

# Composición química de los soros de las Filicineas

por el

Profesor Dr. Obdulio Fernández

y el

Dr. Antonio Ortiz

La química de las plantas del grupo de los helechos no está muy desenvuelta, si se exceptúan datos interesantes obtenidos con las dotadas de cualidades medicinales y de las que se extraen sustancias de aplicación terapéutica, como ocurre con el helecho y con el *Aspidium dilatatum* de los países bálticos. Hay algunas pocas noticias más, difundidas en la bibliografía científica, atinentes a sustancias típicas predominantes, como la urea en unos casos y la betaina en otros.

De fecha más reciente son las investigaciones realizadas para aislar y caracterizar saponinas por métodos biológicos, y aun tratar de establecer una relación entre la actividad medicinal y su potencia hemolítica.

Menos avanzada se halla la química relativa al aparato reproductor de estas plantas. En otras próximas en la serie botánica se han efectuado durante los últimos años trabajos que tuvieron éxito en cuanto se refiere al hallazgo de alcaloides y de fosfátidos en las esporas del licopodio, material muy importante en la técnica farmacéutica (1). En el *Polypodium aureum* se ha señalado la presencia de los fermentos que integran la emulsina. También en el orden puramente biológico de apreciar diferencias de macro y de

---

(1) Achmatowicz, *Chimica e Industria*, 1938, 20, 358.

microsporas por vía química se han registrado algunas memorias correspondientes a especies de la familia de las Selagineláceas (2).

No nos guía expresamente el deseo de encontrar alcaloides, sino de estudiar los soros como representativos de la función de las flores y de las semillas en las plantas fanerógamas. Y todavía, presintiendo un más allá de carácter biológico, nos animó el anhelo de ver si en la espora destinada a perpetuar la especie se almacenan fermentos oxidantes que deben jugar papel de importancia en la función reproductora.

La estructura de los soros casi siempre es igual; un prodigio de belleza y de economía: las esporas, dispuestas en los huecos del arco que forma el esporangio, hueco parecido al de una rueda dentada, son pequeñísimas; tanto, que hace casi imposible la separación de aquéllas, circunstancia a la que se debe no haber hecho por separado el análisis de las esporas y de los esporangios; el resto, o sea la armadura del esporangio, está formada por hemicelulosas y celulosa en pequeña proporción, unidas a una masa de lignina, en tal cantidad, que en algunos de los estudios puede afirmarse que el 50 por 100 es lignina y en otros la cifra se encuentra cercana a la en que se halla en la madera de pino, próximamente de 35 por 100.

Por esa circunstancia inesperada los componentes albuminoideos de los soros son escasísimos y no alcanzan casi nunca cifras superiores al 6 por 100.

El soro, aunque colocado en el envés de la fronde del helecho, debe sufrir las contingencias atmosféricas y ha de estar sujeto a la acción del agua persistente en las comarcas donde crecen estas plantas. Muchos frutos fanerogámicos están cubiertos por una purina integrada por etólidos, y algo semejante, de carácter lipóidico, forma parte de la trama del soro. Estos órganos reproductores no se mojan por el agua, cualidad que se debe a tener mucha grasa y además un fosfátido cuyo peso se eleva al 4 por 100.

Los soros no contienen fécula; pero sí un hidrato de carbono ya aludido, una hemicelulosa que en algunas especies debe llevar coordinado hierro y aluminio o ambos metales juntamente. Responde esta circunstancia, interesante en la biología, a un hecho precisamente contrario al que nos indujo al estudio de los fermentos oxidantes de las esporas. Hoy no nos es posible precisar

---

(2) Sosa y Sosa-Bourdoul., *Comp. Rend. Acad. Sciences*, 1940, página 59.

si las hemicelulosas constituyen la armadura del espogangio o son materiales de reserva de la espora, en defecto de los feculentos contenidos en las semillas de las fanerógamas. Por lo tanto, estamos lejos de enjuiciar la cuestión derivada de la existencia del hierro y del aluminio en la espora o sólo en el esporangio, y la que resulta de los posibles cambios químicos entre las materias del continente y del contenido: esporangio y esporas.

Hemos expresado ya que el impulso inicial del trabajo se debe a la verosimilitud de que en la reproducción de las plantas inferiores los fenómenos oxidantes predominen sobre otros actos químicos. Los soros no contienen ni oxidasa ni catalasa, salvo en la *Escolopendra*, y al menos en el período en que se ha recogido: a cambio de esta sustancia, quizá permanente y no circunstancial, contienen cantidades relativamente grandes de hierro y aluminio, en consonancia con un hecho que consta en la bibliografía, cual es que el helecho virgen (la planta entera) produce cenizas con 15 por 100 de óxido férrico.

En varios de estos soros, durante el proceso analítico, ha sido dable separar hierro y aluminio, mas no totalmente, sino que la hemicelulosa los ha retenido de modo pertinaz, lo cual presupone no sólo una forma particular de unirse éstos metales a otros componentes biológicos, sino una función supletoria motivada por la ausencia de fermentos oxidantes. Los fermentos respiratorios contienen hierro en forma de hemina; las catalasas, de función biológica hoy no bien interpretada, contienen hierro unido a grupos pirrólicos. Quizá en la filogenia química de las plantas inferiores no se ha alcanzado la ciclización del monómero de la hemicelulosa, para producir furano, ni su aminación para sintetizar pirroles, y a eso deba su razón de existencia la de compuestos ferruginosos de hemicelulosa que actúen como fermentos respiratorios allí donde la filogenia química se mostró insuficiente, aunque sea sólo en alguna fase vegetativa, para sintetizar peroxidadas y catalasas.

En fecha no lejana se han publicado numerosas memorias acerca de estudios relativos a las propiedades peroxidásica y catalásica del hidróxido férrico y a su inhibición por el influjo de diversos agentes químicos (3).

Es particularmente curioso cuanto se relaciona con las hemi-

---

(3) Krause y Alaszwka, *Berichtg*, 1938, 71, 2.892.

celulosas que se extraen por medio de los álcalis a concentraciones no mayores de 5 por 100.

Conceptúanse estos productos, así disueltos y precipitables por los ácidos minerales, como ácidos urónicos, combinados con una pentosa (arabinosa o xilosa), y en algunos casos con glucosa o galactosa, pero las sustancias que se han extraído poseen color oscuro que no se sustrae por reiteradas disoluciones en álcalis ni precipitaciones con ácidos. Atribúyese este intenso color al cuerpo llamado X, complejo de lignina y furfurool, que no desaparece más que por intentos sucesivos de precipitación fraccionada con alcohol y de cloruración y de bromuración posteriores.

No es nuestro propósito ocuparnos por ahora de resolver este problema, pero sí hemos advertido que las hemicelulosas, por su estructura de hidratos de carbono, deberían ser acetilables, y en la de los soros del *Asplenium Trichomanes* no se ha conseguido acetilarla más que en pequeña escala con el anhídrido acético unido al ácido sulfúrico; método el más enérgico de los conocidos y que se empleó expresamente por Franchimont para acetilar celulosa (4). El número de acetilos que puede adquirir un ácido urónico es considerable, y la hemicelulosa a que se ha hecho referencia sólo ha adquirido 4,66 por 100 de acetilo.

No está en consonancia este hecho con los conocidos hasta ahora de hemicelulosas integradas por una molécula de ácido glucurónico y 16 de azúcar de seis átomos (5) y con los relativos a la flor de lúpulo, de la que se extrajo la primera hemicelulosa floral y que en el orden ontogénico debería ser la más parecida a la de los soros. Se halla constituida por xilanas con gran cantidad de lignina (6).

