

C- 2388

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA * AÑO XXIII * 1946-1947

ORIENTACIONES ANALITICAS PARA EL ESTUDIO QUIMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

DISCURSO LEÍDO EN LA SOLEMNE APERTURA
DEL CURSO ACADÉMICO 1946-1947

POR

FRANCISCO DE A. BOSCH ARIÑO

VICEDECANO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS



VALENCIA, 1946

IMPRENTA DIANA (ANTES VIVES MORA)

HERNÁN CORTÉS, 8

PC 2388

n= 177



Orientaciones analíticas para el estudio químico
de los subproductos del arroz

Se publican estos ANALES por acuerdo del Claustro de la Universidad de Valencia, la cual se reserva los derechos que marca la Ley.

En los trabajos no oficiales que los ANALES publiquen, cada autor será responsable de sus escritos y opiniones.

EXCELENTÍSIMO Y MAGNÍFICO SEÑOR;
EXCELENTÍSIMOS SEÑORES;
ILUSTRÍSIMOS SEÑORES;
QUERIDOS COMPAÑEROS Y ALUMNOS;
SEÑORAS Y SEÑORES:

DE nuevo nos reunimos hoy y por la gracia de Dios, en este Paraninfo Universitario, para dar comienzo a un nuevo curso; en este recinto tan querido de todos nosotros que, por su especial empaque y estructura, unas veces nos da la sensación de templo y otras veces nos parece clase.

El magnífico lienzo de María Inmaculada que corona el salón, situado muy alto, como invitándonos a mirar al cielo; los nombres de tantos santos en las paredes escritos; los cuadros que nos circundan, de ambiente tan religioso, dicen constantemente del espíritu que siempre informó el sentir y el pensar de esta *aula mater*, dándole cierto carácter de templo.

El recuerdo de las imborrables lecciones que desde esta tribuna se dieron, haciendo de este Paraninfo como el aula siempre abierta al pueblo valenciano para su formación y deleite de su espíritu, hacen de este recinto, clase.



Siempre Fe y Ciencia fundidos en el crisol de nuestra Patria. Patria que por ella es tierra de santos, de sabios y de héroes; ésta es su fama, porque ésta es su historia; le dieron su gloria los que supieron servirla mirando al cielo.

De la combinación de los tres factores, Fe, Ciencia y Patria, y según su proporción, nacieron sus santos, sus sabios y sus héroes; por eso, si queremos seguir la ruta de nuestra historia desde la Universidad, templo de la ciencia, laboratorio donde se forjan almas, la ciencia que infundamos los maestros habrá de estar siempre impregnada y avivada por la fe en Dios y fe en nuestra Patria, que en cierto modo se confunden, haciendo de ambas una sola. Este es nuestro imperio espiritual, al que temen nuestros enemigos; por eso, ¿quiénes son nuestros enemigos? Extended serenamente la vista por este desquiciado mundo de hoy y pronto daréis con la respuesta; nuestros enemigos son los enemigos más o menos encubiertos de Dios, y al querer ir contra El se encuentran forzosamente con nuestra Patria.

Gran consuelo y fortaleza es para nosotros pensar en la grandeza de nuestra misión histórica y que la España que vivimos, que es la España redimida, la España recuperada para Dios con sangre de mártires, camina con paso seguro y firme, porque, pese a todos los ataques y maniobras externas y a todas las dificultades y errores internos, Dios nos ayuda y nos ayudará.

Por esto la Universidad española, vanguardia de la ciencia, al abrir sus aulas a un nuevo curso, da ejemplo de Fe, y es su primer acto público puramente religioso, y en él, puestos de hinojos Rector, profesorado y alumnos ante Jesús Sacramentado, hemos implorado al Santo Espíritu llenos de fe y esperanza en la labor de este curso que empieza, diciéndole:

Ven, Espíritu Santo, llena los corazones de tus fieles y enciende en ellos el fuego de tu amor.

Ven, luz de las almas.

Sin ti nada hay en el hombre de ingenio y de poder.

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

Mas descendamos de las altas cumbres a las que nos conduce la Fe, para dar comienzo a nuestra disertación científica.

Es para los catedráticos muy emotivo este momento; lo presentimos cuando, llenos de juventud, ocupábamos en apretado conjunto, como hoy estáis vosotros, queridos alumnos, un sitio cualquiera de ese patio o esas gradas, y la imaginación, volando sobre el tiempo y con alas de espíritu universitario, sentíamos como la máxima aspiración de nuestra vida llegar a ocupar esta cátedra ataviados con este tan respetable uniforme.

No he de ocultar mi satisfacción y emoción cuando recibí el encargo rectoral del discurso para el solemne día de la apertura de curso que hoy celebramos; pero, a fuer de sincero, he de confesar que sentí grandes perplejidades al escoger el tema; de nuevo quise volver a mis años mozos y situarme entre vosotros y aun sentir aquel «temor» con que se empieza a oír un discurso en un acto de esta naturaleza y... la satisfacción con que se suelen recibir las últimas palabras.

Resulta difícil encontrar amenidad e interés general en un tema científico y de especialización, y comprendo que, pese al interés que he puesto en proporcionar aquellas características a mi disertación, no lo he logrado; procuraré compensar la aridez del tema con la corta molestia que os imponga.

No obstante, el tema elegido presenta un gran interés regional y está orientado hacia la revalorización de unos subproductos que si bien hoy, por las especiales circunstancias que España y el mundo atraviesan, han logrado precios bien remuneradores, son precios de ficción que la necesidad y la falta de escrúpulos han impuesto.

Vamos a bosquejar un estudio, principalmente analítico, de los subproductos del arroz, y en especial, del germen, ese subproducto vulgarmente llamado por nuestros labradores *morret* y tan apreciado por ellos como pienso.

CAPITULO PRIMERO

EL ARROZ Y SUS SUBPRODUCTOS

Dediquemos, aunque sólo sea unos párrafos, a describir la planta del arroz (1).

Pertenece a la familia de las gramíneas; fué Lineo el que le dió nombre científico, por el que universalmente se le conoce.

Subtipo angiospermas, clase monocotiledóneas, subclase apétalas, orden gramíneas, tribu oríceas, género oryza, especie *Oryza Sativa*, la cual presenta las siguientes características: Planta anual, con raíces delgadas, fibrosas, blanquecinas, fasciculadas; tallo erguido, cilindrico, fistuloso, nudoso, glabro, de 60 á 120 centímetros de altura; con 6 a 12 hojas alternas, envainadoras, con vaina profundamente hendida; limbo lanceolado lineal, agudo, largo, plano, estriado, denticulado; en el punto de reunión de la vaina y el limbo se encuentra una ligula membranosa, delgada, glabra, bifida, erguida, con dos apéndices falciformes, presentando en el borde inferior una serie de cirros largos y sedosos; flores pálidas, de color verde blanquecino, sin periantio, dispuestas en espiguillas y cuyo conjunto constituye una panoja grande, terminal, estrecha, colgante después de la floración. Cada espiguilla es uniflora y está provista de una gluma, con

dos valvas pequeñas, algo cóncavas, aquilladas y alisadas; la glumilla tiene, asimismo, dos valvas aquilladas, lanceoladolíneas, punteadas, erizadas, la inferior con cinco nervios, la superior con seis; dos glomérulas glabras, cariósida ovoideo, comprimido lateralmente, lampiño y desprovisto de glumas; pericarpio muy delgado, blanco sucio, agrisado, amarillento o rojizo, pero traslúcido; albumen de la semilla muy abundante, blanco, duro y córneo.

Fijémonos un poco más detenidamente en el grano. El grano, maduro y separado de la espiga, constituye lo que vulgarmente se conoce por arroz en cáscara o rojo. Separada la cubierta externa, constituida por las glumillas antes mencionadas, aparece el verdadero fruto, al que llamaremos indistintamente perispermo, almendra o cariósida, que debidamente elaborado, o sea privado del pericarpio y germen, constituye el producto comercial arroz blanco.

El pericarpio es muy delgado, pero muy consistente en algunas variedades. A las estrias de las glumillas corresponden otras en el albumen, el que en la base, y colocado oblicuamente ocupando un tercio o un cuarto de su longitud, presenta adherido el germen.

Subproductos del arroz

Como el objeto del presente trabajo es, principalmente, que sirva de base y orientación para un estudio químico analítico del arroz, en sus diferentes partes, al referirnos concretamente a los subproductos procedentes del grano, necesitamos dar una idea previa del proceso de molienda, de donde surgen precisamente el arroz blanco y sus subproductos.

Partiendo del arroz rojo o con cáscara, procedente de la trilladora, se somete primero al proceso del descascarillado mediante la máquina oportuna, denominada descascaradora, o más típicamente conocida en Valencia por el nombre de *esquelladora*, nombre del que derivan

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

algunos de los productos procedentes del arroz, por ejemplo: arroz *esquellat*, salvado *esquellat*, etc.

En este proceso se separan las glumillas del fruto propiamente dicho; como fácilmente se comprenderá, la separación no es perfecta en los distintos constituyentes, sino tan sólo en liberar al grano de las glumillas. De esta operación sale el grano limpio de cáscara por un lado; por otro, la cáscara, y las partículas finas (harinosas) procedentes de la rotura de las glumillas y del fruto, por otro; estas sustancias harinosas constituyen el llamado salvado *esquellat*; la separación de estos productos entre sí se hace valiéndose de la diferente densidad y el arrastre por el viento.

El segundo proceso fundamental lo constituye el blanqueo del arroz, el cual se logra separando el pericarpio; ya hemos indicado que éste es fino, pero muy consistente, y que el grano es de naturaleza córnea; por estas razones el proceso de separación se realiza mediante una especie de limado superficial, que cuanto más intenso será más efectivo y, por tanto, dejará el albumen más blanco. Pese a la suavidad con que las máquinas, especialmente estudiadas, proceden a la limpieza del grano, éste se rompe en alguna proporción. El proceso no se realiza en una sola operación, sino en etapas sucesivas de blanqueo; lógicamente, y conociendo la posición del germen y que su adherencia al albumen no es excesivamente sólida, salta principalmente en estos tratamientos.

Los productos que derivan de estas operaciones serán: por un lado, el arroz blanco; por otro, los granos partidos, llamados «medianos»; por otro, el germen, y por último, los productos más divididos harinosos, llamados harinaza o cilindro, según procedan de una etapa más o menos avanzada de blanqueo.

