuestras provincias. Pero todos estos esfuerzos no han dado los resultados que el país tenía derecho de esperar”.

Su espíritu crítico, inflexible y severo, cruel tal vez, señala sin compasión los peligros que para la verdadera cultura, para la ciencia sólida, entraña la presencia de “los hombres superficiales, los prácticos y los racionales que pervierten el buen sentido de las masas”. Protesta como protestaría hoy de los primeros porque una erudición falsa es terreno movedizo que no sostiene construcción duradera, sirviendo tan solo de adorno o distracción grata e inocente sin habilitar para obrar; truena contra los segundos, como lo hacemos todavía, porque despreciando la ciencia pura y pretendiendo reducir todo a fórmulas o recetas, de uso corriente, amenazan cegar las fuentes mismas del verdadero saber, como si la ciencia utilitaria no naciese y se nutriese de continuo en la investigación desinteresada, como el vegetal en el suelo obscuro donde se hundió la simiente; y en fin, fulmina a los últimos porque ayer como hoy sobran las palabras y escasean los hechos, no sirviendo de nada anacrónicos silogismos de sofistas y estériles garrulerías de rábulas ociosos.

Sin vanidad, pero con nítida visión interior de sus contemporáneos, aislóse después espiritualmente en su biblioteca y en su laboratorio, abiertos a sus amigos íntimos, espíritus selectos como él, reflejando este estado de su alma, sereno pero no exento de tristeza, cuando en un estudio histórico y filosófico, dice: “Los satisfechos son pues: *los bienaventurados pobres de espíritu*, que no alcanzan a divisar lo que está más arriba y no ven nada más abajo (pues a la verdad, nada existe más abajo de ellos) o *los espíritus verdaderamente superiores*, que poco pueden envidiar a los que los rodean, y que encuentran en sí mismos, en su propia naturaleza privilegiada y en la exuberante organización cerebral de que disfrutan, elementos de bienestar duradero y un manantial inagotable de placeres y de felicidad que constituye el caudal que usufructúan”.

Poseía una autocrítica inrestringida y extrema, e inexorable para consigo mismo cuando hablaba o escribía, encarnó entre nosotros el tipo perfecto del profesor europeo que enseña en la Sorbona o en el Jardín de Plantas y discute en el Instituto, alcanzando en sus escritos la perfección de la forma con un fondo original y profundo. Pero donde ponía su nota personal e inimitable era en la conversación. La Bruyère hizo su retrato si-

glos há en el capítulo que titula *De la société et de la conversation* en su obra inmortal. Como Eduardo Wilde, era Arata uno de esos hombres de agilidad mental extraordinaria, en continua actividad, que florecen en la conversación, despertando en su mente los motivos más fútiles, conceptos nuevos, comentarios propios, observaciones oportunas, en estilo chispeante, luminoso, erudito, como si el estímulo de los oyentes, en ambiente limitado e íntimo, catalizase su elucubración con energía excepcional.

Entonces no era extraño escuchar de sus labios sobre los hombres y sobre las cosas, juicios que despertaban reminiscencias de Voltaire y de Fontenelle o recuerdos de France: era el fondo de su pensamiento el que se dejaba ver, como se asoma el sol a través del follaje espeso, movido por la brisa, ironía sin maldad, protesta impregnada de tristeza ante la injusticia irremediable del ambiente que permite flotar el corcho y sumerge la preciosa gema, risa amarga ante el daltonismo incurable de la opinión pública que confunde las tintas del espectro, présago de nivelación más allá de la muerte, reacción que estalla incontenible y cruel, pero sincera. Otros como él han sentido de la misma manera, por la falta de contralor y estímulo para las manifestaciones de la inteligencia entre nosotros, donde tanto se abusa de los términos sabio y maestro, talento y genio, pues no otra cosa significa el sarcasmo que brotara de los labios de Joaquín V. González, juzgando hombres; al preguntar al cronista que lo escuchaba:

“¿Ha visto usted nada más payasesco que un tonto grave o un ignorante disfrazado de sabio?”

y no hay duda de que al decir ésto, quien con orgullo tenemos por uno de nuestros más poderosos cerebros, evocaba en su mente un enjambre de faroles chinescos, zarandeados por el viento arriba, muy arriba, que la multitud reverencia, admira o teme por los rostros pintados en sus paredes multicolores...

