

PEDRO N. ARATA

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL TANINO CON
TENIDO EN LA YERBA MATE.- EN ANALES DE
LA SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA. T.III
PRIMER SEMESTRE. Bs. As., 1.877, P.P.
258- 268.

APUNTES SOBRE LA CERA CONTENIDA EN LAS
HOJAS DE LA YERBA MATE - IDEM. P.P.132

135

ALD

ANALES

SOCIEDAD CIENTÍFICA

ARGENTINA

COMISION REDACTORA

<i>Presidente</i>	D. PEDRO PICO.	
<i>Secretario</i>	D ^e D. ESTANISLAO S. ZEBALLOS.	
<i>Vocales</i>	}	D. GUILLERMO VILLANUEYA.
		D. PEDRO N. ARATA.
		D. JUAN J. J. KYLE.

TOMO III

Primer semestre 1877

BUENOS AIRES

IMPRESA DE PABLO E. CONI, ESPECIAL PARA OBRAS

60 — CALLE POTOSÍ — 60

1877

APUNTES

SOBRE LA

CERA CONTENIDA EN LAS HOJAS DE LA YERBA-MATE

En una investigación que para instrucción mía emprendí, desde hace mucho, sobre los componentes de la Yerba mate (*Ilex Parag.*), encontré una sustancia parecida á la *cera*, y de cuyo estudio me ocupé, conjuntamente al de otros principios inmediatos contenidos en este vegetal interesante y hasta ahora muy poco estudiado.

Doy por el momento cuenta de la *cera* mencionada, reservándome para mas adelante seguir publicando mis trabajos sobre los demás cuerpos.

Llamo *cera* á esta sustancia, aunque en nada se parece á la de abejas ó á la de China, en sus propiedades químicas; sinó por presentar ese conjunto de caractéres físicos, que ha determinado crear un grupo con el nombre de *ceras* y que está formado por sustancias muy diferentes en propiedades químicas y cuya constitucion no es del todo desconocida. Las sustancias que la componen derivan unas de animales, miéntras que otras se estraen de algunos vegetales. Es fácil preveer que un trabajo completo y metódico de todas ellas seria la fuente de descubrimientos importantes, que no solo nos esclareceria las funciones químicas de estos cuerpos, sinó tambien habia de producir una abundante cosecha de alcoholes nuevos de diferentes séries, ácidos y éteres compuestos de que se hallan probablemente formadas.

Hay que hacer con las *ceras* lo que practicó á principios de este siglo el célebre Chevreul con los cuerpos grasos; de esa infinidad de sustancias tan diferentes y cuya constitucion era inesplicada, se desprendieron como por encanto cuerpos nuevos, que mas tarde puestos unos en prescncia de otros, reprodujeron á las materias primitivas.

Algo se ha hecho en este sentido sobre las *ceras* de abeja y de la China: la primera ha dado el ácido cerótico, el palmítico, un alcohol llamado miricilico y un ácido, el melisico. La segunda consta casi esclusivamente de éter cerilcerótico. Por lo que toca á las demás *ceras*, todo está aún por hacerse.

Existen sin embargo muchos materiales aglomerados, que mas tarde

podrán ser aprovechados por el que emprenda ese trabajo; y al publicar lo que sigue sobre la cera de la yerba mate, no me guía otra intencion sino la de aumentarlos con unos datos nuevos relativos al estudio de este cuerpo, y lo hago ageno á la pretension de adelantar en algo la teoria de la constitucion de estas materias.

Cuando se trata la yerba mate por el éter, ó mejor por una mezcla de alcohol y de éter, se obtiene una solucion de un color verde-esmeralda; esta solucion, tratada por la cal y filtrada, deja por evaporacion una materia grasa parecida á la cera. La sustancia obtenida es muy coloreada por clorofila que el éter ha disuelto, pero es fácil privarla de ella agitando su solucion etérea con carbon animal. Pasa entónces por filtracion un líquido de un amarillo citrino, que por evaporacion abandona la cera. Esta se presenta en una masa butirácea de un color amarillo subido, y de olor que recuerda el de la yerba. La proporcion en que esta materia se halla contenida en el vegetal varía; obteniéndose de uno á dos por ciento en la mayoría de los casos.

También he podido separar á la materia cerosa en una operacion en que trataba de determinar la cafeina. Una mezcla de cal y yerba habia sido calentada en una cápsula con agua hasta sequedad; tratando en seguida el residuo por éter acuoso, para disolver la cafeina, hice pasar el líquido por carbon animal con el objeto de descolorarle; pero este conservó un color amarillento; abandonándole á la evaporacion espontánea para obtener la cafeina, noté al dia siguiente la presencia de una gota de la cera entre los cristales de esta sustancia, y una auréola de la misma en los bordes de la cápsula. Podia aislarse de los cristales de cafeina agregando una cantidad conveniente de agua y decantando la solucion acuosa á otra cápsula; quedando adherida á la primera la cera, de cuya preparacion me ocupó.

Obtenida la solucion etérea de la cera, es menester siempre agitar el líquido con agua destilada para que esta se apodere de otros principios que pudiese haber disuelto el éter; queda de esta manera pura la materia cerosa.