Resumiendo, los productos de la elaboración del arroz son los siguientes:

Cáscara, constituida por las glumillas.

Salvado esquellat, constituido por restos de glumillas y partes de pericarpio, de albumen y germen.

Germen, llamado en Valencia *morret*, constituido por el germen mezclado más o menos, según la perfección del proceso de separación, con medianos y algo de pericarpio.

Harinaza y cilindro, de composición variable, según proceda de primera, segunda o tercera muela, pero esencialmente constituido por pericarpio, restos de germen y polvo de albumen.

Medianos, constituido por puntas o trozos de albumen de tamaño variable y que, clasificados, constituyen distintas variedades comerciales.

La proporción relativa de los distintos subproductos de la elaboración del arroz es bastante variable; influye en el rendimiento el mayor o menor grosor de la cáscara y éste está influido por la variedad y las condiciones del año, calidad del suelo, abonos empleados, etc., causas y concausas muy difíciles de predecir; asimismo la forma del fruto en relación con la máquina utilizada influye extraordinariamente en los resultados.

Pongamos algunos ejemplos (2):

Clases de arroz	Corriente	Selecto grano grueso	Selecto grano largo
Arroz blanco	70	62	61'50
Medianos	4	8	11'50
Harina cilindro	6'5	8	5'50
Germen	2	2	1'50
Cáscara	15	17	19
Salvado <i>esquellat</i>	1	2	
Polvo y pérdidas	1'5	1	1

En este rápido recorrido por los procesos de la mal llamada molienda del arroz, hemos podido apreciar que el objetivo fundamental perseguido es lograr el albumen lo más blanco posible, buscando tan sólo una presentación impecable como producto comercial, olvidando que como alimento debiera ser el valor alimenticio el objetivo fundamental. Mas no es menos cierto que, pese a lo que aquí digamos y a lo que nos digan reiteradamente los hombres

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

de ciencia de todo el mundo acerca del valor alimenticio de los subproductos del arroz, éste seguirá obteniéndose cada vez más blanco y más pulido, porque las amas de casa así lo prefieren y el comercio así lo exige.

Nuestro deber es, no obstante, decir la verdad, y es que el arroz blanco debe casi exclusivamente su poder alimenticio al almidón que contiene, ya que las sustancias grasas, fosforadas, vitamínicas, etc., el albumen o carece de ellas o las contiene en proporción mínima.

Algunas sustancias nitrogenadas y la casi totalidad de las fosforadas, grasas y vitaminas han ido quedando sucesivamente en los subproductos.

Vamos a ver si del estudio químico de estos subproductos podemos sacar consecuencias prácticas, o por lo menos directrices, para que nuestros alumnos profundicen en la investigación y podamos ofrecer al comercio algún día, además del limpio arroz que nos dió fama y cuantiosos ingresos, otros productos de valor que hoy quedan diluidos y prácticamente olvidados entre los subproductos.

COMPOSICIÓN QUÍMICA

Expongamos aquellos datos bibliográficos que estimo más importantes para dar una idea de la composición química del arroz, tanto en sus distintas etapas de elaboración como de los subproductos (3):

Productos	Arroz cáscara	Arroz sin cáscara	Arroz blanco	Arroz brillante
Grasa	1'66	1'65	0'30	0'25
Materias albuminoideas	6'99	6'90	6'23	5'89
Materias extractivas no nitrogenadas	86'08	89'89	93'04	93'49
Cenizas	5'27	1'56	0'43	0'37

Composición de algunos arroces cáscara cultivados en Valencia (4):

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

Variedad	Agua	Grasas	Proteínas	Cenizas	Celulosa	S. e. no N.
Benlloch	14'59	1'09	6'37	4'72	7'80	65'43
Bomba	13'52	2'31	7'43	5'06	8'30	63'38
Amonquili	13'56	2'09	8'68	4'88	9'30	61'00
Precoz núm. 6 ...	12'31	1'37	6'81	5'41	7'90	66'14

Composición del arroz cáscara según König (5) y Braconot (6):

	König	Braconot
Agua	12'18	12'58
Proteínas	6'38	6'30
Grasa	2'08	2'42
Celulosa	6'51	3'42
Subst. ext. no N.	69'38	74'10
Cenizas	3'57	1'17

Composición máxima y mínima del arroz sin descascarillar (7):

	Mínimo	Máximo	Medio
Agua	10'80	15'37	13'17
Proteínas	5'85	11'12	8'13
Grasas	0'22	2'58	1'29
Subst. ext. no N.	72'01	80'00	75'50
Celulosa	0'08	4'00	0'88
Cenizas	0'27	2'89	1'03

He aquí los datos que proporciona el investigador italiano L. Barosio, procedentes del análisis de las catorce variedades más comunes en Italia (8):

Agua	10'80 a 13'70
Grasa	0'24 a 1'88
Proteínas	6'00 a 8'39
Subst. ext. no N.	76'19 a 81'35
Celulosa	0'35 a 1'35
Cenizas	0'40 a 1'20

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

El mismo autor, en otro trabajo, expone las cifras máximas y mínimas de los análisis de ocho variedades turcas cultivadas en la región de Anatolia (9):

Agua	9'95 a 10'50
Grasa	1'99 a 2'35
Proteínas	6'45 a 7'90
Celulosa	9'86 a 10'12
Subst. ext. no N.	63'84 a 65'93
Cenizas	5'20 a 5'80

Braconot (10) da la siguiente composición para los arroces blancos italianos:

Variedad	Albúmina	Almidón	Azúcar y dextrina	Grasa	Agua
Piamonte	3'60	83'80	0'15	0'25	7
Carolina	3'60	85'07	1'00	0'13	5

Los japoneses Kondo y Okanuna (11) dan la siguiente composición para las dos variedades más corrientes en su país:

Variedad	Agua	Cenizas	Fibras	Grasa	Proteínas	S. e. no N.
Shinriki	13'18	1'24	1'63	2'46	8'65	86'03
Omachi	12'95	1'25	1'50	2'44	8'28	86'53

Para que se aprecie la variación en la composición del arroz con el refinado, expongo dos análisis (12) realizados con nuestra variedad Benlloch:

Variedad	Agua	Grasa	Proteínas	Celulosa
Benlloch descascarado ...	13'20	1'85	7'14	1'29
Benlloch glaseado	14'00	0'24	6'05	0'32

Pongamos ahora un cuadro comparativo de la composición de los distintos salvados (13):

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

Clase	Agua	Cenizas	Grasas	Nitrógeno	Celulosa	Exacuoso
Esquellat	12'60	9'50	13'13	1'40	22'80	1'05
Cilindro 2. ^a	—	7'00	21'10	1'86	—	4'51
Cilindro 1. ^a	—	7'00	18'00	1'75	—	5'80
Harina cilindro.	—	0'55	5'5	1'75	—	4'20

L. Barosio (14) nos da como composición química de la llamada *Pula* de arroz por los italianos, y que está constituida por la mezcla de harinas de primera y segunda limpieza y harinazas de tercera y cuarta *pullidura*, la siguiente:

Agua	11'50 a 11'80
Celulosa	12'80 a 10'60
Proteínas	11'70 a 13'70
Grasas	9'80 a 14'50
Subst. ext. no N.	50'90 a 40'30
Cenizas	4'90 a 9'40

El análisis de las cenizas da 5'32 por 100 de P_2O_5 , de los cuales 7'70 por 100 está en forma de fitina y el 0'0038 por 100 como lecitina.

El germen de arroz presenta una composición interesantísima, sobre la que vamos a insistir ampliamente en el presente discurso; me limitaré por ahora a consignar tan sólo algunos datos analíticos.

Del análisis de cinco muestras de gérmenes procedentes de distintas variedades italianas tomo los datos siguientes (15):

Agua	10'50 a 12'30
Celulosa	3'30 a 3'90
Proteínas	10'50 a 11'80
Grasas	10'70 a 13'40
Subst. ext. no N.	52'50 a 55'80
Cenizas ...	{ Insolubles en HCl. 3'70 a 4'10
	{ Solubles en HCl ... 3'50 a 3'90

La proporción de fósforo es de 2'40 por 100, del que 1'70 corresponde a la fitina que contiene.

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

Y para completar estos datos analíticos de los distintos subproductos del arroz, demos la composición de la cáscara:

Humedad	9'20
Substancias nitrogenadas	7'26
Grasas	0'90
Substancias no nitrogenadas	1'86
Celulosa y pectinas	65'00
Cenizas	18'00

Según L. Barosio (16), la proporción media de cáscara que proporciona el arroz en Italia es del 18 al 20 por 100 del peso original, y del análisis de las cuatro variedades más populares en dicha nación están tomados los siguientes datos:

Agua	entre	9'8 y 11 %
Cenizas	»	15'68 y 18'24
Cenizas insolubles en ácido clorhídrico	»	14'50 y 17'50
Proteínas	»	2'94 y 3'62
Extracto etéreo (grasas, ceras, etc.)	»	0'88 y 1'2
Celulosa cruda	»	41'10 y 42'90
Ext. no nitrog. (almidón, pectinas, etc.) ...	»	24'70 y 27'90

El mismo autor da como composición media de las cenizas procedentes de las glumillas la siguiente:

SiO ₂	94'5
CaO	0'25
MgO	0'23
K ₂ O	1'10
Na ₂ O	0'78
P ₂ O ₅	0'53
SO ₃	1'13

También se encuentran trazas de Fe, Cl y Mn.

El objeto fundamental que nos proponemos es perseguir aquellas sustancias alimenticias que en el proceso de elaboración del arroz van quedando en los subproductos, con el objeto de localizarlas, realizar su análisis, comprobar la proporción en que se encuentran y ver la forma de extracción o utilización más práctica.

Mirando las cosas desde este aspecto, indudablemente el mejor método descriptivo será la exposición detallada de los distintos productos extractivos, su composición, métodos analíticos para determinarla, separación de los distintos principios puros y aplicaciones. Por otro lado, si bien es verdad que hay diferencias notables, no tan sólo en su aspecto cuantitativo, sino también cualitativo, de los distintos subproductos antes mencionados, también lo es que los procesos analíticos tendrán una similaridad tal que lo que se indique para un subproducto fácilmente podrá aplicarse a otro cualquiera; por ello elijo para el estudio aquel que considero de mayores posibilidades y que presenta un interés analítico mayor: me refiero al germen de arroz.