De aquí que la pregunta que surge ante los hechos por nosotros observados y los aducidos por varios experimentadores en distintos ramos del saber es: ¿El número de oxhidrilos existentes está acetilado en parte, como en los antígenos hidrocarbonados, de varias razas de muchos microbios, pneumococo especialmente, y en parte coordinado con hierro y aluminio, para formar los fermentos respiratorios que suplan la falta de proxidasas y de catalasas?

La coincidencia de que las esporas ofrezcan una composición parecida a la de muchos gérmenes y de que sean pequeñísimas,

---

(4) Mingo, M., *Tesis doctoral*, Madrid, 1934.

(5) Anderson y Knismann J., *Biol. Chemistry*, 1931, 94, 39.

(6) Angell y Norris, *Biochem Jour.*, 1936, 30, 2.150.

hace verosímil que se repartan fácilmente por el aire en el otoño, y causen esos síntomas del coriza llamado de heno, del asma bronquial o de la urticaria, que se atribuye como causa única al polen de las plantas pratenses. Notamos un hecho singular en este aspecto: que el polen del *Pinus silvestris*, causante de alergias y ensayado en útero de hembras de cobayo (7), contiene dos formas de nitrógeno en proporciones casi iguales, una precipitable por el hidrosol férrico y otra no coagulable: interpretando nitrógeno coagulable como albuminoideo y nitrógeno no coagulable como fosfatídico, se encuentra semejanza absoluta en la forma de reparto nitrogenado en los soros de escolopendra, comparada con la de los granos de polen del pino.

Como extensión de las correlaciones funcionales debe mencionarse una posible fuente de actos oxidantes. Los soros son ricos en fosfátidos, mucho más que las semillas fanerogámicas y que el polen. De las semillas más abundantes en fosfátidos, del altramuz, por ejemplo, se ha extraído 2,9 por 100 de esos compuestos lipoidicos, y en cambio en los soros se han conseguido cifras de 3,59 y 4,42 por 100. En la hidrólisis de estos componentes celulares se ha obtenido una mezcla de los ésteres metílicos, en los cuales se ha determinado su índice de yodo, investigación de la que resulta que éste es próximo a 40 por 100, indicio seguro de que alguno de los ácidos esterificantes de la glicerina es de carácter eténico. Los derivados estéreos que contienen dobles ligaduras están capacitados para adquirir oxígeno y formar peróxidos de función oxidante, y Fernández (O.) (8) lo ha probado corroborándolo por hidrogenación de la lecitina, que al convertir los ácidos eténicos en saturados pierden esa cualidad productora de peróxido que seguramente colabora con las peroxidases en las oxidaciones biológicas.

La aptitud oxidante del fosfátido ha servido de punto de partida a Fernández (O.) y Folch (R.) para investigar la presencia de estos derivados en productos medicinales (9). Resalta el interés de esta afirmación otra de Fournéau y Madinaveitia (10), según la cual la lecitina actúa de transporte de oxígeno a los tejidos por el influjo del hierro, y como se notará en la exposición de los casos analíticos relativos a los soros, éstos son abundantes en hie-

---

(7) Loef. F., *Biochem. Zeit.*, 1928, 203, 226.

(8) *Bulletin de la Société Chim. de France*, 1925, 37, 1.085.

(9) *Anales Soc. Españ. Fís. y Quím.*, 1932, 30, 849.

(10) *Síntesis de medicamentos orgánicos*, página 254.

ro, acerca de cuya importancia biológica se ha hecho aquí una pequeña alusión.

Se ha indicado anteriormente que la armadura del soro, contra lo que podía esperarse, no es de celulosa, sino de lignina, sustancia que se halla en las maderas como producto de la lignificación celular, pero que también se ha encontrado al lado de las materias pépticas de algunas semillas fanerogámicas. Acaso no ofrezca interés el estudio de la lignina, pero por hallarse en seres inferiores y por si pudiera ilustrar la constitución química de la aislada de la madera, y sobre todo su origen y su formación en las plantas, la estudiaremos por separado con el detalle que merece. Nos hemos limitado a evaluar el metoxilo  $\text{OCH}_3$ , que es igual al hallado por Hilpert y Krüge (11) en las semillas de cubierta clásica, 2,25 por 100, y distante del obtenido por Bertrand y Brooks (12) en varias maderas, de 2,5-6 por 100.

### EL METODO ANALITICO

En los soros se ha determinado la grasa susceptible de ser extraída por el éter. Como estos órganos no se mojan por el agua, hemos preferido, en primer término, separar las materias solubles en disolventes orgánicos. La grasa extraída no contiene fósforo, de lo que debe inferirse que éste se halla en los fosfátidos, como en efecto así es. Esta grasa parece de tipo corriente, constituida por ácidos sólidos en su mayor parte, por tanto, saturados, como lo atestigua la medida de su índice de yodo, oscilante entre 11 y 40 por 100. Además, el punto de fusión del conjunto de los ácidos se aproxima al del ácido mirístico sólido y saturado. El índice de refracción sólo se ha estimado en una de las grasas.

El insaponificable también ha sido objeto de atención especial, porque le constituyen esterinas precipitables por la digitonina, productoras de las reacciones de *Liebermann*, y otra sustancia en menor proporción, la cual, por la cifra de bromo que absorbe, parece un carburo polieténico que quizá sea esqualeno, aislado también en seres inferiores.

Después de las grasas se han extraído los fosfátidos. Hay mu-

(11) *Berichte Ch. G.*, 1938, 72, 40.

(12) *Ann. Fermentations*, 1938, 4, 534.

chos procedimientos para la extracción de estos compuestos fosforados, pero sólo tras largos ensayos decidimos emplear como disolvente la mezcla de alcohol y de benceno en proporción de 80 por 20. Esta mezcla separa en caliente un fosfátido céreo amarillento, que ha sido alcoholizado conforme a la técnica de Fournau y Piettre (13). De los productos de metanolisis con ácido clorhídrico hemos deducido la consecuencia de que los fosfátidos aislados de los soros son más complejos de lo que resulta de la reacción, porque durante la actuación de la corriente gaseosa de ácido clorhídrico se ve cómo el líquido se colorea en rosa y en rojo y después en negro, y al diluir la masa en agua no se disuelve la parte negra en éter; prueba de que esas materias, probablemente húmicas, proceden de la deshidratación gradual del azúcar del fosfátido. Parece que hasta hoy no existe una demostración terminante de que los fosfátidos sean complejos de glúcidos.

No obstante, se han aislado los éteres metílicos en proporción parecida a la resultante de la alcoholisis de la lecitina, y después se han determinado el fósforo y el nitrógeno para hallar la relación en que se encuentran estos elementos, relación 1,4, también parecida a la de la lecitina, 1,6.

Evidentemente que esta relación es variable para cada soro, y además, a causa de la escasez del material natural con que se trabaja, no hemos conseguido diferenciar claramente si el derivado nitrogenado es colina o es colamina, aunque por el olor desprendido en ensayos aislados con lejía de potasa parece trimetilamina y, por tanto, esta amina procederá de la colina.

Algún ensayo analítico más hubiera sido necesario realizar como complemento de los anteriores relativos al fosfátido, tal como la comprobación de la actividad óptica del ácido glicerofosfórico resultante de la alcoholisis, pero las cantidades disponibles de materia prima no son crecidas y por tal motivo hay que prescindir de la investigación de ciertas modalidades que no son fundamentales, pero que completarían el trabajo.