Tratado este cuerpo por una lejía concentrada é hirviendo de potasa en una cápsula de plata; por la ebullicion prolongada se disuelve una parte, quedando otra insoluble. Esto demuestra que se opera una saponificacion parcial de la materia: el jabon formado permanece en solucion en el exceso de álcali y puede ser separado de la materia no atacada por filtracion. A esta la desiguo por la letra A, llamando B á la disuelta por la potasa.

El éter disuelve perfectamente todo el cuerpo A; el residuo obtenido por evaporacion del disolvente es mucho mas butiráceo que la materia primitiva. El alcohol se apodera de una parte de esta materia, dejando otra completamente insoluble. A la primera la llamé A' y á la segunda A''

El cuerpo A¹ es una masa blanca insoluble en el agua, soluble en el éter y en el alcohol; sus soluciones no presentan reacción ácida; el punto de fusión, determinado por el proceder de J. Piccard, es de 55°. Nada puedo decir acerca de sus funciones químicas, ni de su composición elemental, pues no he hecho un análisis de este cuerpo.

La sustancia A¹ es trasparente, de un color amarillo claro, insoluble en el agua y en el alcohol, se disuelve con facilidad en el éter. Funde á la temperatura de 30°. El análisis elemental practicado sobre 0^{gr}243 de materia, me ha dado 0^{gr}553 de anhídrido carbónico y 0^{gr}203 de agua.

De manera que la composición centesimal de esta sustancia, que no contiene azoe, sería:

Carbono.....	62.065
Hidrógeno	9.282
Oxígeno	28.653
	<hr/>
	100.000

Por su composición este cuerpo se acerca mucho al ácido cérico obtenido por la acción del ácido nítrico sobre la *cerina* ó cera del corcho, estudiada por Chevreul, y á la cual se atribuye la fórmula C⁴⁴H⁴⁰O³.

Este ácido tiene para cien partes:

	<u>I</u>	<u>II</u>
Carbono.....	61.4	64.4
Hidrógeno	8.8	8.7
Oxígeno.....	27.1	26.9

Por último me ocupé del cuerpo B. Para obtenerlo traté la solución en la que se halla al estado de jabón por el ácido clorhídrico. Se formó un precipitado blanco abundante, que pudo ser separado por medio de un filtro, lavado con agua por repetidas veces para eliminar la sal potásica. Fué muy difícil separar al cuerpo del filtro, pero lo conseguí haciéndolo hervir en alcohol; la solución alcohólica dejó depositar al cuerpo bajo la forma de una materia blanco-amarillenta.

La sustancia B es evidentemente un ácido, enrojece el tornasol, precipita varias sales metálicas. Es insoluble en agua, soluble en el alcohol y en el éter, funde á la temperatura de 105 á 110°. Fundido, se presenta bajo el aspecto de una masa de color rojizo, quebradiza, pero que se ablanda algo por el calor. Su densidad, determinada á la temperatura de 26°, es de 0,8151.

0^{gr}2188 quemados con óxido de cobre, dieron 0^{gr}5487 de ácido carbónico y 0^{gr}1945 de agua. Según este análisis, la composición centesimal sería:

Carbono.....	68.393
Hidrógeno	9.877
Oxígeno	21.730
	<hr/>
	100.000

Este análisis dispuso la creencia que tuve al principio de que se trataba de un ácido graso muy elevado en la serie y superior al ácido melísico, por su punto de fusión, que es, como he dicho, de 105 á 110°.

Intenté determinar su peso molecular por el análisis de algunas de sus sales. Una parte del ácido que me ocupa disuelto en alcohol fué tratado por solución también alcohólica de acetato de magnesio; no se formó precipitado ninguno, pero la solución evaporada y abandonada á cristalización dejó depositar pequeños cristales en escasa cantidad; agregando agua, se formó un precipitado voluminoso de sal magnésica. Esta, secada á 110°, fué quemada en crisol de platino: 0^{gr}1185 me dieron 0^{gr}0035 de óxido de magnesio.

Otra porción de la solución alcohólica del ácido, fué tratada por el acetato de bario, obteniendo igual resultado que en la experiencia anterior, y sometido á las mismas operaciones; practiqué un análisis de la sal de bario: 0^{gr}1395 me dieron 0^{gr}0155 de sulfato, cifra que corresponde á 6.53 de bario por ciento de la sal analizada.

Estos análisis me llevan á suponer para el ácido estudiado un peso molecular muy elevado. No me atrevo á asignarle una fórmula; fundándome en un número tan limitado de análisis; sin embargo de todo lo espuesto se deduce que el cuerpo ácido contenido en la cera de la yerba es nuevo por su composición, por sus propiedades, y propongo para el mismo el nombre de *ácido matecérico*.

Cuando haya conseguido mayor cantidad de materia, seguiré el estudio de los cuerpos de que me he ocupado en estos apuntes.

PEDRO N. ARATA.

CONTRIBUCION

AL

ESTUDIO DEL TANINO CONTENIDO EN LA VERBA-MATE

(ILEX PARAGUAYENSIS ST. HIL.)