El germen del arroz

En la semilla del arroz, como en todas las semillas, se encuentran providencialmente reunidos todos los elementos que precisa la futura planta para que, una vez situada en condiciones oportunas de humedad, calor, etc., inicie su desarrollo el nuevo ser y le alimente, en tanto pueda ir adquiriendo del medio ambiente las substancias necesarias para su subsistencia y desarrollo.

El proceso físicoquímico de la germinación es de una complejidad enorme, mas desarrollado con una sencillez que realmente maravilla, en tal simplificación los fenómenos catalíticos se suceden unos a otros. En la semilla vemos junto a substancias de composición relativamente sencilla y de fácil asimilación, y cuya transformación ofrece escasas dificultades incluso en el laboratorio, otras cuya degradación para su asimilabilidad ofrece grandes dificultades; mas providentemente en la semilla todo está previsto; junto a las substancias nutritivas se encuentran las enzimas o fermentos correspondientes, que en proporciones micrográmicas verifican mediante su presencia e intervención las más complejas transformaciones. Junto a las substancias amiláceas es-

tán las amilasas; a las grasas acompañan en la proporción necesaria y específica las lipasas correspondientes; a los fosfátidos, las fosfatasas, etc.

Mas estas enzimas, indispensables para la germinación, son, a su vez, una de las causas de las alteraciones que sufre el germen cuando, separado del resto de la semilla, se ve privado de las capas protectoras que le aseguraban la estabilidad frente al medio ambiente, alteraciones que debe conocer el químico para prevenirse contra ellas si desea conservar los principios inmediatos tal y como están en el germen, o encauzar y dirigir con el consiguiente conocimiento de causa.

Recordando la composición del germen de arroz dada hace unos momentos, de ella deducimos que por su gran proporción en *proteínas* y *grasas* es de gran poder alimenticio; además, presenta las fosforadas en proporciones notables, en forma de fosfolipoides, como la lecitina, compuestos inositolofosfóricos, ácidos nucleínicos, etc., que le dan carácter de alimento del sistema nervioso; las esterinas, cuya intervención en el metabolismo tienen tanta importancia y cuyo parentesco con la vitamina D es tan conocido, y, por último, las vitaminas E y algunas del complejo B, hacen de este subproducto ejemplo magnífico para el desarrollo de los distintos métodos analíticos a seguir en el estudio químico de los derivados del arroz.

Para ordenar el estudio analítico que nos proponemos, haré un ensayo de clasificación, al que ajustaremos el presente trabajo.

Tratando con éter el germen pulverizado, obtendremos un extracto constituido fundamentalmente por grasas, fosfátidos, fitosterinas y vitaminas liposolubles:

Eliminadas las sustancias solubles en éter, separaremos las hidrosolubles, de las que citamos como más importantes los compuestos inositolofosfóricos, las proteínas y las vitaminas hidrosolubles.

Extracto etéreo ...	Grasas (ésteres glicéridos de ácidos grasos).	{	Lecitina.
			Cefalinas.
			Lisolecitinas.
	Fosfátidos	{	Sitosterina.
Fitosterinas ...	Isómeros de la sitosterina.		
	Dihidrositosterina.		
			Estigmosterina.
	Vitamina E.		
Extracto acuoso ..	{	Inositoexafosfatos.	
		Proteínas.	
		Vitaminas del grupo B.	

Dada la extensión que el desarrollo de todo este programa representa, nos limitaremos en el presente discurso al estudio de algunas sustancias liposolubles, dejando para otra ocasión el del resto de la clasificación propuesta.

CAPITULO II

EL ACEITE DE ARROZ

Al hablar de la composición química de los subproductos del arroz hemos visto que todos ellos contenían en proporción mayor o menor sustancias grasas. De todos estos subproductos el germen es el más rico en estas sustancias; le sigue en riqueza grasa el pericarpio; las glumillas también las presentan, y aun el albumen ofrece de ellas alguna cantidad, aunque ésta sea mínima.

La composición de estas grasas, que por su consistencia a la temperatura ordinaria las llamaremos aceites, varía poco de unas especies a otras, y estas diferencias son más bien de orden cuantitativo que cualitativo. Analizadas aisladamente las diversas partes del grano, vemos que los aceites que proporcionan presentan también algunas variantes en su composición.

Será interesante recordar que los distintos subproductos no son partes definidas del grano, sino mezclas, y que el aceite extravasado de sus celdas celulares va impregnando cuantas sustancias toca. Y si a esto añadimos que por parte de los analistas no ha habido acuerdo acerca de los procedimientos de extracción del aceite de los distintos constituyentes del grano de arroz, no

será extraño encontrar marcadas diferencias analíticas en los datos que la bibliografía nos proporciona.

El aceite extravasado sufre más fácilmente los procesos de desdoblamiento por la acción de las lipasas y los de oxidación. Así, vemos que los aceites extraídos de germen recientemente aislado son poco ácidos y la acidez va aumentando notablemente con el tiempo. Los aceites extraídos de las glumillas suelen ser muy ácidos.

En los resultados analíticos que seguidamente expongo podremos comprobar lo dicho.

Grün (17) nos da los siguientes datos, que demuestran las diferencias en la proporción de aceite en el grano y sus subproductos:

Grano de arroz sin glumillas, no blanqueado ...	4'0 %	de grasa
Harina de arroz integral corriente	8'9 %	—
Harina de arroz integral americana	12'0 %	—
Harina de arroz integral Raygon	15'0 %	—
Salvado de arroz	11'0 %	—
Germen	35'0 %	—

Veamos lo que nos dicen algunos investigadores sobre la composición química de los aceites de arroz.

Según Grün (18), el extracto etéreo del salvado de arroz presenta la composición siguiente:

Glicéridos de ácidos grasos líquidos ...	73 %
Glicéridos de ácidos grasos sólidos	27 %

Los ésteres grasos líquidos están formados por:

Acido linoleico	31'8 %
Acido oleico	59'3 %

Además contienen fitosterina en la proporción del 5'3 por 100.

Los ésteres grasos sólidos están formados por:

Acidos grasos	90'6 %
---------------------	--------

A los que acompaña:

Fitosterina	4'7 %
-------------------	-------

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

El aceite ofrece las constantes siguientes:

Indice de saponificación	197'2
Indice de acidez	124'3
Indice de iodo	74'11
Densidad a 15° C.	0'9240
Refracción (Butiro Refractómetro)	44'7 a 50° C.
Temperatura de solidificación de los ácidos grasos	39'6° C.

Para el aceite de arroz da Grün (19) la siguiente composición:

Acidos grasos sólidos	30 %
Acidos grasos líquidos	70 %

Los ácidos grasos sólidos están formados por:

Acido palmítico	19 a 20 %
Acido aráquico	4 %
Acido behémico	0'5 a 0'6 %

Los ácidos líquidos contienen:

Acido oleico	43 a 47 %
Acido linoleico	30 a 35 %
Lecitina	0'5 %

Las constantes del aceite son las siguientes:

Indice de saponificación	179 a 196
Indice de Henher	92 a 96
Indice de ésteres	165 a 166
Indice de iodo	100 a 108
Indice de R. M.	0'6 a 1'7
Indice termosulfúrico	66'7
Densidad a 15° C.	0'913 a 0'928
Refracción (B. R.) ...	67 a 68'5 a 25° C.
Indice de refracción n_D	{ 1'4565 a 60° C. 1'4742 a 20° C.

Villavechia (20) da como composición para el aceite de arroz la siguiente:

Glicéridos de los ácidos oleico, linoleico, palmítico, esteárico, aráquico y behémico.

La proporción de insaponificable es del 3 por 100 y está constituido casi exclusivamente por fitosterina.

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

Las constantes del aceite son las siguientes:

Indice de saponificación	180 a 196
Indice de iodo	91 a 108
Indice de R. M.	0'6 a 2
Temperatura de fusión de los ácidos grasos	31'0 a 36° C.
Temperatura de solidificación de los ácidos grasos	28 a 29° C.
Indice de iodo de los ácidos grasos líquidos	130 a 131
Densidad a 15° C.	0'920 a 0'927
Refracción (B. R.)	68 a 69 a 25° C.

E. D'Conno y L. Finelli (21) extraen el salvado con éter de petróleo a 24-25° C. y obtienen un aceite al que atribuyen la composición y constantes siguientes:

Composición

Glicéridos de los ácidos oleico, linoleico, aráquico, esteárico y palmítico.

Constantes

Indice de saponificación	189'13
Indice de acidez	101'25
Indice de iodo	100'77
Insaponificable	1'41 %

Cruz, West y Aragón (22) han estudiado el aceite de arroz de la variedad filipina *Ramañ*, y dan como composición del aceite extraído del salvado la siguiente:

Glicéridos del ácido oleico	45'3	%
» » linoleico	27'6	%
» » mirístico	0'10	%
» » palmítico	16'9	%
» » esteárico	2'6	%
» » aráquico	0'5	%
» » lignocérico	0'9	%
Insaponificable	4'0	%

La composición de los aceites extraídos de germen de arroz, según los interesantes trabajos de los japoneses Rya Hang Kim y Taro Naguchi, es la siguiente (23):

Esteres glicéridos de ácidos grasos sólidos	25 %
Esteres glicéridos de ácidos grasos líquidos	75 %

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

Los ácidos grasos que entran en la constitución del aceite son:

	Acido palmítico 90 % Acido aráquico 3 % Acido cerótico Acido behémico Acido mirístico Acido esteárico	} en pequeña proporción.
Sólidos		
Líquidos	Acido linoleico 22 a 23 % Acido oleico 77 a 78 %	
Insaponificable		5 %

En un trabajo posterior (24) los mismos autores confirman la proporción del 75 por 100 para los ácidos grasos líquidos y el 25 por 100 para los sólidos; dan como peso molecular aparente de los ácidos totales 283 y reconocen entre los ácidos grasos el dioxiesteárico y el satívico.

