

## SECCION DE QUIMICA

## PLANTAS CURTIENTES

## El Tanino en el Arbol del Pirú

Por Luis Q. MENDIZABAL.

Habiéndose recibido en esta sección una consulta solicitando una lista de las plantas nacionales que por su contenido en ácido tánico puedan explotarse como productos madereros curtientes, procedí a la investigación de dichos datos habiendo consultado las bibliotecas y museos de las diversas dependencias del Gobierno y algunas particulares; encontrándome con que hasta la actualidad sólo se ha estudiado un reducido número de especies forestales del país, además de haberme encontrado con que los diversos análisis efectuados en una misma planta por distintos laboratorios, acusan diferente tanto por ciento de tanino. Así, por ejemplo, el timbe al que en un estudio se le encontraron 14% de tanino; y, en otro, sólo un 6%. Esto se debe tal vez a la diversidad de especies analizadas o a los métodos de análisis empleados.

En vista de lo anterior creí oportuno que el primer trabajo que se debía desarrollar en esta sección fuera la identificación de todas las especies forestales que existan en nuestro suelo, así como la cuantificación del tanino en las mismas, debiendo hacerse ésta por diversos procedimientos. Este estudio deberá llevarse a cabo ordenadamente por Estados o regiones, con objeto de poder llegar a formar una estadística que el día de mañana podrá prestar gran utilidad al desarrollo industrial de la Nación, ampliando con esto el campo a las industrias forestales.

En la actualidad, el cultivo de las plantas taníferas ha cobrado una gran importancia en los países subtropicales en los que el clima es más favorable para la producción del tanino; debido esto principalmente a la disminución de los gastos de transporte, al conocimiento exacto de los mejores medios de cultivo, al conocimiento de procedimientos de extracción del tanino, proporcionando extractos muy ricos, al descubrimiento de nuevas plantas taníferas de los climas cálidos, y, por último, al aumento constante de las nuevas aplicaciones dadas al cuero, industria en la que las plantas curtientes tienen gran demanda.

### Consideraciones generales sobre el curtido de pieles

Se llama cuero a la piel de los animales transformada en una sustancia inalterable, que no puede entrar en putrefacción.

Una piel fresca expuesta al aire y a una temperatura elevada se altera rápidamente. Existen numerosos medios de preservar la piel, es decir, de convertirla en cuero.

Pocas artes e industrias disponen, desde los tiempos más remotos, de un campo de acción tan grande y variado como es el arte del curtidor. Uno de los sistemas más elementales de curtido primitivo, que aun se practica por ciertas tribus de esquimales, de tibetanos y de indios, es el siguiente: sus mujeres mastican las pieles ligeras para ablandarlas y las tratan después con aceite de pescado, obteniendo de este modo una piel muy flexible, que se emplea como abrigo. Ciertos pueblos africanos se han hecho famosos por la preparación de pieles, de una morbidez admirable, las que obtienen a fuerza de golpearlas fuertemente. Nuestros indios conocen muy bien el procedimiento de desecación, sea expuesta la piel al sol o sea expuesta a la sombra, untándola de sal de cocina. Todos estos procedimientos son muy imperfectos, y aunque sean eficaces se deben tomar como un medio enteramente provisional. El procedimiento de conservación definitivo, es el curtido al tanino, que produce el cuero.

Consiste el curtido en dejar absorber a la piel una cierta cantidad de tanino con objeto de asepticar la piel y luego volverla imputrescible. El tanino se combina con las fibras dérmicas de las pieles para transformarlas en tanatos de gelatina,

combinación todavía mal conocida, que impide la aglutinación de las fibras y la contracción y putrefacción de la piel.

Otros principios, además, de las materias tanantes vegetales, tienen un efecto análogo sobre la gelatina animal, volviéndola igualmente inalterable. Entre los principales tenemos algunos aceites y algunas sales metálicas como los alumbres. Estos procedimientos, que son muy aplicados en Europa debido a su rapidez, no han desplazado el curtido al tanino, que es mucho más eficaz aunque más largo.

### Tanino

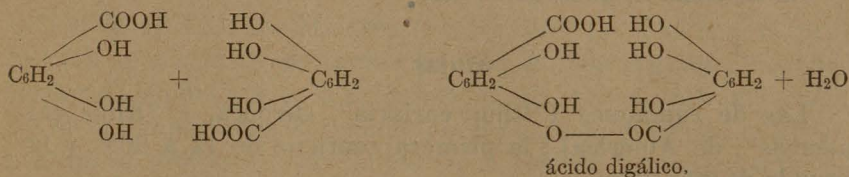
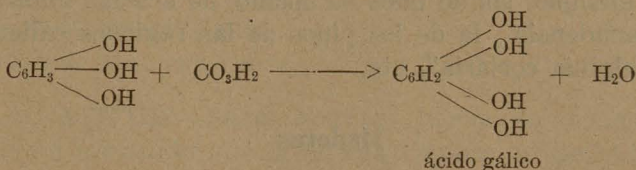
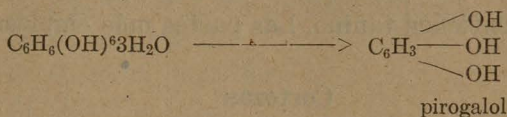
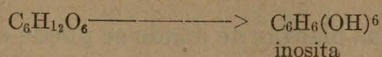
El término tanino se aplica a los compuestos que tienen las siguientes características generales:

- a). Un sabor astringente;
- b). Propiedad de dar coloraciones azul oscuras o verdes con las sales férricas;
- c). Propiedad de formar precipitados con diferentes materias protéicas (gelatina y albúmina) y con ciertos alcaloides;
- d). Propiedad de transformar la piel en cuero.