Guardo cartas de su puño y letra—la máquina de escribir no se amoldaba a su carácter—que concuerdan con estas ideas y que merecerían integrar el total de su correspondencia científica si algún día se reuniese y publicase, y es de sentir que no nos haya dejado por escrito sus memorias, pues sus vinculaciones estrechas con hombres eminentes del país y del extranjero en las altas esferas de su actividad, nos hubiesen dado, sin duda, incomparables informaciones ricas en enseñanza. Su bibliografía científica, copiosa y de valor intrínseco indiscutido, que he reunido con especial cuidado, abarca el período comprendido entre 1869 y 1910 y representa un cúmulo tal de datos y comentarios, de labor de experimentación y de gabinete, que es imposible tentar siquiera el analizarla en forma somera, sin romper los límites que estas páginas tienen por su naturaleza. La enumeración simple en orden cronológico es por sí sola de una elocuencia impo-

nente y por la utilidad que reportará a los futuros investigadores la incluyo a continuación, tal como se halla en mi repertorio (*).

1869. — Teoría de los tipos químicos.

Buenos Aires, 1 vol. in 16°. [Comprende la traducción de un capítulo de la obra de Wurtz titulada *Chimie Médicale* y algunas instrucciones sobre el manejo de aparatos de laboratorio. Lleva un prefacio del doctor Tomás Perón como presentación y esto ha inducido a los doctores Eduardo L. Bidau y Norberto Piñero a señalarlo como autor en su historia de la Universidad].

1873. — Dosaje del ázoe por vía húmeda.

Buenos Aires, *Revista Farmacéutica*, XI, 158. [Estudia un método del doctor Puiggari (Miguel) elogiándolo.

1873. — La pepsina.

Buenos Aires, *Revista Farmacéutica* XI, 152-157.

1874. — Hidrato de croton cloral.

Buenos Aires. *Revista Farmacéutica*, XII, 25-29.

1876. — Apuntes sobre la composición química de un salitre de Santiago del Estero.

Buenos Aires, *A. S. C. A.*, I, 26-30.

1876. — Bibliografía. *Boletín de la Academia de Ciencias Exactas de Córdoba*, II, núm. 1.

Buenos Aires, *A. S. C. A.*, II, 109-112. [Este artículo de carácter en cierto modo bibliográfico figura aquí por excepción; es un trabajo que contiene datos originales e inició una polémica entre los profesores alemanes de Córdoba y el autor].

1877. — Sobre un alcaloide encontrado en el mío-mío (*Baccharis Coridifolia* Lam).

Buenos Aires, *A. S. C. A.*, IV, 34-37.

1877. — Esquisto bituminoso de la provincia de Salta.

Buenos Aires, *A. S. C. A.*, III, 40-42.

1877. — Apuntes sobre la cera contenida en las hojas de la yerba mate.

Buenos Aires, *A. S. C. A.*, III, 132-136.

1877. — Contribución al estudio del tanino contenido en la yerba mate.

Buenos Aires, *A. S. C. A.*, III, 257.

* En las cédulas anotadas se han empleado las abreviaturas siguientes: *A. S. C. A.* por *Anales de la Sociedad Científica Argentina* y *B. N. A.* por *Boletín Nacional de Agricultura*. No figuran sino por excepción las revistas donde los trabajos fueron reproducidos en el país y en el extranjero, pues este resumen hubiese resultado enormemente aumentado.