La composición del aceite de arroz, según Jamieson (25), es la siguiente:

Oleína.	41 %
Linoleína	36'7 %
Miristina	0'3 %
Palmitina	14'3 %
Estearina	1'8 %
Araquina	0'5 %
Lignocerina	0'4 %
Insaponificable.	4'6 %

Los ácidos grasos separados del aceite de arroz tienen, según Grün (26), las siguientes constantes:

Densidad a 100° C.	0'8523
Temperatura de fusión	31 a 36° C.
Temperatura de solidificación ...	28 a 29° C.
Indice de saponificación	197'7
Indice de Henher	289'3
Indice de iodo	108 a 109'5
Indice de iodo interno	130'7 a 133'2

Los datos anteriormente expuestos son suficientes para conocer de antemano la composición aproximada de los

ALGUNAS CONSTANTES DE ACEITES DE ARROZ

	Densidad	T. de fusión	T. de solidificación	REFRACCION		Indice de saponificación	Indice de Henher	Indice de ésteres	Indice de iodo	Indice de R. M.	Grado termofúrico
				B. R.	Indice n _D						
Aceite de arroz.	0,913 0,928		5 10	67 68,5	1,4565 (60° C) 1,4742 (20° C)	179 196	92 96		100 108	0,6 1,7	66,7
Extracto etéreo del salvado.					1,469 (25° C)	183 192			99,9	0,3	
Extracto con éter de petróleo de glumillas In. ac. 90,9.		25° C 26° C				186	95,2		99,7	1,1	
Extracto etéreo del salvado <i>esquellat</i> In. ac. 166,2.	0,8907 a 99° C					193,5		27,3	91,7		
Acidos grasos.	0,8525 a 100° C	31° C 36° C	28° C 29° C			197,7	289,3		108 109,5		

aceites que van a ser objeto de nuestro estudio y que reseñamos en el adjunto cuadro.

Se trata, por tanto, de aceites semisecantes, sobre los que debemos realizar las siguientes operaciones analíticas:-

- 1.º Saponificación.
- 2.º Separación de los ácidos grasos totales.
- 3.º Separación de los ácidos grasos sólidos de los líquidos.
- 4.º Identificación y determinación de los distintos ácidos grasos que constituyen las fracciones sólida y líquida, respectivamente.

Dada la reducida extensión del presente discurso, me limitaré a exponer aquellas determinaciones que considero de mayor interés.

Separación de los ácidos grasos sólidos de los líquidos

Se procede primeramente a la separación de los ácidos grasos totales del aceite de la siguiente manera:

En un vaso de precipitados de 150 c. c. se pesan 20 gramos del aceite, los cuales se diluyen en 50 c. c. de alcohol de 96° y al conjunto se agregan 10 c. c. de una solución acuosa de KOH al 40 por 100; se calienta a b. m. hasta la total saponificación, manteniendo el vaso tapado con un vidrio de reloj; conseguida la saponificación (treinta minutos), se destapa el vaso y sigue calentando hasta eliminación del alcohol; en el mismo vaso se disuelve en agua el jabón formado, sobre el que se añade SO_4H_2 diluido (1:4) hasta destruir el jabón; los ácidos grasos separados sobrenadarán, procediéndose inmediatamente al lavado en un embudo de decantación, hasta que los líquidos acuosos no acusen reacción ácida a la heliantina. Para evitar que se formen emulsiones más o menos difíciles de separar, se aconseja diluir los ácidos grasos en su volumen de éter de petróleo, y si fuera preci-

so, sustituir el agua de lavado por una solución saturada de cloruro sódico. Decantada con toda precisión la capa oleosa, se elimina a b. m. el éter de petróleo.

Para la separación de los ácidos grasos sólidos de los líquidos suele recurrirse a la diferente solubilidad de sus sales de plomo en algunos disolventes orgánicos (27); el uso de las sales de potasio, amonio o talio ha sido también propuesto, pero no presentan ninguna ventaja. De todas las recetas dadas, la más generalizada es la de Twitchell (28), que utiliza como disolvente el alcohol de 95°. El método consiste en adicionar a unos 4 gramos de aceite separado, que debe contener, aproximadamente, 1 gramo de ácidos grasos sólidos disueltos en 30 c. c. de alcohol de 95 por 100 en volumen, la cantidad correspondiente de acetato de plomo (aproximadamente, en este caso, unos 5 gramos) disuelto en 70 c. c. de alcohol de 95 hirviendo. Debe quedar una solución perfecta de los jabones, disolución que se abandonará durante la noche, dejando enfriar lentamente hasta 15° C. Al día siguiente encontraremos precipitados en forma cristalina las sales de plomo de los ácidos grasos sólidos, las que se separan por succión de las sales de plomo de los ácidos grasos líquidos, que permanecen disueltas; las sales sólidas se lavan con alcohol de 95 por 100 frío hasta que los líquidos de lavado no se enturbien al ser diluidos con agua destilada. Si se desea una mayor pureza de los ácidos grasos sólidos se procederá a una recristalización de las sales de plomo en alcohol de 95 conteniendo 0'5 c. c. de ácido acético glacial.

Los jabones de plomo de los ácidos sólidos se interponen en ácido nítrico diluido y éter, con lo que los ácidos libres quedarán disueltos en este disolvente; se lavan por decantación hasta líquido acuoso neutro; la solución etérea se seca con sulfato sódico anhidro y elimina el éter.

La solución alcohólica de los jabones de plomo de los ácidos grasos líquidos sufren un tratamiento semejante, previa eliminación del alcohol a b. m.

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

Hay que hacer constar que esta separación no puede considerarse más que aproximadamente cuantitativa, ya que una parte de los ácidos sólidos quedan disueltos (29) y, por tanto, mezclados con los líquidos.

Se han propuesto algunas modificaciones al método de Twitchell que pretenden un fraccionamiento más perfecto. Nosotros hemos ensayado los de Grosffeld y Simmer (30) y el de Cocks, Christian y Harding (31), pero ninguno de ellos se ha mostrado superior al método clásico. La dificultad de las separaciones se hace cada vez mayor cuando se persigue la identificación y aun determinación cuantitativa de los distintos ácidos en las variadas mezclas que nos ofrece la naturaleza. No es extraño encontrar en la bibliografía composiciones bastante diferentes de grasas procedentes de una misma especie vegetal; estas diferencias, unas veces proceden de las especiales condiciones de desarrollo de cada planta, pero otras, de los métodos analíticos seguidos; por eso, a medida que la química analítica va encontrando nuevos métodos ventajosos de análisis, la investigación debe ir también rectificando o afianzando datos anteriormente encontrados. Una vez conseguida la separación de los ácidos grasos sólidos de los líquidos, se procede con ellos, por un lado, a la determinación de sus constantes, y por otro, a la separación de los distintos constituyentes de la mezcla; los métodos más modernos están basados en la transformación de los ácidos grasos en sus ésteres metílicos, lográndose la separación mediante una rectificación fraccionada a alto vacío (32). Posteriormente pondremos algún ejemplo más concreto de aplicación de este método.

Hemos indicado que los aceites de arroz estaban incluidos en la categoría de semisecantes, y hemos podido apreciar, en los datos analíticos expuestos, la proporción de ácido linoleico que contienen, y asimismo hemos indicado la fácil alteración como consecuencia de procesos de oxidación; en estas transformaciones hay liberación de ácidos grasos por un lado y oxidación de estos ácidos

por otro; interesará disponer de métodos analíticos que nos acusen estas transformaciones. Indicaremos tan sólo aquellos métodos poco extendidos por su reciente introducción en la técnica del análisis de grasas.

Determinación de los ácidos grasos libres

La determinación de los ácidos libres en una grasa es un método elemental en todo análisis de grasas, dándonos el llamado índice de acidez; mas evidentemente hasta ahora nada nos decía este número del valor del peso molecular del ácido o mezcla de ácidos libres; recientemente Sylvester, Ainsworth y Hughes (33) han introducido un método cromatográfico de gran sencillez y que sin duda adquirirá rápida difusión. El método se funda en la adsorción selectiva de los ácidos grasos libres en solución etérea por el óxido aluminico. Así, si hacemos pasar una solución etérea de una grasa a través de una columna cromatográfica conteniendo Al_2O_3 especialmente preparado, los ácidos grasos libres son totalmente adsorbidos y el disolvente es suficientemente polar para mantener disueltas todas las otras sustancias solubles en el éter; el eluado de la columna lo hacemos con el propio éter en la proporción conveniente; evaporado éste tendremos los ácidos grasos libres, que podremos pesar y determinar por neutralización su peso molecular.

Determinación de los ácidos grasos oxidados

Los ácidos grasos oxidados se caracterizan por su escasa solubilidad en éter de petróleo, en tanto que los ácidos grasos no oxidados se disuelven perfectamente en él. Recordemos que el método clásico de determinación se funda en esto precisamente y la norma a seguir, resumida, es la siguiente: a) saponificación de la grasa; b) separación de ácidos grasos; c) tratamiento de los ácidos grasos

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

separados con éter de petróleo; *d*) separación del precipitado insoluble (ácidos grasos oxidados); *e*) lavado, desecación y pesada de los ácidos grasos oxidados, y *f*) determinación del grado de oxidación mediante la extracción del precipitado con éter, deduciéndose de su mayor o menor solubilidad dicho grado.

Dastur (34) demostró lo incorrecto del método; la mayor o menor relativa precisión de los resultados depende notablemente de la proporción de disolventes y ácidos grasos disueltos, ya que los ácidos no oxidados ejercen una potente acción disolvente, de tal modo que si hay ácidos oxidados en pequeña cantidad, éstos se pierden o, por lo menos, son incompletamente precipitados. Recientes trabajos, debidos a Williams (35), han introducido una modificación al método clásico, elevando extraordinariamente su precisión. El método que sigue es también cromatográfico y se funda en la adsorción de los ácidos grasos oxidados disueltos en el éter de petróleo por el CO_2Ca , previamente calentado a 200°C . durante dos horas. El complemento de la operación para el método clásico es el siguiente: El filtrado y los lavados petrolíferos de la separación de los ácidos grasos oxidados se pasan a través de una columna cromatográfica conteniendo el adsorbente indicado, la cual se lava seguidamente con éter de petróleo; los ácidos grasos oxidados retenidos por el CO_2Ca , son eluados con éter; evaporado éste y bien seco el residuo, se pesa. El peso logrado se añade al obtenido anteriormente. Se ha comprobado que la composición del extracto etéreo eluado y el precipitado de ácidos grasos oxidados son prácticamente iguales.

