

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de la Colletia Spinosa Lam., espina cruz

Poussart, Enrique J.

1902

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

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

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

Cita tipo APA:

Poussart, Enrique J.. (1902). Contribución al estudio de la Colletia Spinosa Lam., espina cruz. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0043_Poussart.pdf

Cita tipo Chicago:

Poussart, Enrique J.. "Contribución al estudio de la Colletia Spinosa Lam., espina cruz". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1902.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0043_Poussart.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO

DE LA

COLLETIA SPINOSA Lam.

ESPINA CRUZ

TESIS

Presentada á la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

PARA OPTAR AL GRADO

DE

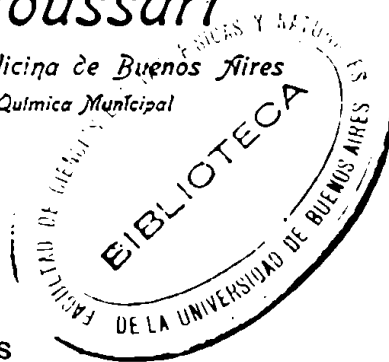
DOCTOR EN QUÍMICA

POR EL EX-ALUMNO

Enrique J. Poussart

Farmacéutico de la Facultad de Medicina de Buenos Aires

Director de Sección 1.ª de la Oficina Química Municipal



BUENOS AIRES

Imprenta BOULIOSA—Entre Ríos 1275

1902

La Facultad no se hace solidaria de las
opiniones manifestadas en esta tesis.

(Art. 162 del Reglamento.)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

DECANO

Ingeniero LUIS A. HUERGO

VICE-DECANO

Doctor MANUEL B. BAHÍA

DELEGADOS AL CONSEJO SUPERIOR UNIVERSITARIO

Ingeniero LUIS SILVEYRA, Ingeniero OTTO KRAUSE

Suplente: Ingeniero JUAN PIROVANO

ACADÉMICOS HONORARIOS

Ingeniero Emilio Rosetti

† Doctor Carlos Berg

Ingeniero Jorge Coquet

Ingeniero Francisco Lavallo

ACADÉMICOS TITULARES

Ingeniero Luis A. Huergo

Ingeniero Guillermo White

Ingeniero Luis Silveyra

Ingeniero Santiago Brian

Dr. Rafael Ruiz de los Llanos

Dr. Juan J. J. Kyle

Dr. Manuel B. Bahía

Dr. E. L. Holmberg

Dr. Carlos M. Morales

Dr. Atanasio Quiroga

Dr. Ildefonso P. Ramos Mejía

Ingeniero Otto Krause

Ingeniero Juan Pirovano

Ingeniero Eduardo Aguirre

Ingeniero Juan F. Sarhy

SECRETARIO

Ingeniero PEDRO J. CONI

PROFESORES TITULARES

Complementos de Aritmética y Álgebra.....	<i>Dr. Marcial R. Candiotti</i>
Trigonometría y Complementos de Geometría.....	<i>Ing. José S. Sarhy</i>
Complementos de física y manipulaciones.....	<i>Dr. Manuel B. Bahía</i>
Complementos de química.....	<i>Dr. Juan J. J. Kyle</i>
Dibujo lineal y á mano levantada.	<i>Ing. Carlos Paquet</i>
Álgebra superior y Geometría Analítica.....	<i>Ing. Carlos D. Duncan</i>
Geometría proyectiva y descriptiva.	<i>Ing. Juan F. Sarhy</i>
Cálculo infinitesimal (1er. curso)...	<i>Dr. Ildelfonso P. R. Mejía</i>
Química analítica relativa á materiales de construcción.....	<i>Dr. Atanasio Quiroga</i>
Construcción de casas.....	<i>Ing. Juan Rospide</i>
Dibujo y lavado de planos.....	<i>Ing. Armando Romero</i>
Cálculo infinitesimal (2º curso)....	<i>Dr. Ildelfonso P. R. Mejía</i>
Estática gráfica.....	<i>Ing. Eduardo Becher</i>
Geometría descriptiva aplicada....	<i>Ing. Lorenzo Amespil</i>
Topografía.....	<i>Ing. Emilio Palacio</i>
Dibujo de ornato.....	<i>Don José Carmignani</i>
Caminos ordinarios y ensayos de materiales.....	<i>Ing. Emilio Palacio</i>
Mecánica.....	<i>Dr. Carlos M. Morales</i>
Resistencia de materiales.....	<i>Ing. Miguel Iturbe</i>
Mineralogía y Geología.....	<i>Ing. Eduardo Aguirre</i>
Arquitectura (1er curso).....	<i>Ing. Horacio Pereyra</i>
Construcciones de mampostería....	<i>Ing. Vicente Castro</i>
Tecnología del calor.....	<i>Ing. Eduardo Aguirre</i>
Hidráulica.....	<i>Ing. Julián Romero</i>
Geodesia.....	<i>Dr. Manuel B. Bahía</i>
Teoría de los Mecanismos.....	<i>Ing. Otto Krause</i>
Arquitectura (2º curso).....	<i>Ing. Pablo Hary</i>
Teoría de la elasticidad.....	<i>Ing. Jorge Duclout</i>
Electrotécnica.....	<i>Dr. Manuel B. Bahía</i>
Construcción de máquinas.....	<i>Ing. Otto Krause</i>
Construcciones de Arquitectura....	<i>Ing. Domingo Selva</i>
Geometría Descriptiva para Arquitectos.....	<i>Ing. Mariano Cardoso</i>
Construcción de puentes y techos..	<i>Ing. Fernando Segovia</i>
Puertos, canales, etc.....	<i>Ing. Sebastián Ghigliazzu</i>
Ferrocarriles.....	<i>Ing. Alberto Schneidewind</i>
Botánica y Zoología.....	<i>† Dr. Carlos Berg</i>
Química orgánica.....	<i>Dr. Francisco Bosque y Reyes</i>
Tecnología mecánica.....	<i>Ing. Otto Krause</i>
Arquitectura (3er y 4º curso).....	<i>Arq. Alej. Christophersen</i>
Dibujo de Figura.....	<i>Don Ernesto de la Cárcova</i>
Modelado.....	<i>Don Torcuato Tasso</i>
Arquitectura (3er curso).....	<i>Ing. Horacio Pereyra</i>

PROFESORES SUSTITUTOS

Complementos de Aritmética y Álgebra.....	<i>Ing. Juan de la Cruz Puig</i>
Trigonometría y Complementos de Geometría.....	<i>Ing. Francisco Alric</i>
Complementos de Física y manipulaciones	<i>Agrim. Cristóbal Hicken</i>
Complementos de Química.....	<i>Dr. Francisco P. Lavalle</i>
Dibujo lineal y á mano levantada.	<i>Ing. Alfredo Oliveri</i>
Álgebra Superior y Geometría Analítica.....	<i>Dr. Ignacio Aztiria</i>
Geometría Proyectiva y Descriptiva	<i>Ing. Juan Rospide</i>
Cálculo infinitesimal (1er curso)....	<i>Ing. Octavio S. Pico</i>
Química Analítica y Aplicada.....	{ <i>Dres. F. Bosque y Reyes</i> " <i>Enrique Fynn</i>
Construcción de casas.....	<i>Ing. Mauricio Durrieu</i>
Dibujo y lavado de planos.....	<i>Ing. Alfredo J. Orfila</i>
Cálculo infinitesimal (2º curso)....	<i>Ing. Octavio S. Pico</i>
Estática Gráfica.....	<i>Ing. Carlos Wauters</i>
Geometría Descriptiva y aplicada..	<i>Ing. Horacio Pereyra</i>
Topografía.....	<i>Agrim. Cristóbal Hicken</i>
Caminos ordinarios y ensayos de materiales.....	<i>Ing. Eug. Sarrabayrouse</i>
Mecánica.....	<i>Ing. Manuel A. Vila</i>
Resistencia de materiales.....	<i>Ing. Julio Labarthe</i>
Construcciones de mampostería....	<i>Ing. Carlos Wauters</i>
Hidráulica.....	<i>Ing. Tomás González Roura</i>
Geodesia.....	<i>Ing. Luis Dellepiane</i>
Teoría de los mecanismos.....	<i>Ing. Claro C. Dassen</i>
Tecnología Mecánica.....	<i>Ing. Manuel Ordóñez</i>
Teoría de la Elasticidad.....	<i>Ing. Eduardo Latzina</i>
Electrotécnica.....	<i>Ing. Mauricio Durrieu</i>
Construcción de máquinas.....	<i>Ing. Sebastián Ghigliazza</i>
Construcción de puentes y techos..	<i>Ing. Agustín Mercan</i>
Ferrocarriles.....	<i>Ing. Arturo M. Lugones</i>
Botánica y Zoología.....	<i>Ing. Angel Gallardo</i>
Química Orgánica.....	<i>Don Luis Ruiz Huidobro</i>