Todos los autores que se han ocupado de la *yerba-mate*, consideran al ácido contenido en las hojas preparadas, como un tanino idéntico al que se halla en las semillas del café y le denominan *ácido cafetánico*. — El primer trabajo en que se trata esta cuestión es el de ROCHLEDER (1), y la resolución decidiéndose por la identidad del tanino contenido en el *Ilex Paraguayensis* con el del café. — Posteriormente un farmacéutico francés que residió muchos años en Montevideo, M. LENOBLE, sin conocer ninguno de los trabajos anteriores, publicó un análisis de la yerba, en el que designa la *cafeína* como un alcaloide nuevo que se llama *psoraleína* y dice que la yerba contiene además *ácido tánico* ? (2)

STENHOUSE (3) considera al ácido de la yerba como cafetánico. Nuestro distinguido consocio el Sr. D. DOMINGO PARODI, en un análisis cualitativo de la yerba-mate publicado en 1859 (4) designa también al tanino de la yerba como *ácido cafetánico*. — En otros trabajos de menor importancia, así como también en todos los tratados de química, se llama ácido cafetánico al tanino de la yerba.

Por algunas experiencias practicadas en el curso de un trabajo sobre la yerba-mate tuve sospechas acerca de esta identidad por todos admitida y traté desde luego averiguar lo que hubiese de verdad en lo que acababa de observar.

Ocupado en este trabajo, me fueron requeridos por mi amigo el Señor BIALET y MASSÉ algunos datos acerca de mis estudios, con el objeto de publicarlos

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie* B. LXVI p. 85 y 39.—En extracto: *Millon et Reiset* — *Annuaire de Chimie* 1849, pág. 355 número 256.

(2) *Journal de Pharmacie* 3^{ma} serie, tom. XVIII pág. 199—véase también *Millon et Nickles*—*Annuaire de Chimie* 1851, pág. 458, número 274.

(3) *Ann. der Chemie u. Pharmac.* LXXXIII, pág. 244.

(4) *Revista Farmacéutica* (de Buenos Aires) tom. I, pág. 281.

en una obra que entonces preparaba (Elementos de Anatomía, Fisiología é Higiene). Los di, aunque incompletos, y entre ellos el de la diversidad de ambos taninos: de la yerba-mate y el del café. — Un extracto de esa obra, y precisamente la parte referente á la yerba-mate, se publicó en un periódico de Buenos Aires. (1)

Conversando posteriormente con el señor Parodi, cuyo análisis he citado y quien me honra con su amistad, renacieron en mi ciertas dudas, y temí haberme aventurado tal vez demasiado al negar la identidad de los taninos mencionados.

Propúseme desde ese momento practicar un estudio comparado de ambos taninos; realicé mi propósito, con muchas interrupciones, es verdad, unas debidas á otros trabajos y á mis ocupaciones, otras.

Juzgué conveniente al dar comienzo á mis tareas, preparar una cantidad de ambos taninos, de la yerba y del café, debiendo este último servir de término de comparacion en mis trabajos. — Publico ahora los resultados, declarando que de buena fé y sin preocupaciones los he terminado, lo mismo que los empecé; y digo esto para rechazar todo cargo que se me quisiera hacer de haber sido guiado por ideas preconcebidas. — Si se nota alguna deficiencia y algunos errores, ya sabrán á qué atribuirlos los lectores: á incapacidad por mi parte. (2)

I

La yerba-mate que ha servido para estas experiencias, es la que en el comercio se designa como *Paraguaya*, escogiendo siempre la que era vendida como de mejor calidad. — El café que me sirvió para preparar el ácido cafetánico, es el café verde del Brasil.

Tanto la yerba-mate como el café mencionado (este préviamente machacado y pulverizado groseramente) fueron sometidos á una série igual de tratamientos con el objeto de obtener los respectivos taninos.

Hice con ellos primero una infusion hidro-alcohólica y luego un cocimiento; los líquidos reunidos fueron tratados primero por una cantidad pequeña de sub-acetato de plomo, y filtrados con el objeto de separar el precipitado formado, y se agregó luego un exceso de acetato de plomo. La combinacion plúmbica insoluble resultante, fué lavada primero con agua ordinaria y luego con agua destilada para eliminar por completo la sal plúmbica soluble y adherente al precipitado. — Los lavados fueron prolongados en algunos casos

(1) *Revista Farmacéutica* tom. XIII, pág. 270, y varios periódicos políticos, de ese año.

(2) Concluido este trabajo ha llegado á mis manos una tesis del Dr. D. H. Leguizamón, antiguo compañero mio de estudios, que versa sobre la yerba-mate, y en ella se registran dos nuevos análisis de dicho vegetal: uno del Sr. D. J. J. Kyle y otro del Sr. W. Seeckanp. Este último químico designa también como ácido cafetánico al tanino de la Yerba. — Aprovecho la oportunidad para decir que el Sr. Leguizamón no ha sabido interpretar un análisis mio de la Yerba-mate, cosa que le hubiese sido muy fácil, si hubiese hablado conmigo. Lo agradezco por otra parte los inmerecidos conceptos con que me favorece. — P. N. A.

hasta por tres días consecutivos. — Las combinaciones plúmbicas de los dos taninos del café y de la yerba, fueron suspendidos en agua destilada, al traves de la que se hizo pasar una corriente de ácido sulfhídrico, con el objeto de poner en libertad el ácido. El sulfuro de plomo insoluble resultante de la descomposición, fué separado por filtración de la solución del ácido en el agua.—Este se hizo evaporar entonces, primero á fuego directo y luego en baño de maria, con el objeto de espulsar al hidrógeno sulfurado y el agua. La evaporación se prolongó hasta obtener los taninos en una consistencia de extracto.