Luego del aislamiento de los productos anteriores, responsables de la falta de imbibición del soro por el agua, hemos tratado de aislar los compuestos solubles en este disolvente, pero a base de acidez. Esta acidez debe ser, primero, la tartárica diluida, y luego,

---

(13) *Bulletin Soc. Chim. France*, 1925, 11 (4), 805. *Sintesis de medicamentos orgánicos*.

la clorhídrica, más fuerte. El agua acidulada con tartárico al 1 por 1.000 separa glucosa, fenoles, taninos, quizá ácido quínico, oxalatos, fosfatos, calcio, magnesio, hierro y aluminio, mas no completamente estos dos últimos, porque el ácido clorhídrico al 2 por 100 sustrae nuevas cantidades, especialmente de hierro y aluminio, prueba de que estos elementos se hallan combinados en forma diferente de la salina. No se han encontrado en estas fracciones alcaloides más que en mínima cantidad en la escolopendra y sólo indicios de materia albuminoidea.

A continuación se procedió a separar las hemicelulosas, lixiviando los soros con sosa al 5 por 100, que las disuelve en forma que en el líquido alcalino se pueden precipitar por medio del ácido clorhídrico.

El residuo, después de separado el álcali, se lixivia con reactivo de Schweizer (disolución reciente de hidrato cúprico en amoniaco), al que cede la celulosa, precipitable de su disolvente amoniácico con ácido clorhídrico.

El marco sobrante es lignina, componente que se halla en mayor proporción y cuya estructura se estudiará separadamente desde el punto de vista de su contenido en metoxilos, evaluable por el procedimiento de Zeissel Fanto con ácido yodhídrico.

Se hallaba redactado este trabajo cuando, al completar la información bibliográfica en órdenes análogos de estudios, leímos uno de Hilpert y Kruger (14) concerniente a las semillas de plantas, en el que señala el contraste entre la dureza de la cubierta de la nuez, por ejemplo, y la elasticidad de la de castaña vulgar y de Indias. Estos investigadores han informado su Memoria con datos obtenidos de esas cubiertas, pentosanas, celulosa y lignina; pero en ella se leen afirmaciones atrevidas y ya reiteradas, tales como el de ser el reactivo de Schweizer poco menos que inútil para disolver celulosa y que, en cambio, el tejido leñoso retiene cobre en cantidad distinta, pero siempre la misma para cada especie vegetal. Esta última parte es cierta y la hemos corroborado analizando las ligninas de los soros que se conservan para determinar metóxilo, y que, en efecto, retienen cobre, hecho que implica otro también interesante, cual es que las cifras de lignina obtenidas son inexactas y que necesitarían una rectificación, en la que aparecerá descontado el cobre retenido.

---

(14) *Berichte*, 1939, 72, 40.

Los colegas Hilpert y Kruger proceden al análisis de los leñosos cúpricos incinerando; nosotros, después de la incineración, en que se obtiene óxido cúprico, del que se deduce el metal, evaluamos el cobre disolviendo las cenizas obtenidas de un peso de lignina en ácido nítrico diluido y agregando agua, para que en cada 100 c. c. no haya más de 100 miligramos de cobre. En este líquido se determina volumétricamente el metal por el método de Parques modificado por Denigés con disolución 2 N de cianuro potásico, y por el fundado en la descomposición del yoduro potásico por las sales de cobre.

El metoxilo, en la lignina, se ha determinado siguiendo la técnica de Zeissel-Fanto, fundada en la separación del  $\text{OCH}_3$  en forma de yoduro de metilo, al hervir aquella sustancia con ácido yodhídrico de 1,7 d., yoduro que se recoge sobre una disolución de nitrato argéntico, pesando, después de convertir el complejo de plata en yoduro; esta sal se recoge en una placa filtrante.

Innecesario advertir que se ha procedido con lignina cúprica y que se ha descontado el cobre por ella retenido durante la disolución de la celulosa.

Las cenizas se han determinado por el método corriente, y la cuantitativa de sales, con las técnicas descritas en el tratado de Klein (15). Corrobora este análisis la existencia de hierro y de aluminio, que suponemos unido a las hemicelulosas por las razones antes apuntadas, así como de fósforo, del que acaso procediendo con mayores pesos se hubiera podido deducir la existencia de este elemento en varias formas, pero que hemos tenido que limitar al de fosfórico en los fosfáticos y al total.

Además de estas formas hubiera sido interesante deducir la nucleínica y la fitínica, por lo menos la primera como constituyente celular, y la segunda como alimento de reserva en combinación estérea con la inosita y con el calcio y el magnesio.

Aisladamente se ha practicado la evaluación del nitrógeno para deducir la cifra de materia albuminoidea constituyente de la espora más que del soro. De la cifra de nitrógeno obtenido, que no es grande, hay que restar la de este elemento hallado en la cuantitativa del fosfátido, en el que se halla en forma de colina o de colamina. En alguna ocasión las cifras de nitrógeno están repartidas casi por mi-

---

(15) *Handbuch der Pflanzenanalyse*, t. II, pág. 98.

tad, de suerte que el peso de albuminoides radicante en el soro no es considerable.

Se ha indicado antes que el objetivo principal de este trabajo era inquirir la existencia de fermentos oxidantes en los soros; al efecto, se han puesto en práctica procedimientos para aislar y mediar catalasas y peroxidasas, pero sólo en la escolopendra se han podido apreciar los dos fermentos, y en el *Athyrium filix Femina R.* sólo la peroxidasa.

No hay que escribir que este esbozo de marcha no se ha seguido desde el momento en que se inició el estudio, sino que es el resultado de los ensayos diversos que se han realizado y de los datos que otros investigadores han logrado en distintos aspectos de la química vegetal.

El estudio quedaría incompleto si no se dedicaran unas líneas a exponer los resultados, poco interesantes, de la sublimación.

El método seguido, en parte es *macro* y en parte es *micro*; pero siempre se procuró trabajar con las mayores cantidades, según la pauta aconsejada en el Klein (16).

Los sublimados constantemente son ácidos, y en algunos ejemplos, como en la escolopendra, las gotas condensadas son abundantes, aunque nunca llegan a solidificarse.

No se han hallado alcaloides ni betainas sublimables.

La investigación microscópica complementaria tampoco ha revelado la existencia de formas cristalinas que constituyeran un indicio de algún nuevo compuesto químico.

## CENIZAS

Las cenizas son reflejo de la composición mineral del organismo, nunca más que un indicio del metabolismo inorgánico y jamás implican un esbozo de reparto ni de unión de los componentes minerales a los orgánicos formadores de la molécula bioquímica. Pero como representativas de la cantidad de sustancias inorgánicas totales, tienen gran significación.

Las cenizas de los soros son bastante altas; algunas han alcanzado la respetable cifra de 9 por 100; pero la generalidad se mantiene en 4 por 100. Cuatro componentes se destacan entre los soros:

---

(16) Loc. cit.

la sílice y el ácido fosfórico, del lado de los aniones, y el hierro y el aluminio del de sus antagónicos electroquímicos.

En los comienzos del trabajo creíamos que la sílice representaba una impureza accidental en planta que se desenvuelve sobre piedras y tierra y que en su recolección y limpieza quedaba algo extraño, como es el caso de la dorada, pero se ve que los números 4 y 5 por 100 son bastante persistentes.

La sílice, expresándose así en anhídrido silícico, porque en órdenes de plantas próximas se halla como integrante tangible (equisetos), se ha determinado como tal  $\text{SiO}_2$  y constituye en la dorada el 43 por 100 de las cenizas. En las demás, aunque en menor cantidad, es sustancia preponderante, quizá por ser con la lignina formadora del armazón del soro.

El ácido fosfórico es el revelador del metabolismo de los soros, y por eso su reparto biológico reviste interés superior al de los demás componentes minerales. El contenido en este ión es de los más altos después del silícico, poniéndose al lado del sulfúrico. No hay que atribuir la desproporción respecto a los demás al contenido en el núcleo celular, porque la masa de esporas es relativamente pequeña comparada con la de esporangios; además, no tenemos datos acerca de la cifra próxima de fósforo nucleínico; en cambio, existe un motivo de elevación conocido: el fósforo combinado en el fosfátido, que es especie biológica abundante en los soros.