Casi todos los taninos pueden ser extraídos de las maderas por el agua caliente; son por lo tanto considerados como sustancias extrañas no formando parte integrante de las paredes celulares del tejido leñoso. Cuando son tratados por el acetato de plomo, los extractos acuosos de los taninos dan precipitados de los que el tanino puede ser regenerado por eliminación del plomo por el ácido sulfídrico.

### Origen y formación del tanino en las plantas

Bajo la influencia de la función clorofiliana, se forma el azúcar y ésta da a su vez la inosita (alcohol). Ahora bien, la inosita por deshidratación da el pirogalol o el floroglucinol. Este último por la unión con el ácido carbónico da el ácido gálico. Y dos moléculas de ácido gálico, por pérdida de agua, darán el ácido digálico o tanino de Schiff.



Las últimas investigaciones de Durand sobre las condiciones de formación de los taninos en las plantas, han enseñado que la luz posee una acción marcada sobre esta afirmación. Los castaños y los encinos que crecen en la obscuridad son mucho menos ricos en tanino.

Según Sachs los taninos puede considerarse que se forman en los granos en germinación a expensas de las materias de reserva de estos órganos.

Los hidratos de carbono intervienen por manera semejante en este fenómeno. Pero se ignora cómo se pasa de estos constituyentes a los taninos, y si la producción, a partir de los glúcidos, es directa o indirecta: se trata, pues, de un mecanismo desconocido. El fenómeno parece tener su origen a partir de los glúcidos, en los tejidos de vida muy activa (encinos vegetativos, hojas, órganos patológicos tal como la nuez del encino). Muchas veces, en efecto, se comprueba la coexistencia de taninos y glúcidos. Además, en la mayor parte de los casos, los taninos no se forman sino en presencia de luz y de CO<sub>2</sub>: se comportan enteramente como los azúcares.

### Diversas partes de las plantas de donde se puede extraer el tanino

Muchas plantas producen cortezas, hojas, frutos, raíces, etcétera, que contienen tanino. Las partes más empleadas son las siguientes:

#### Cortezas

Por ejemplo, las de nuez de encino, de acacias mimosas, de "Alies Canadensis", la de los pinos de las regiones calientes, la de "Coesalpinia coriaria", etc.

#### Maderas

La de encinos, quebracho, etc.

#### Hojas

Las de zumagués ("Rhus coriaria", europea, y "Rhus canadensis", de América); la primera contiene de 12 a 20% y la segunda de 20 a 22%.

#### Frutos y nueces

La de "Arca catechú", la de "Acacia catechú", la de "Coesalpinia coriaria", etc.

Las proporciones de tanino que se suelen encontrar en las plantas varía mucho según las especies y condiciones de vida. En el cuadro que sigue se puede apreciar dicha diferencia, de los análisis efectuados en plantas europeas:

Bistorta de Bélgica. . . . .	10	%
Bistorta del Sur de Francia y Australia. . . . .	36	%
Encino de Europa. . . . .	9.5	%
Acacia. . . . .	30	%
Agallas de China. . . . .	58	%

#### Condiciones de la variación de la riqueza en tanino

La calidad de las plantas taníferas depende de muchos factores, siendo los principales los siguientes:

1º LA ESPECIE.—Influye mucho en la cantidad de sustancias tánicas. Así, por ejemplo, tenemos las siguientes variacio-

nes del contenido en substancias tánicas según la especie abajo especificada:

Corteza de Encino roble de primera calidad...	20	%
Corteza de Encino corcho. . . . .	19	%
Corteza de Quercus densiflora. . . . .	16.5	%
Corteza de Quercus ilex. . . . .	15	%
Corteza de Quercus zeen. . . . .	13	%
Corteza de Quercus allia. . . . .	6	%
Corteza de Quercus rubra. . . . .	4.6	%

2º LA LATITUD.—Según Mathieu, la riqueza en tanino crece en general a medida que la latitud empieza a ser más meridional.

3º EL CLIMA.—Mientras más cálido es el clima, la proporción de corteza y de tanino en ésta es más grande. Las particularidades del suelo, la orientación, etc., tienen una influencia sobre la temperatura del medio en el cual se desarrolla el árbol, y luego la producción de tanino en la corteza y madera aumenta. La orientación Sur es la más favorable.