1878. — Sobre la goma del quebracho colorado (*Lozopterigium Lorentzi* Gris).
Buenos Aires, *A. S. C. A.*, VI, 97-107.
1879. — Guía para el análisis inmediato de los vegetales.
Buenos Aires, 1 vol. in 8º, 32 p.
1879. — Análisis inmediato de los vegetales.
Buenos Aires, 1 vol. in 4º, 48 p. [Tesis para optar al doctorado en medicina].
1879. — Análisis de la madera del calafate (*Berberis buxifolia* L.—*B. mycrophylla*; Forst).
Buenos Aires, *A. S. C. A.*, VII, 97-99.
1879. — Sobre el ácido quebrachitánico del quebracho colorado (*Quebrachia Lorentzii* Gris.).
Buenos Aires, *A. S. C. A.*, VII, 148-173.
1880. — Nota sobre la *Thevetia Iccolti* D. C.
Buenos Aires, *A. S. C. A.*, X, 65-70.
1880. — Estudio de la *Persea Lingue* Nees ab Es., y de su tanino.
Buenos Aires, *A. S. C. A.*, X, 193-209.
1881. — Nota sobre la pretendida identidad de la Paitina con la *Aspidosperma*.
Buenos Aires, *Revista Farmacéutica*, XIX, 71-75.
1881. — El mate en nuestras costumbres.
Buenos Aires, 1 vol. in 8º, 23 p. [Lectura hecha en la Sociedad Científica Argentina].
1882. — Sofisticación de los fideos.
Buenos Aires, *A. S. C. A.*, XIV, 271-275.
1883. — Informe al Presidente de la municipalidad de la capital sobre el laboratorio químico municipal de París.
Buenos Aires, *A. S. C. A.*, XV, 176-187.
1885. — Método para la investigación de algunos derivados de alquitrán en los vinos, etc.
Buenos Aires, *A. S. C. A.*, XIX, 140-145.
1887. — Relación de los trabajos practicados por la oficina química municipal de Buenos Aires, durante el tercer año de su existencia, 1886.
Buenos Aires, 1 vol. in 4º menor, 31 p. + 5 planos.
1887. — Composición química de las aguas de consumo. Contribuciones al conocimiento higiénico de Buenos Aires.
Buenos Aires, *A. S. C. A.*, XXIV, 5-55. [Este trabajo que en 1886 se publicó en forma de folleto, aunque menos completo, contiene numerosos análisis de aguas de pozos de Buenos Aires].

1888. — La corteza de quina morada (*Poconopus febrifugus* Benth. Hook).
Buenos Aires, *Revista Farmacéutica*, XXVII, 323-330; 355-367.
1888. — Estudio de la corteza de Winter verdadera (*Drymys Winteri* Forst).
Buenos Aires, *A. S. C. A.*, XXVI, 104-118. [Se publicó también en *Pharm. Jahresbericht*, 70 (1889)].
1888. — Sobre la goma de la llareta (Yareta), *Azorella madreporica*.
Buenos Aires, *A. S. C. A.*, XXVI, 281-286.
1889. — El clima y las condiciones higiénicas de la ciudad de Buenos Aires, 1887.
Buenos Aires, *Censo Municipal de Buenos Aires*, I, 265-397. [Contiene numerosos datos químicos sobre las aguas, el aire y el suelo de la ciudad, constituyendo el estudio más completo que hasta ahora se haya realizado en esta materia].
1890. — El gas de agua y el gas de agua purificado.
Buenos Aires, *A. S. C. A.*, XXIX, 148-157.
1890. — Apuntes de química compilados de acuerdo con los programas de los colegios nacionales y Facultad de Medicina.
Buenos Aires, 27 × 18, 366 p. [Esta obra ampliada ha tenido numerosas ediciones].
1891. — Ciencias Naturales: I. El Mamón [*Carica Papaya* L. o *Papaya vulgaris* DC.] sus principios activos y sus aplicaciones.
Buenos Aires, *Anales del Departamento Nacional de Higiene*, I, n° 1, 2-13.
II. La *Morrenia Brachystephana* Gr. (vulgo Tasi) y sus propiedades galactogogas.
Idem. I, n° 2, 65-73.
III. *Brosimum Galactodendron* Lind. (vulgo Arbol o Palo de Leche); IV. *Capsicum Annum* L. (vulgo Ají-pimiento) *C. fustigiatum* Blame (Pimiento de Cayena); V. *Bowdichia major* Mart. (vulgo Cebipirá guazú).
Idem. I, n° 3, 129-135.
VI. *Croton erythraema* Mart.; VII *Fevillea* L. o *Fenillea* Pers.
Idem. I, n° 4, 193-197.
VIII. *Agaves* (vulgo Maguey o Pita).
Idem. I, n° 5, 273-280.
IX. *Prosopis algarrobilla* Gr. Nuevo forraje argentino.
Idem. I, n° 6, 337-340.
X. *Araucaria brasiliana* A. Rich. Lamb. Sin: *Pinus dioica*

Vell.; XI. *Myristica bicuhyba*, Schott.; XII. *Myristica officinalis*, Mart.

Idem. I, n° 7, 401-407.

