- 10.214 -

2

FACULTAD DE CIENCIAS MÉDICAS

ANÁLISIS INMEDIATO

DE

LOS VEJETALES

TÉSIS PARA EL DOCTORADO EN MEDICINA

DE

PEDRO NARCISO ARATA

BUENOS AIRES

IMPRENTA DE PABLO E. CONI, ESPECIAL PARA OBRAS

60 — CALLE ALSINA — 60

1879

FACULTAD DE CIENCIAS MÉDICAS

DÉCANO.... Dr. D. SANTIAGO LARROSA
VICE-DÉCANO » » MANUEL ARAUZ
TESORERO.. » » MAURICIO G. CATAN.

ACADÉMICOS

Dr. D. NICANOR ALBARELLOS
» » MANUEL A. MONTES DE OCA
» » MANUEL P. DE PERALTA
» » MAURICIO G. CATAN
» » CLETO AGUIRRE
» » SANTIAGO LARROSA
» » ERNESTO ABERG
» » PEDRO A. PARDO
» » MANUEL ARAUZ
» » LEOPOLDO MONTES DE OCA
» » EDUARDO WILDE
» » PEDRO A. MATTOS
» » JOSÉ T. BACA
» DOMINGO PARODI
» » RAFAEL HERRERA VEGAS

SECRETARIO

Dr. D. JACOB DE T. PINTO

ESCUELA DE MEDICINA

ASIGNATURAS			CATEDRÁTICOS
Anatomía descriptiva y topográfica..	Dr.	D.	MAURICIO GONZALEZ CATAN.
Histología y Anatomía Patológica...	"	"	IGNACIO PIROVANO.
Fisiolojía general y humana.....	"	"	SANTIAGO LARROSA.
Patolojía jeneral é Historia de la Medicina.....	"	"	JOSÉ T. BACA.
Materia Médica y Terapéutica.....	"	"	PEDRO A. MATTOS.
Higiene pública y privada.....	"	"	GUILLERMO RAWSON.
Patolojía esterna.....	"	"	LEOPOLDO MONTES DE OCA.
Patología interna.....	"	"	MANUEL ARAUZ.
Clínica Quirúrgica y operaciones...	"	"	MANUEL A. MONTES DE OCA.
Oftalmología y Clínica Oftalmológica.	"	"	CLETO AGUIRRE.
Clínica Médica.....	"	"	MANUEL P. DE PERALTA.
Medicina legal y Toxicología.....	"	"	EDUARDO WILDE.
Obstetricia y Clínicas respectivas....	"	"	PEDRO A. PARDO.

SUSTITUTOS

Anatomía descriptiva y topográfica.	Dr.	D.	(Vacante).
Histología y Anatomía Patológica....	"	"	C. LANUS Y JUAN BORBON.
Fisiología general y humana.....	"	"	FRANCISCO TAMINI (en ejercicio).
Patolojía general é Historia de la Medicina.....	"	"	JACOB DE T. PINTO.
Materia Médica y Terapéutica.....	"	"	PABLO SANTILLAN Y ENRIQUE DEL ARCA.
Higiene pública y privada.....	"	"	PEDRO MALLO.
Patología esterna.....	"	"	LUCIO MELENDEZ.
Patología interna, ...	"	"	MANUEL T. PODESTA.
Clínica Quirúrjica y operaciones	"	"	JUAN A. ARGERICH (en ejercicio) Y JULIAN AGUILAR
Oftalmología y Clínica Oftalmológica.	"	"	PEDRO ROBERTS.
Clínica Médica.....	"	"	JUAN BAUTISTA GIL Y CÁRLOS L VILLA.
Medicina legal y Toxicología.....	"	"	MANUEL BLANCAS.
Obstetricia y Clínicas respectivas.....	"	"	ANTONIO T. BALLESTER Y SAMUEL MOLINA.

Disectores :

JUAN J. NAON Y FELIPE BASAVILBASO.

PRESIDENTE DE TÉSIS

DOCTOR DON RAFAEL HERRERA VEGAS

A la Memoria de mi Hermano

A mi Presidente de Tésis

Dor D. RAFAEL HERRERA VEGAS

—

A D. Miguel Puiggari

CATEDRÁTICO DE QUÍMICA EN LA UNIVERSIDAD

—

AL DOR D. CÁRLOS BERG

CATEDRÁTICO DE ZOOLOJIA EN LA UNIVERSIDAD

Afectuoso homenaje de amistad,

EL AUTOR.

SEÑORES:

Los conocimientos que la tradicion nos ha legado sobre nuestros vejetales se reducen á nociones vagas acerca del empleo de unas pocas yerbas en la medicina doméstica y al aprovechamiento de algunas maderas para las necesidades del hombre: frutos de la contemplacion de las bellezas naturales ó de un empirismo primitivo.

Las fuentes de estos conocimientos son las referencias enigmáticas de historiadores incompetentes, los asertos de curanderos ignorantes y las relaciones de compiladores inconscientes.

Verdad es que desde hace tiempo, la ciencia ha comenzado á descorrer el velo de nuestra ignorancia en materia de *Farmacolojia Americana*, pero sus conquistas si bien importantes son poco numerosas. La mayor parte de nuestras plantas son un tesoro inesplorado, casi desconocido.

¡Cuántos ajentes terapéuticos eficaces se hallarán mezclados y confundidos en ese herbario informe, llamado *plantas de América!* Apenas la mano de la Botánica las ha tocado, asignándoles un nombre y un lugar en el cuadro de las riquezas naturales. Pero queda siempre por hacerse la parte verdaderamente útil para la terapéutica: el análisis químico y el estudio de su accion sobre el organismo.

Habia pensado presentar á la Facultad una enumera-

cion de las plantas reputadas entre nosotros como medicamentosas, con notas críticas sobre los trabajos químicos que de ellas se han hecho. Desde hace tiempo habia emprendido con ardor esta tarea. He aglomerado datos, he compilado descripciones de muchas plantas, otras quedan bosquejadas para completarse oportunamente, de algunas plantas he practicado análisis químicos, y tengo entre manos el de otras; llegando de esta manera á abarcar unas ciento cincuenta especies. La extension del trabajo tal como lo habia proyectado y bosquejado es superior á los límites asignados á una tésis; renuncio por consiguiente á la idea de presentarlo como tal, continuándolo sin embargo, con la esperanza de poderlo publicar bajo otra forma mas conveniente.

Urjido por el deber de presentar algun trabajo para esta última prueba, he escojido entre mis papeles una pequeña *Guia* que habia compilado para mi propio uso y para los fines de mi primer proyecto.

Puedo titularla: *Marcha que debe seguirse en el análisis inmediato de los vegetales.*

La obrita no tiene novedad, pero la creo útil, pues ahorrará la tarea de tener que consultar muchos autores que tratan la materia. Adoptando el método dicotómico usado en el análisis mineral para la separacion de varios elementos, he trazado sus pájinas, convencido de la jeneralidad del método y de la simplificacion que experimentan las operaciones mas difíciles, hasta quedar reducido el análisis á una operacion mecánica.

Los métodos de esta naturaleza son en efecto un *sistema de tamices* combinados, y que por sí solo efectúan la separacion automática de lo que se le confia ó somete á su poder de division.

En las ciencias de experimentacion, el investigador de-

saparece casi; es la mano del niño que mueve la barra de fierro que pone en movimiento la máquina mas complicada.

Hemos advertido muchas veces la sorpresa que causa á los jóvenes en su iniciacion en los trabajos de laboratorio, el poder separar sustancias que solo conocen de nombre: el estado mental en que se encuentran es tan cómico, que solo lo hallo comparable con el del *bourgois* de Moliere, al saber que habia hablado en prosa durante toda su vida.

Estos procederes de investigacion son á la ciencia propiamente dicha, lo que la fotografia es á la pintura. El fotógrafo ejecuta fatalmente un *buen retrato*, siguiendo determinados procederes mecánicos que le han sido enseñados, lo mismo que el químico analista hace análisis, en virtud de reglas análogas; ambos son obreros, uno del arte y otro de la ciencia.