4º CONDICIONES DE VEGETACION.—Mientras más activa es la vegetación, más grandes son la cantidad y la calidad de corteza producida; en efecto, la formación de corteza es más rápida en los buenos suelos que en los malos. Además, esta corteza es más tersa, contiene más savia y menos "ritidome" y por lo tanto más tanino.

5º LA NATURALEZA DEL SUELO.—La base mineralógica del suelo no parece tener una influencia marcada sobre el rendimiento cualitativo y cuantitativo. Los terrenos silicosos, arcillosos y calcáreos producen buenas cortezas, con la condición de que sean limpios, muelles y frescos (Mathey).

6º EL GRADO DE HUMEDAD DEL SUELO.—Los suelos frescos son propios, pero los húmedos son desfavorables para la producción de tanino.

### Papel que desarrolla el tanino en los árboles

A cierta edad las capas de la madera sufren modificaciones más o menos profundas. El almidón acumulado en las capas viejas está demasiado lejos del anillo cambial para poder ser uti-

lizado por este último. Una parte se transforma en tanino, sustancia antiséptica y que colora la madera.

El tanino y la obstrucción de los vasos originan la muerte de los últimos elementos vivientes; pero debido a que el tanino es un antiséptico, conserva las células muertas de la madera.

### Principales usos de las sustancias tánicas

Como fijador en tintorería, en el estampado, en la fabricación de papel y en la coloración de metales.

Se utiliza mucho en la fabricación de tintas. En el laboratorio se emplea para la extracción de los glucósidos y en la preparación de enzimas.

La medicina lo utiliza mucho como astringente y estíptico. En curtiduría sobre todo tiene un gran empleo.

### Arbol del Pirú (Schinus Molle)

Los trabajos de investigación en el laboratorio se empezaron con esta especie forestal, debido principalmente a su gran abundancia en el país, así como a su riqueza en sustancias curtientes y a que hasta ahora ningún estudio que hay sobre este árbol nos indica que se hayan cuantificado las sustancias curtientes en su corteza.

Este árbol pertenece a la familia de las terebintáceas. Se le conoce con los nombres vulgares de: Pimienta de América, Molle, Schinus Molle, Arbol del Pirú, etc.

Es un árbol grande, siempre verde, cuyo follaje elegante y ligero le da un aspecto agradable, llegando a la altura de 10 a 12 pies y aun más. La historia de este árbol es la siguiente, según lo refiere don José Antonio Alzate: "El excelentísimo señor don Antonio de Mendoza, primer Virrey de México, habiendo pasado al Perú para gobernar aquel reino, remitió a su estimada Nueva España una poca de semilla de Molle, que aquí conocemos por Arbol del Perú. Dicha planta no se sembró de intento, pero el viento y principalmente los pájaros, los que nombran jilgueros, zenzontles y otros, fueron los que propagaron las siembras, porque estas aves engullen el fruto, y como la semilla no es digerible, la expelen intacta y así se propaga de uno a otro lugar".

Este vegetal crece con prontitud, ya sea en pedregales o en terrenos fértiles, y aun en terrenos salinos y tequezquitosos vegeta con vigor.

Cada árbol produce gran cantidad de semilla, la que además de servir para la propagación, los indios utilizan para preparar una bebida.

Antiguamente creían que su sombra fuese dañosa, pero esto queda descartado, pues las aves se refugian en ella para libertarse del calor del sol, y los cuadrúpedos hacen lo mismo. Si su sombra fuese dañosa, ya los animales huirían de tan funesto abrigo, pues tienen un gran instinto y siempre se alejan de lo que creen les sea nocivo.

De sus hojas y tallos sale una substancia blanca y odorante, la que disuelta en leche empleaban los antiguos para curar ciertas enfermedades de los ojos. Esta sustancia se conoce en el comercio con el nombre de goma del Perú; exuda del árbol durante los grandes calores del estío. Los indígenas reúnen las lágrimas y forman masas envueltas en hojas de maíz, de magnitud variable, compuestas de fragmentos de diversas formas y tamaños, más o menos esféricas u ovales, lisas o rugosas, de quebradura como de cera cuando está reciente, dejándose penetrar por la uña como la cera de abejas. El color es variable, desde el blanco de leche hasta el amarillo rojizo que toma con el tiempo. Su sabor es algo amargo, picante, y se reblandece entre los dientes, dejando un resabio particular, semejante al de la pimienta cubeba. Tiene un olor análogo a una mezcla de pimienta e hinojo. Quemándola, funde, esparciendo humos blancos de olor semejante al del incienso.

La corteza secada y reducido en polvo, los antiguos la usaban para las enfermedades de las encías; y aplicada sobre las úlceras las cicatrizaban, así como también la infusión cura los tumores e inflamaciones.

De la pulpa del fruto los indios hacen una bebida poniendo los frutos en infusión en el agua y comprimiéndolos en este líquido para hacer salir el jugo, el cual queda mezclado y toma un bello color vinoso. Dicha bebida úsanla como refrescante.