Este redisuelto, en agua destilada, se volvía á precipitar otra vez por el acetato de plomo, con el objeto de obtener á los cuerpos en el mayor estado de pureza. — En algunas operaciones he repetido estas precipitaciones y descomposiciones por el ácido sulfhídrico hasta cinco veces consecutivas.

Es indispensable emplear agua alcoholizada y hasta alcohol rectificado en los primeros tratamientos, en vez de agua pura, so pena de que el producto conserve siempre una cantidad mas ó menos considerable de una materia gomosa como impureza.

Con los cuerpos obtenidos en estas condiciones se han practicado las experiencias que referiré mas abajo. Al cuerpo obtenido del café lo designo con el nombre de *ácido cafetánico* y al de la Yerba por el de *Tanino de la yerba*. — Debo prevenir que he tenido que preparar muchas veces *tanino de la yerba* en el curso de este trabajo, valiéndome por consiguiente de yerbas de distintas procedencias, pero todas ellas del Paraguay.

En una de estas preparaciones usé simplemente el *agua destilada y fria* y la mantuve por muchas horas en presencia de la yerba. Separé por filtración y expresión el líquido; calentado este, no se formó precipitado alguno, lo que prueba la ausencia de *materias albuminóideas* solubles en la yerba; cosa que ha sido afirmada por algunos, atribuyendo á la presencia de esa albúmina, las cualidades nutritivas de la yerba. Estas materias albuminoideas solubles, deben existir en las hojas *frescas* de la yerba, pero no pueden hallarse en ese estado, despues de haber sufrido la *preparación*, que como se sabe es una verdadera *tostación*. La acción del calor, coagula la albúmina; é impide que esta se halle en la infusión, *aun hecha en frio* y mucho menos con agua hirviendo como se acostumbra.—Otro razon mas demostrará que es imposible encontrar materias albuminoideas en la infusión de las hojas de yerba-mate.

El *tanino de la yerba* tiene la propiedad de coagular la albúmina, precipitándola al estado de combinación insoluble. Pero aún dado el caso de que existiese la albúmina disuelta por exceso del mismo ácido (lo que no creemos posible, pues no redisuelve el precipitado) tratando la infusión por el *subacetato de plomo*, deberíamos encontrar la albúmina en el precipitado formado por este reactivo. He buscado en dicho precipitado *materias albuminóideas*, sin resultado ninguno. — Solo he podido caracterizar en éste la presencia de una cantidad notable de goma y de tanino de la yerba.

II

Con el ácido cafetánico y con el tanino de la yerba obtenidos en las condiciones arriba mencionadas, hice los ensayos cuyos resultados están marcados en el siguiente cuadro:

REACTIVOS	ÁCIDO CAFETÁNICO.	TANINO DE LA YERBA
Acetato de plomo.....	Precipitado amarillo claro.	Precipitado amarillo verdoso.
Subacetato de plomo.....	Id. amarillo vivo.	Id. id.
Sulfato de cobre.....	Id. verdoso.	Id. verdoso.
Nitrato de plata.....	Id. blanco (1).	Id. blanco (2).
Protonitrato de mercurio....	Id. blanco (3).	Id. blanco sucio (4).
Cloruro de oro.....	Lo reduce en frío.	Lo reduce en frío.
Protocloruro de estaño.....	Precipitado blanco.	Precipitado blanco sucio.
Percloruro de fierro.....	Coloracion verde.	Coloracion verde (5).
Protosulfato de fierro.....	Precipitado verdoso.	Precipitado verdoso.
Agua de barita.....	Id. amarillo.	Id. verde.
Cloruro de calcio.....	(Nada) 0.	(Nada) 0.
Bicloruro de mercurio.....	0 (por el calor reduccion).	0 (por el calor reduccion).
Cloruro de bario.....	0.	0.
Amoniaco.....	Coloracion roja.	Coloracion roja.
Albumina.....	Precipitado.	Precipitado.
Tartrato antimónico potásico.	0.	0.
Sulfato de quinina.....	Precipitado blanco.	Precipitado blanco.
Solucion de gelatina.....	Ligero precipitado que se redisuelve.	Id. abundante que no se redisuelve.
Líquido de Fehling.....	→	Coloracion verde.

(1) Se reduce la plata por el calor.
 (2) Idem.
 (3) Calentado se redisuelve; el líquido se vuelve amarillento depositando mercurio.
 (4) Calentado desaparece; el líquido se pone rojizo, por el enfriamiento se forma un precipitado negruzco.
 (5) Calentado ennegrece y se depositan copos negros.