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 jenerales. Para lo primero solo se necesita profundo amor hácia la verdad y la *práctica*, de la aplicacion del método esperimental; para lo segundo se han menester dotes de intelijencia 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 abnegacion, pero siempre provechoso é imperecedero; él de los segundos es obra de meditacion intensa y de profunda penetracion: de jénio.

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 pié la obra. Unas piedras arrancadas de las entrañas de la tierra por obreros oscuros han sido la causa del derrumbe de esos edificios. La concepcion atrevida del arquitecto ha desaparecido: cada obrero sin embargo vé entre el monton de ruinas su continjente de trabajo; las piedras por él labradas, que esperan una colocacion mas estable, una disposicion mas conveniente, de otro genio mas afortunado.

La historia no menciona sinó el nombre del jeneral que ha dirijido una batalla, pero el patriotismo del pueblo, lee en la cifra de los soldados que le acompañaron el nombre de cada uno de sus amigos, de cada uno de sus antepasados y los confunde á todos en el monumento comun de gloria y de agradecimiento á sus benefactores.

Reflexionando sobre nuestras necesidades, sobre la marcha que debiera seguir lo que se ha pretendido llamar ciencia arjentina; no podemos menos que desear para nuestra pátria, un número considerable de esos obreros oscuros, y amantes del trabajo constante, que amontonen materiales y que remuevan el campo fecundo de nuestras riquezas inesploradas.

Nada ó muy poco se ha hecho entre nosotros para establecer esta escuela. Nuestros gobiernos hace algun 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, de historia natural, se han repartido con profusion en nuestras provincias. Pero todos estos esfuerzos, no han dado los resultados que el pais tenia derecho de esperar.

La mayor parte del personal docente de esas ciencias estaba formado por *aficionados*, sin mas títulos de competencia que los que ellos mismos se atribuian ante los ojos

de los encargados de nombrarlos; y ni aun siquiera asaltaban esos puestos para aprender; no, el goce de los sueldos asignados erán el único móvil que los llevaba para pretenderlos.

Debemos hacer sin embargo algunas escepciones honrosas. El resultado de toda esta enseñanza incompleta ha sido deplorable: una jeneracion educada en esa *demi science* conserva todo los rasgos del vicio de oríjen.

Con el caudal de media página de esa ciencia de los vulgarizadores, que abarotan el mercado con libros que no tienen ni el mérito de la novela, ni el de un libro medianamente científico, tratan con la mayor seriedad de cuestiones que no comprenden, ó lo que es peor que interpretan al revez en la mayoria de los casos.

Por otra parte, la imitacion ese *impetum faciens* de tantos caractéres y de tantos *jénios* á la moda, nos ha lanzado una cantidad de *sábios* que discuten de *omni re scibile* con la preparacion de sus modelos de relumbron. Resulta de todo esto un mundo de individuos polvoreados con un poco de ciencia y de una superficialidad resaltante, que se dan la mano con otros *ejusdem farinæ* que ejercitan carreras científicas, pero que os confiesan con la mayor sangre fria que ellos no estudian tal ó cual cuestion, porque en la *agenda del año* que han comprado encuentran unas fórmulas que la resuelven admirablemente.

Para completar el cuadro existen otros individuos para quienes todas las cuestiones se resuelven con el *razonamiento;* estos *raciocinadores* reclutados jeneralmente entre hombres de verdadera capacidad, esterilizan su inteligencia como los filósofos de la edad media en discusiones superficiales y que debieran ser resueltas por el método *a posteriori.*

Los hombres superficiales, los prácticos y los raciocina-

dores coalizados son la causa de nuestro estado de atraso en materia de ciencia, pues pervierten el buen sentido de las masas.

Aparte de estos enemigos, que podemos llamar de la casa, se presentan otros que atacan á los establecimientos de instruccion superior por inútiles y hasta como perjudiciales, pretendiendo que se lanzan á la plaza demasiados doctores!

¿Desde cuándo un núcleo de personas instruidas puede ser un peligro para la sociedad?

Acaso el militarismo es el que ha de salvar nuestra sociedad; ó será acaso el mercantilismo el que ha de correjir todos nuestros desaciertos económicos anteriores!

Recuerden que la ciencia es la base de la sociedad y que todo progreso material y moral, la riqueza y civilizacion de un pueblo son el fruto del trabajo oscuro del laboratorio ó del gabinete del que estudia.

Recuerden que el militarismo nos ha traido la anarquia y el atraso que envuelve á gran parte de la América; y que el mercantilismo puro nos llevaria á la barbarie y á entronizar como escuela al egoismo mas refinado destruyendo las relaciones nerviosas que existen entre el cerebro y el corazon de los pueblos.

Siento haberme dejado arrastrar á un punto tan diferente de mis propósitos al escribir esta introduccion; quisiera reanudar mi pensamiento sobre la materia que trataba, pero no lo hago porque alargaria demasiado los límites de este prefacio; y por otra parte no sostituyo lo escrito por lo que pensaba escribir....porque creo que lo dicho debe decirse. Habrá en esto error de lugar pero no pienso que haya error de pensamiento.

MARCHA QUE DEBE SEGUIRSE

EN EL

ANÁLISIS INMEDIATO DE LOS VEJETALES

ENSAYOS PRELIMINARES.

Tratándose de cortezas, raices, maderas, hojas, flores ó 1
bien de gomas y resinas, etc., se estudian primeramente sus propiedades físicas y organolépticas: estado, dureza, densidad, etc., la coloracion refiriéndola á los círculos cromáticos de Chevreul, su olor y sabor comparándolos con los de sustancias conocidas.

La materia se divide convenientemente pulverizándola y tamizándola despues (1).

Deben hacerse en seguida algunos ensayos prévios, averiguando la solubilidad en los diferentes disolventes, reacciones, etc., datos que son luego de provecho en la investigacion ulterior que se practica.

Determinacion del agua.

Una cantidad de materia (2 á 5 gramos), convenientemente 2
dividida y pesada entre dos vídrios de reloj, se seca en una estufa á una temperatura de 100° á 110° durante un par

(1) Debe además tenerse en cuenta la cantidad de materia de que se dispone para emplearla con economía, dejando una porcion en reserva, y en vista de algun fracaso que pudiera sobrevenir durante el trabajo.

de horas. Se pesa entonces nuevamente; la pérdida de peso representa la cantidad de agua que contiene la materia. Para un ensayo cuidadoso es menester volver á la estufa la materia y desecarla hasta que deje de perder peso.

La pérdida de agua en el cálculo se debe referir á 100 partes de sustancia.

Determinacion de las cenizas.

3 Se calcina una cantidad pesada de materia (5 á 10 gramos) en un crisol de platino abierto. La incineracion cuando se practica sin precauciones puede dar resultados erróneos, por esto se aconseja practicar la operacion en una mufla calentada al rojo sombrío. El carbon formado arde entonces con lentitud y sin producir pérdida de materia. Las cenizas que resultan se pesan, y la cantidad obtenida se refiere á 100 p. de materia (1).

EMPLEO SUCESIVO DE LOS DISOLVENTES.

Una cantidad de materia pesada (de 50 á 100 gramos), es tratada sucesivamente por el éter, alcohol, agua, etc. — En estos tratamientos se usan ordinariamente los *aparatos de desalojo*, que tienen por objeto evitar el empleo de una gran cantidad de disolvente. Pueden usarse sin embargo, balones de vídrio de una capacidad de $^1/_2$ á 1 litro que resistan sin peligro la accion del calor, y que se tapen por medio de un buen corcho. La cantidad de materia que se emplea comunmente es de 100 gramos, y en un estado de division tal que permita la accion del disolvente.