Si se rompen las hojas del pirú, y se echan los pedazos en el agua clara, se ve que se mueven como si se sacudieran y se deslizan en su superficie. Estos movimientos se cree que son

debidos a un jugo resinoso que se reúne en gotitas en la abertura de los vasos rotos, y que viniendo a escaparse súbitamente, da una impulsión retrógrada a los pequeños fragmentos de hojas.

La industria emplea la madera que es muy solicitada para hacer fustes y piezas de carruajes; se le ha empleado también como combustible.

Por los anteriores datos se podrá considerar la importancia que tendrá poder llegar a determinar si la cantidad de sustancia tánica contenida en la corteza es importante desde el punto de vista industrial, así como determinar si dicho tanino es utilizable o no para la curtiduría; pues en caso de llegarse a un resultado positivo, se debería propagar mucho este árbol y seguir un minucioso estudio de todas las propiedades que los antiguos le atribuyen a la goma, corteza, etc.

Antes de proceder al análisis de la corteza, revisé cuidadosamente los diversos procedimientos que se siguen para la cuantificación de las sustancias tánicas, tanto los antiguos como los más modernos. Lo cual una vez efectuado, podría determinar, de acuerdo con los recursos del escaso laboratorio con que cuento, el método que más convenga en el caso.

### Principales métodos que se usaban antiguamente para la dosificación de las sustancias tánicas

Los métodos de dosificación de las materias tánicas están fundados:

1º En la precipitación de las soluciones acuosas por medio de la gelatina, la albúmina, el acetato de cobre, etc.;

2º En la observación que ejercen las pieles, una vez que se les ha quitado el pelo por la cal, sobre las soluciones tánicas, apoderándose solamente del tanino y dejando las otras sustancias libres;

3º En la decoloración que hace sufrir a las soluciones de permanganato de potasio.

a). **Por el acetato de cobre.**—Se hace disolver el tanino en el agua, se precipita esta solución por otra de acetato titulada, cuyo volumen es conocido; se agrega en exceso, se filtra el licor y en el líquido filtrado se mide el cobre restante por medio del cianuro de potasio. Este procedimiento es bueno para el tani-

no puro, pero en las substancias coloridas no se obtiene el resultado que se busca;

**b). Con solución titulada de gelatina sola, o, mezclada con sulfato de alúmina o de amoniaco.**—Se titula una solución y se ve cuánto se necesita de ella para precipitar una cantidad dada de tanino. Este procedimiento tiene el gran inconveniente de que antes de que se verifique completamente la precipitación —pues ésta se hace muy lentamente—, se corrompe la gelatina y no produce el efecto deseado. Lo mismo se puede decir respecto de la albúmina;

**c). Con solución titulada de tártaro emético.**—Este método es incierto, pues no se puede apreciar con certeza la formación del precipitado, aun empleando tanino puro. Es necesario para hacerlo más perceptible, agregar a la solución una pequeña cantidad de cloruro de amonio;

**d). Por medio de precipitación con una solución titulada de cinchonina.**—El sulfato de cinchonina forma con el tanino y las sustancias tánicas, tanato de cinchonina insoluble. Este método parece que ha dado muy buenos resultados.

Consiste en disolver 4.523 g. de sulfato de cinchonina en un litro de agua destilada, colorar la solución con 10 cg. de acetato de rosanilina y agregarle 50 cg. de ácido sulfúrico. De esta manera se obtiene un licor titulado del que 1 c. c. precipita 1 cg. de tanino.

Para llevar a cabo el análisis, se empieza por agotar 10 g. de la materia curtiente por agua destilada hirviente, se lava el residuo y se agrega el agua de lavado al líquido de agotamiento. Se filtra y evapora, si se necesita, con objeto que el todo ocupe un volumen de 500 c. c., diluyendo con agua destilada en caso de que sea necesario. Se toman 50 c. c. de este licor, que corresponden a 1 g. de sustancia por valorizar, y se precipitan con la solución titulada hasta que el líquido por el reposo conserve un ligero tinte rosado. Entonces se lee en la bureta graduada la cantidad de licor titulado que se ha consumido, y por ella se conoce el título de la solución tánica.

La adición del ácido sulfúrico tiene por objeto hacer más insoluble el tanato de cinchonina y favorecer el depósito del precipitado.

La colaración con la anilina, lo hace más perceptible.

Aunque por este método se obtienen resultados muy satisfactorios, no por eso carece de defectos e inconvenientes. Se debe hacer el agotamiento lo más rápido posible, así como decantar cada cocimiento con rapidez y cubrir la vasija. Tanto en estas dos operaciones preliminares, como en la filtración, es imposible evitar del todo la acción del aire por la cual una parte del tanino se convierte en ácido gálico. La precipitación del tanato de cinconina también es muy lenta y el aire puede ejercer sobre la solución su acción oxidante.

e). **Por el permanganato de potasio.**—El permanganato de potasio se decolora por los ácidos gálico y tánico que obran sobre él, produciendo ácido carbónico y una materia no determinada. El poder desoxidante de estos ácidos es tan grande, que se puede por medio del permanganato descubrir cantidades muy pequeñas de ellas. Un licor que contenga un millonésimo de tanino obra sobre el permanganato en los licores ácidos.