Por la simple inspeccion del cuadro precedente se nota que ambos taninos se asemejan por algunas reacciones y difieren por otras. Aparte de la diversidad en las coloraciones de los precipitados por el acetato y subacetato de plomo, sulfato de cobre, protocloruro de estaño, encontramos algunas reacciones que son muy diferentes: agua de barita y solucion de gelatina y otras en que esta diferencia no es tan marcada: percloruro de fierro, protonitrato de mercurio. (Por lo que toca a la reaccion de

la jelaína, debo hacer presente que con algunos *taninos de la yerba* preparados en las mismas condiciones que los demás, no me ha sido posible obtenerla. Se formaba un precipitado que se redisolvia en exceso de tanino. Al ocuparme de la composición del tanino trataré de explicar este hecho:.)

III.

Se sabe que el ácido cafetánico por la destilación seca produce *pirocatequina* $C^6H^4O^2$ (oxifenol 1:2.)

10 Gramos de *Tanino de la Yerba* fueron puestos en una retorta de vidrio y sometidos á la destilación seca; la masa funde primero, se hincha después, desprendiendo agua y gases combustibles, de un olor que podría compararse con el de las batatas asadas; de 115° á 125° se desprenden vapores blancos y destila conjuntamente un líquido y una materia oleajinosa.

El destilado se separa en dos capas, una superior acuosa, ligeramente amarillenta y otra inferior oleajinosa negruzca, no cristalina, que el éter separa disolviéndola completamente; por evaporación del líquido etéreo queda un residuo negruzco espeso, que no cristaliza.

Este residuo sometido á la destilación fraccionada en un baloncito empuja á hervir á 60° elevándose sucesivamente el punto de ebullición que para los últimos productos alcanza de 200° á 220° y hasta 250°. Este último constituye una materia oleosa de color amarillo que se concreta en cristales.

La solución de estos da con:

- a) *El percloruro de hierro*: coloración rojo violeta (agregando amoníaco se produce un precipitado negro).
- b) *Sosa cáustica*: coloración amarillenta rojiza.
- c) *Hipocloritos alcalinos*: coloración amarillenta.
- d) *Ácido sulfúrico*: coloración amarillenta que se vuelve rojiza por adición de sosa. (*Resorcina?*)

El líquido destilado antes de los 200° diluido con agua da con:

- a') *Percloruro de hierro*: coloración verde primero que pasa al rojo por adición de amoníaco.
 - b') *Por la sosa cáustica*: coloración amarillenta.
- Las primeras porciones del líquido destilado dan:
- a'') *Percloruro de hierro*: coloración verde, por el amoníaco se vuelve roja.

De estas reacciones podría deducirse que entre los productos destilados se halla la *pirocatequina*.

Sin embargo debo notar que el cuerpo obtenido es poco soluble en agua, mientras que la *pirocatequina* lo es bastante y que es muy soluble en éter, siéndolo poco la *pirocatequina* mencionada.

Otras reacciones hacen creer que otro *oxifenol* isomérico de la *pirocatequina*, se halla entre esos productos: la *Resorcina* $C^6H^4O^2$ (1:3) — Es muy probable que se encuentren estos dos oxifenoles isoméricos en el producto de la destilación del tanino de la yerba; mientras que el ácido cafetánico solo produce en las mismas condiciones *pirocatequina sola*.

IV.

La solubilidad en el alcohol de ambos taninos también difiere:

20 c.c. de una solución saturada de ácido cafetánico, han dejado un residuo de 0gr.3785; lo que corresponde á 1,8925 en 100 ó sea 1 parte en peso, en 52,84 v. de alcohol.

20 c. c. de una solución saturada en las mismas condiciones de la anterior del tanino de la yerba han dejado por evaporación un residuo de 0,2713: en 100 1.3575 de manera que 1 parte es soluble en 73,66 vol. de alcohol.

De modo que también la solubilidad es diferente para estos dos taninos, hallándose, estos en las mismas condiciones de temperatura, etc.

V.

Entrando á la parte decisiva de este trabajo, á la determinación de la composición centesimal del *Tanino de la Yerba*, me ocuparé primero de la composición del *Ácido Cafetánico*, transcribiendo los análisis practicados sobre este cuerpo por otros químicos, para luego compararlos con los nuestros hechos con el tanino de la Yerba.

El *ácido cafetánico* de hoy no es sino el antiguo *ácido cafeico* descrito por PFAFF (1) en 1830. El trabajo de este químico no ha sido posible encontrarlo, y he copiado su análisis publicado en el *Dictionnaire des Analyses Chimiques* de VIOLETTE ET ARCHAMBAULT; esta obra tiene una indicación bibliográfica falsa; lo dicen sacado de LIEBIG, *Traité de Chimie Organique*, T. II, p. 248, pero en dicha obra no existe tal análisis.

Carbono	=	29.1
Hidrógeno	=	6.9
Oxígeno	=	64.0

No merece fé ninguna, pues además de ser completamente erradas las fuentes que se le atribuyen, difiere considerablemente de todos los publicados sobre el mismo cuerpo por otros químicos. Rochleder (2) y Payen (3) publicaron otros análisis del cuerpo que nos ocupa; y le dan la siguiente composición centesimal:

(1) *Journ. f. Chemie u. Phys.*, von Schweigger LXI, p. 487.