1. Tratamiento por el éter.

4 Cien gramos de materia secada al aire se echan en un balon (ó en el *aparato de desalojo)* y se ponen en contacto

(1) Para el análisis cuantitativo de estas cenizas véase *Fresenius.—Traité d'Analyse Quantitative.* — Paris 1875, p. 816.

con una cantidad suficiente de éter de 0.72 de densidad, de manera que la materia quede completamente cubierta y el éter la sobrepase de 2 dedos. Se deja el todo en maceracion durante 3 á 4 dias, removiendo la masa frecuentemente, al cabo de los cuales se calienta en baño de maría á 36°. Despues de enfriamiento se echa el contenido del balon sobre un filtro. La materia retenida por el filtro es lavada con éter, hasta que este pase incoloro, ó que unas gotas evaporadas sobre un vídrio de reloj no dejen ningun resíduo. Un lavado prolongado con éter exije una cantidad considerable de disolvente, y aunque las materias que el éter dejara de disolver, serian disueltas despues por el alcohol, debe sin embargo usarse el éter en exceso, pues queda simplificado el análisis, y por otra parte, la mayor parte del mismo se recobra por destilacion. El líquido etéreo se examina segun **6**.

La materia que ha quedado en el filtro se echa en una 5
cápsula de porcelana y se espone á la accion del aire, removiéndola para facilitar la evaporacion del éter; lo que se consigue tambien por una lijera calefaccion. Se determina en seguida el peso total de la materia, y con 2 ó 3 gramos de ella se averigua (segun **2**) la cantidad de agua que contiene. Con estos datos puede calcularse el peso de toda la materia secada á 110°, y tambien la cantidad que el éter ha disuelto. Supongamos que en **2** la materia nos haya dado 10 °/₀ de agua, y que despues de agotada por el éter haya dejado un resíduo *calculado seco* en 78 gramos. El cálculo será pues: $(78 + 10) - 100 = 12$ gramos, peso de la materia disuelta por el éter.

La materia agotada por el éter se examina segun **46**.

Los líquidos etéreos reunidos, cuyo color, sabor y reac- 6
cion se averigüan, sométense á la destilacion en una retorta para recobrar el exceso de éter empleado. La evaporacion se prolonga hasta que hayan pasado las $^7/_8$ partes del líquido. Se vierte entonces el líquido etéreo de la retorta en una vasija de ensayo, y se lava la retorta con éter para

aprovechar las porciones que han quedado adheridas á las paredes. El líquido de lavado se junta al resíduo y se evapora el todo en baño de maría; se agregan en seguida á la masa unos 10 gramos de agua destilada y se continúa la evaporacion hasta que haya desaparecido todo olor etéreo.

Por enfriamiento pueden formarse dos capas: una inferior acuosa y otra superior líquida ó semi-líquida; una masa pastosa córnea, ó sinó solo una capa líquida acuosa.

La capa superior ó *grasa* se investiga por A. **7**; la inferior acuosa por B. **21** y la masa córnea por C. **41**.

7 A. *Examen de la capa superior ó grasa.* — Si la capa se concreta por enfriamiento se separa por medio de una espátula. La materia se vuelve á fundir en presencia de agua destilada calentándola y removiéndola cuidadosamente; al cabo de $^1/_2$ hora se deja enfriar. El líquido de lavado se reune con el líquido *B*, y la capa grasa se separa. Es bueno repetir los lavados con agua destilada para privar á la materia de todo principio soluble que contenga.

8 La grasa se pone entonces en dijestion con tres veces su peso de alcohol á 70°C. (0.890 densidad). Este tratamiento tiene por objeto separar todas las resinas que podria contener la materia. Si el tratamiento se hiciese en caliente, un poco de grasa se disolveria tambien, pero se depositaria nuevamente por enfriamiento. La materia grasa insoluble se examina, segun el **10**.

9 El líquido alcohólico filtrado, si es muy coloreado se pone en dijestion con carbon animal, se vuelve á filtrar y se evapora á sequedad. El resíduo de la resina es estudiado en sus caractéres: fusibilidad, solubilidad en el benzol, cloroformo, alcohol metílico, sulfuro de carbono, petróleo, esencia de trementina, álcalis, ácidos, etc. — Es importante averiguar, sobre todo, la accion del ácido sulfúrico diluido (1×10) para saber si la resina es un glucosido. Con este objeto se hace hervir la resina con el ácido durante $^1/_4$ de hora; se filtra el líquido y se

satura por el carbonato de bario, se vuelve a filtrar y se calienta una porcion del líquido filtrado con reactivo de Fehling. Si hay reduccion del tartrato cúprico potásico, se evapora todo el líquido filtrado para averiguar los demás caractéres de la glucosa. El otro producto de desdoblamiento de la resina debe ser examinado tambien por **24**. (1)

La materia *Grasa* separada de la solucion alcohólica de la resina se pesa, estudiándose en seguida sus propiedades: olor, color, sabor, y sí es sólida, su punto de fusion; si líquida, su punto de conjelacion. Se determina la densidad y solubilidad de ella en el éter, alcohol de 100 y 90 °/₀, benzol, cloroformo, alcohol metílico, sulfuro de carbono, petróleo, esencia de trementina á diversas temperaturas. Si es un aceite, se estiende una porcion sobre una chapa de vídrio y se espone á la accion del aire para saber si es *secante* ó *no secante*. Se averigua tambien la accion de los ácidos y álcalis. **10**

Un peso determinado de grasa es saponificado por un álcali (privado de cloruros y nitratos), y el jabon formado descompuesto por el ácido sulfúrico diluido; el todo se somete á la accion de un calor suave y se deja enfriar la masa. La masa de ácidos grasos se conjela; se separa y lava con agua. La parte insoluble se examina por **12**, y el líquido por **16**. **11**

Los ácidos grasos pueden ser líquidos y sólidos. Una vez determinado el punto de fusion, se tratan por 2 veces su peso de carbonato de plomo préviamente desleido en agua; y se calienta la mezcla en baño de maría durante algunas horas. La sal de plomo formada se echa en un frasco de boca ancha con 5 veces su peso de éter, y se deja en maceracion durante 24 horas. Se filtra y se lava el resíduo insoluble con éter. **12**

(1) Véase además el **49**, y un proceder de Hirschsohn para el estudio de las Resinas etc., publicado en el *Archiv. der Pharm. von Reichardt.* B. X 4 Heft. 1878.

a. El líquido etéreo filtrado se trata por el ácido clorhídrico 13
y se agita, se vuelve á echar ácido hasta que deje de formarse precipitado de cloruro de plomo, se filtra y la solucion etérea se abandona á la evaporacion espontánea. Si la grasa era una materia *no secante* se halla como resíduo de la evaporacion *Ácido Oléico*, y si era *secante* el ácido obtenido es el *Linoléico*.

Pueden presentarse, sin embargo, algunas diferencias que serian resueltas fácilmente por medio del análisis elemental y la determinacion del peso molecular del ácido, transformándolo en sal de plomo.

A la sal plúmbica del ácido oléico le corresponden 29.018 de óxido de plomo, mientras que la del ácido linoléico exije 31.472 °/₀ del mismo óxido de plomo.

b. La sal de plomo de los ácidos insoluble en el éter, es des- 14
compuesta en caliente por el ácido clorhídrico diluido, el ácido graso que se separa se priva del exceso de plomo fundiéndolo repetidas veces con agua destilada. Se seca entonces y se determina su punto de fusion. Se trata por 5 p. de alcohol á 90° en caliente y se deja en reposo; al cabo de varios dias se juntan los cristales que se hayan formado y despues de secados entre papeles de filtro se determina el punto de fusion. Si coincide este con el primeramente obtenido, se tiene una prueba de que el ácido es único. Cuando se trata de mezclas de ácidos, los puntos de fusion no dan indicaciones seguras, y es menester proceder á la separacion por medio de las precipitaciones fraccionadas. Con este objeto se saponifican los ácidos, tratando la solucion alcohólica de los mismos por el carbonato sódico; se evapora á sequedad y se vuelve á disolver en el alcohol fitrando el líquido en seguida. La solucion alcohólica del jabon calentado en baño maría es tratada por algunas gotas de cloruro de bario, el precipitado se recoje cuidadosamente en un filtro; el líquido que pasa se vuelve á tratar por el mismo cloruro de bario; se recoje

de igual manera el precipitado y se repiten los tratamientos hasta que el reactivo no forme con la solucion ningun precipitado.

El primer precipitado puede no ser puro y contener un poco de carbonato de bario, los precipitados restantes se lavan con alcohol y se secan á una temperatura de 110 á 120°.