Hemos admitido como probable y consignado en anteriores líneas que el hierro y el aluminio suplen a los fermentos oxidantes, de que carecen la mayoría de los soros estudiados, y que su reparto es verosímil en coordinación con las hemicelulosas, puesto que en el tartrato férrilico potásico y análogos, en cuanto a estructura química, el hierro entra en los oxhidrilos y raramente en los carboxilos, a lo que se debe que los ácidos orgánicos no le sustraigan de su combinación y sí, en cambio, lo hacen los minerales más concentrados, como el clorhídrico.

El calcio y el magnesio se hallan equiponderados y en proporciones pequeñas que podrán corresponder a la neutralización del carboxilo libre del ácido urónico, en el supuesto de la fórmula anhidrónica, expresada por un ácido glucurónico combinado con una pentosa o una exosa. Hacemos notar la presencia del magnesio, porque durante mucho tiempo ha sido discutida en los órganos florales. Parece, según testimonio de G. Bertrand (*An. Inst. Pasteur*, 1940, 61-119), que por un error analítico se había negado la

existencia del magnesio en el polen, y este investigador demuestra que, en efecto, existe el metal alcalinotérreo, aunque en pequeña cantidad. Nuestros análisis en los soros corroboran las deducciones del bioquímico francés.

Faltan aún datos para establecer relaciones, siquiera aproximadamente, con los demás derivados fosfóricos que pueden existir en los soros, por lo cual nos limitaremos a establecer la relación entre el fósforo total contenido en las cenizas y el fósforo hallado en el fosfátido.

Los soros objeto del análisis pertenecen a las siguientes plantas, recogidas por nosotros en los montes de San Salvador del Vallé y en Cestona, provincias de Bilbao y de San Sebastián, respectivamente.

Los soros analizados pertenecen a las plantas siguientes:

- Scolopendrium officinale* Sm. (escolopendra).
- Athyrium Filix femina* Roth (helecho hembra).
- Polystichum Filix mas* Roth (helecho macho).
- Pteridium aquilinum* L. (helecho común).
- Asplenium trichomanes* L. (politrigo).
- Cetherach officinarum* B. (dorada).
- Aspidium aculeatum* K.

La desecación se ha conducido con lentitud, y cuando la planta estaba seca se separaron los soros por medio de un cepillo de tamaño conveniente en cada caso.

Aunque se ha procurado todo el esmero posible, alguna de las especies quizá lleva algo de la tierra en que vegetó o que por salpicaduras del agua sobre barro ha podido quedar adherida. Hácese tal advertencia porque las cifras de sílice halladas en algunos soros justifican un poco de recelo, aunque varios químicos han encontrado sílice en cantidad relativamente abundante, y además en familias próximas se halla el equiseto, rico en sílice, perceptible al tacto por la aspereza de los tallos. Durante algún tiempo se estimó que la cualidad diurética de los equisetos era causada por la sílice, y a aquélla debe su empleo la medicina popular. Sin embargo, la sílice, como la lignina, deben tener función de soporte para la construcción del esqueleto del soro.

## SCOLOPENDRIUM OFFICINALE SM. (ESCOLOPENDRA)

*Extracción de grasas.*—Se ha procedido a la extracción sistemática con 10,834 gr. de soros. La separación de la grasa se hizo en el Soxhlet durante varias horas para evaporar después el éter a baja temperatura, dejando un residuo que pesa 0,3843 gr., equivalente a 2,5 por 100; el residuo graso es blanco, céreo y fusible entre 55° y 60°. Saponificado con álcali y descompuesto el jabón con ácido clorhídrico, se extrajeron los ácidos con éter. Estos pesan 0,251 gr., que representan 62,84 por 100 de la grasa saponificada, 2,2 respecto de la cifra de soros. El punto de fusión de los ácidos es 60°. No parece que existan muchos de éstos esterificando la glicerina; si acaso, hay una pequeña cantidad de ácido eténico, puesto que, valorado el índice de yodo de la mezcla de ácidos, sólo da una cifra tan corta como 10,11. El ácido sólido, por sus características, parece ácido mirístico  $C_{14}H_{28}O_2$ . No se ha practicado el análisis elemental por no disponerse de producto bastante puro.

A la par se ha evaluado en la grasa el *insaponificable* con la técnica de Spitz y Köning, que resulta ser 0,05 por 100.

Analizado este insaponificable, se ve pronto que, al menos, lo integran dos sustancias. Una, soluble con facilidad en alcohol hirviente, y otra, que no lo es en tanto grado. La primera, que representa la mayor proporción, es una esterina, y la otra, en débil cantidad, parece un hidrocarburo. La parte soluble en el alcohol cristaliza por enfriamiento y produce con brillantez la reacción de Liebermann de las estearinas (color azul, rosa y verde, cuando a la disolución clorofórmica agregada de anhídrido acético se añaden unas gotas de ácido sulfúrico). La característica de esterina se ha completado por su comportamiento con la digitonina, con la que forma en medio alcohólico caliente un *digitónido* blanco sedoso.

La parte insoluble en el alcohol caliente no se disuelve en anhídrido acético, y no causa la reacción de Liebermann: fija gran cantidad de bromo en disolución acética y forma precipitado de compuesto de adición. Sin otro antecedente más preciso, quizá podría pensarse en un hidrocarburo, y por la gran cantidad de halógeno que fija podría ser el esqualeno.

*Extracción de fosfátidos con alcohol-benzol (80 por 20).*—Esta mezcla es la que creemos separa mejor los fosfátidos vegetales.

Lixiviado en el Soxhlet el residuo de la extracción con éter, con la mezcla antedicha, separa 0,2126 gr., que conduce a 1,96 por 100. Este extracto de reacción ácida se ha alcoholizado, según las normas ya citadas en líneas anteriores, con alcohol metílico y ácido clorhídrico; mas, como el peso empleado es muy pequeño, los resultados no son tan precisos ni las deducciones tan terminantes como fuera de desear. Primeramente, prescindimos de los ácidos grasos para estudiar sólo la reacción de nitrógeno a fósforo, definidora de la existencia de fosfátidos. Como la técnica es apropiada para cantidades mayores de sustancia (5-6 gr. como mínimo), después de expulsado el clorhídrico, se diluyó en agua para dividir la disolución de ácido glicerofosfórico y de clorhidrato de las bases en dos partes: en la mitad se determinó el nitrógeno, y en la otra el fósforo, oxidando con nítrico, precipitando con molibdato amónico para disolver después el precipitado en amoniaco, precipitar con mixtura magnesia y calcinar.

Peso de pirofosfato magnésico: 0,0104 gr., que conduce a 0,0027 gr. de fósforo: por 100, 1,27.

Nitrógeno: 0,00196: por 100, 0,967.

Relación de fósforo a nitrógeno, 1,45, semejante a la de lecitina, 1,16, que se adopta como tipo.

*Tratamiento con agua tartárica al 1 por 1.000.*—El residuo del agotamiento con los disolventes anteriores se extrae en lixivador con agua acidulada, con ácido tartárico al 1 por 1.000. El líquido lixiviado, unos 200 c. c., se concentró en el vacío a 20 c. c., y de él, por enfriamiento, cristaliza tartrato sódico potásico en su forma clásica de ataúdes, bien visibles al microscopio. Este líquido contiene glucosa, demostrado por su reducción al Fehling, albúmina revelable al Millon, calcio y magnesio. No existe sacarosa, no produce reacciones típicas de fenoles, cloruro férrico entre otros; pero con el cloruro de nitrodiazobenceno y sosa da color rojo sangrè (flobafenos o taninos alterados). No hay nada alcaloideo a los reactivos corrientes, y, no obstante, el ácido picrolónico produce un precipitado amarillo, constituido por dos clases de cristales en el campo del microscopio: unos, octaedros regulares, y otros, en agrupaciones en formas de abanico. Este resultado le habíamos obtenido también en ensayos preliminares por tratamiento con agua clorhídrica. El tratamiento con ácido clorhídrico al 2 por 100 no difiere del anterior.