Se tratan 10 g. de la sustancia que se va a ensayar, por agua hirviendo, ligeramente acidulada por el ácido clorhídrico; se recogen en seguida todas las aguas de lavado, y se les pone en un vaso de medio litro, y se acaba de aforar con agua destilada hasta 500 c. c. Las materias nitrogenadas se encuentran coaguladas, sea por el calor, sea por el ácido clorhídrico. Se deja reposar el licor, después se toman 50 c. c. que se vacían en un gran matraz; se toman en seguida 10 c. c. de un licor titulado, conteniendo 1% de ácido tánico puro y desecado a 100° C., que se ponen en un vaso semejante al primero; se añaden en cada uno de estos vasos 500 c. c. de agua acidulada por el ácido sulfúrico, y se determina, por medio de buretas graduadas, los volúmenes V y V' de permanganato de potasio, que es necesario verter para obtener en los licores un tinte rosado de igual intensidad. Estos volúmenes, siendo proporcionales al tanino, se tendrá la cantidad de esta materia por simple proporción.

Por este procedimiento se puede determinar una mezcla de ácidos tánico y gálico. Para esto se toma un volumen conocido de la disolución que contienen estos ácidos, y se determina por el primer método el volumen V de permanganato que ellos decoloran.

Este volumen corresponde al tanino y al ácido gálico. Se toma entonces una nueva cantidad de licor, se le trata por albúmina, que precipita al tanino, después se coagula la albúmina en exceso por el calor. Se obtiene así, filtrando de nuevo, un licor que no contiene más que ácido gálico, que se determina directamente con el licor titulado del mismo ácido. Si llamamos V' el volumen de la disolución que decolora el ácido gálico, V — V' corresponderá al tanino, que por un cálculo muy sencillo se determina. Los ácidos cítrico, tártrico, málico, acético, los azúcares, las gomas, la dextrina, las materias grasas y las otras sustancias que puede contener, no obran más que lentamente sobre el permanganato de potasio. El método más sencillo de impedir que estas sustancias obren sobre el reactivo, será diluir mucho las soluciones de agua, de manera que las disoluciones que se tienen que determinar no contengan más que 0.5% de tanino.

Este método me parece el más exacto y uno de los que he usado; pero se necesita mucho cuidado, y repetirlo muchas veces para apreciar bien la coloración que deben tomar los licores; y de consiguiente, para obtener resultados satisfactorios, es también necesario que la cantidad de ácido clorhídrico y sulfúrico para acidular los licores sea constante, pues éstos ácidos influyen sobre la decoloración del permanganato, y podría creerse que había más tanino del que realmente existe, si ha habido exceso de ácido. La solución titulada del permanganato debe tenerse en un frasco tapada y al abrigo de la luz, pues de lo contrario sucedería que una parte del permanganato de potasio se descompondría, se precipitaría un polvo moreno, y por consiguiente se cambiarían las proporciones. Este método es de muy fácil ejecución, y teniendo cuidado da buenos resultados.

**f). Por el método de la piel.**—Se toma una cantidad determinada de la sustancia que se va a valorizar, se trata por agua caliente hasta que el agua salga sin sabor astringente, o hasta que no tenga acción sobre el permanganato de potasio; se divide todo el líquido que se necesitó para agotar la sustancia, en dos partes: una de ellas se evapora poco a poco hasta la consistencia de extracto seco; la otra se hace pasar por unas rodajas de cuero sin pelo colocadas en un aparato de desalojamiento, que en su recipiente inferior tiene una tubuladura, en la cual se adapta una bomba aspirante, para que por medio del vacío el líquido

atraviase las rodajas; si después de una pasada queda ácido tánico en el licor que se reconoce por el precipitado de la albúmina, se vuelve a hacer pasar otra vez, y, si es necesario, otra tercera, hasta que todo el ácido tánico haya sido absorbido por la piel; el líquido que pasa después de constar la ausencia del tanino, se evapora hasta la consistencia de extracto seco. Se pesan ambos extractos y la diferencia da la cantidad de tanino. Para que en las pesadas se desperdicie lo menos posible, conviene tomar dos cápsulas de igual peso; en una de ellas se evapora el líquido que pasó por la piel, y en la otra el líquido primitivo, y se pesan sin necesidad de separar los extractos de las cápsulas, lo que es más fácil y más exacto.

Este procedimiento está fundado sobre la propiedad que tienen las membranas de que, cuando están en contacto con disoluciones en las que haya tanino, absorben este último sin obrar completamente sobre las otras sustancias; éstas deben ser las mismas en los dos extractos, porque su descomposición, si la sufren, será idéntica, por ser las mismas sus condiciones.