Para determinar el contenido en bario, se toman de 0,3 15
á 2 gramos de materia y se calcina en un crisol. Se trata al carbonato de bario formado por unas gotas de HCl y se precipita el bario por el ácido sulfúrico. Se recoje el precipitado con precaucion, se lava, se seca y se pesa. La cantidad obtenida multiplicada por la relacion 1:58813 nos dá la cantidad correspondiente de bario.

Esta indicacion unida á la del punto de fusion nos puede conducir á la determinacion exacta de los ácidos:

			P. F.	Bario °/₀.
Ácido	lauro-esteárico	$C^{12}H^{24}O^2$ +	43°6	25.64
«	mirístico	$C^{14}H^{28}O^2$	53°8	23.20
«	benomargárico	$C^{15}H^{30}O^2$	52°5	22.15
«	palmítico	$C^{16}H^{32}O^2$	62°	21·17
«	margárico	$C^{17}H^{34}O^2$	59°9	20.31
«	esteárico	$C^{18}H^{36}O^2$	69°2	19.49
«	butírico	$C^{20}H^{40}O^2$	75°	18.07
«	benoesteárico	$C^{21}H^{42}O^2$	76°	17.44
«	hiénico	$C^{25}H^{50}O^2$	77-78°	15.25

Para estas determinaciones es menester disponer de bastante cantidad de materia; y dado el caso de no hallar puntos de fusion constantes es mas prudente indicar en los resultados la presencia de *varios ácidos* $C^nH^{2n}O^2$, con los datos que se hayan obtenido.

El líquido ácido del 11 junto con las aguas de lavado de 16
los ácidos grasos es destilado en una retorta provista de un condensador hasta que hayan pasado las tres cuartas

partes del líquido. En esta operacion pueden caracterizarse todos los ácidos grasos solubles desde el fórmico hasta el cáprico.

El líquido destilado se satura por el carbonato sódico y se evapora á sequedad, el resíduo es disuelto en el alcohol; filtrado el líquido se vuelve á evaporar y á redisolver en agua destilada.

Una pequeña porcion de la solucion se trata por el ácido 17
sulfúrico y nitrato de plata, si se reduce la plata: *ácido fórmico.*

Si no existe ácido fórmico se busca el ácido acético por el cloruro férrico. En caso de existir ácido fórmico es menester destruirlo primero tratándo el líquido por el ácido sulfúrico y el óxido mercúrico hirviendo, filtrando y en seguida saturando el líquido ácido por el carbonato de calcio y volviendo á filtrar.

Si unas gotas de cluroro férrico producen una coloracion roja: *ácido acético.*

El resto del líquido **16** se trata por el ácido sulfúrico di- 18
luido. Si se forman unas gotas oleajinosas ó copos blancos se separan y se examinan por **19**. El líquido filtrado se somete á la destilacion y el destilado se trata por el cloruro de calcio seco. Si se forman gotas oleajinosas pueden ser debidas á los ácidos propiónico, butírico, valérico y caprónico. Se agita el líquido con éter y se decanta la capa etérea y se trata esta por el agua de barita. El exceso de bario se elimina por una corriente de ácido carbónico, evaporándo, redisolviendo el resíduo en agua y filtrándo la solucion.

Por evaporacion pueden obtenerse las sales de bario de los ácidos mencionados. Cuando se dispone de suficiente cantidad de materia se obtiene la separacion de todos los ácidos por cristalizaciones fraccionadas. En los análisis comunmente no puede llegarse á este caso, pues estos ácidos nunca se hallan todos juntos. Basta recojer fraccionadamente dos ó tres productos cristalinos y determinar el tanto por ciento de bario segun **15**.

El ácido propiónico	$C^3H^6O^2$	dá	48.41	de	Bario
« butírico	$C^4H^8O^2$	«	44.05	«	«
« valérico	$C^5H^{10}O^2$	«	40.41	«	«
« capróico	$C^6H^{12}O^2$	«	37.33	«	«

Los copos ó líquido oleajinoso obtenido primeramente en **18** se disuelve en el éter. El líquido etéreo es ajitado con agua de barita, tratado por una corriente de ácido carbónico y evaporado; disuelto en agua el resíduo y filtrado despues. Cristalizan sucesivamente primero el capronato, en seguida el caprilato y por fin el caproato de bario. La determinacion de bario, segun **15**, puede darnos datos seguros sobre la naturaleza del ácido graso. **19**

El ácido Capróico	$C^6H^{12}O^2$	37.33	de	Bario.
« Caprílico	$C^8H^{16}O^2$	32.39	«	«
« Cáprico	$C^{10}H^{20}O^2$	28.60	«	«

El líquido de la saponificacion de la grasa segun **11** y **16** puede contener además la glicerina, que se aislaria saturando el líquido con sosa, evaporando á sequedad en baño maría y tratando despues la masa salina por el alcohol absoluto. Filtrado el líquido alcohólico por evaporacion se obtiene la glicerina, cuyas propiedades se caracterizan fácilmente. **20**

B. Exámen de la capa inferior acuosa

El líquido acuoso del **6** y al que se han agregado las aguas de lavado de la materia *A* se concentra y se deja en reposo en una probeta durante un par de dias. Se forma ordinariamente un depósito de naturaleza *resinosa* que se separa por filtracion. Se averiguan las propiedades de la solucion: color, olor, sabor y reaccion. Una pequeña porcion del líquido se abandona á la evaporacion espontánea en un vídrio de reloj. Si al cabo de algunos dias se forma un depósito cristalino, se procede á la preparacion de mayor cantidad de cristales empleando una buena porcion del líquido *B*. **21**

Obtenidos los cristales se recojen en un filtro y se secan.

El agua madre se examina por **26** é igualmente se procede con el líquido primitivo, si no se han obtenido cristales. Para purificarlos se vuelven á hacer cristalizar en el agua. Para orientarse acerca de su naturaleza, se averigua si contienen *azoe*: con este objeto se calienta en un tubo de ensayo un glóbulo de potasio ó sódio con una pequeña porcion de la materia, despues de enfriamiento se echa agua y se filtra; el líquido adicionado de unas gotas de sulfato ferroso oxidado y de ácido clorhídrico, produce copos azules si la materia es azoada.

1. *Materia azoada.*— Casi siempre es un *alcalóide* libre ó **22**
combinado con algun ácido. Se estudian las propiedades del cuerpo, la solubilidad en varios vehículos inclusos los álcalis y ácidos; se trata por los reactivos propios de los alcalóides (tanino, cloruro de oro, de platino, bioduro de potasio, platinocianuro de potasio, iodhidrarjirato de potasio, ioduro de bismuto, fosfato de sódio, ácido pícrico, fosfomolibdato de sódio, etc.). Si el alcalóide se halla al estado de *sal* es precipitado por los álcalis, y puede ser disuelto por exceso de precipitante; en este caso se consigue la separacion del alcalóide por la adicion de la cantidad estrictamente necesaria de álcali. A veces un exceso de álcalí no redisuelve el precipitado. Este debe ser juntado sobre un filtro, lavado con agua y secado á un calor moderado.