*Tratamiento con sosa al 5 por 100 (separación de hemicelulosa, celulosa y lignina).*—El residuo del agotamiento con agua acidulada, por su gran masa, no es conveniente someterlo en su totalidad al nuevo reactivo, porque los álcalis le hinchan notablemente. Se toman del sólido 1,1832 gr. que se lixiviaron con potasa al 5 por 100 en caliente; a medida que atraviesa el álcali la masa de soro se va oscureciendo y filtra un líquido que, con ácido clorhídrico, precipita una sustancia que, redisuelta en sosa, y nuevamente precipitada con ácidos, sigue conservando su color rojo, que al calentarla a la estufa para desecarla se vuelve negra. Esta sustancia es la *hemicelulosa*, cuyo peso es 0,11 gramos, equivalente a 8,7 por 100.

En el líquido en que se ha precipitado la hemicelulosa con el ácido clorhídrico se puede demostrar la existencia de calcio alcalinizando con amoníaco, y agregando oxalato amónico, y en el filtrado del oxalato cálcico, el magnesio, precipitable con fosfato sódico. No se hallan ni hierro ni aluminio en este líquido, lo cual presupone que los álcalis térreos se hallan en combinación con la hemicelulosa, carbohidrato o algo semejante, que no parece contener ningún residuo ácido, pero que acaso sea un ácido urónico.

El resto de la masa inatacada por la sosa, lixivada, con reactivo de Schweizer recientemente preparado, precipitando una disolución de sulfato cúprico al 20 por 100, con ligero exceso de sosa al 30 por 100; el precipitado, después de loción con agua, se disuelve en amoníaco. El líquido azul que lleva disuelta la celulosa, unido a las aguas de loción de los soros, se acidula con clorhídrico, que precipita la celulosa, la cual se recoge en placa filtrante, se lava con agua y seca a 105°, a peso constante.

Peso de celulosa: 0,026 gr., que representa 2,1 por 100.

El residuo que queda, inatacable por el álcali, está formado por lignina, cuyo peso, después de seco, es 0,671 gr., que representa 53,51 por 100. Descontando 7,33 por 100 de cobre, la cifra es 46,17 por 100.

Esta sustancia, hervida con ácido clorhídrico, y floroglucina, produce color rojo, reacción típica de vanilina, componente de la lignina.

Se ve que la masa mayor del soro es lignina, y, por tanto, la armadura del aparato reproductor del helecho es de esta sustancia, cuyo estudio se emprenderá, por estimarlo interesante, y por si de sus análisis y de las relaciones ontogénicas puede deducirse su estructura. Metoxilo de la lignina, 2,22 por 100.

*Cenizas.*—Es curiosa siempre, como denunciadora del metabolismo mineral, la composición de las cenizas. A este efecto, se ha procedido a incinerar 0,8013 gr. de soros, que dejan cenizas 0,0462, equivalentes a 5,37 por 100, las cuales se someten al tratamiento general para evaluar los iones que las integran, y éstos son:

Si O <sub>2</sub> .....	0,0119		Calcio .....	0,0025
Cl .....	0,004		Magnesio .....	0,0023
S O <sub>2</sub> .....	0,0074		Hierro .....	0,0018
P O <sub>2</sub> .....	0,0098		Aluminio .....	0,0019

El anhídrido silícico se halla en proporción mucho más elevada que los demás componentes.

*Fermentos oxidantes.*—La escolopendra es una de las especies de helechos cuyos soros contienen, aunque no en gran medida, fermentos oxidantes, los cuales no se pueden extraer con la facilidad que se extraen otros, porque, a consecuencia de su riqueza en grasa, la disolución fisiológica que se ha de emplear para la extracción no moja al soro. Sin embargo, el agua salada disuelve peroxidasa, demostrable con la reacción del guayaco, y separa también catalasa, porque 10 c. c. del macerado, al 2 por 100, producen 13 c. c. de oxígeno, al descomponer el bióxido de hidrógeno.

*Sublimación.*—El sublimado obtenido no ofrece nada de particular. Es fuertemente ácido y no da reacciones de alcaloides, ni en él existen cristales que definan una especie química.

*Materia albuminoidea.*—Determinado el nitrógeno directamente por el método de Kheldell, en 0,750 gr. de soro da 0,0134 gr., que conduce a 1,79 por 100. Restando de esta cifra la del nitrógeno contenido en el fosfátido, resulta 0,823, que, multiplicado por el factor 6,25, para transformarlo en materia albuminoidea, lleva 5,143 por 100 de esta sustancia, cifra parecida a la que se obtiene con los demás soros de los helechos estudiados.

### ATHYRIUM FILIX FEMINA (HELECHO HEMBRA)

*Extracción de grasas.*—Procediendo en iguales términos que para los demás soros, se han extraído por éter etílico las grasas de 12,215 gr. El residuo de la evaporación ha sido 0,375 gr., que representan 3,069 por 100 de grasas.

Saponificada la grasa para aislar los ácidos, se han extraído 0,216 gr., que equivalen a 57,60 por 100. El índice de yodo de estos ácidos es 43, y su punto de fusión oscila entre 47-50.

El residuo insaponificable extraído por éter de petróleo ha pesado 0,034 gr., que conduce a 9,06 por 100. Este insaponificable ofrece las características y constitución de los demás: una sustancia con carácter de esterina y otra que no lo es.

*Extracción de fosfátidos.*—La lixiviación con la mezcla de alcohol benceno ha separado 0,432 gr., equivalente a 3,53 por 100.

La alcoholisis del fosfátido ha producido:

Pirofosfato magnésico, 0,007 gr., igual a 0,003 gr. de fósforo; 0,92 por 100.

Nitrógeno, 0,0014, que conduce a 0,32 por 100.

Relación de fósforo a nitrógeno, 2,81; mucho mayor que la de la lecitina.

Esteres metílicos: 0,2424, o sea 56 por 100.

Índice de yodo de los esteres metílicos, 45-48.

*Extracción con agua tartárica.*—Ni la extracción con este reactivo, ni con agua clorhídrica al 2 por 100, ha llevado a otro resultado que los conocidos para los demás soros. Existencia de glucosa, indicios de fenoles y de albuminoides, y pequeñas cantidades de hierro, aluminio, calcio y magnesio.

*Extracción con álcali al 5 por 100.*—Ocho gramos y medio de soros agotados, equivalentes a 10,15 de los iniciales, lixiviados con sosa al 5 por 100 dejan 0,841 gr. de hemicelulosa, que corresponde a 8,28 por 100.

El reactivo Schweizer separa 0,266 gr. de celulosa, equivalente a 2,22 por 100; el residuo, lignina cúprica, pesó 5,992, que conduce a 59,01 por 100; descontando 9,35 de cobre, retenido por la lignina, queda 49,66 por 100. Metoxilo de la lignina, 2,52 por 100.

*Materias albuminoideas.*—El nitrógeno total determinado directamente es 1,05 por 100. La diferencia, respecto del hallado en el fosfátido, es 0,73, que traducido en materia albuminoidea es 4,56 por 100, cifra semejante a la suministrada por los demás soros.