Ya hemos visto que los ácidos grasos del aceite de arroz proceden casi íntegramente de glicéridos de los ácidos oleico y linoleico, cuyas determinaciones y separación están entre los métodos corrientes de análisis de grasas (36). Entre los ácidos grasos sólidos, a más del palmítico y pequeñas cantidades de esteárico y oxiesteárico, se encuentran en cantidades muy pequeñas, pero que pueden interesar para su caracterización, los ácidos



aráquico, lignocérico y, según algunos autores (37), el behémico.

Expongamos sucintamente algunos aspectos analíticos de los ácidos grasos que integran los aceites de arroz, fijándonos principalmente en sus constantes y las de aquellos derivados que nos sirven para su identificación o determinación.

ACIDO MIRÍSTICO. — $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$. Peso molecular, 228'22.

Propiedades físicas.—Funde a 53'7° C. y hierve bajo 15 mm. de presión, a 196'5° C; insoluble en agua, es fácilmente soluble en los disolventes orgánicos.

Reacciones.—La sal de plata es un polvo amorfo que contiene 33'60 por 100 de plata. La sal de calcio es insoluble en acetona y contiene 8'86 por 100 de Ca. La sal de bario es poco soluble en agua y alcohol y contiene 24'99 por 100 de Ba. La sal de litio se presenta en escamas blancas algo solubles en agua, funden a 223'6-224'2° C. y la proporción de Li que contiene es del 3'21 por 100. La sal de Pb funde a 108° C., es insoluble en éter y éter de petróleo. El éster metílico funde a 18° C. y su punto de ebullición, a la presión de 15 mm., es 167° C. El éster etílico funde a 10'5-11° C. y hierve, a 760 mm., a 295° C. El éster p. bromofenacílico funde a 81° C.

ACIDO PALMÍTICO. — $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$. Peso molecular, 256'26.

Propiedades físicas.—Funde a 62'5° C.; bajo la presión de 760 mm., hierva entre 339 y 356, con descomposición; bajo la presión de 15 mm., su temperatura de ebullición es 215° C. Es insoluble en agua, soluble un 20 por 100 en alcohol frío, mucho en alcohol caliente y en éter.

Reacciones.—La sal de plata se presenta en hojuelas, con un 30 por 100 de Ag. La sal de Cu cristaliza en agujas microscópicas que contienen 11'07 por 100 de Cu. La sal de plomo es un precipitado blanco prácticamente insoluble en éter; funde a 112° C. y contiene 28'87 por 100 de Pb.

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

El éster metílico funde a 30° C., y bajo la presión de 15 mm. hierve a 196° C. El éster etílico funde a 22'5°; a vacío total hierve a 122° C., y a la presión de 10 mm., a 185° C. El éster p. bromofenacílico funde a 86° C.

ACIDO ESTEÁRICO. — $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$. Peso molecular, 284'29.

Propiedades físicas.—Fundes a 71'5-72° C. Densidad, 0'9846 a 25° C. Hierve, bajo la presión de 15 mm., a 232° C.

Insoluble en agua, poco soluble en alcohol frío, bastante menos que el ácido palmítico. Soluble en alcohol caliente y muy soluble en sulfuro de carbono y benzol.

Reacciones.—La sal de plata se presenta como un precipitado voluminoso blanco, conteniendo 27'65 por 100 de Ag. La sal de Cu es un polvo blanco azulado amorfo; funde a 115-120° C. y contiene 10'12 por 100 de Cu. La sal de Pb es un precipitado blanco amorfo que funde a 125° C. y contiene 26'85 por 100 de metal, es prácticamente insoluble en éter y éter de petróleo. El éster metílico funde a 39'7-40° C. y hierve, a la presión de 747 mm., a 442-445° C. El éster etílico funde a 33° C. y hierve, a la presión de 15 mm., a 213-215° C. El derivado p. bromofenacílico funde a 90° C.

ACIDO ARÁQUICO. — $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$. Peso molecular, 312'32.

Propiedades físicas.—Hojas brillantes, que funden a 75° C.; hierve a 328° C., bajo la presión de 760 mm., con ligera descomposición. Fácilmente soluble en éter, cloroformo, ligroína, benzol y alcohol etílico *caliente*; difícilmente soluble en alcohol etílico *frío*.

Reacciones químicas.—La sal de plata cristaliza en prismas, soluble en alcohol caliente; la proporción de Ag que contiene es del 26'19 por 100. El jabón de cobre se presenta como un polvo cristalino de color azul verdoso; la proporción de Cu que contiene es del 9'03 por 100; la sal cúprica es algo soluble en alcohol. El éster metílico funde a 54'5° C., y su punto de ebullición está com-

prendido entre 284 y 286°, a la presión de 100 mm. El éster etílico funde a 50° C., y hierve, a la presión de 100 mm., a 295-297° C. El éster p. bromofenacílico funde a 89° C.

Determinación del ácido aráquico.—Se somete el aceite de arroz a una previa saponificación y separación de los ácidos grasos en la forma antes indicada y se tratan los ácidos grasos libres con tres o cuatro veces su volumen de alcohol; conseguida la solución total de los ácidos en caliente, se deja enfriar en la nevera a unos 5° C. durante una hora; el ácido aráquico y homólogos superiores cristalizarán; separados los cristales, se recristalizan de forma semejante en alcohol; con el producto purificado se obtiene el derivado metilado y se fracciona a 100 mm. de presión, recogiendo las porciones que pasan entre 290-300° C. Esta fracción se purifica todavía por nuevas cristalizaciones; finalmente, se saponifica, y con los ácidos grasos puros se obtienen algunas sales metálicas que confirman su identidad.

Para su determinación cuantitativa se parte de los ácidos grasos sólidos logrados en la forma antes indicada y se disuelven en alcohol de 60 por 100 en caliente, dejando enfriar durante una hora en la nevera a 5° C. para que cristalice; se filtran rápidamente por succión los cristales sobre filtro tarado, se lavan primero con alcohol frío de 70 por 100 y después con alcohol frío de 90 por 100, se deseca al vacío y se pesa.

ACIDO BEHÉMICO. — $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$. Peso molecular, 336'32.

Propiedades físicas.—De su disolución alcohólica cristaliza en agujas incoloras; funde a 79-80° C., y hierve, a la presión de 60 mm., a 306° C.

Es soluble en alcohol y en éter.

Reacciones químicas.—Su éster metílico funde a 52° C. y el etílico a 48-49° C.

Comprobación y separación del ácido behémico.—Siguiendo la técnica indicada en la separación del ácido aráquico, al enfriar la solución alcohólica a 5° C. se pro-

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

duce un precipitado cristalino que contiene, además del mencionado ácido, sus homólogos superiores y, entre ellos, los ácidos behémico y lignocérico. Para realizar la separación se procede a recrystalizaciones sucesivas en acetona, alcohol de 96°, alcohol de 90°, y aquellas fracciones aisladas de punto de fusión comprendido entre 66° C. y 75° C., se transforman en los ésteres metílicos correspondientes; el éster se somete a nuevas cristalizaciones hasta lograr fracciones de punto de fusión entre 48 y 52° C. Llegado este momento se obtiene de nuevo el ácido libre, cristaliza, transforma de nuevo en el éster metílico, nueva cristalización, etc., procediendo las veces que precise hasta lograr puntos de fusión constantes. El ácido libre se disuelve en acetona y precipita con solución alcohólica de acetato de litio. Se determina el punto de fusión de esta sal, del ácido libre y el peso molecular del compuesto aislado; con estos datos podremos apreciar si estamos ante el ácido behémico puro. D. Holde (38) todavía agrega a la precipitación, fraccionada con acetato de litio, una destilación a gran vacío (trompa de mercurio) de 0'01 mm.

ACIDO LIGNOCÉRICO.— $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$. Peso molecular, 368'38.

Propiedades físicas.—La solución alcohólica cristaliza en agujas entrelazadas. Funde a 80'5° C. Es poco soluble en el alcohol absoluto, ligeramente soluble en benzol y acetona e insoluble en éter.

Reacciones químicas.—La sal de plomo funde a 117° C., es insoluble en éter, poco soluble en alcohol, ligeramente soluble en benzol. El éster metílico cristaliza en hojas blancas de punto de fusión 56'5-57° C., es ligeramente soluble en cloroformo y en sulfuro de carbono; en alcohol es poco soluble. El éster etílico funde a 55° C. y hierve entre 15-20 mm. de presión, a la temperatura de 305-310° C. El éster p. bromofenacílico funde a 90-91° C.

Separación.—Para la separación de este ácido se procede de modo análogo a lo indicado para el ácido behé-

mico. La separación de ambos se realiza por cristalizaciones sucesivas entre límites muy determinados de temperatura.

ACIDO OLEICO. — $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$.
Peso molecular, 282'27.

Propiedades físicas.—Fundes a 14° C.; hierve, a 15 mm. de presión, a 232° C. Insoluble en agua, muy soluble en alcohol y éter.

Propiedades químicas.—La sal de plata es un precipitado blanco voluminoso; contiene 27'72 por 100 de Ag; la sal de Cu es verde, contiene 10'15 por 100 de metal, es poco soluble en alcohol, cloroformo y benzol; fácilmente soluble en éter. El éster metílico hierve, a la presión de 15 mm., a 216° C., y el éster etílico, a la misma presión, a 218° C. El dibromo derivado (dibromoesteárico) funde a 28'5-29° C.

ACIDO LINOLEICO. — $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$. Peso molecular, 280'25.

Propiedades físicas.—Hierve, bajo la presión de 14 mm., a 228° C. Densidad a 20° C., 0'9025. Índice de iodo, 181'12.

Propiedades químicas.—Da lugar a dos tetrabromuros isómeros que funden a 115° C y 57-58° C. Da asimismo por oxidación dos ácidos tetraoxiesteáricos; uno de ellos, con punto de fusión 171-173° C., denominado ácido satívico y encontrado por Kimm (39) en el aceite de germen de arroz; el otro, isómero, funde a 162-163° C. El éster metílico hierve, a la presión de 11 mm., a 207-208° C. La sal de plomo es soluble en éter. Las sales de Ca y Ba son solubles en éter y alcohol.