Padrino de Tesis

Profesor Dr. Pedro N. Arata

A la memor

À mi padre

PLAN GENERAL

INTRODUCCIÓN

I — Datos botánicos

- 1) Descripción
- 2) Notas micrográficas
- 3) Aplicaciones

II — Análisis inmediato

- 1) Resultados generales
- 2) Cuadros de análisis

III — Saponina de la *Colletia spinosa*

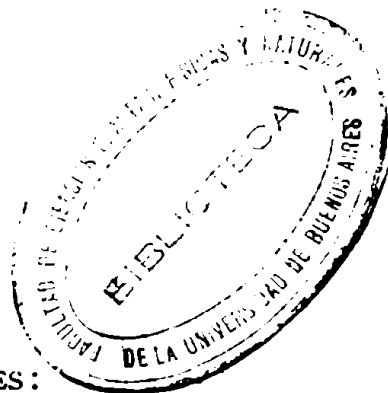
- 1) Propiedades
- 2) Reacciones
- 3) Extracción y Purificación
- 4) Dosage
- 5) Análisis elemental

IV — Tanino

- 1) Propiedades generales
 - 2) Reacciones
 - 3) Extracción y Purificación
 - 4) Dosage
-

SEÑORES ACADÉMICOS:

SEÑORES PROFESORES:



Al someter á vuestra ilustrada consideración este modesto trabajo, no puedo menos que empezar expresándoos mi gratitud, por todo lo que os debe mi inteligencia.

Mi reducido bagage científico y la práctica de laboratorio que he adquirido, son, en realidad, el fruto de vuestra constante y competente dedicación, más que el de mi laboriosidad, aunque no la creo escasa.

Las sabias lecciones que he recibido de vuestros labios, algunas de ellas desde la Facultad de Medicina, han dejado, creédmelo, impresiones verdaderamente profundas en mi cerebro—muchas de ellas puramente intelectuales, pero muchas también, que se traducen en admiración y

gratitud por todo lo que vosotros sois y todo lo que yo os debo. '

La Química, os es deudora de haberla elevado al rango que le corresponde entre nosotros, colocándola en las condiciones de una profesión libre é independiente, que en todas partes tiene y que indudablemente merece, y nó, como un simple factor, tributario de la Ingeniería, de la Medicina ó de la Farmacia, como hasta ahora ha sido considerada.

Habeis hecho con ello un señalado beneficio á esta noble ciencia y á mí me cabe el honor, que á vosotros debo, de pertenecer á la primera falange de los que vais á doctorar en ella.

Al expresar así los sentimientos que me embargan en este momento hacia vosotros, dejo también llenado un acto de justicia y satisfecha una necesidad de mi espíritu.

Réstame tan solo hacer presente, la gratitud que me obliga hacia el distinguido Químico, Profesor Dr. Pedro N. Arata, que me hace el honor de acompañarme en este momento.

Voy, pues, á entrar en materia, no sin antes hacer un llamado á vuestra indulgente benevolencia, para juzgar este mi primer trabajo escrito.

Datos Botánicos

Las *Colletia* son arbustos ó más bien arbolillos de caracteres generales notables; con frecuencia sin hojas, siempre espinosas; las hojas y las ramas son opuestas y á veces verticiladas; las flores pequeñas de un color amarillo rojizo ó amarillo obscuro.

El cáliz es urceolado ó cilíndrico, con cuatro ó cinco dientes. Los pétalos faltan generalmente, estambres opuestos á los pétalos ó alternos con los sépalos. Ovario con tres lóbulos, estilo cilíndrico tan largo como el cáliz, con estigma trilobado.

En su obra *Flora de Chile*, dice Gay que aquel país debe considerarse como el verdadero de este género.

•

En nuestra flora, el género *Colletia* se encuentra representado, entre otras, por las siguientes especies:

C. atrox. — MRS. *en B. A.* (contrib. t. I, pág. 255).

C. cruciata — GILL Y HOOK, *en E. R.* (Mrs. id, t I, pág. 256).

C. doniana — GILL, *en Mendoza* (Cesati illust. pág. 8).

C. ferox — GILL Y HOOK, *en Córdoba y Mendoza* (Mrs contrib. t I, pág. 255).

C. intricata — MRS, *en Mendoza* (Mrs t I, pág. 253).

C. pungens — MRS, *en Mendoza* (Mrs t I, pág. 259).

C. serratifolia — VENT. NO HOOK, *en Patagonia* (Cesati illust. pág. 8).

C. tennicola — MRS, *en Buenos Aires?*

C. spinosa — LAM. (*no H. B. Ktch*) *en Bs. As.* (Icon. Mrs contrib. t I, pág. 252).

En Brasil, Chile y Perú (D. C. Prod. t II, pág. 28).

En Río Uruguay, orillas (ARECHAV. flora uruguaya, pág. 268).

En Santiago, Valdivia (GAY, flora chilena, t II, pág. 29).

En Entre Ríos, Buenos Aires, Perú
(HYERONIMUS. *Plant. diaph.*, pág.
258).

En Córdoba (Achiras) (V. CESATI, *illust.*
II, *alc. piant.* pág. 8).

En Buenos Aires, ENGLER Y PRANDT, *Die*
natur. Pflanzft. (t III, pág. 422).

SINONIMIAS

Colletia spinosa — LAM. (*no H. B. Kth.*).

C. horrida (WILLD *no* BROGN).

C. polyacantha (WILLD).

C. spinosissima (GMEL).

Rhamnus yaquil (DOMB).

C. Amata (MRS).

Según *Miers*, esta última especie debe considerarse como la planta tipo, con la cual *Commerson* propuso formar el nuevo género *Colletia*, cuyo nombre deriva del botánico francés *Collet* á quien *Commerson* lo dedicó.

En 1793 *Lamark* dió á esta planta el nombre de *Colletia spinosa*.

En 1798 *Willdenow* la publicó con el nombre de *C. horrida*.

En 1811, *Poiret* dió los caracteres del género *Colletia*.

En esta época VENTENAT describió otras dos plantas, que atribuyó á este género:

C. serratifolia y

C. obcordata

La planta, objeto de este estudio, es vulgarmente conocida en E. Ríos, con los nombres de Espina Cruz y de Quina del campo (1) y en Chile con los nombres de Crucero ó Junco marino (2).

Descripción

La *Colletia spinosa* es un arbusto ramosísimo y sumamente espinoso, de un metro y medio á dos metros de alto, con hojas tan solo en las ramas jóvenes. Las ramas bastante derechas, largas y redondeadas son de un color verde olivaceo, con estrias, y sus ramificaciones secundarias son opuestas y alternas, produciendo estas á su vez ramillos irregularmente opuesto—cruzados, de una longitud que varía entre cinco y ocho centímetros, muy espinosos.

Estas espinas que son muy duras, rectas y agudas, están colocadas con mucha regularidad, siendo su posición opuesto—alternas.

(1) Hieronymus. Plant. diaph.

(2) Gay, Flor. Chil.

Las hojas elípticas, tienen más ó menos un centímetro de largo por dos ó tres milímetros de ancho, los pecíolos son cortos y las estípulas muy pequeñas y caducas.

Las flores de un color amarillo, algo rojizo, están en número de tres á cinco y á veces más, en hacecillos situados en la base de las espinas y en la parte externa, teniendo el pedicelo más corto que el cáliz. Este, cuyo largo es de ocho milímetros más ó menos, es urceolado, su base es negruzca y cupiliforme, la parte tubulosa se enconje poco á poco, para volver á dilatarse terminando en cinco dientes reflejos. Pétalos nulos; cinco estambres, que tienen el filamento muy corto, derechos é insertos entre los dientes del cáliz, anteras casi sentadas. Estilo filiforme casi tan largo como el cáliz, el estigma trilobulado verdoso, con los lóbulos esféricos; el ovario es sentado y el fruto es de cinco milímetros más ó menos de alto con tres ó cuatro surcos, rodeados por la base del cáliz.

RAICES — Muy numerosas y tortuosas, de un grosor que varía entre dos y tres centímetros de diámetro, pero con frecuencia se encuentra de mayores dimensiones, como ha sucedido en los últimos ejemplares que he tenido á mi disposición entre los que he medido algunos, cuyo diámetro

alcanzó á cuatro centímetros y medio, casi horizontales, bastante profundas, variando el geotropismo con la naturaleza del terreno, el que generalmente es árido y pedregoso.