*Fermentos oxidantes.*—No se han encontrado catalasas; en cambio, hay peroxidadas, aunque no en gran abundancia.

*Sublimación.*—No se ha obtenido de este ensayo nada interesante.

*Cenizas.*—2,9 de soros, incinerados en cápsula de platino, dejan 0,189 gr., que corresponden a 8,55 por 100 de cenizas, cifra la más alta de entre todas las obtenidas de soros.

Sus componentes, a excepción de los metales alcalinos, se encuentran en las siguientes proporciones:

Si O <sub>2</sub> .....	0,069		Ca .....	0,006
S O <sub>2</sub> .....	0,0334		Mg .....	0,0099
Cl .....	0,0097		Fe .....	0,0012
P O <sub>4</sub> .....	0,023		Al .....	0,0018

Como se ve, el anhídrido silícico representa el factor preponderante, puesto que se halla en la proporción de 36,5 por 100 de las cenizas.

## POLYSTICHUM FILIX-MAS ROTH (HELECHO MACHO)

*Extracción de grasas.*—Partiendo de 9,085 gr. de soros, se obtuvo un extracto etéreo cuyo peso es 0,517 gr., que representan 5,69 por 100.

El residuo, graso verdoso, saponificado con potasa y descompuesto con ácido mineral, da 0,3286 gr. de ácidos grasos, de suerte que el tanto por ciento de éstos es 63,57 por 100. Los ácidos son sólidos, fusibles entre 50-52, y su índice de iodo es 42-44, como el de los ácidos de la manteca de cacao.

Determinado el insaponificable como en los demás soros, se obtienen 0,043 gr., equivalentes a 8,3 por 100 respecto de la grasa. Integran este insaponificable, en su mayor parte, una esterina, soluble en anhídrido acético, y causante de la reacción Liebermann, y en mínima cantidad, otro compuesto, quizá un hidrocarburo insoluble en aquel anhídrido, y no productor de esa reacción coloreada.

*Extracción de fosfátidos.*—El peso de fosfátido aislado con la mezcla alcohol-benceno es 0,3972 gr., que conduce a 4,37 por 100. Como en los demás casos, se ha sometido a la alcoholisis clorhidrometílica, la cual da los siguientes resultados:

Pirofosfato magnésico, 0,0083 gr. = 0,0026 de fósforo, que equivalen a 0,65 por 100; nitrógeno, 0,0018 gr., que representan 0,47 por 100; relación de fósforo a nitrógeno, 1,38; ésteres metílicos, 65,96; índice de yodo de los ésteres metílicos, 44,2.

Una porción de fosfátido de otra muestra, hervida con potasa al 30 por 100, huele a trimetilamina, y, sin embargo, no se ha podido formar su yoduro, hecho que podría interpretarse en el sentido de que la amina terciaria es escasa, y que predomina entre los productos que azulean el tornasol, la colamina (alcohol amino etílico  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), que por poseer función amínica primaria no forma peryoduro.

*Extracción con agua tartárica.*—El tratamiento con agua acidulada y subsiguiente evaporación en el vacío hasta reducir el disolvente a 20 c. c., lleva a un líquido pardo, que abandona unos cristales que son de oxalato cálcico. Contiene este líquido abundante glucosa, albúmina en muy corta cantidad y fenoles, puesto que se colorean en verde fugaz con el cloruro férrico, y produce color con diazoicos, en medio alcalino. No se trata, pues, de floroglucina combinada, como en el extracto etéreo del rizoma.

Contiene también aluminio y hierro; calcio en mayor proporción e indicios de magnesio.

La presencia de aluminio y de hierro indujo a practicar un agotamiento con ácido clorhídrico al 2 por 100, logrando separar así mayor proporción de hierro, perfectamente visible por el ferrocianuro potásico y por el sulfocianuro amónico. Es natural que estos metales formen combinaciones orgánicas en la planta, descomponibles por los ácidos, aunque con lentitud.

*Extracción de potasa.*—La lixiviación con potasa, al 5 por 100, de 2,006 gr. (corregido), separa la hemicelulosa precipitada del álcali con ácido clorhídrico, en cantidad de 0,117 gr., equivalente a 5,84 por 100.

Sobre el residuo se practicó la disolución con reactivo de Schweizer, que extrajo 0,042 gr., que implica 2,10 por 100 de celulosa. El resto, que pesa 1,183 gr., se supone lignina, cuyo tanto por ciento es 59,15. Deduciendo 9,29 de cobre, el resto es 50,46 de lignina. Nótase que el principio inmediato más abundante es la lignina, que, como en otros casos, forma la armadura del soro. Metoxilo de la lignina, 2,16 por 100.

*Materia albuminoidea.*—Practicada la cuantitativa de nitrógeno por el método de Kehlall, da 1,28 por 100. Si se descuenta el nitrógeno hallado en el fosfátido, 0,47 gr., quedan 0,80, que transformado en materia albuminoidea, por multiplicación por el coeficiente 6,25, se convierte en 5,06 por 100, cifra próxima a la de los demás soros.

*Fermentos oxidantes.*—No contienen los soros de helecho macho ningún fermento oxidante, peroxidasa, ni catalasa, y, en cambio, existen en ellos combinaciones de hierro y de aluminio, que pueden suplir esa función oxidante, que predomina en los procesos reproductores.

*Sublimación.*—No ha conducido a ningún resultado interesante.

*Cenizas.*—3,20 gr. de soros producen 0,128 de cenizas, equivalentes a 3,96 por 100. Este residuo está constituido por:

Si O <sub>2</sub> .....	0,0134		Ca .....	0,012
S O <sub>2</sub> .....	0,0395		Mg .....	0,0073
Cl .....	0,0137		Fe .....	0,004
P O <sub>2</sub> .....	0,0242		Al .....	0,005

Destacan en estas cenizas las cifras de hierro y de aluminio, metales que ya se habían revelado durante el agotamiento con ácido tartárico.

### PTERIDIUM AQUILINUM (L.) KUHN (HELECHO COMUN)

*Extracción de grasas.*—El éter extrae de 13,8606 soros una sustancia verde esmeralda, que pesa 1,0458, o sea 7,54 por 100. Al microscopio se ven en esta grasa unas flechas como lanzas de la Edad de Piedra. Índice de refracción, 1,4720 a 18°.

Saponificada esta grasa y extraídos los ácidos, pesan 0,755 gr., equivalentes a 72,19 por 100 de la grasa. Su punto de fusión es 35,40, y su índice de yodo, 20,56. El residuo insaponificable, extraído por éter de petróleo, pesa 0,0818, que representa 0,59 por 100. Este insaponificable parece totalmente estérina.

*Extracción de fosfátidos.*—La mezcla disolvente se vuelve amarilla, y por evaporación deja un residuo que pesa 0,428, equivalente a 3,08 por 100.

Sometido el fosfátido a la alcoholisis clorhídica, produce: ésteres metílicos de ácidos grasos, 0,3226 gr. (75,37 por 100); índice de yodo de los ésteres, 49,64; pirofosfato magnésico, 0,0085, equivalente a 0,0023 gr. de Ph — : (fósforo por 100, 0,53); nitrógeno, 0,001 gr. (0,23 por 100); relación de fósforo a nitrógeno, 2,3.

*Extracción con agua tartárica.*—Se obtuvieron 200 c. c. de un líquido amarillento, que se reduce en el vacío a 30 c. c. Contiene glucosa y carece de sacarosa. Con el cloruro férrico produce color verdé, como si hubiera pirocatequina, y en el cloruro de paranitrobenzenodiazonio, en medio alcalino, produce color rojo intenso. Con yodo y álcali, en caliente, se nota olor yodofórmico, hecho que nos hizo pensar en la probable existencia del ácido quínico.