Deben tenerse en este método para mayor exactitud las precauciones siguientes:

1<sup>a</sup> Debe la sustancia agotada por el agua caliente, decantarse lo más pronto que se pueda; pues de lo contrario la solución tánica absorbería el oxígeno del aire, se transformaría en ácido gálico, el cual no sería absorbido por la piel, y la valoración sería inexacta;

2<sup>a</sup> Como el líquido que debe atravesar el cuero en el aparato de desalojamiento tarda en pasar, es muy conveniente impedir, lo más posible, la acción del aire que le oxidaría parcialmente y lo transformaría en ácido gálico que no tiene acción sobre la piel;

3<sup>a</sup> Si la sustancia que se va a ensayar es un fruto, conviene tomar de ellos, ver la cantidad de semillas que contiene para saber su relación; luego separarlas todas, porque como no tienen tanino, y sí contienen albúmina y almidón, que a la temperatura del agua hirviendo forman con el tanino un compuesto soluble a más de 50° C., insoluble a menos de 50° C., por lo que se perdería alguna cantidad de tanino. Después, al sacar la relación del tanino contenido en el fruto, se tendría en cuenta el peso de los granos. Con estas precauciones se sacan buenos re-

sultados de este método de valorización; pero es sólo para el ácido tánico, pues para los otros productos, tales como los ácidos gálico, etc., se necesita recurrir al permanganato.

### **Procedimientos modernos para la cuantificación del ácido tánico**

Son muy parecidos a los antiguos, sólo que con algunas ligeras modificaciones. A continuación describiré algunos de los mejores y más fáciles de ejecutar.

#### **Preparación de la muestra para el análisis**

Es de suma importancia la preparación de la muestra, pues de ello depende en gran parte un buen resultado.

La muestra se tritura de modo que pueda pasar por un cedazo de 16 mallas por  $\text{cm}^2$ . Hay veces en que el material contiene partes fibrosas, que no se pueden triturar tan finamente; entonces se muele la muestra y se tamiza, y en seguida se pesan por separado la parte que queda en el cedazo y la que lo ha atravesado, y se toman para el análisis, cantidades proporcionales de una y otra porción.

#### **Preparación de la solución tánica de la muestra para su análisis**

La concentración debe ser tal que contenga, a ser posible, 4 g. de sustancias curtientes por litro.

La cantidad de material necesario para obtener la solución de la concentración ya indicada, se extrae primero con 500 c. c. de agua a temperatura no superior a 50 (preferentemente después de haberla dejado macerar por algunas horas con agua en frío); luego se prosigue la extracción con agua hirviendo, hasta el volumen de 1 litro. La extracción completa debe durar al menos tres horas.

#### **Método de Lowenthal, modificado por Schroder, para la determinación de las sustancias curtientes**

Este método está fundado en el poder reductor del tanino para el permanganato de potasio, en presencia del índigo que sirve de indicador, pues no se decolora hasta que todo el tanino ha reaccionado con el permanganato. Como los productos tá-

nicos contienen en general sustancias no tánicas también dotadas de poder reductor para el permanganato, hay que determinar la cantidad de permanganato consumida por la solución primitiva, y la requerida por la solución destanizada por medio del polvo de piel: la diferencia entre las dos cantidades representa el consumo de permanganato debido a las sustancias curties.

### Reactivos necesarios

1º Solución de Permanganato Potásico, que contenga 10 g. de permanganato en 6 litros.

2º **Solución de Indigo.**—Se obtiene disolviendo 30 g. de carmín de índigo sólido (índigosulfonato sódico) en 3 litros de ácido sulfúrico diluido (1:5 en volumen), agregando 3 litros de agua, agitando y filtrando. Para cada valoración se toman 20 c. c. de esta solución y se diluyen con unos  $\frac{3}{4}$  de litro de agua; deben reducir normalmente unos 10.7 c. c. de solución de permanganato. lo que se verifica con una valoración preliminar. A tal fin, a 20 c. c. de solución de índigo, diluidos del modo antes dicho, se agrega con una bureta el permanganato, primero a razón de 1 c. c. cada vez y agitando fuertemente por 5-10 segundos después de cada adición; cuando el líquido se ha vuelto verde claro, se agregan cada vez solamente 2-3 gotas de permanganato y se agita, continuando así con precaución hasta que el líquido haya tomado un color amarillo de oro definido.

3º **Polvo de Piel.**—Debe ser blanco, lanoso y no contener sustancias solubles en agua fría que reduzcan el permanganato, lo que se comprueba en un ensayo en blanco.

6.5 g. de polvo seco en suspensión en el agua, no deben requerir más de 5 c. c. ni menos de 2.5 c. c. de álcali decinormal para dar con la fenoltaleína una coloración rosada persistente; si la acidez del polvo de piel no está comprendida entre estos límites, se deben corregir añadiendo al agua con que se humedece el polvo antes del tratamiento al cromo (como se especificará más adelante), la cantidad calculada necesaria de álcali o ácido valorado, y dejarla en contacto con él por 20 minutos. Además el polvo de piel no debe hincharse por imbibición, hasta el punto de dificultar el reducirlo después exprimiéndolo a un contenido de agua de 70-75%; y debe estar bastante exento de

sustancias solubles para que lavándolo con agua destilada, 100 c. c. de agua de loción no dejen por evaporación más de 5 mg. de residuo seco.