El paraje en que crecen, (Concepción del Uruguay), las muestras que me han sido enviadas por el Sr. Ludovico Maury, á quien debo agradecerlo intimamente, está casi todo cubierto de cantos rodados, con los que he tropezado varias veces al cortar las raíces en las que se encontraban enquistados, por así decirlo.

De estas raíces principales, salen de trecho en trecho raíces secundarias, muy delgadas, cuyo diámetro varía entre uno y cuatro milímetros.

La corteza que recubre estas raíces es de un color pardo rojizo, semejante al de la raíz del «Piquillin» *Condalia microphylla*, variando su espesor de 1—4 1/2 mm.

La superficie externa la constituye un suber rojizo rugoso, fuertemente adherido al parénquima cortical y recorrido exteriormente por hendiduras longitudinales y fisuras transversales, poco profundas, que no alcanzan á sus capas celulares más internas.

El parénquima cortical es de color blanquizco terroso, un tanto amarillento ó debilmente rojizo, de aspecto córneo estrecho y unido á un liber

delicadamente fibroso y más pálido, cuya cara interna es lisa.

La superficie de fractura es franca y neta exteriormente, interiormente un poco fibrosa. Su olor es nulo y su sabor amargo, acre y algo aromático.

Sometida al reactivo de Hanauseck dá la reacción de la Saponina, cuya existencia confirma el análisis químico.

ORGANIZACIÓN ANATÓMICA — Por su organización anatómica tiene algunos puntos de contacto con la de otras especies de la familia, de los géneros *Rhamnus* y *Condalia*.

Su estructura es la siguiente:

Bajo un suber espeso y constituido por 9— 15 capas de células cuadrangulares, aplastadas tangencialmente y dispuestas con regularidad en fibras radiales se encuentra un parénquima cortical de células poliédricas irregulares é irregularmente dispuestas, netamente dividido en dos zonas, una superior, cuyas células se muestran alargadas en sentido tangencial y otra inferior con sus células más regulares y sensiblemente isodiamétricas.

Dispersos en el parénquima cortical y sin obedecer á ninguna disposición particular, se notan núcleos fibrosos de origen evidentemente libe-

riano, circunscripto por células más pequeñas que las del resto del tejido ambiente y en algunas de las cuales puede observarse la presencia de un cristal prismático de oxalato cálcico.

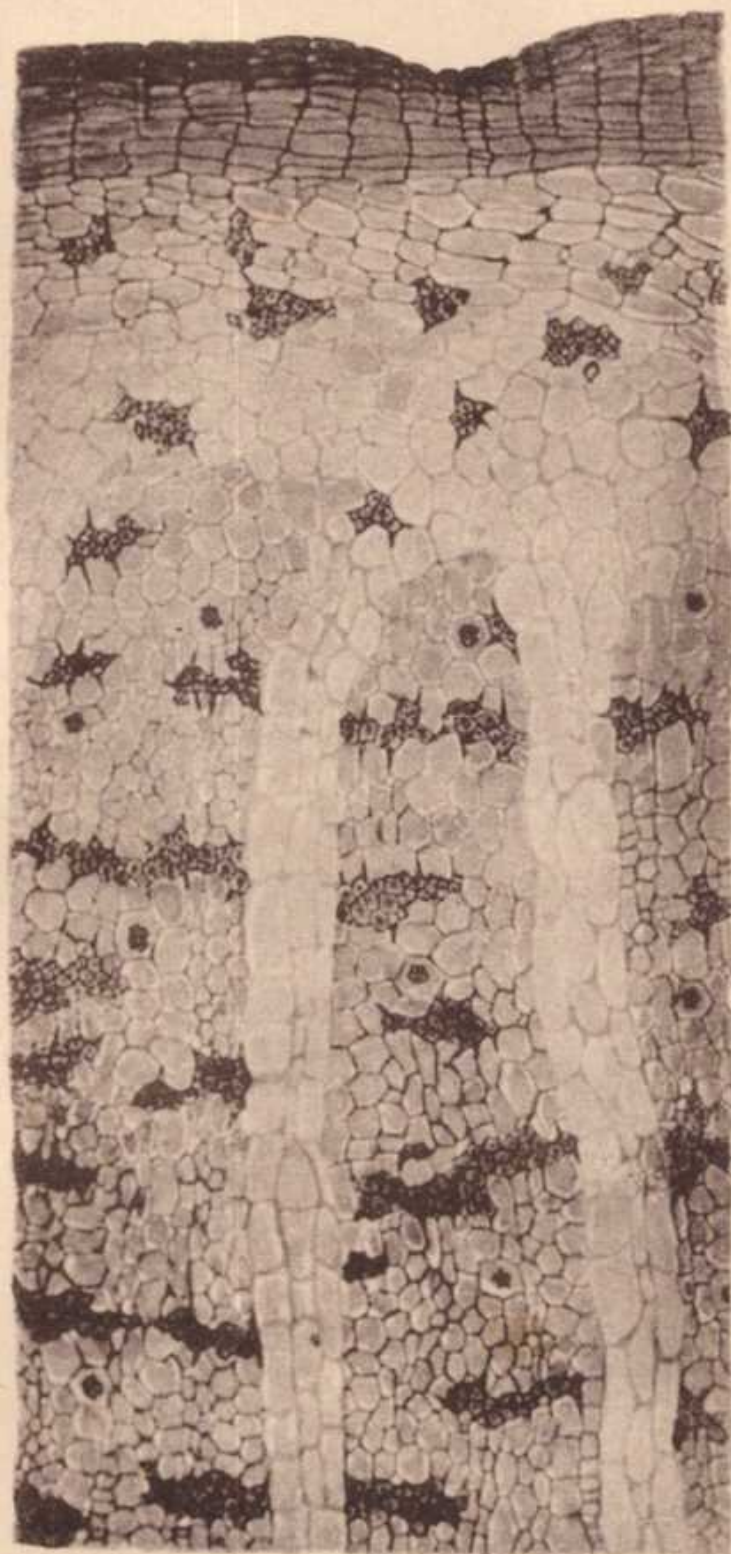
El liber bien desarrollado; lo forma un tejido denso de células poliédricas irregulares, algo más pequeñas que las del parénquima cortical y obscuramente dispuestas en fibras radiales, entre las cuales se destacan por su gran refringencia, núcleos fibrosos irregulares alargados en sentido tangencial, formados por fibras espesas, largas, de sección poligonal, atenuadas suavemente en las extremidades y cuya cavidad estrecha está limitada por una pared fuertemente espesada y provista de algunos escasos canalículos laterales, que la ponen en comunicación con el exterior.

Intercalados en este tejido se encuentran por otra parte, radios medulares anchos y tortuosos que lo dividen en hacecillos irregulares. Las células que los constituyen, son sensiblemente cuadrangulares muy alargadas radialmente.

Las células suberosas están incrustadas de una materia resinosa rojiza oscura, insoluble en KO,H.

La gran mayoría de las células del parénqui-

CORTE TRANSVERSAL DE LA CORTEZA DE LA RAÍZ



260: 1

CORTE LONGITUDINAL DE LA CORTEZA DE LA RAÍZ



230: 1

ma cortical y del liber y todas las de los radios medulares, son de contenido amiláceo. En algunos del parénquima cortical y sobre todo del liber se notan cristales de oxalato cálcico (Drusas).

El almidón se presenta en granos discoideos, de hilo coneiforme simples más raramente semi-compuestos y midiendo de 7—9 mil. de milím.

Las fibras liberianas encierran en su cavidad una materia resinosa que se tiñe en verde oscuro por el reactivo de Unverdorben—Franchimont.

Reacciones Microquímicas (1)

Siguiendo las indicaciones de Hanauseck, se ha tratado de determinar la localización de la Saponina. Los cortes longitudinales y trasnversales un poco espesos ($\frac{3}{10}$ m/m) colocados sobre una lámina porta objetos y cubiertos por una laminilla se han tratado por el reactivo de Hanauseck ($\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) favoreciendo la reacción por un calor suave, utilizando un microscópio con platina calentable dispositivo que nos permitió seguir sin interrupciones las diversas fases de la reacción.

(1) Ueber den Sitz der Saponinsubstanz in dem Kornradesa-
men (Chemiker Zeitung B.^d XVI, 1892 n.º 88 p. 1643). et Zur
Kenntnis des vorkommens und Nachweises der Saponinsubstan-
zen in Pflanzencörper (Chem. Zeit. XVI, 1892).

Esta se ha manifestado clara y franca, necesitando para llegar á su término mas ó menos 10 minutos, observándose que todo el parénquima cortical y las capas superiores del líber se colorearon en violeta-azul intenso, cuyo tinte disminuía gradualmente hácia las capas más internas del líber.

Haciendo obrar sobre los cortes el SO_4H_2 solo ó asociado al azúcar (Reacción de Raspail) hemos obtenido el mismo resultado.