Existe, además, hierro, aluminio, calcio y magnesio. No se hallan ni alcaloides ni albuminoides. Con el tiempo formó un precipitado cristalino, que nos pareció ácido tartárico, pero que es tartrato cálcico, y pesa 0,31 gramos. El peso de ácido tartárico puesto es 0,2 gr. El agotamiento con agua clorhídrica ha dado resultados parecidos.

*Extracción de hemicelulosas.*—El tratamiento con agua alcalina al 5 por 100 separa 0,79 gr., que equivalen a 5,69 por 100 de hemicelulosa.

Sobre el residuo en reactivo de Schweizer, sustrae 0,331 gr. de celulosa, que corresponde a 2,31 por 100. La parte inatacable es lignina cúprica, que pesando 6,2174 gr. conduce a 44,71 por 100. Restando 5,57 de cobre, queda un peso de lignina igual a 39,14 por 100. Metoxilo de la lignina, 2,32 por 100.

*Materia albuminoidea.*—0,2 gr. de soros, destruidos por el ácido sulfúrico, en presencia de selenio y destilados con potasa, neutralizaron 1,82 c. c. de ácido clorhídrico décimonormal.

Nitrógeno, 0,00252 gr., que equivalen a 1,25 por 100.

De la hidrolisis del fosfátido se ha obtenido una cantidad de nitrógeno equivalente a 0,23 por 100, que, restada de 1,25, cifra total del nitrógeno, deja 1,02, número que, multiplicado por el factor 6,25, que se utiliza corrientemente para transformar aquel elemento en materia albuminoidea, da 6,37 por 100, número más alto de albuminoides encontrado en las siete especies analizadas.

*Fermentos oxidantes.*—Procediendo con la técnica indicada, no se han hallado peroxidadas ni catalasas.

*Sublimación.*—Con el procedimiento usado en estos ensayos, nada de particular se ha conseguido. Se separaron unas gotas oleaginosas, de reacción ácida, y a las seis horas no habían producido nada cristalino.

Interpuestas en ácido clorhídrico, se producen escasas agujas cristalinas, y con el reactivo de Dragendorff se obtiene un precipitado poco abundante y nada característico.

*Cenizas.*—2,25 gr. de soros producen 0,119 de cenizas, equivalentes a 5,28 por 100, y su composición es la siguiente:

Si O <sub>2</sub> .....	0,0369		Ca .....	0,0063
S O <sub>4</sub> .....	0,0283		Mg .....	0,0057
Cl .....	0,0093		Fe .....	0,004
P O <sub>4</sub> .....	0,0241		Al .....	0,0048

### ASPLENIUM TRICHOMANES L. CULANTRILLO BASTARDO

*Extracción de grasas.*—4,88 gr. de soros dejan como residuo de evaporación del éter empleado 0,179 gr., equivalentes a 3,66 por 100, que, saponificados con potasa y extraídos con éter los ácidos, luego de descompuesto el jabón, dejan 0,107 gr. de ácidos grasos fusibles a 55-60°. Tanto por ciento de ácidos, 59,77, y su índice de yodo oscila entre 53-55.

Por extracción con éter de petróleo, según la técnica expuesta, se obtiene un residuo insaponificable, cuyo peso es 0,008 gr., cifra que representa 4,46 por 100 de la grasa. Este insaponificable es amarillo céreo, y constituido también por dos partes: una, soluble en alcohol caliente y en anhídrido acético, que cristaliza del primer disolvente como materia pegajosa, produce la reacción Liebermann y precipita con la digitonina. A la sustancia menos soluble no se la pueden apreciar estos caracteres.

*Extracción de fosfátidos.*—La extracción con la mezcla de alcohol-benzol deja un residuo de 0,103 gr., equivalente a 2,11 por 100 de fosfátido.

En la alcoholisis metilica del fosfátido se extraen con éter 0,075 gramos de esteres metílicos, que representan 72,81 por 100 de ácidos grasos, cuyo índice de yodo es 31,7, de suerte que no es crecida la cantidad de ácidos eténicos contenidos en el fosfátido.

Determinado el fósforo, resulta un peso de pirofosfato magnésico igual a 0,0049 gr., equivalente a 0,002 de fósforo, que representa 1,94 por 100 de este elemento en el fosfátido.

De nitrógeno se ha encontrado 0,00096 gr., correspondientes a 0,93 por 100.

La relación de fósforo al nitrógeno es 2,08, poco más elevada que la de la lecitina.

*Extracción con agua tartárica.*—No ha conducido a nada diferente a los demás soros. Reducido el volumen a 20 c. c., se ha comprobado la presencia de glucosa, la de albuminoides en cantidad escasísima, pero no hay alcaloides.

En agua clorhídrica al 2 por 100 se han visto, preferentemente, metales, aluminio, hierro, calcio y magnesio. No hay alcaloides, aunque sí un precipitado con ácido picrolónico, y sólo indicios de materia albuminoidea.

*Extracción con potasa al 5 por 100.*—Se oscurece visiblemente la masa, y el álcali arrastra ese color. El líquido precipita con ácido clorhídrico, y el precipitado redissuelto en álcali y de nuevo insolubilizado con ácido clorhídrico se recogió en placa filtrante, lavándolo, secándolo y pesándolo.

Peso de hemicelulosa, 0,2028 gr.: 4,6 por 100.

La hemicelulosa, fuertemente oscura, se ha acetilado, aunque se disuelve mal en el anhídrico acético. 0,13 gr. saponificados con ácido bencenosulfónico y destilado en corriente de vapor, necesitaron para neutralizarse 1,4 c. c. de sosa n/100, equivalente a 4,66 de acetileno por 100, dato que revela lo impura que es la hemicelulosa.

El residuo fué agotado con reactivo Schweizer, que disuelve la celulosa: acidulada la disolución amoniacal con clorhídrico precipita la celulosa, que, lavada y pesada en la placa filtrante, da 0,2088 gr., equivalentes a 4,70 por 100.

El residuo, bien lavado y seco, se considera como lignina cúprica, que, lavada, seca y pesada, da 2,7106, que equivale a 57,10 por 100. Si se deduce 9,45 de cobre, fijado, quedan 47,65 por 100 para lignina. Metoxilo de la lignina, 2,30 por 100.

*Materia albuminoidea.*—Restando de la cifra de nitrógeno hallada directamente la que corresponde al fosfátido, resulta 0,62 por 100, que, multiplicado por 6,25, da 3,87 por 100 de materia albuminoidea, cifra verdaderamente pequeña.

*Fermentos oxidantes.*—No se ha encontrado ni peroxidasa ni catalasa.

*Cenizas.*—0,712 gr. dan 0,0447 de cenizas, que conduce a 6,29 por 100. Los iones están repartidos de la manera siguiente:

Si O <sub>2</sub> .....	0,014		Ca .....	0,0034
S O <sub>2</sub> .....	0,0083		Mg .....	0,0029
Cl .....	0,0041		Fe .....	0,0016
P O <sub>2</sub> .....	0,0077		Al .....	0,0018

Como en otras cenizas, el anhídrido silícico es el componente que se encuentra en mayor proporción.

### CETERACH OFFICINARUM WILLD. (DORADA)

*Extracción de grasas.*—De 12,075 gr. de soros extrae el éter etílico 0,291, que equivalen a 2,4 por 100. La grasa es blanca, pero alguna vez ha sido verdosa, quizá por la existencia de clorofila, que se ha mantenido intacta a través del tiempo.

0,45 de grasa producen 0,0147 de ácidos grasos, que representa el 32,6 por 100 de aquella sustancia. Índice de yodo de estos ácidos, igual a 20,8.