Cuando el alcalóide no es precipitable por los álcalis **23**
se procede de esta manera: El clorhidrato del alcaloide es descompuesto por la cantidad estrictamente necesaria de sulfato de plata; resulta cloruro de plata insoluble y *sulfato del alcalóide soluble* que se separa por filtracion. Se pone en dijestion con carbonato de bario al líquido filtrado, durante un dia y se filtra. Si el alcalóide es soluble en agua, se halla en estado

de pureza en el líquido filtrado; si es insoluble en el agua se hallaria mezclado al sulfato de bario retenido por el filtro, y de éste podria separarse desecando al precipitado y tratándolo por el alcohol ú otro disolvente apropiado. Cuando el alcalóide no ha podido ser estudiado por este proceder, seguros ya de su existencia, puede recurrirse al que aconseja *G. Dragendorff.* (1)

2. *Materia no azoada ó indiferente.* — Puede tener 24
reaccion neutra ó lijeramente ácida. Se averigua la accion del calor, de los disolventes, de los álcalis, de los ácidos, de los reactivos de los alcalóides y del tanino. Es importante saber si la materia es un *glucosido* siguiendo el proceder indicado en **9**. Si se ha obtenido reduccion del reactivo de Fehling el cuerpo cristalino que se examina es un glucosido. El producto de desdoblamiento que se forma además de la glucosa por la accion del ácido sulfúrico si es insoluble, se recoje en un filtro, se lava y se seca. En caso de quedar en solucion junto á la glucosa se satura el líquido por la sosa, se evapora á sequedad y se trata el resíduo por el alcohol á 95° C.; el líquido alcohólico filtrado por evaporacion abandona á la sustancia en estado cristalino, ó amorfo quedando la glucosa en el agua madre. Si dicho producto fuese muy soluble en el alcohol seria menester proceder por alguno de estos tres medios: 1º Si el cuerpo á separar es insoluble en el agua, se evapora la solucion alcohólica á sequedad y se elimina la glucosa por el agua destilada; 2º Si es soluble en el agua pura, se elimina la glucosa por fermentacion, añadiendo á la mezcla levadura de cerveza, filtrando despues y evaporando; 3º Si el cuerpo es soluble en el éter, se ajita la solu-

(1) Die gerichtlich-chemische ermittelung von Giften. St. Petersbourg 1876. — S. 141, ó sinó la traduccion francesa. Paris 1873, p. 280.

cion alcohólica con éter, el líquido etéreo decantado deja por evaporacion la sustancia. El éter en este último tratamiento puede ser sostituido á veces por el benzol, cloroformo, etc. A veces la accion del ácido sulfúrico sobre el glucosido es demasiado enérjica y lleva el desdoblamiento hasta la resinificacion del producto ; en estos casos se usan ajentes menos activos como son los fermentos llamados *solubles* la emulsina, diastasa, etc. Obtenido el producto de desdoblamiento deben estudiarse sus propiedades químicas y físicas para llegar á caracterizarlo.

3. *Cuerpo no azoado pero ácido.*—Es el caso de una sustancia de sabor francamente ácido. Debe procederse entonces al exámen por medio de los reactivos para llegar á su caracterizacion. 25

4. El agua madre en la que se han formado los cristales que se han estudiado, ó sinó el líquido primitivo que se concentra convenientemente, se somete sucesivamente á la accion de los siguientes reactivos empleando unas pocas gotas en cada ensayo : 26

Amoníaco ó carbonato de amoníaco. La coloracion del líquido se hace mas intensa, produciéndose á veces un enturbiamiento. Este último caso podria ser debido á la presencia de un alcalóide que se habria revelado yá por la cristalizacion.

Cuando el amoníaco forma precipitado, se trata una buena porcion del líquido primitivo, con este reactivo se moja el precipitado, se lava y se seca. Se investiga por **22**. Las aguas amoniacales se concentran para espulsar el amoníaco.

Hidratos potásico ó sódico y carbonatos. Coloran intensamente el líquido y lo precipitan á veces. El precipitado puede ser debido á un alcalóide y tambien á la cal y magnesia. Se recoje, se lava y se seca. Calentado sobre 27

una lámina de platino no deja residuo; si lo deja puede ser debido á la presencia de las bases minerales arriba mencionadas. En caso de haberse producido una carbonizacion parcial, seria este un indicio de estar constituido el precipitado por un alcalóide mezclado á la cal y magnesia. Para separarlo se trata el precipitado por el alcohol ú otro disolvente que se apodere del alcaloide : este debe ser estudiado segun **22**. El líquido en el que se ha producido el precipitado es saturado por el ácido acético y concentrado.

De igual manera se procede cuando los álcalis no han formado precipitado.

Hidrato de bario. Colora el líquido como los prece- **28**
dentes y lo precipita á veces. Pero el precipitado no será ya de alcalóides ni de tierras alcalinas, sinó de sales de bario de los ácidos sulfúrico, fosfórico, ácidos orgánicos y cuerpos análogos, que no es posible separar por la complicacion del caso. La cal obra de una manera análoga precipitando algunos ácidos orgánicos.

Cloruro de calcio. Por este reactivo puede precipitarse el ácido oxálico, el fosfórico etc.

Cloruro y sulfato férricos. Estos reactivos producen coloraciones con los taninos que se encuentran en los vejetales. Todas las sustancias orgánicas que contienen oxhidrilos fenólicos, tienen por otra parte la propiedad de ser coloreados por estas sales de fierro.

Jelatina y *Emético.* Estos dos reactivos precipitan tambien algunos taninos.

El acetato de plomo precipita muchos ácidos y materias orgánicas.

Tartrato cúprico potásico. Revela la presencia de la glucosa.

Tanino. Precipita los alcaloides y las materias amargas indiferentes. (1)

5. Aprovechando los datos que se hayan adquirido en los ensayos precedentes se trata todo el resto del líquido B. (**21**) por un exceso de acetato de plomo; se recoje el precipitado en un filtro y se lava con agua, hasta que las aguas de lavado presenten reaccion ácida. Podria suceder que por un lavado prolongado el precipitado fuese descompuesto parcialmente, lo que se conoceria por el aspecto lechoso que tendrian las aguas de lavado. El líquido filtrado al que se juntan las aguas de lavado se examina por **35**. 29

El precipitado plúmbico obtenido se examina de la manera siguiente: Una pequeña porcion se calienta en un tubo de ensayo con 4-5 c. c. de agua á la ebullicion; si el precipitado se disuelve se examina *todo* por **31**. Si el líquido permanece turbio en caliente, se filtra y se deja enfriar. Si por enfriamiento no se forma ningun enturbiamiento, se procede segun **32**; si por enfriamiento se deposita un polvo cristalino se trata entonces todo el precipitado plúmbico por diez partes de agua, se hace hervir durante $^1/_2$ hora, se filtra en caliente y se lava el residuo insoluble con agua tambien hirviendo. 30

El líquido se examina por **31** y el precipitado por **32**.

La solucion acuosa caliente se deja enfriar, el precipitado que vuelve á reproducirse se recoje en un filtro y se seca. Si la sal plúmbica es del *ácido málico* debe dejar por calcinacion en un crisol de porcelana 51,91 °/₀ de óxido de plomo. Para estudiar las propiedades del ácido, se suspende una porcion del precipitado en agua y se descompone por una corriente de ácido sulfhidrico, 31

(1) Cuando en los ensayos precedentes no se han obtenido datos positivos acerca de la naturaleza de las sustancias que se hallan disueltas en el agua, se ensaya entonces una pequeña porcion del resto del líquido B. tratándolo por los reactivos de los alcaloides mencionados en **22**. Si el alcaloide fuera volátil, se procede segun él **72**.

se filtra y se evapora. Sobre una porcion del líquido evaporado, se efectúan las reacciones principales del ácido málico; de esta manera puede llegarse á la caracterizacion de este ó de otros ácidos análogos.

La combinacion plúmbica insoluble en el agua caliente 32
se agita en pequeña cantidad con ácido acético á 20 °/₀. Si se disuelve completamente en caliente se procede al tratamiento de todo el precipitado por **33**.

Si el ensayo permanece turbio, se filtra y se satura el filtrado con amoníaco; si no resulta enturbiamiento es una prueba de que el ácido acético no ha disuelto nada y se prosigue por **34**. Si el amoníaco forma un precipitado, se trata entonces toda la combinacion plúmbica por el ácido acético en caliente, despues de una hora de contacto se filtra, el residuo insoluble lavado se examina por **34** y el líquido filtrado junto con las aguas de lavado por **33**.

Se satura la solucion acética con amoníaco puro, de 33
manera que el líquido permanezca aun ligeramente ácido, se vuelve á reproducir el precipitado. Este se recoje en un filtro, se lava y se divide en dos porciones: la primera se seca en un vidrio de reloj y la segunda se suspende en 5 p. de alcohol absoluto y se descompone por el ácido sulfhídrico, se filtra para separar el sulfuro de plomo, y se evapora el líquido evitando una elevacion de temperatura y empleando el vacío. Si la materia tiene el aspecto de un barniz amarillento con sabor amargo y astringente semejante á los *taninos*, se caracterizan sus propiedades (cloruro de fierro, jelatina, emético). La primera mitad secada sirve entonces para la determinacion de la composicion elemental y del peso molecular.