Deducimos por consiguiente :

- 1° que el Glucosido existe en las diversas zonas de la corteza;
- 2° que predomina en el parénquima cortical y en las capas más externas del líber;
- 3° que no existe en las células cristalígenas ni en las que circundan los haces fibrosos por cuanto estas células no se influyen por el reactivo.

Estos resultados se confirman con las diversas reacciones de control á que hemos sometido la corteza, previamente tratada por vehículos apropiados que separaron el glucosido.

LEÑOSO—El leñoso de color amarillo pálido en la periferia rojiza en el centro, lustroso, muy fibroso y resistente compacto y muy homogéneo, presenta la siguiente organización :

Los rayos medulares muy numerosos son de dos clases, unos más grandes, otros más pequeños.

Los grandes radios están formados por núcleos celulares largamente fusiformes en sección tangencial y un poco irregulares en los bordes.

Estos rayos son de un largo variable y de una altura á veces de hasta 45 células siendo su espesor de 3—6 células.

La sección tangencial de estas células es ó poligonal isodiamétrica ó alargadas en el sentido del eje mayor del radio, mientras que en sección transversal son poligonales y á veces rectangulares alargadas radialmente.

Sus paredes verticales, horizontales y tangenciales, se presentan guarnecidas de finas puntuaciones y en su cavidad encierran concreciones hialinas ó amarillentas.

Estos radios cortan el leño en sectores regulares formados por zonas espesas de tejido fibroso entre las que se interponen zonas más delgadas de parénquima leñoso, existiendo por otra parte intercalados en el seno de ambos tejidos grandes vasos punteados.

Los vasos son simples, aislados, muy gruesos, poco abundantes, de sección oval. Las células primordiales que los han constituido se reconocen perfectamente sobre las secciones longitudinales.

Las fibras que con el parénquima leñoso llenan los sectores, forman una masa compacta y se presentan apretadas unas á otras sin orden aparente y sin dejar ningún meato. La sección transversal es poligonal, irregular en forma y diámetro, sus paredes son fuertemente espesadas, circunscriben una cavidad estrecha que se pone en comunicación con el exterior por medio de canalículos laterales simples. Longitudinalmente las fibras son muy largas fusiformes y se encorvan ligeramente para contornear los radios medulares. Están provistas de puntuaciones más ó menos raras y muy pequeñas. Las células leñosas son también fusiformes más cortas que las fibras y menos agudas en sus extremidades, su sección transversal son poligonales más ó menos regulares y sus paredes menos espesas que las de las fibras, circundan una cavidad llena de granulaciones rojizas ó amarillentas.

No terminaré este capítulo sin antes hacer público mi sincero agradecimiento hacia mis amigos, S^{res}. Juan A. Dominguez y Cristóbal Hicken que tanto me facilitaron este estudio.

CORTE TRANSVERSAL DEL LEÑOSO DE LA RAÍZ



325: 1

CORTE LONGITUDINAL DEL LEÑOSO DE LA RAIZ



360:1

Aplicaciones

El extracto alcohólico
como febrífugo contra la
el chucho; tiene, además

El cocimiento de la raíz
purgante en Entre Ríos, y
se emplea, sobre todo, para
lana, los que adquieren
nuevo, después de lavado

Podría utilizarse el extracto
de la corteza de la raíz para
substancias insolubles en
alcoholes, Resinas, etc.

(1) Hieronymus, Plant. Diap.

Análisis inmediato ⁽¹⁾

Al efectuar el análisis inmediato de la raíz, debo decirlo, no ha sido con el fin de separar y dosar todos los principios contenidos en ella, lo que hubiera sido muy largo y engorroso, sinó para tener una idea más ó menos aproximada de su composición general y poder así elegir lo que á mi humilde criterio fuera merecedor de preferente atención.

Los pacientes trabajos que he llevado á cabo, para investigar la existencia de alcaloides en esta raíz, con resultado negativo, han necesitado una cantidad de tiempo y labor tal vez igual al

(1) He seguido fielmente el método descrito por el Dr. Arata en sus "Apuntes de Química", 1893.

utilizado en el estudio de los demás principios, de los cuales algunos he podido estudiar con relativa extensión, compatible con mis fuerzas y con la índole de este ensayo.

AGUA—Los dosages del agua los hice á temperaturas distintas y crecientes. Lo que anoto como humedad representa la pérdida de agua después de haber sometido la raíz en gas inerte, á la acción de una temperatura de 70° C y por espacio de setenta y dos horas, obteniendo como resultado

$$\text{Humedad} = 30.704 \%$$

Continuando la acción de la temperatura en gas inerte y el mismo tiempo, pero á 115° C, obtuve una nueva pérdida de peso que se puede atribuir al agua de hidratación de algunos de sus componentes, ya sean orgánicos ó inorgánicos = 2.835.

Elevando esta temperatura, aunque en las mismas condiciones, se nota la poca diferencia entre dos pesadas bastante distantes y esto parece demostrar, conjuntamente con el aspecto que toma la sustancia, un principio de desorganización.

Como se verá en el cuadro de análisis, el agua total está representada por la suma de las dos cantidades arriba mencionadas.

Averiguada la proporción de agua contenida en la raíz, tomé (para simplificar y ahorrar tiem-

po) una cantidad de ella, equivalente á cien gramos de raíz seca, procediendo al

TRATAMIENTO ETÉREO -- Usé éter de 0.72 de densidad y en cantidad suficiente para cubrir con exceso la substancia colocada en la alargadera del digestor. En ésta quedó 72 horas á temperatura ordinaria, agitándola de tiempo en tiempo; luego calenté el digestor provisto de un refrigerante ascendente á 36° más ó menos, dejé funcionar el aparato durante 4 horas, después de cuyo tiempo el éter que pasaba al través de la substancia no dejó por evaporación sobre vidrio de reloj, residuo alguno que fuera apreciable, sea á simple vista, sea á la balanza; á pesar de ésto el residuo de la alargadera fué puesto en un filtro y perfectamente lavado con éter. Este líquido unido al primero lo traté según (a).

El residuo de esta extracción, libre completamente de éter y pesado me dió por diferencia

Materia soluble en $(C_2H_5)_2O = 1.6515$

a) Los líquidos etéreos anteriores eran de color amarillo anaranjado, sabor algo amargo y dotados de una reacción débilmente ácida.

Sometí estos líquidos á la destilación, hasta obtener un volumen de unos 120 c.c., los que puestos en un cristizador, conjuntamente con el éter, empleado en enjuagar la retorta en que

hice la destilación, los hice evaporar hasta obtener unos 20 c.c. de líquido, agregué 20 c.c. de agua destilada y evaporé á B.M. hasta la expulsión total del éter. El enfriamiento dió por resultado un líquido incoloro y transparente (*b*) y una substancia (C) de color grisáceo y aspecto córneo; esta substancia la separé con bastante facilidad y luego de perfectamente lavada los líquidos del lavage los agregué á (*b*).

EXAMEN DE C—Expulsada el agua que podía retener y pesada, dió = gramos 1.6515.

La traté en caliente por 3 partes de alcohol etílico á 70°C durante media hora, dejé enfriar, filtré y lavé el residuo con alcohol etílico de igual concentración.

Los líquidos alcohólicos descolorados (en parte) por el carbón animal purificado, fueron evaporados, obteniendo un cuerpo cuyo peso era de gramos 1.332, de color amarillo citrino y de sabor amargo; su punto de fusión es de 44°5; soluble en éter, en alcohol etílico á 70°, en alcohol metílico, acetona y glicerina. Por el ácido sulfúrico da una coloración rojo vinosa, que lentamente vira al marrón obscuro.

Hervido durante media hora con ácido sulfúrico al 1 %, luego neutralizada la solución con car-

bonato de bario y tratado en caliente por el Licor de Fehling, produjo una débil reducción.

La parte insoluble de la substancia C en alcohol á 70° la traté por el mismo disolvente, pero de 90°C; una parte de esta substancia se disolvió en caliente y otra no. Esta, lavada varias veces con alcohol caliente á 90°, fué secada y pesada, obteniendo materia grasa = gramos 0,2005, de color blanco grisáceo, cuyo punto de fusión es de 31–32° y el de sus ácidos grasos en conjunto 25°5.

Los líquidos alcohólicos anteriores (después de separada la resina y la grasa) dejaron depositar por enfriamiento una substancia blanca, inodora, con un punto de fusión = 52° y que no es más que cera, cuyo peso fué = 0.1089, muy soluble en alcohol etílico caliente y en éter.