0,16 de grasas dan 0,058 gr. de insaponificable, o sea 33 por 100. El insaponificable, uno de los más abundantes de los obtenidos, también está formado al menos por dos sustancias: la más soluble en alcohol, de aspecto céreo, responde a la reacción Liebermann; la menos soluble no es esterina, pero los datos obtenidos no permiten aventurar juicio acerca de su posible composición. Tratamos de ensayar si era algo vitamínico, pero con cloruro de antimonio, en disolución clorofórmica, no tuvimos éxito.

*Extracción de fosfátidos.*—La mezcla de alcohol benceno extrae 0,4344 gr., que corresponde a 3,59 por 100. Se ha alcoholizado en

los términos ya conocidos, formándose durante el paso del gas clorhídrico, color rojo, que cambia en rosa por los álcalis. De la operación se han extraído 0,1823 gr. de estères metílicos, o sea 73,15 por 100, cuyo índice de yodo es 40,09.

Pirofosfato magnésico, 0,005 gr., equivalentes a 0,0013 de fósforo, 0,50 por 100.

Nitrógeno, 0,0005 gr. = por 100, 0,22.

Relación de P/N = 2,27.

*Extracción con agua tartárica.*—El líquido resultante de la lixiviación, 200 c. c., se reduce en el vacío a 20 c. c.; contiene glucosa, un fenol, que colorea en verde fugaz el cloruro férrico (pirocatequina), aluminio, hierro, calcio y magnesio. Abandonado a la cristalización, se va separando lentamente oxalato cálcico, cuya forma típica se ve bien al microscopio.

Como en el análisis de otros soros ha ocurrido, el ácido tartárico no ha sido suficiente para separar los componentes minerales, puesto que en la lixiviación clorhídrica se hallaron ácido oxálico, aluminio, calcio, magnesio y hierro, este último en muy corta escala. No hay albuminoides ni alcaloides.

*Extracción con potasa al 5 por 100.*—2,05 gr., equivalentes a 2,45 del peso inicial de los soros ya extraídos, se lixivian con álcali caliente, que provoca la imbibición, aumentando el volumen de modo considerable, y adquiriendo todo un tinte rojo oscuro. Continuada la lixiviación hasta que el álcali salga incoloro, se precipita la hemielulosa con ácido clorhídrico, y recogida en placa filtrante, pesa 0,047 gr., equivalente a 1,91 por 100. Sobre el marco de los soros se agregó el reactivo Scheweizer, que extrajo de la masa 0,043 gr., o sea 1,75 por 100 de celulosa. El residuo se atribuye a lignina cúprica, que, pesada, es 1,3574 gr., equivalente a 55,40 por 100.

Al restar 6,04 de cobre, quedan 49,36 de lignina.

Metoxilo de la lignina, 2,29 por 100.

*Materia albuminoidea.*—Nitrógeno: determinado directamente el nitrógeno, da 0,0029 gr., equivalente a 1,016 por 100. Restado el nitrógeno del fosfático, queda 0,796 gr., que, multiplicado por 6,25, da 4,97 por 100 de materia albuminoidea.

*Fermentos oxidantes.*—Carece de peroxidasas y catalasas.

*Sublimación.*—No se ha obtenido nada diferencial, ni sublimado cristalino de ningún aspecto.

*Cenizas.*—0,9412 gr. de soros producen 0,087 de cenizas, equivalentes a 9,23 por 100, cifra muy alta, comparada con las demás. El reparto de iones es el siguiente:

Si O <sub>2</sub> .....	0,036		Ca .....	0,0037
Si O <sub>4</sub> .....	0,0147		Mg .....	0,0034
Cl .....	0,006		Fe .....	0,0027
P O <sub>4</sub> .....	0,0117		Al .....	0,0022

El factor que destaca entre los demás es el anhídrido silícico, que representa el 42,20 por 100 de las cenizas.

### ASPIDIUM ACULEATUM KOCH

En la separación gradual de los componentes fundamentales de los soros de este helecho se encuentran los siguientes:

*Extracción de grasas.*—6 gramos de soros extraídos con éter, en el Soxhlet, ceden 0,125 gr. de grasas, equivalente a 2,08 por 100.

La grasa saponificada contiene 0,1036 de ácidos grasos totales, que representan 82,88 por 100 de ella, y su índice de yodo es 24,1.

El insaponificable amarillo céreo pesó 0,0114, que conduce a 9,12 por 100 de la grasa. Este insaponificable, como otros soros, contiene dos fracciones: una, de esterina, y otra, de otra sustancia menos soluble en el alcohol que ésta.

*Extracción de fosfátidos.*—El peso de fosfátidos aislados en la lixiaviación, con la mezcla de alcohol benceno, es 0,159 gr., o sea 2,65 por 100. Con esta cantidad se ha hecho la alcoholisis, y aunque los números obtenidos no merecen absoluta garantía, los consignaremos:

Esteres metílicos, 0,116 gr., que representan 72,2 por 100; pirofosfato magnésico, 0,0158 gr., equivalente a 0,0041 de fósfo-

ro = 1,52 por 100; nitrógeno, 0,0014 gr., que conducen a 0,74 por 100.

Relación de fósforo a nitrógeno, 2,05; algo más elevada que la de la lecitina.

*Extracción con agua tartárica.*—Como el uso del ácido tartárico perturbó en algunos casos, en éste le reemplazamos por el ácido clorhídrico, de 2 por 100, claro que sin omitir en otra muestra el empleo del ácido orgánico. En el líquido clorhídrico el amoniaco produjo abundante precipitado de alúmina, que no se vió con el tartárico, hecho probatorio de que el metal se halla en el soro, en forma que el ácido orgánico no puede sustraerle. No se ha encontrado alcaloide ni albuminoide. Sin embargo, cuando se ha puesto en uso el ácido picrolónico, se ha producido siempre precipitado amarillo, que al microscopio se ofrece en dos formas: unos cristales tetraédricos y otros de tablas, no bien determinadas. En cambio, ningún otro precipitante de alcaloides ha originado el menor enturbiamiento; por esta causa no vacilamos en sostener que no se hallan alcaloides.

*Extracción con potasa al 5 por 100.*—Los soros se vuelven intensamente rojos, y el álcali se tiñe de este color. Acidulando, se precipita hemicelulosa, que, a pesar de disoluciones y precipitaciones reiteradas, sigue siendo oscura, casi negra. Lavada y seca, a 105°, pesa 0,1729 gr., equivalente a 4,88 por 100. El reactivo Schweizer separa el residuo de los soros, la celulosa, que, precipitada y seca, a 105°, da 0,0179 gr., que conduce a 2,04 por 100. El residuo es lignina cúprica, igual a 1,657 gr., = 47,06 por 100, número al que, deducido 8,40 de cobre, queda 38,66.

Metoxilo de la lignina, 2,14 por 100.

*Materia albuminoidea.*—Determinado el nitrógeno directamente, da 1,43 por 100. Deducida de esta cifra la de nitrógeno contenido en el fosfátido, quedan 0,69 gramos, que, multiplicado por 6,25, coeficiente usual de transformación, da 4,31 de materia albuminoidea.

*Fermentos oxidantes.*—Carece de fermentos oxidantes.

*Sublimación.*—No se ha producido nada característico.

*Cenizas.*—0,9824 gr. de cenizas producen, por incineración, 0,052 por 100 de residuo, que equivale a 5,28 por 100 y está integrado por:

Si O <sub>2</sub> .....	0,0172		Ca .....	0,0027
S O <sub>2</sub> .....	0,0104		Mg .....	0,0029
Cl .....	0,0042		Fe .....	0,0035
P O <sub>2</sub> .....	0,01		Al .....	0,0011

Como en otros casos, predomina el anhídrido silícico.