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

RESUMEN DE PROPIEDADES ANALÍTICAS

Acido	Fórmula	Peso molecular	Temperatura fusión	Indice de neutralización
Mirístico.	$C_{14}H_{28}O_2$	228,82	54° C	245,81
Palmitico.	$C_{16}H_{32}O_2$	256,25	62,66° C	218,92
Estearico.	$C_{18}H_{36}O_2$	284,29	70° C	197,33
			71,5° C	
Aráquico	$C_{20}H_{40}O_2$	312,32	77° C	179,63
Behémico.	$C_{22}O_{44}O_2$	340,35	84° C	164,83
Lignocérico	$C_{24}H_{48}O_2$	268,38	80,5° C	152,29
Oleico.	$C_{18}H_{34}O_2$	282,27		198,78
Linoleico.	$C_{18}H_{32}O_2$	280,26		200,20

Acido	TEMPERATURAS DE EBULLICION		
	Acido puro	Ester metilico	Ester etilico
Mirístico.	15 mm. 196,5° 2 mm. 162,5-163,5° Vac. tot. 102°	751 mm. 295° 15 mm. 167-168° 5 mm. 146-146,5°	760 mm. 295° Vac. tot. 102°
Palmitico.	760 mm. 339-356? con descomposición 15 mm. 215° Vac. tot. 138-139° > > 121-122°	747 mm. 415-418° 15 mm. 196° 2 mm. 152,5-153°	10 mm. 184,5-185,5° Vac. tot. 122°
Estearico.	760 mm. 359-383? con descomposición 15 mm. 232° Vac. tot. 154,5-155,5°	747 mm. 442-443° 15 mm. 214-215° 2 mm. 172°	10 mm. 199-201° 0 mm. 139°
Aráquico.	760 mm. 328°? con descomposición	100 mm. 284°	100 mm. 295-297°
Behémico.	60 mm. 306° 15-16 mm. 262-265°	5 mm. 224-225°	5 mm. 230-231°
Lignocérico.			15-20 mm. 303-310°
Oleico.	15 mm. 232,5° 10 mm. 223° 0,25 mm. 166°	15 mm. 212-213°	
Linoleico.	15 mm. 230° 1,2 mm. 190°	11 mm. 207-208° 1 mm. 160	180 mm. 270-275° 3 mm. 184°

CAPITULO III

LOS FOSFATIDOS

El análisis de las cenizas del embrión de arroz presenta la siguiente composición centesimal, según Kimm y Naguchi (40):

P ₂ O ₅	59'20 %
SiO ₂	3'70 %
Fe ₂ O ₃	0'64 %
CaO	3'12 %
MgO	11'04 %
Mn ₃ O ₄	0'12 %
K ₂ O	20'22 %
Na ₂ O	1'96 %

Resalta de estos resultados analíticos la proporción de fósforo que, expresada en anhídrido fosfórico, se aproxima al 60 por 100 del total de cenizas, en contraste con la proporción del mismo compuesto en las cenizas de la semilla, cuya proporción sólo es del 0'96 por 100.

De los mismos autores tomamos los siguientes interesantes datos, que nos dan idea de la distribución del fósforo, tanto en la semilla como en el germen:

	GERMEN	SEMILLA
Lecitina	P ₂ O ₅ =0'04 equivale a 0'64 %	0'003, a 0'35 %
Otros fosfátidos	P ₂ O ₅ =0'22 equivale a 3'54 %	0'038, a 1'86 %
Fitina	P ₂ O ₅ =4'86 equivale a 82'90 %	0'436, a 45'68 %
Ac. nucleínicos .	P ₂ O ₅ =0'76 equivale a 12'28 %	0'502, a 52'11 %
Fósf. inorgánico	P ₂ O ₅ =0'04 equivale a 0'64 %	Indicios.

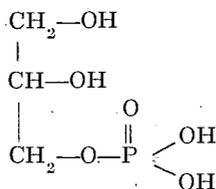
En el plan que nos hemos propuesto de trazar normas para el estudio práctico de estos distintos componentes, hablaremos en este capítulo de los fosfátidos.

La química de los fosfátidos presenta un interés especial para el investigador porque, pese a los muchos trabajos que sobre este tema se han realizado, es mucho el camino que queda por recorrer, dadas las indudables dificultades que existen para su aislamiento por la labilidad de su molécula.

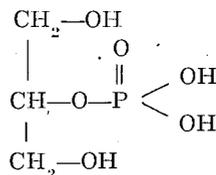
La mayor dificultad que la investigación de los fosfátidos presenta, dice Winterstein (41), se debe a la dificultad de lograr productos puros; así, hasta ahora, sólo en contados casos se lograron aislar en estado cristalino especies químicas puras; resulta difícil aun obtenerlos en estado pulverulento, presentándose la mayor parte de las veces en forma untuosa o de consistencia cérea. Presentan gran labilidad frente a los agentes ordinarios, aire, luz, calor, agua, y así vemos cómo los llamados «fosfátidos puros», de color blanco nieve, amarillean rápidamente y siguen oscureciendo progresivamente hasta el pardo oscuro.

Recordemos que con el nombre de fosfátidos agrupamos a sustancias nitrogenadas derivadas del ácido glicerofosfórico que se encuentran muy esparcidas en los reinos vegetal y animal, y que por procesos hidrolíticos se desdoblán en ácido glicerofosfórico, ácidos grasos, colina, colamina y, frecuentemente, hidratos de carbono;

Acidos glicerofosfóricos

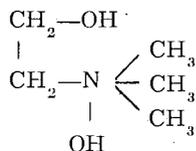


α glicerofosfórico

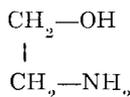


β glicerofosfórico

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

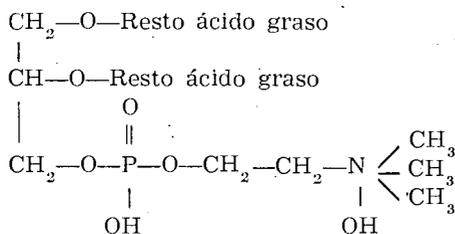


Colina



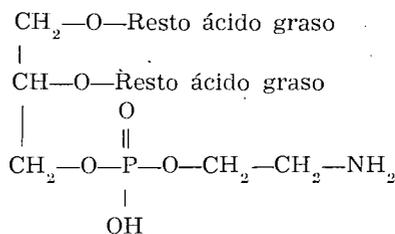
Colamina

Lecitinas

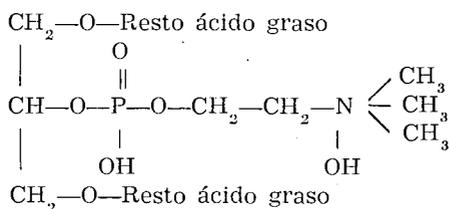


α lecitina

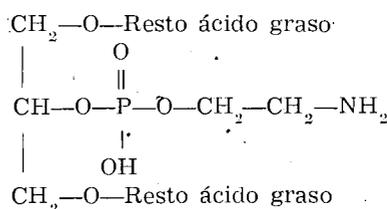
Cefalinas



α cefalina



β lecitina



β cefalina

la proporción de fósforo que contiene su molécula oscila entre 2 y 4'23 por 100 (42); la proporción de hidratos de carbono varía entre más amplios límites, ya que algunos no los presentan, en tanto que en otros casos se aisló hasta un 14 por 100. Los ácidos y bases diluidos los desdoblan, de acuerdo con su naturaleza de ésteres. En estado completamente puro poseen un sabor que recuerda al pescado o cerebro frescos. Los preparados puros son muy higroscópicos, absorben con gran avidez el agua, pero logrado cierto estado de hidratación, cesa la higroscopicidad.

Composición de dos tipos de lecitina

	Palmitín—oleín lecitina C ₅₂ H ₈₉ N PO ₃	Estearín—oleín lecitina C ₅₄ H ₈₆ N PO ₃
Peso molecular	7777	8057
% C	64'81	65'53
% H	10'89	10'98
% N	1'80	1'73
% P	3'99	3'84
Indice de iodo	32'64	31'50

Solubilidad de los fosfátidos

Uno de los aspectos de mayor interés para el estudio analítico de estos compuestos es su solubilidad. En agua son poco solubles o insolubles, pero dan con facilidad soluciones coloidales opalescentes, de las cuales puede precipitarse el fosfátido por adición de iones (H⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ etc.); el estado coloidal se destruye también por la adición de acetona y más rápidamente si va acompañada de ClNa. Son solubles en éter, benzol, sulfuro de carbono y cloroformo; las lecitinas se disuelven fácilmente en alcohol, distinguiéndose de las cefalinas, muy poco solubles en este disolvente. Son muy poco solubles o insolubles en acetona y metilacetona, y precisamente valiéndonos de esta diferente solubilidad podremos precipitar, aunque sólo sea parcialmente, los fosfátidos de sus soluciones etéreas o clorofórmicas, con acetona.

Pese a estas propiedades de solubilidad referidas a fosfátidos puros, debemos aclarar que dichas propiedades no deben servir más que de orientación, ya que en la práctica se ven alteradas notablemente por la presencia de otras sustancias que acompañan a los fosfátidos, modificando la solubilidad, unas veces aumentándola y otras disminuyéndola. Así tenemos, por ejemplo, algunos fosfátidos brutos solubles en acetona, y aun encontramos en la bibliografía métodos, como el de Rewald (43), según

el cual se pueden extraer la mayor parte de los fosfátidos vegetales por medio de la acetona. También Mac Lean (44) cita el caso de la lecitina impura extraída del corazón, que es soluble en acetona; indudablemente la solubilidad en este líquido está condicionada por la presencia de ciertas sustancias (impurezas) de carácter básico, y aun estima el citado Mac Lean que todos los fosfátidos solubles en acetona son siempre lecitinas asociadas.

Otro ejemplo muy instructivo nos lo ofrece Rewald (45), quien al extraer los fosfátidos contenidos en la levadura se encontró con los hechos siguientes: tratando primeramente la levadura con acetona y después con alcohol, se encontró que ni en el extracto acetónico ni en el alcohólico existían cantidades apreciables de fosfátidos; en un segundo ensayo trató primeramente con alcohol y vió que el extracto alcohólico contenía notables cantidades de fosfátidos; sin duda, el tratamiento previo con acetona insolubiliza de tal modo los fosfátidos que no los extrae fácilmente el alcohol. Como caso inverso podemos citar que la extracción directa de los fosfátidos con éter no se suele lograr o sólo se realiza parcialmente, pero basta hacer un tratamiento previo con alcohol para que el éter los extraiga con toda facilidad; este segundo caso se explica porque, sin duda, el tratamiento previo con alcohol realiza un desdoblamiento de combinaciones muy lábiles de fosfátidos con otras sustancias; de aquí que sólo mediante un tratamiento previo con alcohol queden accesibles al éter.