Si no es un tanino, y el cuerpo se presenta cristalino y de sabor mas ó menos ácido, se ensaya por el agua de cal para ver si es *ácido cítrico*. Si la sustancia tuviese algun olor podria ser *ácido benzóico ó cinámico* etc.

Si la sustancia tiene un sabor ácido y astringente á la

vez, puede ser una mezcla de tanino con otros ácidos. Para separarlos se disuelve la materia en agua y se trata por la jelatina que precipita el tanino, se filtra y en el líquido se buscan los demas ácidos.

La sal plúmbica insoluble en el ácido acético puede 34
ser de ácidos inorgánicos como el sulfúrico, fosfórico, ó de orgánicos como el oxálico y mezclada á materias de naturaleza húmica ó colorantes. Para buscar el ácido oxálico se calienta el precipitado con una solucion de sosa hasta la ebullicion; se deja el todo en dijestion durante $^1/_4$ de hora, se filtra, se satura el filtrado por el ácido acético, se vuelve á filtrar y se trata por el agua de cal ó por el acetato de calcio. Si se produce precipitado, es ácido oxálico. Los ácidos sulfúrico y fosfórico, se buscan por los métodos ordinarios.

6. El líquido que en **29** se separó del precipitado plúm- 35
bico y al que se han agregado las aguas de lavado, se trata por el amoníaco, ajitando, y de manera que su reaccion permanezca aún ácida. El precipitado que se forma es menos considerable que el formado por el acetato de plomo, pero siempre mas claro con visos amarillentos y privado de ácido sulfúrico, fosfórico, oxálico. Para examinar el precipitado se procede segun **33**.

7. El líquido filtrado se trata entonces por el acetato bá- 36
sico de plomo. El precipitado que se forma no contiene ya tanino pero puede contener algunos otros ácidos como el *quínico* p. e.; el acetato triplúmbico precipita además la goma y algo de azúcar, pero la goma siendo insoluble en el éter y el azúcar muy poco no pueden hallarse estos cuerpos en el precipitado.

El precipitado separado por medio de un filtro y lavado, se suspende en agua y se descompone por el ácido sulfhídrico. Se separa el sulfuro de plomo y en el líquido filtrado, evaporado, se busca el *ácido quínico*.

8. El líquido resultante de los tratamientos anteriores se 37
trata por el carbonato de amoníaco para eliminar el plomo; se filtra y se evapora á consistencia de jarabe, en baño de maría, hasta espulsion de la mayor parte del ácido acético y amoníaco. Seria probable la existencia del ácido láctico y quínico en el jarabe, lo mismo que la presencia de materias alcaloídeas ó indi-
ferentes. Para buscar el ácido láctico se mezcla una 38
parte del jarabe con igual volúmen de una solucion saturada de acetato de zinc y se abandona la mezcla por un par de dias en un paraje fresco. Si se producen costras cristalinas, estas son de *lactato de zinc*, lo que puede comprobarse por su exámen ulterior.

Para buscar el ácido quínico se hierve una porcion 39
del jarabe con cal hasta espulsion de todo el amoníaco y en el líquido se caracteriza el ácido quínico por sus propiedades.

Si el jarabe es de sabor amargo se ensaya por el ta- 40
nino. Si precipita por este reactivo, se trata el resto del jarabe por el tanino, se recoje y se lava el precipitado. Mezclado este último con óxido de plomo, se seca á un calor suave y se agota por el alcohol. Por evaporacion de la solucion alcohólica se obtiene la sustancia cuyos caractéres se investigan.

Si el ácido tánico no ha formado precipitado, se trata el jarabe por un exceso de carbon animal, y se deja el todo en dijestion durante varias horas en baño de maria. El carbon animal se recoje en un filtro y se lava con agua y aun húmedo se trata por diez veces su peso de alcohol á 95 $^{o}/_{o}$ se hierve durante $^{1}/_{4}$ de hora y se filtra en caliente. Por evaporacion del alcohol puede resultar un resíduo amargo ó cristalino, cuyas propiedades se determinan.

El jarabe que habia sido separado del carbon animal puede por evaporacion dejar algun otro cuerpo córneo ó cristalino cuyos caractéres se averiguan.

C. Exámen de la masa córnea.

Puede estar formada por cera, resina, grasa y cloro- 41
fila. Se calienta suavemente durante largo rato para espulsar el agua; se determina el peso y sus principales caractéres esteriores. Se trata despues por 3 p. de alcohol á 70 °/₀ en caliente durante ¹/₂ hora, se deja enfriar y se filtra, lavando el resíduo con alcohol de la misma concentracion.

Los líquidos alcohólicos filtrados pueden ser teñidos 42
por la clorofila; se ajita una pequeña porcion con carbon animal, si el líquido se descolora se trata entónces todo el líquido por el carbon animal, se filtra y se evapora; el resíduo de resina se investiga por **9**.

La parte de la masa *C* insoluble en el alcohol á 70 °/₀ 43
se calienta suavemente para secarla y se vuelve á pesar, por diferencia del peso obtenido, en **41** se deduce la cantidad de resina. En seguida se trata por el alcohol á 90 °/₀ en caliente. En la mayoría de los casos la solucion es completa, si no lo fuese el resíduo insoluble se compondria de materias grasas (ó aceites grasos); este resíduo se lava con alcohol á 90 °/₀.

Se averigua el sabor, olor de esta materia grasa, su 44
punto de fusion si es sólida; si fuese líquida se averigua, si es secante ó nó, etc., procediendo como se ha indicado en **10** hasta **20**, pues se trata de materias de naturaleza análoga.

La solucion alcohólica caliente del **43** deja separar por 45
enfriamiento una cantidad de *cera;* despues de 1 dia de reposo se junta la cera sobre un filtro, se lava con alcohol á 90 °/₀ y se pesa, se averiguan las propiedades físicas, el punto de fusion, etc. Para un exámen ulterior pueden estudiarse los productos de desdoblamiento sometiendo la materia á la accion de una lejía de potasa y de la potasa en fusion.

El líquido alcohólico del que se ha separado la cera

puede contener aún rastros de cera y de grasa pero no merece el trabajo de un exámen mas prolongado.

II. Tratamiento por el alcohol.

La materia analizada que se ha agotado ya por el eter, se 46
hace secar préviamente en un balon y se trata por un exceso de alcohol de 95 °/₀, de manera que éste cubra á la materia completamente. El balon se mantiene durante varios dias á una temperatura suave que no pase de 70°, se deja enfriar y se recoje el resíduo insoluble en un filtro. Si por enfriamiento se deposita algun cuerpo, se deberia volver á calentar el balon durante $^1/_2$ hora y filtrar en seguida, lavando el resíduo que queda en el filtro con alcohol caliente. Con el resíduo insoluble en el alcohol se procede como se ha indicado en el **5** para el resíduo del tratamiento por el éter. Se sabe de esta manera la cantidad de materia disuelta por el alcohol. Se prosigue el exámen del resíduo insoluble por **50**.

La tintura alcohólica adicionada de los líquidos de lavado 47
se coloca en una vasija de vídrio y se evapora; si la cantidad de líquido fuese considerable seria conveniente recuperar la mayor parte del alcohol sometiéndole á la destilacion hasta que pasaran las $^7/_8$ partes del alcohol. — Cuando el resíduo de la evaporacion ha perdido casi su olor alcohólico se mezcla con 10 partes de agua y se prosigue la calefaccion hasta la expulsion completa del alcohol y se deja enfriar. El contenido de la vasija se separa ordinariamente en dos porciones : una líquida y otra sólida. Antes de proseguir es menester asegurarse que la porcion líquida no forma precipitado por la adicion de agua; en caso de hacerlo es menester agregar un exceso de agua hasta que cese de producirse el fenómeno. Se filtra entonces recojiendo la porcion insoluble que se exámina por **49**.

El líquido acuoso proveniente del extracto alcohólico y 48
al que se agregan las aguas de lavado es examinado averiguando sus propiedades físicas : sabor, color, reaccion, etc.