El líquido (*b*) no me dió en la investigación que seguí practicando en él, ningun cuerpo, por lo menos de un modo visible, pues la mitad de ese líquido, evaporado lentamente no ha dejado substancia, cuya presencia fuera apreciable; lo mismo sucedió con los líquidos de lavaje de la cera. En vista de estos datos y la exigüidad en el porcentaje de las substancias obtenidas del residuo de la evaporación etérea, me he contentado con estos pocos caracteres de la Cera, Re-

sina y Grasa, sin entrar en mayores detalles y pasando por encima del estudio de los productos de desdoblamiento de estos cuerpos, así como de la pequeñísima cantidad de materia colorante. Solo mencionaré los principios obtenidos de la acción sucesiva de los demás disolventes, sin entrar á describir la larga serie de operaciones, que he practicado, desde la acción del alcohol á 95°C en frio y en caliente sobre la substancia prima, hasta las destilaciones con agua, agua acidulada, agua alcalina y solo consigno las substancias cuya existencia se puede comprobar en el transcurso de los tratamientos, como ser: *Resina, Tanino, Materias extractivas y colorantes, Albuminas, Gomas (vestg.) Saponina, Almidón, Celulosa y Sales minerales.*

De todos los principios inmediatos contenidos en los ejemplares de la raíz de la *Colletia spinosa Lam.* sobre los que he trabajado, solo doy cierta extensión al tanino fisiológico y al glucosido; los demás datos que figuran en el cuadro de análisis que sigue, no son más que simples dosages, algunos de los cuales han sido hechos por varios procedimientos, y en este caso la cifra de porcentaje corresponde al que me dió mejores resultados en cuanto á constancia y concordancia.

También agrego el análisis cualitativo y cuan-

titativo de las cenizas, hecho por el procedimiento que R. Fresenius (1) aconseja cuando estas tienen por base carbonatos alcalinos y alcalinotérreos, como en este caso, y en los que el anhídrido fosfórico se encuentra combinado por lo menos en su mayor parte al sesquioxido de hierro. En cuanto al dosage de estas lo hice por el método de Erdmann & Strecker (2).

Como breve complemento de los datos que doy de la resina extraída por el eter, diré, que la que extraje por alcohol, después del tratamiento etéreo me dió más ó menos los mismos resultados en cuanto á su punto de fusión y demás reacciones, diferenciando tan solo en la solubilidad, pues es casi insoluble en eter etílico lo que parece demostrar que *no son más que una sola resina*, la que sería algo soluble en éter, soluble en alcohol etílico, alcohol metílico, acetona y glicerina, con un punto de fusión = 44°5 y dando por el ácido sulfúrico una coloración rojo-vinosa que vira con cierta lentitud al marron obscuro.

(1) R. Fresenius. *Traité d'Analyse chimique*.

(2) *Ann. der Chemie u. Pharm.* T 63 y 73.

Resultados

a) Residuos obtenidos por la acción sucesiva de los siguientes disolventes sobre la misma muestra y en el orden que se expresa.

	Principios solubles en Sulf. de carbono.	%	0.1830
100 partes de Raíz seca	» » » Oxido de etilo...	»	1.6515
	» » » Etanol.....	»	24.4500
	» » » Agua.....	»	21.5600
	» » » Agua y Ac. clorhd	»	14.3755
	Residuo insoluble	»	37.7800
			<hr/> 100.0000 <hr/>

Cuadros de Análisis

b) Principios dosados

Raíz secada al aire	}	Agua total hasta 105°C	%	33.5390	X
		Grasa.....	"	0.2005	X
		Resina soluble en éter	"	1.3320	X
		Cera.....	"	0.1089	X
		Tanino sol. en alcohol.....	"	2.9600	X
		Resina " " "	"	2.8260	X
		Tanino " " agua.....	"	4.0600	X
		Saponina ácida.....	"	0.1036	X
		id. neutra.....	"	5.7006	X
		Azoe total.....	"	1.5300	X
		Materias protéicas.....	"	9.4725	X
		Almidon.....	"	26.9800	X
		Celulosa bruta.....	"	8.1400	X
		id. pura.....	"	7.8800	X
Cenizas.....	"	2.6600	X		

c) Composición de las cenizas

MÉTODO "FRESENIUS" (1)

Carbón	%	=	0.88400	×
Silice	,	=	6.77500	×
Arena	,	=	3.01500	×
Fosfato férrico	,	=	3.64000	×
Oxido de calcio	,	=	30.13294	×
, , magnesio	,	=	8.12116	×
, , potasio	,	=	13.11213	×
, , sodio	,	=	2.18399	×
Acido sulfúrico	,	=	4.43543	×
, carbónico	,	=	20.52000	×
, fosfórico	,	=	5.72295	×
Cloro	,	=	0.62139	
Pérdidas, etc	»	=	0.83601	
			<u>100.00000</u>	

(1) Fresenius—Traité d'Analyse Chimique

Saponina de la *Colletia Spinosa* Lam.

He querido estudiar con cierta detención este Glucosido, al cual debe esta raíz una de sus aplicaciones, á fin de tratar de establecer (en lo que me fuese posible), las relaciones de semejanza que guarda con algunos de los cuerpos, que bajo el nombre genérico de Saponinas han sido estudiados en varios vegetales, y cuyo estudio, aún incompleto, nos demuestra la discordancia que existe no solo en su constitución, sinó también la anarquía que reina en cuanto á los nombres con que se les ha designado; á veces distintos para una misma substancia, y otras iguales para cuerpos diferentes.

Propiedades generales

La Saponina de la raíz de la *Colletia spinosa Lam.*, presenta después de extraída y purificada por los métodos que más adelante describo, los siguientes caracteres:

Es de color blanco amarillento, amorfa muy friable, inodora, de sabor apenas dulzaino en un principio, que al cabo de poco tiempo se vuelve estíptico, luego acre, persistiendo bastante tiempo este último; tiene una fuerte acción sobre la mucosa nasal; una pequeña cantidad es suficiente para provocar estornudos repetidos.

Es muy soluble en el agua y produce espuma persistente aún cuando esté en cantidades ínfimas, 0.002 miligramos de esta Saponina han sido suficientes para producir este fenómeno en 300 c. c. de agua; se disuelve igualmente en el alcohol diluido, en el alcohol amílico y en el cloroformo; es soluble en el alcohol hirviendo, siendo casi insoluble en el alcohol puro y frío, así como en el éter, é insoluble en el éter de petróleo.

Muchas sustancias que son insolubles en el agua se dejan emulsionar por las disoluciones de esta sustancia, tales como aceites, resinas, etc.

Esta propiedad fué descubierta por Leboeuf(1) en la Saponina del Quillay,

Sometiendo la disolución de este cuerpo á la desecación al B. M., deja por evaporación una película muy brillante y friable.

La acción de temperaturas más elevadas hacen que este barniz se hinche considerablemente y á medida que se va aumentando la temperatura desprende un aceite empireumático, dotado de reacción ácida; este fenómeno empieza á manifestarse hacia los 192° cuando la substancia se obscurece.

Tiene acción sobre la luz polarizada, imprime al plano de polarización una desviación que para la luz de sodio es =-7°26.

Reacciones

a) Saponina. Sol. acuosa al 2 %.

- 1) SnCl_2 *Protocloruro de estaño*—Produce enturbimientto poco marcado;
- 2) As_2O_3 *Acido arsenioso*—No produce enturbimientto en frio pero si en caliente;
- 3) AuCl_3 *Cloruro de oro*—No produce cambio alguno;

(1) Leboeuf, Compt. rend. t. XXXI, pág. 652.