XIII. *Erythrina corallodendron*, Velloz. (vulgo Mulungú); XIV *Erythrea chilensis*, Pers. *Gentiane canchalagua*, Ruiz y Pavón.

XV. *Chironia chillensis* Willd; XVI. *Euphorbia heretophylla* Pers.; XVII. *Euphorbia chilensis* (Pichoa); XVIII. *Simabia waldivia*, Pricolemma Valdivia, G. Pl.; XIX. *Simabia cedron* Pl.

Idem. I, n° 8, 465-474.

XX. *Musa paradisiaca* (Banana); XXI. *Musa sapientium* L.; XXII. *Spondia venulosa* Mart. Sin. *S. myrobalanus* Velloz.

XXIII. *Puyasuberosa* Mol.; XXIV. *Sparattosperma Leucantha* Mart. *Bignonia Leucantha* Velloz.; XXV. *Winteringia crispa* (v. Natri); XXVI. *Xanthium spinosum* L. (Buenos Aires, Cepacaballo) (Chile, Clonqui).

Idem. I, n° 9, 529-538.

XXVII. *Paulinia sorbilis* Mart. (vulgo Guaraná); XXVIII. *Latua venenosa*, Ph.; XXIX. *Geissospermum Vellozii*; XXX. *Malaleuca paraguariensis*; XXXI. *Fragaria chilensis* Ehrh.; XXXII. *Anchieta vulgaris* St. Hil.; XXXIII. *Berberis buxifolia* Lam.; XXXIV. *Berberis flexuosa*.

Idem. I, n° 10, 593-600.

XXXV. *Larthenium hysterothum*; XXXVI. *Alchornea latifolia* Sw.; XXXVII. *Acacia cavenia* Hook y Arn.; XXXVIII. *Bytteria febríbuga*.

Idem. I, n° 11, 657-659.

XXXIX. *Peumus boldus* Mol.; XL. *Rhamnus purshiana*; XLI. *Phytolacca decandra*; XLII. *Phytolacca drástica* Poepp. y Endl.; XLIII. *Villaresia mucronata* R. y F.

Idem. I, n° 12, 721-726.

XLIV. *Licopodium saururus* Lam. (vulgo Filliján).

Idem. II, n° 1, 1-11.

[Este trabajo figura en la *Revista del Museo de La Plata*, II, 225].

XLV. *Thevetia iccolti* CD.; XLVI. *Randia latifolia* Lam.; XLVII. *Litrea venenosa* Miers.; XLVIII. *Andira anthelmintica* Benth.; XLIX. *Flaveria contrayerba* Pers.; L. *Madia sativa* Mol.

Idem. II, n° 2, 66-73.

[Constituyen estos cincuenta artículos una serie de trabajos, donde se resumen los conocimientos de la época sobre las especies vegetales enumeradas y las investigaciones originales realizadas por el autor, algunas de alto mérito científico].

Buenos Aires, *Anales del Departamento Nacional de Higiene*, I, n° 6, 344-357.

1891 — Discurso de recepción como académico, leído el 25 de agosto de 1890.

Buenos Aires, 1 vol.

1891. — Noticia acerca de una fuente natural de gas de los pantanos en el Delta del Paraná.

Buenos Aires, *Anales del Departamento Nacional de Higiene*, I, n° 6, 340-344.

1891. — Análisis químico de las aguas cloacales.

Buenos Aires, *Anales del Departamento Nacional de Higiene*, I, n° 10, 603-606.

1891. — El caldén (*Prosopis algarrobilla* Gr.). Nuevo forraje argentino.

Buenos Aires, *B. N. A.*, XV, 500-502.

1891. — El pilliján y la pillijanina.

La Plata, *Revista del Museo de La Plata*, II, 225.

1891. — Informe sobre un barniz del señor Cocuchi.

Buenos Aires, *A. S. C. A.*, XXXII, 154.

1892. — Documentos históricos relativos al descubrimiento de la fotografía.

La Plata, *Anales del Museo de La Plata*, Sección de Historia General, I, 45 × 32, 12 p. + 10 planchas. [El texto está hecho en español y en francés].

1893. — La sacarina Fahlberg, considerada bajo el punto de vista higiénico.

La Plata, *Revista del Museo de la Plata*, IV, 137 y siguientes.

1896. — Observaciones críticas sobre unos manuscritos de Tadeo Haenke existentes en la Biblioteca Nacional.