Antes hemos indicado que las cefalinas se diferencian de la lecitina por su escasa solubilidad en alcohol. Pues bien; una solución alcohólica de lecitina es capaz de mantener disueltas cantidades notables de cefalinas. El caso que más nos interesa en relación con los fosfátidos del arroz son las condiciones de solubilidad en presencia de sustancias grasas (46); en este caso los fosfátidos sólo precipitan parcialmente con la acetona, pero puede lograrse una precipitación bastante completa agregando cloruro magnésico.

Otro caso que puede afectar a su solubilidad es la presencia de los ácidos cólicos o sus sales; en este caso los fosfátidos pueden mantener disueltas, en parte, las sales cólicas cuando intentamos separar éstas de los extractos alcohólicos por precipitación con éter, y a la inversa, las sales cólicas alcalinas precipitadas por el éter de soluciones alcohólicas con lecitina, arrastran parcialmente a ésta. Otro caso que nos confirma esta propiedad son los extractos alcohólicos de la bilis, que al ser tratados con agua vemos cómo junto a las sales cólicas se disuelven los fosfátidos.

También algunos compuestos orgánicos o inorgánicos quedan solubilizados por la presencia de fosfátidos; así, la albúmina y sus productos de desintegración quedan disueltos en el éter, cloroformo o cloroformo-alcohol en presencia de fosfátidos. Cita Winterstein (47) el caso de haber encontrado en una solución etérea de fosfátidos, desecada con sulfato sódico anhidro, unos hermosos cristales blanco nieve, que confundió, en un primer momento, con fosfátidos cristalizados, cuando la realidad le mostró eran cristales de sulfato sódico solubilizado.

La pseudocombinación cloruro sódico-fosfátido es soluble en éter, difícilmente soluble en alcohol e insoluble en acetona. La pseudocombinación cloruro mercuríco-lecitina es soluble en éter, alcohol y acetona. Por último, interesa el caso de la mezcla lecitina-glucosa, que es soluble en éter.

Aun pecando de insistente, he querido presentar estas anomalías de solubilidad que el químico precisará tener muy en cuenta para cualquier trabajo en el que trate de aislar los fosfátidos, y aunque fácilmente se comprenderá lo difícil que resulta dar normas concretas, ya que la mayoría dependen de cada caso particular, si deben recomendarse una serie de pruebas previas que nos orienten en nuestro trabajo y sólo utilizar la precipitación con acetona o metilacetona para productos ya bastante puros.

Combinaciones de los fosfátidos

Después de expuestos los caracteres más destacados de solubilidad de los fosfátidos y sus anomalías, veamos cómo podremos precipitarlos de sus disoluciones.

Los dos reactivos preferidos son el cloruro de cadmio, Cl_2Cd , y el cloruro platínico, Cl_4Pt , ya que producen combinaciones muy poco solubles en alcohol. Las combinaciones de cadmio se han estudiado de una manera preferente y son muy utilizadas, entre otras razones, porque nos sirven para separar la lecitina de las cefalinas, ya que las combinaciones «cadmio-cefalinas» son más solubles en los disolventes orgánicos que las correspondientes de lecitina (48). De las combinaciones cádmicas se separa con facilidad el elemento, precipitándolo con solución de amoníaco en alcohol metílico. Las combinaciones de platino son amarillentas y esponjosas, fácilmente solubles en éter, cloroformo y sulfuro de carbono, de cuyas soluciones precipitan por el alcohol. Es interesante hacer constar que la purificación de fosfátidos con sales de platino ha sido muy poco estudiada, pese a ofrecer un magnífico campo de investigación con indudable éxito.

Podemos imprimir a la molécula de los fosfátidos algunas modificaciones, de las que vamos a ocuparnos aunque sólo sea rápidamente. La presencia de ácidos grasos no saturados en su molécula hace posible su fácil oxidación en contacto del aire, lo que influye en la cuantía de su índice de iodo. Por hidrólisis, o mediante las fosfatasas, se desdoblan total o parcialmente en sus componentes; es interesante la acción del veneno de cobra, ya que su acción sobre los fosfátidos se limita a los ácidos grasos no saturados, dando origen a las llamadas lisolectinas o lisocefalinas, de las que nos ocuparemos más adelante.

Otra transformación interesante es la hidrogenación; mediante ella se hacen desaparecer los dobles enlaces de los ácidos no saturados; los compuestos resultantes po-

seen propiedades de un gran valor analítico y de indudable utilidad práctica. Así vemos cómo Paal y Ochene (49) logran una hidrolecitina de magnífico aspecto, polvo blanco cristalino, que reblandece a 83° C. y sólo a temperaturas más elevadas se descompone; por cristalización lenta en alcohol obtienen cristales macroscópicos, aunque no perfectos. Las propiedades de solubilidad varían con la hidrogenación, haciéndose más insolubles en los disolventes corrientes de las lecitinas, ya mencionados, excepto en el cloroformo, en el que siguen disolviéndose bien. La hidrogenación los hace mucho más estables frente a los agentes aire, luz, etc., desapareciendo la higroscopicidad. Los ensayos de hidrogenación podemos realizarlos fácilmente en el laboratorio siguiendo el método de Levene (50), que trata la lecitina en solución alcohólica, que contiene el 1 ó 2 por 100 de ácido acético, con el hidrógeno, utilizando el paladio como catalizador. Después de hidrogenada, se elimina el alcohol al vacío y disuelve el residuo en cloroformo, precipita con acetona y, por último, el precipitado se recristaliza en alcohol.

El índice de iodo de los fosfátidos no tiene más que un interés relativo, ya que por la facilidad con que los agentes ordinarios realizan la oxidación aquél va disminuyendo; así, después de una larga conservación del producto en contacto del aire, puede reducirse el índice de iodo a 1/3 del valor primitivo. Sólo sobre productos completamente frescos puede tener valor analítico esta determinación.

Reacciones y determinación de los fosfátidos

Expongamos algunas reacciones coloreadas típicas de estos compuestos.

Reacción de Casanova (51).—El extracto alcohólico en el que se desea investigar el fosfátido se evapora al vacío y extrae el residuo con éter. La solución alcohólica se concentra, añade unas gotas de molibdato amónico y agre-

ga ácido sulfúrico concentrado con una pipeta en forma que no se mezclen ambos líquidos. En presencia de fosfátidos en la zona de separación aparece un color rojo cereza que pasa después a amarillo, verde y azul intenso.

Reacción de Siedler (52).—En un tubo de ensayo se agita la solución alcohólica del fosfátido con solución de molibdato amónico y después, con una pipeta, se añade ácido sulfúrico concentrado; en presencia de fosfátido se desarrolla una coloración azul.

Reacción de Pettenkofer (53).—A la solución alcohólica del fosfátido se agrega un poco de sacarosa y después ácido sulfúrico concentrado, desarrollándose una coloración púrpura.

Determinación cuantitativa de los fosfátidos

La separación cuantitativa de los fosfátidos puros encierra grandes dificultades, como hemos podido comprobar por lo hasta aquí indicado; los métodos que se siguen hasta ahora se limitan a determinar el anhídrido fosfórico de los extractos alcohólicos o etéreos obtenidos en determinadas condiciones, deduciendo del contenido en fósforo la proporción de fosfátido. El método no es más que aproximado, ya que algunas impurezas de los fosfátidos pueden contener fósforo.

Describamos algunos métodos:

Método gravimétrico de Cohn (54).—Se parte de semillas, o en nuestro caso del germen bien pulverizado; se verifica primero una extracción con alcohol de 96 a la temperatura ambiente; se trata de nuevo el producto con alcohol caliente, realizando esta segunda extracción en un erlenmeyer con refrigerante de reflujo a b. m.; separado este segundo extracto alcohólico, el residuo se interpone y frota bien con arena silicea lavada y se hace una nueva extracción con alcohol; por último se extrae con cloroformo en caliente y a reflujo durante dos horas. Reunidos todos los extractos, se evaporan y el residuo se trata con cloroformo durante dos horas; por último,

se elimina el cloroformo y en el residuo se destruye la materia orgánica por el método clásico de fusión en un crisol de platino con la mezcla $\text{CO}_3\text{Na}_2\text{-NO}_3\text{K}$; destruida la materia orgánica, se trata el residuo con ácido nítrico, se filtra y en el filtrado se precipita el fósforo con molibdato amónico, pasando el fosfomolibdato a fosfato amónico y pesando pirofosfato.

Método de G. Embden (55).—Es muy práctico y está basado en la precipitación del fósforo en forma de fosfomolibdato de estriquina. Tiene un interés especial, no sólo por su sencillez, sino porque sirve para precipitar independientemente el fósforo inorgánico en presencia del orgánico, a más que la rapidez de precipitación es tal que limita extraordinariamente el peligro de desdoblamiento de los fosfátidos durante la precipitación del fósforo inorgánico. Como el método lo considero de interés, lo describo a continuación con algún detalle:

Reactivos necesarios:

Solución de molibdato amónico

Molibdato amónico	10 gr.
Agua destilada	30 c. c.
Acido nítrico diluido (dos partes de NO_3H concentrado y una parte de H_2O), c. s. para	100 c. c.

El molibdato amónico se disuelve en agua, se filtra si es preciso y agrega el ácido nítrico diluido.

Solución de nitrato de estriquina

Nitrato de estriquina	15 gr.
Agua destilada, c. s. para	1.000 c. c.

Se disuelve el nitrato de estriquina en agua destilada caliente, se pasa a un matraz aforado de 1.000 c. c. y diluye; una vez a la temperatura ambiente, se enrasa.

Para su utilización se mezclan ambas soluciones en la proporción de tres volúmenes de la solución nítricomolibdica y uno de la de estriquina.

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

Método.—Todos los procedimientos analíticos basados en la formación de sales de heteropoliácidos presentan la dificultad de dar precipitados de composición no perfectamente definida; este inconveniente se obvia manteniendo con precisión las condiciones de precipitación. En nuestro caso la solución a investigar debe contener de 1 a 4 miligramos de P_2O_5 en un volumen de unos 60 c. c., al que se añaden 20 c. c. de reactivo; el precipitado se forma rápidamente, se deja en reposo diez minutos y filtra sobre crisol de Gooch, con poca succión; el primer lavado se hace con una dilución del propio reactivo de precipitación (una parte en veinticinco partes de H_2O), enfriada a $0^\circ C.$ y utilizando unos 5 c. c.; los lavados subsiguientes se hacen con agua destilada fría hasta que los líquidos de lavado sean neutros al tornasol. Crisol y precipitado se desecan a $105-110^\circ C.$ hasta constancia de peso, lo que se logra en unos noventa minutos.