(2) *Ann. du Chem. u Pharm.*, LIX, 300; LXIII, 193; LXVI, 35; LXXXII, 196.

(3) *Ann. de Chimie et de Physique*, XXVI, 108.

	ROCHLEDER.		PAYEN.
Carbono	= 56.58	56.47	56.0
Hidrógeno	= 5.50	5.58	5.6
Oxígeno	= 37.92	37.95	38.4

El mismo Rochleder analizando las sales de plomo de los ácidos cafetánicos ha encontrado para una 51.67 % y para otra 46.41 % de plomo. Los resultados analíticos obtenidos por mí, para el tanino de la yerba difieren completamente de los precedentes :

1. Ogr.1517 de materia. dieron Ogr.2252 de anhídrido carbónico y Ogr.0701 de agua.
2. Ogr.1965 de materia dieron Ogr.362 de anhídrido carbónico y Ogr.099 de agua.
3. Ogr.1827 de materia dieron Ogr.3237 de anhídrido carbónico y Ogr.0832 de agua.

Referidos estos datos á 100 partes de materia tenemos :

	1	2	3
Carbono	= 40.49	50.24	48.30
Hidrógeno	= 5.13	5.59	5.05
Oxígeno	= 54.38	44.17	46.65
	100.00	100.00	100.00

Una porcion del tanino designado por el núm. 1 transformado en sal de plomo y secada está á 100° me dió por el análisis 31.09 % de plomo.

Otra porcion del tanino núm. 3 fué transformada tambien en sal plúmbica; me dió por el análisis cantidades que corresponden á 39.91 % de plomo.

Comparando las cifras de los análisis de los taninos de la yerba, con los obtenidos para el ácido cafetánico, así como tambien las de sus sales de plomo, resulta evidentemente que son cuerpos diferentes.

VI.

Conocidos son los trabajos de HLASIWETZ sobre los diferentes taninos (1) y sobre los productos de desdoblamiento del ácido cafetánico por la potasa (2) De ellos resulta que el tanino del café dá por la potasa en fusion *ácido protocatéquico* ($C^8H^6O^4$) y como producto intermedio al *ácido cafético* ($C^8H^6O^4$) (3).

Desde el principio de este trabajo me llamó la atencion, esta reaccion im-

(1) *Zeitschrift für Chemie* n. s. tomo III pág. 483.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie* t. CXLII p. 219, véase tambien: *Bulletin de la Société Chimique de Paris* t. 9 p. 122.

(3) El ácido cafético de Hlasiwetz es muy diferente del cuerpo que fué llamado ácido cafético por Pfaff.

portante y traté de aprovecharla como medio poderoso para distinguir a los cuerpos que me ocupan. — Con ese objeto sometí tanto el *ácido cafetánico* que había obtenido del café, como al *tanino de la yerba* a las mismas operaciones y en condiciones análogas, sirviéndome los productos de desdoblamiento del primero, como tipos para comparar los que obtenía del tanino de la yerba.

Los taninos a comparar se hicieron hervir con cinco partes en peso de una solución de potasa cáustica de densidad de 1.25, durante 45 minutos, al cabo de los cuales se echaron los líquidos en una cápsula y fueron saturados inmediatamente con ácido sulfúrico estendido en agua. — Por enfriamiento se depositaron cristales de sulfato potásico que no fueron separados, sino puestos con el líquido que los había producido en un embudo cerrado y provisto de llave en su parte inferior.

Se mezcló a los líquidos mencionados su volumen de éter sulfúrico, con el objeto de separar el *ácido caféico* proveniente del tanino del café y el *cuerpo correspondiente* producto de descomposición del *tanino de la yerba*. — Separados los líquidos etéreos que eran muy coloreados fueron tratados por el carbon animal y después de filtrados, abandonados a cristalización. Aún después de este tratamiento los cristales eran muy coloreados y repetí la operación de la disolución y tratamiento por el carbon animal, varias veces con el objeto de obtener cuerpos en el mayor estado de pureza.

El *ácido caféico* (del café) se presentaba en prismas romboidales de color amarillento. — Los del derivado del *tanino de la yerba* no han sido determinados.

No transcribo las reacciones que obtuve del ácido caféico, pues estas fueron ya descritas por HLASIWETZ y me limito a enumerar las del cuerpo derivado del tanino de la yerba.

La sustancia es bastante soluble con el éter y en el alcohol, poco soluble en el agua fría, pero bastante en el agua caliente, de la que se deposita en cristales por enfriamiento.

La solución tratada por :

- a) *Percloruro de fierro* : coloración verde; se cambia en rojo por el amoniaco.
- b) *Protonitrato de mercurio* : precipitado blanco amarillento, verde después, se disuelve en exceso de reactivo; hay reducción del mercurio después.
- c) *Sulfato de cobre* : nada (0).
- d) *Acetato de plomo* : precipitado amarillo de canario, casi blanco.
- e) *Bicloruro de mercurio* : 0.
- f) *Bicloruro de platino* : 0.
- g) *Sulfato de zinc* : 0, (agregando amoniaco; se forma un precipitado amarillento que se disuelve coloreándose en amarillo el líquido.)
- h) *Acido sulfúrico* : disuelve los cristales coloreándose en amarillo y luego en rojo.