Buenos Aires, *La Biblioteca*, I, n° 1, 97-111.

1896. — Los cosméticos. Historia e higiene.

Buenos Aires, *La Biblioteca*, I, n° 2, 231-258; n° 3, 410-434.

1897. — El Puente del Inca y sus termas.

Buenos Aires, *La Biblioteca*, II, n° 9, 210-232.

1898. — La crianza de los niños y la leche humanizada de Gaertner.

Buenos Aires, 1 vol.

1899. — Desnaturalización de alcoholes para usos industriales.

Buenos Aires, *A. S. C. A.*, XLVIII, 356-364.

1899. — Alcohol para la desnaturalización.
Buenos Aires, *A. S. C. A.*, XLVIII, 364-368.
1899. — Lavaderos y lavado de ropa en Buenos Aires.
Buenos Aires, *A. S. C. A.*, XLVIII, 378-391.
1902. — Los edulcorantes artificiales desde el punto de vista higiénico.
Buenos Aires, *Anales del Departamento Nacional de Higiene*, IX, nº 11, 563-609. [Informe presentado al presidente del Departamento].
1903. — Investigación vinícola.
Buenos Aires, 26 × 18, 353 + II + 2 mapas y varias láminas. [Estudio sobre la vitivinicultura de las provincias de Mendoza y San Juan con datos numerosos y valiosos sobre las tierras de los viñedos, las aguas de riego, las instalaciones y métodos de las bodegas, composición química de los mostos, vinos, cenizas de los mismos, alcoholes y aguardientes, tártaros y borras secas; dedica un capítulo a la industria vitivinícola, haciendo su historia, estudiando su estado actual y proyectando un establecimiento completo como modelo para los que a aquélla se dediquen. El autor presidía una comisión nombrada por el Ministro de Agricultura, doctor Wenceslao Escalante para estudiar el tema que sirve de título a la obra].
1904. — Saneamiento del Riachuelo y puerto de Buenos Aires. (Informe presentado en colaboración con los señores J. García y E. Carmona al Departamento Nacional de Higiene).
Buenos Aires, *Anales del Departamento Nacional de Higiene*, XI, nº 7, 289-334. [La segunda parte de este informe está dedicada en gran parte a análisis químicos].
1910. — Normas de interpretación y clasificación de los productos regidos por las leyes de aduana y de impuestos internos.
Buenos Aires, 27 × 18, 65 p. [Publicación oficial; se trata de un informe presentado por el autor, en colaboración con los doctores Francisco P. Lavalle y Manuel J. Nelson y señor A. Barbagelata, al Ministerio de Hacienda y aprobado por decreto del poder ejecutivo].

Ese año de 1904 que parecía marcar el límite de su actividad como publicista, es el de la fundación del Instituto—hoy Facultad de Agronomía y Veterinaria de la Capital Federal—que él realizó, dando forma al pensamiento del Ministro de Agricultura doctor Wenceslao Escalante. Y si la idea de éste puede ser discutida, por razones múltiples que no son del caso y que nada restan al meritísimo ministro, fecundo en iniciativas y noble en sus procederes, justo es reconocer que el proyecto halló en el doctor

Arata un realizador eximio, que hizo surgir como por encantamiento del suelo desnudo y solitario, un conjunto de pabellones, aulas, laboratorios, gabinetes y clínicas, en un marco riente de hojas y de flores, con parques, huertas y jardines, formando un todo armónico, una institución modelo que pueden envidiar naciones más viejas que la nuestra. Incorporada a la Universidad de Buenos Aires, el doctor Arata fué decano de la institución por dos períodos consecutivos y hoy, viviendo una vida de progreso y de prosperidad que aseguran su porvenir, ha perpetuado la memoria de su fundador, por el concurso unánime de profesores, exalumnos y estudiantes, como reconocimiento de sus méritos y homenaje de su gestión directiva en el período mas difícil de su iniciación y organización.