Una pequeña porcion debe ser evaporada en un vídrio de reloj para saber si deja un resíduo cristalino (en caso de formarse un depósito de materia resinosa, debe separarse esta por decantacion ó filtracion). Dado el caso de que aparezcan algunos cristales ó algun resíduo se procede entonces al tratamiento del resto del líquido segun se ha indicado en B. (**21** á **40**).

El resíduo insoluble depositado del extracto alcohólico 49
por la adicion del agua no contiene cera, grasa ni clorofila cuando se ha tratado el vejetal por una cantidad conveniente de éter, no sucede lo mismo con las *resinas*, pues algunas no se disuelven en el éter sinó en el alcohol. De manera que la resina es el constituyente mas importante de este resíduo.

Una vez determinados los caractéres organolépticos y la manera de comportarse al calor se trata la sustancia con solucion alcohólica por el carbon animal de la manera indicada en **9** para privarla de todas las materias colorantes, el líquido filtrado se evapora entonces á desecacion.

Debe averiguarse tambien si la materia es una especie química ó una mezcla. Se trata con este propósito la presunta mezcla por alcohol de diferentes concentraciones de 70°— 80°— 90°— y absoluto en frío, y en caliente y se comparan entre sí los diferentes productos obtenidos por evaporacion.

Si se trata de varias resinas, lo que quedaria demostrado por la diferencia en los puntos de fusion, se averigua la accion de los demás disolventes (alcohol amílico, benzol, sulfuro de carbono, cloroformo, petróleo, esencia de trementina, ácido sulfúrico concentrado), se determina la composicion, su peso molecular por medio de sus combinaciones plúmbicas, y tambien como se ha dicho **9** se investiga si por el ácido sulfúrico diluido dan glucosa y otros productos de desdoblamiento.

III. Tratamiento por el agua fria.

La materia agotada, primeramente por el éter y despues 50

por el alcohol, se trata ahora por bastante agua destilada en frio, manteniendo la mezcla en un balon durante 6 dias. Para prevenir la fermentacion que suele establecerse, sobre todo en verano, en el líquido acuoso, se coloca el balon en un paraje frío.

Despues de efectuada la dijestion se calienta la mezcla durante 1 dia á una temperatura suave que no pase de 30° y se filtra entonces (1) ó se cuela previamente antes de filtrar.

Para colar el líquido se emplea una gasa de seda que per- 51
mita el paso del líquido y el de los cuerpos muy ténues como el almidon, inulina, etc. Se adapta un pedazo de gasa en el cuello de una probeta de vídrio de manera que forme bolsa; se echa en ella la materia, se lava el balon de vídrio con agua, y las aguas de lavado se hacen pasar sobre la materia de la gasa. Con esta se forma entonces una *muñeca* atando con hilo encerado los bordes; y se somete á la accion de una prensa para que fluya la mayor parte del líquido que retiene la materia. Cuando el líquido colado aparece lechoso, es una prueba de que existe almidon ó inulina en el vejetal analizado. Para estraer completamente estas sustancias se somete la materia contenida en la *muñeca* á la accion de un chorro fino de agua, malaxando contínuamente la materia. Las aguas de lavado por el repeso depositan un polvo blanco, que se separa por decantacion de las aguas de lavado, se recoje en un filtro y se agrega al polvo que se ha obtenido en el líquido colado primeramente. Secado el filtro á 110° y pesado, deduciendo el peso del filtro, se obtiene la cantidad de *almidon* que contiene el vejetal analizado.

(1) La filtracion de las soluciones acuosas no es una operacion tan fácil como para las alcohólicas y etéreas. La dificultad es séria, sobre todo cuando la solucion contiene albúmina, goma ú otras materias coloídeas. Antes de proceder á la filtracion, es conveniente practicar un ensayo sobre una porcion de la mezcla para juzgar de la facilidad ó dificultades que pueda presentar la operacion. Cuando la filtracion es muy difícil, se cuela préviamente el líquido de la manera descrita en **51**. El tejido mas á propósito para colar es la *gasa* de seda de los números 10 á 13.

La sustancia privada de las materias solubles en el agua 52
fría y tíbia, así como tambien del almidon ó inulina se pesa húmeda, procediendo para la determinacion de la cantidad de materia disuelta por el agua segun se indica en **5**. El resíduo se sigue tratando por **57**.

El líquido colado y filtrado se calienta á la ebullicion en 53
una cápsula de porcelana. Si se forman copos, estos son de *albúmina*; cuyo peso se averigua recojiéndolos en un filtro tarado y secado á 110°. El líquido separado por filtracion de la albúmina se concentra hasta formar 100 C. C. (Si se formara un nuevo precipitado de albúmina, seria menester agregarlo al primero).

Una pequeña porcion de este líquido puesto en un vídrio 54
de reloj se abandona junto con el resto de la materia á la evaporacion espontánea en un paraje frío. Si se formaran *cristales*; estos deberán examinarse por **22** á **25**.

El agua madre de los cristales se examina por **26** á **28**.

Despues de estas investigaciones se procede al exámen de 55
la porcion mayor del líquido segun **29** á **36**. El precipitado de acetato de plomo obtenido segun **29** puede contener además alguna *materia protéica* que no sea albúmina. Se hallará en la porcion insoluble en el alcohol de la descomposicion por el hidrójeno sulfurado (**33**). El mismo precipitado puede además contener *goma*. Esta última y la materia protéica pueden caracterizarse, tratando el precipitado plúmbico lavado y secado á 100° por agua fría. Esta disuelve fácilmente la goma pero no la materia protéica que se ha vuelto insoluble por la accion del calor. El líquido acuoso filtrado por evaporacion abandona la *goma* al estado de un barniz amorfo. El precipitado de sulfuro de plomo se trata por el ácido fosfórico de 1.04 D. en caliente; se filtra y neutralizando cuidadosamente el líquido por un álcali se precipita la *materia protéica*. Se puede recojer en un filtro tarado y despues de lavada y secada, determinar su peso.

Cuando el precipitado **29** no contiene goma ni sustancia 56
protéica se ensayan los precipitados **35** y **36** de la manera

indicada para averiguar la presencia de estas sustancias.

Se prosigue el exámen del líquido separado de los precipitados plúmbicos por **37** á **40.**

IV. Tratamiento por el agua hirviendo.

La sustancia agotada por el éter, alcohol y agua fria se colo- 57
ca aun húmeda en una cápsula de porcelana con bastante agua y se hace hervir durante una hora removiendo la masa. Se filtra ó se cuela por gasa de seda segun las indicaciones de **50.**

Se determina segun **5** el peso para averiguar la cantidad de materia disuelta por el agua hirviendo. El resíduo se examina por **59.**

Se concentra el líquido filtrado al volúmen de 100 c.c. 58
Se trata entónces el líquido dividido en pequeñas porciones segun **26** á **28,** comunmente se obtienen reacciones muy poco marcadas. Si no se hubiese hallado almidon ó inulina en el ensayo precedente, podria tratarse una pequeña porcion por la tintura de iodo y otra por el alcohol para comprobar su presencia.

V. Tratamiento por el ácido clorhídrico diluido.

La materia que ha quedado como resíduo del ensayo prece- 59
dente (1) se coloca en una vasija y se le echa agua destilada á la que se ha agreado 20 gramos de ácido clorhídrico de 1.12 d. por cada 500 c.c.

La mezcla se deja en reposo durante dos dias á un calor moderado. Se filtra y se lava la sustancia procediendo segun **5** para saber la cantidad de principios solubles. La sustancia se sigue analizando segun **63.**

a. El líquido ácido filtrado y al que se agregan las aguas 60
de lavado, es sobresaturado por el amoníaco.

(1) La sustancia que ha sido agotada por el éter, alcohol y agua ha cedido en jeneral sus principios inmediatos mas importantes; y en la mayoria de los casos puede considerarse como terminado el análisis. Pero cuando se quiere llevar la investigacion mas adelante se procede de la manera que se indica.