- 4) *Infusión de nuez de agalla* -- la enturbia en frío;
- 5) $K_6Fe_2Cy_{12}$ *Ferricianuro potásico* -- produce en frío el mismo fenómeno así como el;
- 6) $KCyS$ *Sulfucianuro*;
- 7) Fe_2Cl_6 *Percloruro de fierro* -- No produce cambio alguno en frío, enturbiándose la solución en caliente;
- 8) $(C_2H_3O_2)_2Zn$ *Acetato de zinc* -- misma reacción que el anterior;
- 9) NO_3Ag *Nitrato de plata* -- Hay reducción con formación de espejo metálico, cuando se lleva á la ebullición el líquido;
- 10) *Licor de Fehling* -- No hay formación de óxido cuproso en la solución;
- 11) SO_4H_2 *Acido sulfúrico al 2%* -- La descompone en una substancia azucarada á la vez que se precipita una blanca. La primera no tiene en un principio todas las propiedades de la Glucosa, pero se transforma lentamente en esta, y la segunda que es insoluble en el agua y en el eter, soluble en alcohol hirviendo es análoga

á la *Saponetina de Schiaparelli*, á la *Sapogenina de Bolley* ⁽¹⁾ y al ácido *Sapónico* ó *Escúlico de Fremy*. Es de color blanco, aspecto gelatinoso, cuando es recién formado, cristaliza de sus disoluciones alcohólicas, obtenidas en caliente, en pequeñas agujas, fusibles á 265°. Después del desdoblamiento del glucosido la reducción con el Licor de Fehling es muy rápida;

- 12) HCl *Acido clohdrico*—En las condiciones del anterior dá resultados análogos, aunque el desdoblamiento es más rápido;
- 13) Ba(OH)₂ *Hidrato de bario*—Da un precipitado blanco en las disoluciones concentradas de la Saponina, descomponible en su casi totalidad por ácido carbónico;
- 14) Ca(OH)₂ *Hidrato de cal*—No produce los efectos anteriores;

(1) Rochleder, Journal für pract. Chimie t. CII f. 98. Bullet. de la Soc. Chim 1868 t. X f. 387.

b) Sobre Residuos

OBTENIDOS POR LA ACCIÓN DEL ALCOHOL AMILICO, BENZINA Y CLOROFORMO
SOBRE EXTRACTOS ACUOSOS ACIDULADOS Ó ALCALINOS

- 1) $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{Br}_2$ *Acido sulfúrico y Bromo*—Se colorea en rojo. Esta coloración persiste después de 24 horas, cuando se diluye la solución de ácido sulfúrico concentrado después de haber agregado el Bromo⁽¹⁾;
- 2) $\text{K}(\text{OH})$ ó $\text{Na}(\text{OH})$ *Potasa ó soda cáustica*—La disuelven, dando licores amarillos más ó menos subidos según la concentración de las soluciones;
- 3) AzH_3 *Amoniaco*—Como los anteriores reactivos, pero con menor intensidad;
- 4) SO_4H_2 *Acido sulfúrico*—Coloración amarillo-oscuro que absorbiendo agua se torna roja violácea, color que persiste aún después de haber agregado bastante agua⁽²⁾;
- 5) AzO_3H *Acido nítrico*—Diluido y en frío la

⁽¹⁾ Dragendorf. Man. de Toxicologie 1886.

⁽²⁾ Christophsohn, Unters über das Saponin. Diss. Dorpat 1874.

disuelve y en caliente la descompone en una resina amarillo-pardo y ácido oxálico y múxico;

Extracción

1) Traté la raíz secada al aire y pulverizada por alcohol hirviendo de 490° por espacio de más de una hora y después de filtración en caliente, dejó este líquido depositar el Glucosido en forma de copos algo coloreados, los que fueron purificados por el óxido de etilo.

A pesar de los tratamientos reiterados con el óxido de etilo no he conseguido obtener esta Saponina completamente privada de sustancias extrañas, cuya presencia y cantidad parece dependiera de la época en que se recolectó la planta, pues he notado la diferencia que existe á este respecto, en muestras que he tenido en mi poder y que habían sido extraídas con tres meses de intervalo.

2) Luego seguí el método que Rochleder aconseja y que consiste en disolver muchas veces en alcohol caliente los copos que por en-

friamiento se producen, recoger sobre un filtro ese precipitado, lavarlo primeramente con una mezcla de alcohol y éter y después por alcohol puro, luego disolverlo en la menor cantidad de agua posible, y á esta disolución agregar agua de barita saturada; se forma entonces una combinación b́arica de la Saponina, quedando en el líquido las substancias extrañas de que antes hice mención; este precipitado lavado con agua de barita y descompuesto por una corriente de anhídrido carbónico, ha producido este Glucosido en un estado de pureza que no he logrado conseguir con otros métodos.

- 3) Del extracto hidro-alcohólico de la raíz de *C. spinosa*, extraje también la Saponina por el método de Kobert, citado por Ludwig Weil (1) y es al ejecutar las operaciones de este método que podría considerar la Saponina contenida en la raíz de este vegetal, como una mezcla en proporciones variables de dos Saponinas por lo menos; una correspondiente al grupo de las Saponinas neutras, es decir, que tan solo precipitan por el acetato de plomo b́asico, y otra de reacción

(1) Beiträge zur Kenntniss der Saponinsubstanzen und ihrer Verbreitung (Archiv. der Pharmazie 1901 fol. 863).

ácida, precipitable por los acetatos de Plomo neutro y básico.

A la solución acuosa del extracto anteriormente citado, agregué acetato neutro de plomo, el que dió un precipitado, que perfectamente lavado, suspendido en agua, fué tratado por ácido sulfhídrico, filtré de nuevo para separar el sulfuro de plomo formado, evaporé al B. M. para expulsar el ácido sulfhídrico y al mismo tiempo concentrar la solución, fué tratado por el método de Rochleder con la modificación de Stütz, y finalmente obtuve la Saponina correspondiente al primer grupo.

Eliminada esta, procedí á tratar la solución del extracto hidro-alcohólico por el acetato básico, que dió un precipitado mucho más voluminoso que el que se había obtenido por el acetato neutro, y siguiendo la marcha más arriba citada, llegué á la obtención de la Saponina correspondiente á las del 2º grupo.

Los ensayos que practiqué con el fin de establecer la proporción aproximada en que se encuentran en la raíz la Saponina en cuestión, me inducen á admitir como probables la relación de 1:55, variando tal vez con la edad

y el tamaño de la raíz y la época de su recolección. Tienen, por otra parte, reacciones que les son comunes, no diferenciándose por lo menos aparentemente, más que en el modo de comportarse con los acetatos de plomo, y esto unido á la pequeña cantidad en que se encuentra esta Saponina ácida ha sido motivo de que siga con el estudio de la Saponina neutra, dejando de lado la anterior.

Dosages

He utilizado varios métodos, pero solo consignaré aquí el de Christophsohn y Otten, que consiste en tratar 10 gramos de la raíz en polvo con una cantidad de agua suficiente para cubrir la substancia, hacer hervir durante un cuarto de hora, repetir esta operación tres veces, reunir los líquidos, filtrar (operación que se hace con mucha dificultad) reducir por evaporación el líquido á un pequeño volumen, tratar con alcohol de 95° y filtrar nuevamente.

El precipitado que contiene la Saponina se trata varias veces por alcohol de 85° hirviendo, se filtra en caliente, y los líquidos que resultan se unen á los líquidos de la decocción acuosa, luego se separa el alcohol por destilación.

El residuo tratado de nuevo con pequeña cantidad de agua, dá una solución, que, evaporada á pequeño volumen, se trata por agua de barita saturada. El precipitado compuesto por Saponina y barita se recoge sobre filtro, se lava con agua de barita hasta que pase incoloro, se seca á 105° y se pesa, obteniendo como resultado gramos 1.2245 (descontada la tara del filtro).

Luego el precipitado conjuntamente con el filtro lo calciné con precaución, hasta obtener cenizas perfectamente blancas, formadas de carbonato de bario, lo que pesado me dió gramos 0.8300.

Este peso substraído de gramos 1.2245 del compuesto barítico anterior dá una diferencia de gramos 0.3945, la que agregada al anhídrido carbónico, combinado á la barita, igual á gramos 0.1859, nos dá peso de la Saponina (aproximadamente) gramos 0.5804, es decir grs. 5.804 o/o.

En otro ensayo que hice, una vez conseguido el compuesto barítico, lo disolví en agua acidulada con ácido clorhídrico y después de haber agregado con precaución ácido sulfúrico, que precipitó el bario al estado de sulfato, filtré, separando éste del líquido que lo contenía.

Este líquido mantenido á la ebullición durante cerca de una hora, desdobló el glucosido formán-

dose Sapogenina insoluble, la que recogida y lavada con agua la hice hervir con alcohol de 83°; evaporado este después en cristalizador tarado, fué secado á 110° C. y pesado, obteniendo Sapogenina = gramos 0.2097.

Si se admite con Christophsohn (1) que 35.8 por ciento de Sapogenina corresponden á 100 de Saponina, tendremos que en este caso será = gramos 0.5857, ó sea 5.857 de Saponina.

Análisis Elemental

Debido á la gran dificultad que existe para obtener el glucosido de este vegetal en un estado de pureza completamente satisfactorio y que ofrezca una composición constante, he tenido que someterlo antes de hacer el análisis elemental á ciertas comprobaciones.

Una de ellas ha tenido por objeto el cerciorarme si, en los distintos grados de purificación daba en la misma proporción los cuerpos en que aparentemente se desdobra; me refiero especialmente á la glucosa y luego á la substancia que toma nacimiento conjuntamente y que parece fuera análoga á la sapogenina de los autores.

(1) Christophsohn. Arch. d. Pharm. 1875, t. V, en Dragendorff (analyse chimique des Vegetaux).