Sentado esto, se determina en el polvo de piel, secado al aire y conservado en recipiente bien cerrado, la humedad que contiene (que no debe exceder de 14% en el buen polvo del comercio), y se calcula la cantidad en peso de este polvo secado al aire, que equivale a 6.5 g. de polvo de piel seco; tómate el múltiplo de dicha cantidad correspondiente al número de análisis que se han de practicar y se humedece con unas 10 veces su peso de agua (o algo más si el polvo es muy lanoso). Por otra parte se prepara una solución de cloruro de cromo básico, disolviendo en agua cada 100 g. de polvo de piel seco, 2 g. de cloruro amónico cristalizado ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y agregándole 0.6 g. de carbonato sódico anhidro o bien 11.25 c. c. de solución normal de carbonato sódico; si hay que proceder a muchos análisis, se disuelven 100 g. de cloruro crómico en un poco de agua, se agrega poco a poco y agitando una solución de 30 g. de carbonato de sodio anhidro y se diluye el volumen hasta 1 litro; de esta solución se necesitan 20 c. c. por 100 g. de polvo de piel seco, o bien 1.3 c. c. por 6.5 g. de polvo. Se trata el polvo, humedecido como se ha dicho, con la cantidad necesaria de solución crómica, dejándolo en contacto con ella por una hora, luego se exprime bien al través de un trapo y se lava repetidamente con agua destilada, exprimiéndolo de nuevo cada vez, hasta que agregando a 50 c. c. de líquido filtrado una gota de solución de cromato de potasio al 1% y 4 gotas de solución decimal de nitrato de plata, aparezca una coloración roja de ladrillo (precisan por lo común 4 ó 5 lavados); en tales condiciones, los 50 c. c. de filtrado no contienen más de 0.001 g. de NaCl. Por fin se exprime el polvo de piel cromado así lavado, hasta dejarle un contenido en agua de 70-75%, y se pesa el conjunto.

4º **Tanino, del más puro.**—Se prepara una solución acuosa de 2 g. en un litro. El tanino debe estar seco; en caso de duda es conveniente determinar la humedad por desecación a 100 y pesar luego una cantidad correspondiente a 2 g. de sustancia seca.

### Determinación del título del permanganato

A 10 c. c. de solución de tanino (que contienen 0.02 g. de tanino) se agregan 20 c. c. de solución de índigo, se diluye y se valora con el permanganato del modo antedicho. Restando del número de centímetros cúbicos empleados el requerirlo por la solución de índigo, se tiene la cantidad de permanganato consumida por la solución de tanino.

Pero hay que asegurarse de la bondad del tanino empleado; a tal fin otros 50 c. c. de la misma solución de tanino se ponen en un matraz cerrado con tapón esmerilado, con 3 g. de polvo de piel, y se dejan en contacto por 18 ó 20 horas agitando a menudo, luego se filtra y se toman 10 c. c. del filtrado para valorarlos del mismo. Si la cantidad de permanganato empleada en esta segunda valoración (restado el correspondiente al índigo) no excede de 5% de la consumida en la primera valoración, el tanino es adoptable.

Calcúlase entonces el título del permanganato, es decir, la cantidad en peso de tanino que corresponde a 1 c. c. de la solución de permanganato, dividiendo la cantidad de tanino (0.02) por los centímetros cúbicos consumidos por el tanino en la primera valoración; y se corrige a base de la segunda valoración. Así, si el resultado de esta última es aproximadamente 5% del de la primera, se multiplicará el título por 100/95, o con suficiente aproximación, por 1.05.

### Determinación del tanino

La solución de la substancia en examen para esta determinación puede prepararse de modo análogo a los ya indicados, pero debe ser algo más diluido, de modo que 10 c. c. de ella reduzcan 4-10 c. c. de permanganato, y filtrada, si es preciso. Si hay que preparar la solución para esta determinación se pueden tomar, por litro de solución, unos 5 g. de extractos sólidos, 10 g. de extractos líquidos o de materiales ricos como el zumaque, 20 g. de cortezas usuales.

A 10 c. c. de la solución tánica, preparada en las condiciones señaladas, se agregan 20 c. c. de la solución de índigo, se diluye con  $\frac{3}{4}$  de litro de agua y se valora con el permanganato, según las normas antes expuestas, hasta coloración amarillo de oro de

finida. A otros 50 c. c. de la misma solución se agregan 3 g. de polvo piel y se abandona por unas 18 horas, agitando de vez en cuando; luego se filtra y sobre 10 c. c. del filtrado se repite la valoración en las mismas condiciones que antes.