En 1910, terminadas las sesiones de los diferentes congresos de ciencias puras y aplicadas que se celebraron con motivo del centenario de la Revolución de Mayo, y en los cuales el doctor Arata tuvo una participación muy destacada, se constituyó en Buenos Aires por iniciativa del ilustre Ingeniero Leonardo Torres Quevedo, delegado de la Real Academia de Ciencias de Madrid, un núcleo de este carácter con el nombre de Academia de Ciencias de Buenos Aires, correspondiente de aquélla como se hiciera en México, Perú y Chile, figurando entre los primeros académicos los doctores Florentino Ameghino, Manuel B. Bahía, Clarq C. Dassen, Angel Gallardo, Cristóbal M. Hicken, Luis A. Huergo, Otto Krause, Francisco P. Lavallo, José A. Medina, Francisco P. Moreno, Horacio G. Piñero, J. Ramos Mejía y Atanasio Quiroga, que eligieron como presidente por unanimidad al doctor Arata y como secretario general al que ésto escribe. La idea había nacido en la Real Academia de Madrid, en reunión de que participaron Echegaray, Ramón y Cajal, Rodríguez Carracido, Rodríguez Mourelo, Hauser, Cabrera, Bolívar y Casares Gil, entre los que a mi memoria acuden, enorgulleciéndome de escuchar entonces los juicios que del sabio químico argentino se hicieron, fundando en él aquellos hombres sus esperanzas de que la corporación a formarse sería un lazo real y vigoroso entre España y su hija más poderosa. Por desgracia, la institución no encontró apoyo en nuestros poderes públicos, pues su oficialización era indispensable a su eficacia, y esta iniciativa noblemente inspirada se perdió defraudando esperanzas a ambos lados del mar.

En 1911, después de más de cuarenta años de docencia, resolvió retirarse de la enseñanza universitaria. La facultad de medicina honró al doctor Arata con el título más alto que puede otorgar, nombrándolo Profesor Honorario y cuando se creyó verlo buscar en el retiro de su hogar modelo, el bien ganado descanso, el doctor Roque Sáenz Peña, entonces Presidente de la República y su amigo íntimo, lo obligó a aceptar la delicadísima misión diplomática en Italia que debía desvanecer infundados resentimientos y suavizar asperezas que las autoridades sanitarias italianas habían crea-

do, con motivo de nuestras medidas de defensa contra el cólera en el examen de los inmigrantes.

De regreso al país, el gobierno le confió la presidencia del Consejo Nacional de Educación que gobernó hasta 1916, con la actividad de sus mejores años, aunque lamentando siempre que las tareas burocráticas lo alejasen de sus estudios, y al renunciar este elevado cargo, dió término a su carrera brillante y fecunda, para asilarse en la *ciudad de los libros*, en su magna biblioteca, preciosa joya que el Estado debía conservar, excluyendo los libros íntimos que la familia de Arata quisiera conservar como sagrado recuerdo.

Su serena filosofía le ha permitido contemplar el fin de la jornada y aún presentir la llegada del “doloroso paso” con la misma tranquilidad estóica con que viera avanzar la vejez al retirarse del profesorado, conociendo como el valiente y por demás sincero Arcipreste de Hita

*Que fuerza, hedat é onrra, salud é valentía
Non pueden durar sienpre; vánse con mançebía.*

pues al recibir en ocasión solemne el diploma de profesor honorario en la universidad, y contestando los conceptuosos discursos de los profesores Cantón, Wernicke y Barraza, él mismo lo dijo con sinceridad: “cuando hemos llegado a la vejez no podemos tener las aptitudes de la juventud en ninguna de las actividades intelectuales y orgánicas; sería algo como pretender recorrer al revés el camino de la vida, pisotear nuestra sombra y perder el único placer que tiene un viejo de marchar hacia adelante, despacio, sí, pero con el consuelo de contemplar de frente el esplendor del sol en su magestuoso ocaso”.

Y el 5 de Noviembre de 1922, el sol se hundió para él en la noche sin término, rodeado del cariño de los suyos y acompañado del respeto y de la admiración de sus amigos.

Ante el misterio inviolable de la muerte, ante el enigma irresoluble de la tumba, atenacea la mente el problema del posible destino de los que fueron hombres de pensamiento y más, cuando hasta el último instante conservaron como Arata su luz interior. Surge en el espíritu, como llamada de rebeldía, la protesta memorable de Pasteur, resistiéndose a morir, a morir del todo... No puede ser que la ley igualitaria, brutal e indiferente de la Naturaleza se aplique al hombre-bestia y al hombre-espíritu más allá de la muerte y que todos sean olas que se alzan un instante bajo el viento sobre el océano de la materia, para hincharse y saltar coronadas o no de espuma, deshaciéndose en la playa de la vida y volviendo al fin a sumergirse confundidas y revueltas en el mar sin límites.