En el transcurso de los ensayos he podido comprobar la discordancia que existe en el porcentaje de la glucosa producida en el desdoblamiento. Esta diferencia no puede depender ni de la concentración de las soluciones del glucosido ni del agente desdoblante desde que he operado siempre en igualdad de condiciones.

En cuanto á esto respecta, las diferencias no son tan notables para el otro cuerpo, oscilando entre límites más estrechos.

La temperatura á la que hice estos ensayos ha sido siempre la del B. M. No me he podido explicar estas anomalías sinó admitiendo ó que el cuerpo no es único sino una mezcla de glucosidos que gozan de propiedades muy semejantes y cuyas proporciones variables harían que los productos de desdoblamiento no fuesen constantes, ó bien que el cuerpo que se forma no es en un principio glucosa sinó que se transforma en ella en condiciones determinadas y que escapan á la observación.

Ninguna de estas dos hipótesis es imposible, pues la saponina proveniente de una misma purificación dá lugar, aún que de un modo menos marcado, á esas variaciones aún por los distintos métodos de dosage que por otra parte han sido controlados, haciendo operaciones con soluciones de glucosa de porcentaje conocido.

Creí poder dilucidar este problema consultando los autores reconocidos como clásicos en ésta materia, tales como: Kobert el digno sucesor de Dragendorf en Dorpat así como algunos de sus discípulos que se han ocupado del estudio de estos cuerpos.

Kruskal ⁽¹⁾ acepta como *probable* que muchas *saponinas* dan lugar durante el desdoblamiento á la formación en proporción igual de dextrosa y galactosa hecho que ha sido comprobado por Kiliani para la digitonina.

Kobert también admite que en la descomposición de las saponinas se forma: *Sapogenina, Azúcar y un cuerpo aromático volátil*. Este último que aparece en pequeña cantidad sería la causa de que ningún análisis, dé las cantidades esperadas de los cuerpos resultantes del desdoblamiento porque solo se toma en cuenta la sapogenina y el azúcar.

A pesar de la incertidumbre en que quedé sobre la pureza absoluta de la substancia hice una combustión obteniendo resultados que (con las reservas del caso) me han permitido establecer su composición centesimal.

Gr. 0.453 de substancia (secada en corriente

(1) Die Glykoside Von J. J. Riji Berlin 1900.

de ácido carbónico) dieron gr. 0.299 de H₂O y gr. 0.904 de CO₂.

Por un cálculo sencillo obtuve la siguiente composición centesimal:

C carbono	% =	54.420
H hidrógeno	• =	7.333
O oxígeno p. dif.	• =	38.247

Aunque me doy cuenta del valor relativo de esta combustión (única por falta de substancia) he buscado en qué grupo se puede colocar este cuerpo ya que no pude determinar su fórmula y siguiendo á Kobert y Kruskal los que consideran las saponinas como cuerpos que responden á la fórmula general C_nH_{2n-3}O₁₀ encuentro, que, dando á (*n*), valores crecientes y estableciendo los porcentajes supuestos en cada caso se nota que para:

$n = 18$ se tiene C₁₈H₂₈O₁₀

cuyo porcentaje es:

C	%	53.460
H	•	6.930
O	•	39.610

$n = 19$ se tiene C₁₉H₃₀O₁₀

cuyo porcentaje es:

C	%	54.540
H	•	7.180
O	•	38.280

$n = 20$ se tiene C₂₀H₃₂O₁₀

cuyo porcentaje es:

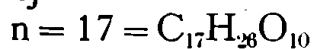
C	%	55.560
H	•	7.410
O	•	37.030

Así es que el que más se aproxima al porcentaje obtenido, por lo menos de un modo aparente, es el que corresponde á $C_{19}H_{33}O_{10}$; uno de los grupos establecidos por Kobert.

Para corroborar lo que dije al comenzar este capítulo y para probar la incertidumbre que por distintas causas existe no solo respecto al nombre Saponina, que no es más que un nombre colectivo, y que se ha usado para designar toda una serie de cuerpos con propiedades análogas al que en 1808 J. C. C. Schrader extrajo de la raíz de la *Saponaria officinales* llamándole *Saponina*, sinó también respecto á la constitución y fórmula de cada una de ellas, recordaré algunas consideraciones de Kobert sobre estos cuerpos.

Fluckiger y Kobert fueron los que hicieron la clasificación, en series homólogas, de esta substancia; proponiendo el primero la fórmula general $C_nH_{2n-10}O_{18}$, mientras que el segundo propone la fórmula general $C_nH_{2n-8}O_{10}$. Hay varias saponinas que no entran en ninguna de estas dos series. Kruskal y Kobert empero, suponen que probablemente hay que imputar eso, al contenido en agua de los cuerpos analizados.

Admitiendo la fórmula general $C_nH_{2n-8}O_{10}$ se tiene por ej.:



Saponina de Rochleder y Shwarz.

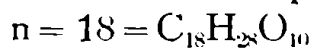
Senegina Merck de Kruskal

Quillaja sapotoxina •

Sapiadosapotoxina •

Sapotoxina del Levante •

Konradensapotoxina •



Saponina de Rochleder y Payer.

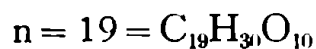
Digitonina de Schmiedeberg.

Saponina de la Saponaria rubra de Schiaparelli.

Saporubina de la Saponaria rubra de Schulz.

Senegina de Schulz.

Assamina de Boorsma.



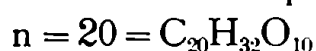
Saponina de Stütz.

Acido quillaico de Kobert.

Saponina de Christophsohn.

Acido poligálico de Jenaro.

Herniariasaponaria de Schulz.

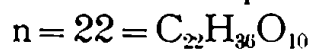


Ciclamina de Mutschler.

Digitonina de Paschkis y Kiliani.

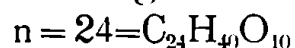
Acido quillaico de Kiliani.

Smilaxsaponina de Schulz.

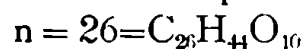


Sarsaponina de Schulz.

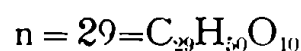
Un compuesto de la raíz de sene-
ga de Schulz.



Yucasaponina de Schulz.



Parrillina Schulz.



Melanthin de Greenisch.

Como á primera vista se observa hay algunos de estos glucosidos que tienen nombres diferentes y fórmulas iguales, como ser todos los que forman grupos que tiene n de igual valor; y otros de nombre igual y fórmula distinta aún cuando en su estudio ha intervenido un mismo químico; por ejemplo:

La Saponina de Rochleder y Payer cuya fórmula es $C_{18}H_{28}O_{10}$ y la Saponina de Rochleder y Schwarz cuya fórmula es $C_{17}H_{28}O_{10}$ lo confirman.

Por la analogía que existe entre las propiedades generales así como entre las reacciones del glucosido contenido en la raíz de este vegetal y las que anteceden, es que he encabezado este capítulo con el nombre de Saponina, genérico es cierto, pero que se especifica hasta cierto punto por su procedencia.

Tanino

PROPIEDADES GENERALES

Reacciones

El tanino de la raíz de la *Colletia spinosa*, contenido en su mayor parte en la corteza, después de haber sido extraído y purificado en lo posible, procediendo por los métodos que más adelante enumero, presenta los caracteres siguientes: Cuerpo amorfo, muy dividido, de color blanco grisáceo, alterable al aire, obscureciéndose con una rapidez variable con la temperatura, tanto más profundamente cuanto mayor es esta última;

cuando es superior á 150° C, su descomposición se manifiesta por el desprendimiento de productos gaseosos.

A) Solubilidad

Es insoluble en el sulfuro de carbono, éter de petróleo y alcohol amílico, poco soluble en el óxido de etilo, soluble en parte en agua y en acetona, soluble en alcohol y muy soluble en la mezcla etéreo-alcohólica.

B) Reacciones coloreadas

EFECTUADAS CON UNA SOLUCIÓN AL 2 % DE TANINO

- 1) AzH_3 *Amontaco* — Coloración pardo violácea, sin formación de precipitado.
- 2) K(OH) ó Na(OH) *Hidrato potásico ó sódico* — En solución al 10 o/o obscurecen rápidamente la disolución de tanino, la que á las 24 horas se transforma en un líquido violeta parduzco muy intenso.
- 3) Ba(OH)_2 *Hidrato de bario* — Da lugar á la formación de un precipitado rojo-parduzco liviano y en pequeños copos.