El análisis elemental del cuerpo obtenido por la descomposición del tanino de la yerba por la potasa, nos ha dado los siguientes resultados:

0.1318 de materia han producido 0.2821 de anhídrido carbónico y 0.058 de agua; cifras que nos conducen á la siguiente composición centesimal:

Carbono	=	58.37
Hidrógeno	=	4.80
Oxígeno	=	36.75
		<hr/>
		100.00

La composición del ácido cafético, derivado del cafetánico y deducida de la fórmula $C^8H^8O^4$ es:

Carbono	=	60.00
Hidrógeno	=	4.44
Oxígeno	=	35.55

Existe pues, también una diferencia entre los dos derivados formados por la potasa sobre los taninos de la yerba y del café.

El ácido cafetánico cuando se le somete á la acción de la potasa en fusión como hemos dicho, forma ácido protocatéutico; y el ácido cafético derivado de aquel produce también ácido acético, hidrógeno y el cuerpo mencionado.

Una cantidad de los dos ácidos tánicos de la yerba y del café, fué descompuesta por la potasa en fusión hasta que cesó por completo el desprendimiento de hidrógeno. El residuo disuelto en agua fué saturado por el ácido sulfúrico, y en un embudo cerrado con llave, fué tratado por el éter, varias veces con el objeto de agotar la materia. Los líquidos etéreos separados abandonaron por evaporación una materia cristalina muy coloreada. Disueltos los cristales en agua, fueron tratados por el carbón animal; después de filtración pasaron líquidos completamente incoloros que puestos en presencia del éter abandonaron á este sus principios solubles: la evaporación de las soluciones etéreas produjo cuerpos perfectamente cristalizados y cuyas reacciones químicas son las siguientes:

El ácido protocatéutico derivado del café, tratado por:

- Percloruro de fierro; coloración verde oscura: por los álcalis pasa al rojo.
- Nitrato de plata: precipitado blanquizco: por la adición de amoníaco en caliente, reducción.
- Protonitrato de mercurio: coloración roja: reducción después.
- Acetato de plomo: precipitado blanco.
- Ácido sulfúrico: coloración roja.

El ácido derivado de la yerba.

a) Percloruro de fierro: coloración verde oscura (por el amoníaco se vuelve violeta, por la potasa y sosa, rojo de sangre).

b) Nitrato de plata: no dá precipitado (agregando amoníaco, se reduce la plata por el calor).

c') *Nitrato mercurioso*: coloración amarillenta (por la ebullición se forma un precipitado verdoso).

d') *Acetato de plomo*: precipitado blanco.

e') *Acido sulfúrico*: coloración rojiza.

No he practicado análisis elemental del derivado, por la potasa en fusión.

Estos son los resultados obtenidos en el estudio de los derivados del tanino de la yerba. Aunque bastan por sí solos para hacerlos considerar como diferentes de los del café, nada ó muy poco indican acerca de la constitución de ellos y de las relaciones que le unen al cuerpo que los produce. Serían necesarios estudios prolijos en este sentido, para poder llegar á resultados positivos.

VII

Por fin debemos ocuparnos de la naturaleza del *tanino de la yerba*.

La familia de los *táninos* establecida por los químicos y conservada aún en los tratados elementales de esta ciencia, tiende á desaparecer. Basada en un corto número de propiedades (la coloración de las *persales* de fierro y la de *curtir* la piel transformándola en cuero) fué creciendo y cobijando en su seno cuerpos que difieren notablemente entre sí. Uno de los caracteres que hace conservar aun la integridad de esta familia por falta de otros de mayor peso, es el de desdoblarse bajo la influencia de los agentes químicos en una *glucosa* y en otros cuerpos, constituyendo de esta manera una *clase* de los *glucósidos del grupo aromático*. El cuerpo que puede ser considerado como la base de los *taninos*, el *ácido tánico*, ó *tanino* de las *agallas*, fué el primero conocido y al rededor del cual se han agrupado los demás *taninos*. Ahora, pues, este *tánino*, como lo acaba de demostrar, el ilustre químico de Florencia, Hugo Schiff, no es un *glucósido* sino un *ácido dtgáltico*, cuya síntesis ha realizado, síntesis que este año pasado ha alcanzado la categoría de proceder industrial para la preparación de dicho *tanino*. El *tanino* extraído de las *agallas*, por los químicos anteriores, no era sino un cuerpo impuro, que producía mayor ó menor cantidad de *glucosa*, según las condiciones de la preparación; carecía de los caracteres de un verdadero principio inmediato definido. Su estado en las plantas varía; constituye en ella *éteres poligtálticos*, explicándose de esta manera la proporción variable de *glucosa* que se obtiene por el análisis de los diferentes *taninos*. (1)

La constitución de los demás *táninos* está muy lejos de ser conocida; habiéndose llegado sin embargo á establecer que no es la misma para todos, á pesar de poseer reacciones comunes. Entre estas reac-

(1) *Schutsemberger*.— Véase: *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée de Warts.*— t. III, pag. 193.

nes algunas son explicables por los datos que se tienen de las propiedades generales de los cuerpos de los diferentes grupos y p. e.: la de colorear las sales férricas es debida á la existencia de oxhidrilos fénicos en su molécula. La propiedad de precipitar la gelatina la poseen unos, mientras que no se halla en otros, y por fin, todos ellos absorben el oxígeno en presencia de los álcalis, produciendo coloraciones variables: pudiendo esplicarse por esta propiedad las reacciones que experimentan bajo la influencia de las *sales férricas* que, como es sabido, son reducidas al estado de *sales ferrosas*.