La personalidad debe perdurar para los hombres superiores, no debe di-

solverse en el espacio el alma como esos copos de vapor que se disgregan y desvanecen en el aire cuando brilla el sol. Y siendo esto una realidad, el espíritu de Arata, en “el seno de Dios donde reposa” habrá visto realizados sus ensueños de Verdad y de Belleza y no será uno de sus menores goces, el espectáculo vedado a los humanos de la grandeza futura de la patria que tanto amaba y a la cual consagró lo más hermoso de su alma.

La Plata, diciembre de 1922.

NUEVO MÉTODO DE EVALUACIÓN RÁPIDA
DE
TEOBROMINA EN EL CACAO

POR EL
DOCTOR TRIFÓN UGARTE

El fundamento científico de este método es el mismo que el de la evaluación de cafeína, en la yerba mate, café, té, nuez de kola y guaraná, que había dado a conocer en el año 1920 ¹, y consiste en resumen, en sublimar el alcaloide, para después extraerlo y purificarlo luego.

Los detalles de técnica que describo, quizás con demasiada minuciosidad, tienen la ventaja, sin embargo, de permitir la evaluación de teobromina aproximadamente en dos horas y media y facilitar al mismo tiempo que el producto a obtenerse sea lo más puro posible.

Técnica del método.—Se pesa medio gramo de cacao en polvo, crudo o torrado y se lo hace caer en el interior de un balón Kjeldahl, de 500 cm³ de capacidad, seco y convenientemente dispuesto en un soporte y sobre un triángulo de pipa, cuidando de arrastrar con un pincel las partículas que casi siempre quedan en el objeto sobre el cual se pesó la sustancia y en el cuello del balón, de manera que todo el cacao quede en el fondo del recipiente, ocupando la menor superficie, para lo cual se dan con la mano, en el ensanchamiento del balón, suaves golpes secos; luego se dispone debajo del recipiente un mechero de gas con una corta llama oxidante de dos a tres centímetros de largo y se inicia la combustión en la parte media de la sustancia o sea en aquella parte en la cual, hay de ésta más espesor.

Una vez comenzada la operación, se observa el desprendimiento de vapores blanquecinos, que después de llenar el recipiente, tienden a alcanzar el borde del cuello. Para evitar posibles pérdidas, se retira con prontitud el pico de gas y se apoya la mano abierta, si fuera necesario, en la parte su-

¹ *Analés de la Asociación Química Argentina*, VIII, 413 y siguientes. Buenos Aires, 1920.

perior de la ampolla del balón, haciéndose descender los vapores de esta manera, hacia el seno mismo de la ampolla.

Esta disposición del mechero de gas debajo del balón y su retiro correspondiente, se efectúa dos o tres veces, vale decir, hasta que el cacao presente el aspecto de una masa carbonosa completamente uniforme.

Lograda la combustión general de la substancia, se deja enfriar el recipiente por unos cinco minutos y se añade, haciendo escurrir por las paredes, 10 cm³ de agua destilada, se calienta y se mantiene a ebullición durante dos minutos, luego, después de una enérgica agitación, para que el líquido alcance a tocar toda la parte interior del balón, se filtra sobre un papel de filtro, más o menos de once centímetros de diámetro y de los que se emplean en análisis cuantitativa, recogiendo el líquido filtrado en un cristizador de siete centímetros de diámetro por dos de alto. El tratamiento con el agua destilada, se verifica dos veces más, en la misma forma que se ha indicado precedentemente y el líquido amarillento, resultante de las tres filtraciones y que llega a un volumen aproximado de 25 cm³ se evapora a baño maría.