- 4) SO_4H_2 *Acido sulfúrico*—Precipitado marrón, el que si se calienta un poco se aglomera rápidamente en el fondo del tubo.
- 5) HCl *Acido clorhídrico*—Las soluciones acuosas sea cual fuere su concentración, dan lugar por la acción de este ácido, á la formación de un precipitado, el que no tiene lugar si la solución es alcohólica.
- 6) SO_4Cu *Sulfato de cobre*—Dá un precipitado color caoba, bastante abundante en líquido neutro, en frío y en caliente; cuando es algo ácido la formación de este precipitado tiene lugar, pero muy lentamente.
- 7) SO_4Fe *Sulfato ferroso*—En solución ácida dá una coloración azul sucio, precipitación defectuosa, quedando el líquido verdoso; por el contrario en líquido neutro dá azul obscuro y por el calor se depositan bien copos oscuros.
- 8) NaCl *Cloruro de sodio* — Este reactivo no produce en las soluciones al

2 o/o más que un enturbiamiento manifiesto, pues el precipitado que lo origina no se deposita rápidamente; lo mismo sucede, en cuanto á esto se refiere, con las soluciones concentradas, aunque en este caso hay formación franca de precipitado, en copos de color pardo grisáceo.

- 9) Cl_6Fe_2 *Cloruro ferrico*—En líquido neutro dá un precipitado de coloración azul; en solución ácida se forma un precipitado pardo verdoso, quedando el líquido de un color más ó menos verdoso.
- 10) HgCl_2 *Bicloruro de mercurio*—Este reactivo dá origen á la formación de un precipitado gris que se oscurece por el calor y en el que parece no existir mercurio libre.
- 11) SnCl_2 *Cloruro de estaño*—Precipitado pardo que se oscurece rápidamente al aire.
- 12) AuCl_3 *Cloruro de oro*—Esta combinación es reducida en caliente, dejando oro metálico.

- 13) BaCl_2 *Cloruro de bario*—Dá al poco tiempo un precipitado obscuro, el líquido queda algo rojizo.
- 14) AgNO_3 *Nitrato de plata*—De esta combinación hay reducción en caliente, con formación de espejo metálico en las paredes del recipiente.
- 15) $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ *Bicromato potásico* — Precipitado pardo rojizo; precipitación bastante rápida.
- 16) $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pb}$ *Acetato neutro de plomo*—Precipitado gris pardo, cuya precipitación se dificulta en los líquidos que no son perfectamente neutros.
- 17) $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{UrO})$ *Acetato de uranio*—Denso precipitado color cedro y muy dividido.
- 18) $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6\text{Fe}_2$ *Acetato ferrico* — Precipitado liviano azul intenso, sin que se decolore del todo la solución que queda azulada.
- 19) *Subacetatos de plomo*—Precipitado muy parecido al obtenido con el acetato neutro, pero de

menos intensidad en un principio
y más obscuro al poco tiempo.

20) SO_4Mn *Sulfato de manganeso* — Precipitado
amarillo casi nulo.

21) $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}(\text{SbO})$ *Emético* — Precipitado de len-
ta formación y de color pardo
amarillento.

Extracción y Purificación

A continuación se expresan los métodos que he empleado para la obtención y purificación del tanino de la raíz de la *C. spinosa*.

- 1) El procedimiento del agotamiento acuoso de la corteza pulverizada no dió resultados satisfactorios, pues las ventajas que ofrece (soluciones libres de resinas, etc.) están más que compensadas por toda la serie de inconvenientes que resultan en el transcurso de su ejecución, entre otras la enorme dificultad de filtración, aunque no esté concentrada la solución, y á veces es necesario diluirla mucho, lo que da por resultado una cantidad de líquido que luego hay que

concentrar á 100°, lo que produce una alteración profunda en el tanino.

2) El polvo de la raíz fué completamente agotado por una mezcla de 2 partes de alcohol y 1 parte de agua; obteniéndose un líquido coloreado constituido por tanino, resina, etc. Este líquido después de filtrado lo evaporé á consistencia casi siruposa, y por adición de agua caliente eliminé la mayor parte de la resina obteniendo el tanino, precipitado de sus solución por:

a) Acido sulfúrico—Que lo precipita más rápidamente que los demás agentes que con ese objeto se emplearon, como ser:

b) Cloruro sódico—Este tiene varios inconvenientes, el mayor de los cuales es de dar un precipitado que pasa en parte al traves de los filtros, debido problamente al grado de división en que se encuentra, á más el precipitado que es parduzco y que se inició por enturbiamiento de la solución es muy lento en depositarse;

c) Acido clorhídrico—Que tiene el inconveniente de precipitar el tanino mezclado con una pequeña cantidad de materias resinosas más ó menos alteradas; á parte de esto la precipitación es completa y el

precipitado se aglomera en el fondo del vaso, aunque lo hace lentamente.

- 3) La raíz bien seca y pulverizada fué agotada por una mezcla de alcohol y éter. El extracto obtenido, después de una maceración de 36 horas, fué filtrado. Este líquido destilado deja un residuo que tratado por agua, da lugar á la separación de sustancias insolubles, grasa, resina, etc., que no se han disuelto quedando en disolución el tanino. Esta solución bastante coloreada tratada por el acetato neutro de plomo, dejó un precipitado, el que después de lavado, fué tratado por el hidrógeno sulfurado que pone al tanino en libertad; luego expulsé el gas sulfhídrico pudiendo así obtener el tanino, en un grado de pureza suficiente, para efectuar sobre él las reacciones que en otro lugar se detallan.

El éter acético por la propiedad que tiene de apoderarse del tanino contenido en las soluciones acuosas puede en este caso reemplazar tal vez con ventaja al acetato neutro de plomo, no teniendo el inconveniente que presenta la eliminación del ácido sulfhídrico.

- 4) El extracto etéreo-alcohólico, evaporado y luego tratado por el sulfuro de carbono y

en seguida por el éter de petróleo perdió la grasa y cera que contenía y entonces por medio del éter sulfúrico pude extraer el tanino en un estado de pureza bastante satisfactorio.

Decoloración

Como en este caso debido á las condiciones del vegetal y su porcentaje en tanino, no se trata de un estudio comparativo de métodos industriales de decoloración, en los que hay que considerar no solo la bondad del método por su eficacia, sino también por sus condiciones económicas, he adoptado después de ensayar otros, la decoloración por el acetato de plomo (Loeveintein) y por el acetato básico, obteniendo buenos resultados como decoloración, tanto más cuanto que las pérdidas de Tanino, que origina este método, no han sido tomadas en cuenta, por lo que anteriormente se dijo.

Dosage

Me he valido de varios métodos para practicar el dosage, tales como el de Löwenthal modificado Neubauer ⁽¹⁾ el de Hammer ⁽²⁾ el de Haudtke ⁽³⁾ el de Ferd. Jean ⁽⁴⁾ etc. etc., en la mayoría de los cuales se nota la discordancia de los resultados, como es sabido; así el de Löwenthal dió siempre resultados demasiado elevados que lo desmerecen á pesar de su fácil ejecución, el de Hammer rápido y sencillo tiene el inconveniente de no ser exacto en presencia de materias resinoides, los de Haudtke y Ferd. Jean son los que me han dado resultados más constantes y concordantes. Para terminar este capítulo, diré, que no teniendo la convicción de que las purificaciones que he efectuado de este Tanino, lo hayan dado en un estado de pureza absoluta, no he creído oportuno determinar su fórmula, temiendo dar datos que fueran inexactos.

Aquí termino, señores profesores, este humilde como imperfecto *ensayo*, sin haber alcanzado el fin que me propuse de estudiar también el tallo

⁽¹⁾ Zeisttlhr. f. Analyt. Chem. III y IX.

⁽²⁾ Journ. f. practk Chem. LXXXI.

⁽³⁾ Jahrebs f. Chem. 1861.

⁽⁴⁾ Revue de Chimie Industrielle, 1900.

y los frutos; tengo que someterlo á vuestra ilustrada consideración, trunco como está, pues muy á pesar mio, causas completamente ajenas á mi voluntad me obligan á darlo por terminado, dejando un ancho campo abierto á investigaciones ulteriores.

ENRIQUE J. POUSSART.

Buenos Aires, Febrero 13 de 1902.

En la ciudad de Buenos Aires, á venticuatro de Febrero de mil novecientos dos, la comisión examinadora respectiva procedió á examinar la tesis presentada por el ex-alumno Enrique J. Poussart para optar al grado de Doctor en Química y resolvió aceptarla.

DR. E. L. HOLMBERG — DR. JUAN J. J. KYLE
—ING. E. AGUIRRE — DR. FRANCISCO
B. REYES—ING. ANGEL GALLARDO.

Ing. Pedro J. Coni
Secretario

PROPOSICIONES ACCESORIAS

I

Constitución de las Lecitinas.

II

Composición de las aguas de los pozos llamados semi-surgentes en la Capital.

III

Investigación del arsénico en las cervezas.