El *ácido cafetánico* ha sido colocado tambien entre los taninos, en la clase de aquellos que no precipitan la gelatina, pero que coloran en verde las sales férricas, y precipitan la quinina y la cinconina.

El *tanino de la yerba* se parece en algunas de estas propiedades químicas al ácido cafetánico, como habrá podido notarse por el cuadro de sus reacciones que he colocado mas arriba.

El *tánino del café*, como he dicho tambien, se desdobra bajo la influencia de la potasa en *ácido caféico* y una especie de azúcar incristalizable y considerada correspondiente á la manita $C^6H^{10}O^8$ menos dos moléculas de agua.

El *tanino de la yerba*, tambien es un *glucósido*: recientemente preparado no ejerce la accion reductora de las *glucosas* sobre el reactivo de Fehling, solo produce un cambio de coloracion del liquido; este de violeta se vuelve verdoso.

Algunas muestras de *tanino de la yerba* provenientes de las diversas preparaciones, tenian la propiedad de reducir parcialmente el reactivo de Fehling. He conseguido la eliminacion de toda la materia sacarina en ellas contenida por medio de una diálisis de 48 horas; colocando una cantidad considerable de agua destilada en la vasija exterior. En el liquido interno del dializador no se halla materia que reduzca al liquido cúprico potásico, mientras que la materia dializada lo reduce con facilidad (1).

El *tanino de la yerba hervido con un álcali* ó *sinó con un ácido*, inmediatamente dá la reaccion de las *glucosas*, si se le trata por el reactivo de Fehling.

De manera que este cuerpo es un *glucósido*. En cuanto á la naturaleza y constitucion del azúcar, producto de desdoblamiento nada puedo decir, porque las dificultades en la separacion no me han permitido obtenerla en un estado de pureza tal, como conviene para un análisis elemental del producto. Solo he conseguido un jarabe *incristalizable* cuya solucion presentaba los caractéres comunes á todas las *glucosas*.

El ácido producto de desdoblamiento es sin duda un cuerpo de la

(1) Debo prevenir que este medio de la diálisis lo he empleado varias veces con el objeto de obtener el tanino en mayor estado de pureza.

série aromática, y precisamente un *fenol*; las reacciones coloreadas que dá con las persales de fierro, demuestran la presencia en él, de *arhidrilos fénicos*.

Su composición centesimal difiere de la del ácido *castico*. Como se sabe el ácido *caféico* guarda relaciones muy estrechas con la *série cíntrica* y puede ser considerado como un *ácido dioxiparacíntrico*



Que el producto derivado del tanino de la yerba, pertenezca á esta *série*, no lo podríamos asegurar. Sin embargo sus reacciones químicas son muy parecidas á las del ácido *caféico*. No sería difícil que su lugar estuviese marcado en la *série* de los *ácidos oxifenilpropiónicos*.

Tratando de interpretar todos los hechos enumerados referentes al tanino de la yerba; estos me inducen á considerarle como la combinación de un ácido del grupo aromático con una glucosa ó un cuerpo análogo. En una palabra el tanino de la yerba sería un *éter* ó mejor una *mezcla de éteres polidécidos*. Que no es una sustancia única, siempre idéntica; lo demuestran los análisis que he practicado, con sustancias obtenidas en diferentes operaciones que me han dado cuerpos de propiedades iguales pero de composición química diferente (1).

Valiéndome de una comparación: el tanino de la yerba se asemeja á los aceites ó grasas naturales, que como se sabe son mezclas en diferentes proporciones de éteres de la glicerina, que tienen algunas propiedades comunes, pero que difieren todas en su composición centesimal, según sean los ácidos que formen los éteres y las proporciones en que estos entran en la mezcla.

Repetire al término lo que dije al principio: sin idea preconcebida este trabajo fué emprendido y así lo termino.

Este trabajo es incompleto, mucho queda aun por hacer sobre el tanino de la yerba para llegar á averiguar su constitución y conocer con certeza los productos de desdoblamiento del mismo; sin embargo queda comprobado algo, y es: que él no es idéntico al *ácido cafetánico*, como se ha dicho y repetido hasta ahora.

Laboratorio Químico de la Universidad de Buenos Aires, Abril de 1877.

PEDRO N. ARATA.

(1) Esta diferencia en la composición química de los diversos taninos de la yerba, me vendría á explicar el hecho que he apuntado, relativo á la manera de comportarse con la *jelatina* que la precipita sin redisolverla unas veces, mientras que en otros casos el precipitado formado se redissuelve en exceso de tanino.