La diferencia entre las dos valoraciones da la cantidad de permanganato correspondiente al tanino absorbido por la piel, contenido en 10 c. c. de la solución examinada, de donde se puede luego fácilmente deducir el tanino % de sustancias, conociendo el título del permanganato.

### Método de Fleck

A los líquidos de extracción reunidos, antes de que se enfríen, se les agrega 30 c. c. de una solución de acetato neutro de cobre al 4%. Se forma un precipitado de aceto-tanato de cobre; se vierte sobre un filtro de cenizas conocidas (el líquido debe pasar verde si la cantidad de acetato de cobre ha sido insuficiente); se lava con agua destilada caliente y el filtro es secado en la estufa, y en seguida calcinado encima de un crisol tarado. Después de enfriamiento, el residuo es humedecido con algunas gotas de ácido nítrico; se evapora el exceso de ácido y se calcina de nuevo. El óxido de cobre bien puro así obtenido es pesado; y el aumento de peso de la cápsula multiplicado por 1.3061 da la cantidad de tanino contenido en la cantidad pesada de muestra.

## RESULTADOS OBTENIDOS EN EL LABORATORIO DE LOS ANALISIS EFECTUADOS EN LA CORTEZA DEL ARBOL DEL PIRU

### Cualitativamente

Seguí el método de los disolventes sucesivos basado en la solubilidad de los diversos constituyentes en los principales disolventes orgánicos.

Como las operaciones de hidrólisis y de saponificación requieren tiempo, debido a esto los disolventes deben quedar en contacto prolongado con el vegetal por tratar, con el fin de permitirles ir a encontrar en el seno mismo de las células los compuestos químicos por disolver.

El análisis general está basado sobre la acción disolvente sucesiva de:

- 1º Eter de petróleo, rectificado;
- 2º Eter sulfúrico, puro;
- 3º Alcohol absoluto;
- 4º Agua;
- 5º Agua alcalina;
- 6º Algunos reactivos especiales. (Schweitzer.)

La evaporación de los disolventes se efectúa a la temperatura ordinaria, pues no se puede pasar de más de 45° C.

### Marcha del análisis

Primeramente hice obrar sobre 50 g. de corteza, 500 c. c. de éter de petróleo, puestos ambos en un frasco con tapón esmerilado. Dejé 8 días, agitando frecuentemente. Después filtré y exprimí.

El residuo, una vez bien desecado, lo traté con 500 c. c. de éter sulfúrico, y dejé macerar 10 días, al cabo de los cuales filtré y exprimí.

El residuo, bien desecado, lo traté con 500 c. c. de alcohol absoluto, y puse en maceración a la estufa a 35°C., por 72 horas.

Filtré y exprimí. En el filtrado pasaron las siguientes sustancias: glucosídicas, tánicas, saponinas, heteroglúcidos, alcaloides; algunos cuerpos ácidos, como mecónico, málico, cítrico.

El filtrado lo concentré y en el residuo efectué las reacciones cualitativas del ácido tánico, habiéndome dado resultados **positivos**. Por lo que se deduce que efectivamente **existen sustancias tanantes en el árbol del Pirú.**

Voy a efectuar otra extracción, y en el residuo que obtenga trataré de identificar la clase de tanino a que corresponde, lo que oportunamente daré a conocer a la superioridad.

### Cuantitativamente

#### Método de Fleck

En un aparato de Soxhlet, se agotaron 10 g. de corteza del árbol del Pirú, con diferentes porciones de agua destilada. A los líquidos de extracción reunidos, antes de que se enfriaran, se les

agregó 30 c. c. de una solución de acetato neutro de cobre al 4%, con lo que obtuve un precipitado de aceto-tanato de cobre; lo filtré en un filtro de cenizas conocidas (habiendo vigilado que el líquido filtrado pasara verde, lo que efectivamente filtró de ese color); lavé con agua caliente el precipitado y una vez estáo, lo llevé a la estufa (100°-110° C.) y una vez bien seco lo calciné en un crisol tarado. Una vez frío, el crisol ya calcinado con el precipitado, traté éste con algunas gotas de ácido nítrico; evaporé el exceso y calciné de nuevo. El óxido de cobre bien puro así obtenido lo pesé; y el aumento de peso que me acusó el crisol, una vez deducido el peso de las cenizas del filtro, multiplicado por el factor 1.3061, me dió la cantidad de tanino contenido en los 10 g. de muestra.

El resultado obtenido fué de 7.8% de sustancias tánicas.

En seguida voy a determinar el ácido tánico, usando la corteza del mismo árbol, pero siguiendo ahora el método de Lowenthal modificado por Schroder, con objeto de comparar los métodos, y si es posible, de cada uno de ellos haré unas 3 ó 4 determinaciones y sacaré la media de entre ellos. Con oportunidad iré rindiendo a la superioridad los resultados que vaya obteniendo.

México, D. F., a 6 de abril de 1938.

**Luis Q. MENDIZABAL,**  
Químico Encargado de la Sección.