Obtenido el residuo seco, se purifica dos veces consecutivas con 5 cm³ de alcohol absoluto por vez, agítase suavemente y se decanta con precaución en cada caso, llevándose después el cristizador nuevamente al baño maría para evaporar el alcohol residual; conseguido esto, se le agrega 2 cm³ de agua destilada y 2 gotas de solución normal de amoníaco, se le agita con una pequeña varilla de vidrio, ensanchada en uno de sus extremos de tal modo, que todo el residuo se disuelva o se ponga en suspensión, se le añade 15 cm³ de cloroformo, se continúa agitando durante cinco minutos más con el fin de solubilizar la mayor parte de la teobromina, luego se hace caer en masa, el contenido del cristizador, sobre un doble filtro; preparado con dos papeles concéntricos, el interior de cenizas taradas de unos 11 cm³ de diámetro y el exterior de igual diámetro, pero de uso corriente, de ese tipo de papel delgado y algo apergaminado, impregnados y lavados con cinco centímetros cúbicos de cloroformo, después de haber sido ya colocados en el embudo; se tapa el embudo con vidrio de reloj y el líquido que filtra se recoge en un vaso de precipitación de unos 100 a 150 cm³ de capacidad. El cristizador y la varilla se tratan con cloroformo sucesivamente tres veces más, la primera con 10 cm³ del disolvente y la segunda y tercera con 5 cm³ por vez; en todos los casos se agita con prolijidad y se vuelca el líquido, también en masa, sobre el filtro. Finalmente, se lava el doble filtro rociando en los bordes y en el resto de la superficie con otros 5 cm³ del disolvente; en total el cloroformo utilizado para esta operación viene a ser 45 cm³. El líquido filtrado que está constituido por el disolvente, puesto que el agua es retenida y luego absorbida por los filtros, se evapora a baño maría.

La masa blanquecina que se obtiene como residuo en el vaso de precipitación, se toma por cinco centímetros cúbicos de agua destilada, se mantiene a baño maría, durante tres minutos, agitando con frecuencia, luego se filtra, utilizando papel de cenizas taradas aproximadamente de 5 a 6 cm. de diámetro y se recoge el líquido filtrado en un vidrio de reloj de unos 7,5 cm. de diámetro, bien limpio, lavado con alcohol y éter y tarado; al vaso de precipitación se añade consecutivamente dos veces más, 3 cm³ de agua destilada, se lo tiene a baño maría dos minutos cada vez y después de las respectivas agitaciones para facilitar la disolución de las pequeñas partículas que todavía pudieran quedar adheridas a las paredes del recipiente, se filtra. El líquido de las tres filtraciones se evapora a baño maría y el residuo blanco, microcristalino y dispuesto en capas concéntricas se deseca a la estufa a 100-105°C, durante cinco minutos, se enfría en un secador y se lo pesa; el aumento de peso del vidrio de reloj indica la teobromina encontrada en el cacao pesado para el análisis.

La teobromina evaluada por este método en los cacaos que se adquirieron en diferentes almacenes de la Capital Federal, fué como sigue:

Denominaciones comerciales	Precio de venta	Teobromina %
Cacao Caracas molido	\$ ^{m/n} 6,00 el Kg.	1,00
Cacao Guayaquil molido.	4,00 „	1,17
Cacao Bahía en polvo.	3,00 „	1,00
Cacao Bahía crudo.	2,30 „	0,90
Cacao soluble italiano.	3,60 la libra	1,00
Cocoa soluble holandesa .	3,60 „	0,86
Cocoa argentina común .	1,65 el Kg.	0,63
Cascarilla de cacao	1,20 „	0,45

Buenos Aires, Enero 14 de 1923.

Instituto de Química del Departamento Nacional de Higiene.

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN EL TOMO I

La <i>Revista de la Facultad de Ciencias Químicas</i> por Augusto Scala. . .	1
Datos analíticos del petróleo de Plaza Huincul (Neuquen) por el doctor J. Alfredo Laffont	3
Contribución al estudio de aleaciones oro-plata por el doctor Zelman Weinstock.	53
Análisis de jabones; nuevo método para la determinación de los ácidos grasos y de las resinas, por el doctor Pedro T. Vignau.	93
Suero antidiftérico, por el doctor Martín M. Sempé.	99
Comentarios a la nueva Farmacopea Argentina, por el doctor Carlos A. Grau.	107
Estudio de los esquistos bituminosos argentinos por el doctor Antonio G. Pepe.	149
Datos analíticos de los tabacos comerciales y sus falsificaciones, por el doctor E. Herrero Ducloux.	169
Contribución al estudio del curá-mamoel (<i>Colletia cruciata</i> , Gill. et Hook.), por la doctora Leonor Pelanda Ponce	183
Pedro N. Arata, su vida y sus obras, por el doctor E. Herrero Ducloux.	265
Nuevo método de evaluación rápida de teobromina en el cacao, por el doctor Trifón Ugarte	285