Si se produce un enturbiamiento, se ensaya una pequeña porcion del líquido saturándolo con ácido acético. Si el enturbiamiento no desaparece es una prueba de la existencia de *oxalato cálcico*. Se recoje este en un filtro, se lava con agua que contenga ácido acético. El resíduo pesado despues de desecacion dá la cantidad de oxalato cálcico. (Por la saturacion del líquido ácido puede formarse un precipitado jelatinoso de ácido péctico, que es soluble en caliente.)

b. El líquido separado del precipitado anterior y al que se agregan las aguas acéticas de lavado del oxalato de calcio, se satura nuevamente por el amoníaco hasta que se reproduzca el precipitado. Este precipitado consta jeneralmente de fosfato cálcico y fosfato amónico-magnésico, á los que puede hallarse adherido algun *alcalóide* hallado yá en los ensayos anteriores ú otro que haya resistido á la accion disolvente del éter, alcohol y agua. Este precipitado se seca y se trata por alcohol á 90 °/₀, se filtra y evapora; el resíduo se examina por **22** y siguientes. 61

c. El líquido separado del precipitado anterior, se evapora para espulsar el exceso de amoníaco y concentrarlo hasta 100 c.c. 62

Este líquido se ensaya directamente por los reactivos de los alcalóides (**22**), en caso de obtenerse reacciones de un alcalóide se efectua su separacion saturando el líquido con magnesia cáustica, evaporando á sequedad y agotando el resíduo con alcohol á 95 °/₀.

La solucion filtrado por evaporacion deja la materia que se examina por **22** y siguientes.

VI. Tratamiento por lejia de potasa diluida.

La materia de los tratamientos anteriores aun húmeda se pone en una vasija con 500 c.c. de agua destilada y 10 gramos de hidrato potásico ó sódico, y se deja el todo en dijestion durante un par de dias. Se filtra, se recoje el resíduo y se la- 63

va y se procede como se ha dicho en **5** para saber la cantidad de materia disuelta. Este resíduo es lo que forma el *Leñoso* del vejetal.

Puede contener algunas materias colorantes, que se deben despreciar, y sales minerales cuyo peso puede saberse por una incineracion que se hará segun **3**.

El líquido alcalino filtrado se satura por el ácido clorhídrico; se forma un precipitado que consta de *ácido húmico* que puede hallarse mezclado con *materias protéicas;* se recoje el precipitado sobre un filtro, se lava, se seca á 120° y se pesa. (El líquido filtrado no merece un exámen mas prolongado.) 64

Para saber la cantidad de sustancia protéica se quema el resíduo anterior con cal sódica y se recoje el amoníaco. De la cantidad de amoníaco puede saberse la del azoe y multiplicando esta por 6 $^1/_2$ se obtiene próximamente la proporcion de compuesto protéico mezclado al ácido húmico. 65

Con los datos obtenidos en esta *Marcha sistemática* que hemos descrito puede establecerse la composicion centesimal del vejetal analizado. En ella no hemos tratado sin embargo de las *Esencias* ó *Aceites Esenciales* que se encuentran en algunos vejetales, de los *ácidos* y *alcalóides volátiles* que pueden existir en los mismos. Si bien estas materias pueden haberse revelado durante el análisis por haber sido disueltos por alguno de los agentes empleados, no nos hemos ocupado de ellos lo bastante.

Nos proponemos suplir esta falta con los siguientes ensayos que figuran como un apéndice del *proceder* que hemos descrito. Casi escusado será decir que para estas determinaciones es menester disponer de una cantidad considerable de la materia, pues las *esencias* se hallan jeneralmente en muy pequeña cantidad.

VII. Destilacion con agua.

Cuando se ha notado por el olor penetrante del vejetal ó 66
de su extracto etéreo la presencia de una esencia, se procede á su estraccion, destilando una cantidad suficiente de materia bien dividida en un alambique ó en una gran retorta provista de un refrigerante segun las necesidades del caso. Otras veces es conveniente usar de un baño maria provisto de un doble fondo y efectuar la destilacion en corriente de vapor. El destilado se recoje en un recipiente llamado *florentino*, que tiene la ventaja de facilitar la separacion de la esencia del agua que la acompaña, dado el caso de que las aguas destiladas no dejaran separar sinó muy poca cantidad de esencia por quedar la mayor porcion en solucion en el líquido, es menester agitar á este con éter. El líquido etéreo por evaporacion á una temperatura muy baja deja la esencia. (El éter de petróleo que hierve entre 45 y 50° reemplaza con ventaja el éter ordinario).

La esencia bruta obtenida en esta operacion se somete á 67
la destilacion fraccionada. Cada producto de punto de ebullicion constante se redestila para separarlo de las impurezas que contenga. Conseguido el cuerpo en estado de pureza se averiguan sus propiedades: estado, punto de ebullicion, punto de fusion (si es una estereaptena) de conjelacion si es líquida, densidad, poder rotatorio, accion de los disolventes ordinarios. Se determina además, la composicion química por medio de un análisis elemental. En seguida siguiendo el proceder aconsejado por Dragendorff (1) se somete la materia á la accion de los siguientes reactivos: 1° solucion de 1 p. de bromo en 20 p. de cloroformo. 2° Hidrato de cloral impuro. 3° Solucion alcohólica de ácido clorhídrico. 4° Acido sulfúrico puro y concentrado. 5° Reactivo de Fröhde. 6° Ácido nítrico fumante. 7° Ácido Picrico. 8° Solucion amoniacal de nitrato de plata.

(1) Jahresbericht für Pharmacognosie und Toxicologíe, 1876, Bd. XI. p. 451.

Cuando el líquido destilado posee una reaccion ácida es 68
posible la presencia de *ácidos orgánicos volátiles*. Se busca por el método conocido la presencia del ácido cianhídrico, si existiesen ácidos grasos volátiles se procederá segun **16** á **19**.

Se puede aprovechar la materia contenida en la cucúrbita 69
para un exámen mas detallado, siguiendo el método de **50** á **58**.

VIII Destilacion con agua acidulada

Por la destilacion con agua pura no pasa sinó una parte de 70
los *ácidos volátiles*, para obtenerlos todos es menester destilar la materia con agua acidulada por *ácido fosfórico*. Cuando los ácidos volátiles existen al estado de combinaciones solubles en el agua es preferible hacer un estracto acuoso y destilar esta con el agua acidulada por el ácido mencionado. (El sulfúrico, clorhídrico etc, no deben ser usados).

El líquido destilado es saturado por carbonato de bario y 71
evaporado convenientemente; para el exámen ulterior se procede segun **16** á **19**. El resíduo que queda en la retorta sirve para la determinacion de los alcalóides volátiles.

IX Destilacion con agua alcalina

Cuando se sospecha la presencia de alcalóides volátiles por 72
los datos adquiridos en la marcha sistemática, se procede á la destilacion del extracto acuoso de la materia con cal (si se han buscado los ácidos volátiles, puede usarse el residuo de la preparacion de estos).

El líquido destilado se satura con ácido sulfúrico diluido, se 73
evapora en baño de maria hasta sequedad y se pesa el resíduo salino. Este se agita con alcohol absoluto; el resíduo insoluble (sulfato de amoníaco) se junta sobre un filtro, se lava con alcohol absoluto, se seca y se pesa. Deduciendo este peso del primero se obtiene por diferencia la cantidad de sulfato del alcalóide.

La solucion alcohólica de este último se evapora y se deter-

mina por la barita la cantidad de ácido sulfúrico que contiene, de este modo se consigue saber el peso del alcalóide puro.

Para aislar el alcalóide se destila el residuo de la evapora- 74
cion alcohólica con legía de potasa, se agita el destilado con éter, se decanta la capa etérea y se evapora en el vacío. Se averiguan en seguida las propiedades físicas y químicas y la composicion del alcalóide aislado.

Vº. Bº.

HERRERA VEGAS.

PROPOSICIONES ACCESORIAS

1ª Diferencia entre infeccion y contagio.

2ª ¿Qué se entiende por medicamento?

3ª De los agentes anestésicos.

4ª Diagnóstico diferencial entre la diabetes azucarada y la diabetes insípida.

5ª ¿Cómo se prueba que una mancha es de sangre?

6ª ¿Qué órganos se hallan contenidos en la pelvis?

7ª Digestion estomacal.

8ª Fermentaciones.