Método nefelométrico.—La precipitación en forma de fosfomolibdato de estriquina se presta a determinaciones rápidas por nefelometría. Feigl (56) hizo un juicio crítico de procedimientos, y atribuye a éste la sensibilidad del orden de 1:20.000.000.

La técnica de este método es la siguiente:

Reactivos necesarios:

Solución de molibdato sódico

Trióxido de molibdeno	95 gr.
Sosa cáustica	30 gr.
Agua destilada	500 c. c.

Se hace la solución en caliente, y después de fría, se introduce en un matraz aforado de 1.000 c. c. y se añaden:

200 c. c. de ácido nítrico del 66 por 100 (36° Beaumé)

completando con agua destilada hasta formar un litro.

Solución de sulfato de estriquina

Sulfato de estriquina	2 gr.
Agua destilada, c. s. para	100 c. c.

Se disuelve el sulfato de estriquina en agua caliente, se introduce en un matraz aforado de 100 c. c. y una vez fría la solución se diluye hasta el enrase.

Inmediatamente antes de la determinación se hace la mezcla de reactivos en la proporción de 10 c. c. de la solución molibdica y 1 c. c. de la solución de estriquina.

Solución tipo de fosfato monopotásico.—Se prepara una solución madre, que diluiremos después convenientemente.

Solución madre

Fosfato monopotásico (KH_2PO_4)	0'1918 gr.
H_2O destilada, c. s. para	100 c. c.

La solución diluida de comparación nefelométrica se prepara diluyendo 10 c. c. de la solución madre colocada en un matraz aforado de 1.000 c. c., y al que se añaden 10 c. c. de ácido nítrico del 35 por 100, completando con agua destilada cuidadosamente hasta el enrase. De esta solución 1 c. c. contiene 0'01 mgr. de P_2O_5 .

Método.—La extracción de los fosfátidos se hace en la forma ya citada, pesando con toda precisión el extracto clorofórmico; se mezcla éste con cinco veces su peso de la mezcla CO_3Na_2 - NO_3K (en la proporción de tres partes de CO_3Na_2 y una de NO_3K); el conjunto se funde en un crisol de platino con tapa. Después de frío se disuelve en agua, se neutraliza exactamente con ácido nítrico diluido y se completa la solución a 100 c. c. De esta solución se toma una parte alicuota tal que contenga aproximadamente entre 0'01 y 0'05 mgr. de P_2O_5 , se acidifica con 10 c. c. de NO_3H del 35 por 100, todo ello en un matraz aforado de 50 c. c., se diluye con agua hasta unos 45 c. c. y agregan 2 c. c. del reactivo molibdato sódico-estriquina, completando exactamente a 50 c. c.; se agita bien y compara en el nefelómetro. El enturbiamiento tipo se logra de manera semejante en un matraz de 50 c. c., completamente seco o lavado con la propia solución tipo de P_2O_5 ; se miden con una pipeta exactamente 2 c. c. de

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

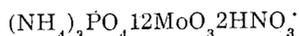
reactivo y se completa hasta 50 c. c. con la solución tipo; se agita y comparan ambas suspensiones.

Método de Neuman modificado (57).—Para valoraciones en serie, tan convenientes en el tipo de investigaciones como el que nos ocupa, interesa conocer el método de Neuman, al que hemos introducido amplias modificaciones en nuestro laboratorio.

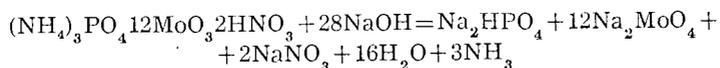
El método se funda en, previa destrucción de la materia orgánica con mezcla sulfonitrica, precipitar el fósforo en forma de fosfomolibdato amónico, hacer reaccionar el precipitado con un álcali valorado, eliminar por ebullición el amoníaco y valorar el exceso de álcali con ácido valorado; de la proporción de álcali consumido en la reacción se deduce el tanto por 100 de P_2O_5 .

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

La fórmula del precipitado de fosfomolibdato amónico es la siguiente:



y la reacción con NaOH, la siguiente:



Según esta reacción, 1 c. c. de NaOH N/2 = 1'268 mgr. de P_2O_5 .

Los reactivos necesarios para el método son los siguientes:

- 1.º Una mezcla nítricosulfúrica, que se prepara mezclando en el momento que se desee volúmenes iguales de ambos ácidos concentrados.
- 2.º Acido nítrico concentrado.
- 3.º Amoníaco concentrado.
- 4.º Solución de molibdato amónico al 10 por 100, obtenida en frío y filtrada.
- 5.º Solución valorada de NaOH N/2.
- 6.º Solución valorada de H_2SO_4 N/10.
- 7.º Solución alcohólica de fenolftaleína al 1 por 100.

Método.—Se pesan 0'1 a 0'5 gr. de polvo de semilla o extracto en el que deseamos determinar el fósforo y se destruye la materia orgánica de la forma siguiente: La muestra exactamente pesada se introduce en un matraz de Kjeldahl de 250 c. c. y agregan 10 c. c. de la mezcla sulfonítrica; se calienta a ebullición, manteniendo el matraz inclinado, en evitación de pérdidas por brusca ebullición; el producto se disuelve rápidamente (si contiene mucha grasa tarda más), dando un líquido amarillo, y sigue el calentamiento hasta que sea totalmente incoloro; ocurre con frecuencia que por ser insuficiente la cantidad de NO_3H agregada, cuando éste desaparece se vuelve carbonosa la solución, antes amarilla; en este caso se deja enfriar y agregan con cuidado, deslizando suavemente por las paredes del matraz unos centímetros cúbicos más de NO_3H ; se vuelve a la ebullición y repite esta operación cuantas veces sea necesario hasta total destrucción de la materia orgánica. El líquido claro se pasa a un vaso de precipitados de 250 c. c., haciendo un volumen de unos 75 c. c., y previa adición de unas gotas de indicador, se neutraliza con NH_3 concentrado hasta tinte rosa; en este momento se añaden 5 c. c. de NH_4OH concentrado y molibdato amónico en la proporción que se expone en el siguiente cuadro de orientación:

P_2O_5	Solución de molibdato
0'05	40 c. c.
0'01	15 c. c.
0'001	10 c. c.

Se diluye a unos 150 c. c., se calienta a unos 80°C en b. m. y se agrega con precaución, poco a poco, 10 c. c. de NO_3H concentrado, dejando en reposo una hora a b. m. El precipitado se produce pronto y queda depositado en el fondo del vaso, apareciendo el líquido, que sobrenada completamente transparente; se deja por último en la nevera hasta que se enfríe a 0°C .

Se monta en un dispositivo de filtración a vacío un embudo filtrante de placa de vidrio de la casa Schot, de Jena, de tamaño 3 de poro; sobre la capa filtrante se deposita una ligera capa de pasta de papel sin cenizas, con el objeto de asegurar la perfecta retención del precipitado molibdico. Por decantación se va separando el liquido ácido que sobrenada al precipitado, procurando que no pase nada o casi nada del precipitado; los lavados se hacen con agua fría y por decantación; operando con las precauciones apuntadas, lograremos la neutralidad de los líquidos de filtración sin que el precipitado haya pasado en cantidades apreciables al filtro; llegado este momento, con una varilla se separa la capa de pasta de papel que habrá retenido el poco precipitado que pasó con las aguas de decantación y lavado, pasándola al vaso junto con el precipitado; se completa el lavado del embudo con el chorro del frasco lavador, recogiendo todos los líquidos en el vaso, hasta formar unos 100 c. c. Mediante una bureta bien enrasada se agrega ahora, poco a poco, NaOH N/2 sobre la suspensión del fosfomolibdato, manteniendo en agitación con la varilla hasta que desaparezca el precipitado amarillo, logrado lo cual se agregan dos centímetros cúbicos más, procediendo a la eliminación del NH_3 por ebullición moderada, hasta que los vapores no acusen ni olor ni reacción alcalina; se deja enfriar, se diluye de nuevo hasta unos 100 c. c. y, previa adición de unas gotas de indicador, se valora el exceso de NaOH con H_2SO_4 N/10.

Obtención de fosfátidos

La obtención de fosfátidos puros de origen vegetal se encuentra en plena fase de investigación, sin que tengamos a nuestro alcance publicaciones con detalles concretos; poseemos, no obstante, abundante literatura de la obtención de fosfátidos de origen animal, en especial de la lecitina de la yema de huevo.

H. H. Escher es, sin duda, el investigador que más ha

trabajado sobre el tema que estamos abordando y también el que ha manejado mayores cantidades de fosfátidos puros. La exacta aplicación de los métodos de Escher (58) a la obtención de fosfátidos vegetales no parece posible, dada la diversa condición de solubilidad de estos compuestos, pero puede servirnos de constante orientación en un trabajo de investigación.

Su extraordinaria labilidad debe señalarse con insistencia, y de los trabajos de Escher, Schönheimer, Behring y otros (59) se deduce que los métodos seguidos por otros investigadores forzosamente han conducido a productos impuros, por lo que se impone una revisión de métodos.

Al hablar de las propiedades de los fosfátidos repetidamente mencionamos su inestabilidad, que, según Escher, es tanto mayor cuanto más impuro es el producto aislado.

La marcha de obtención que sigue el investigador que nos ocupa es, a grandes rasgos, la siguiente:

1.º Deseccación, siguiendo normas muy especiales, de las que luego hablaremos.

2.º Extracción de los fosfátidos con alcohol hirviendo y cloroformo, por cuya razón pasarán juntamente al extracto grasas, esterinas, etc.

3.º Precipitación de los fosfátidos con acetona. El compuesto fosfátido-acetona que se forma es insoluble en este disolvente; su composición aproximada es una parte de fosfátido y un tercio de acetona. El aspecto del precipitado es como de gotas mantecosas que se depositan en el fondo del vaso, en tanto que los no fosfátidos quedan disueltos. Si el producto tratado ha sufrido alguna descomposición, no precipitan íntegramente en este tratamiento. También puede ocurrir que las soluciones acetónicas ricas en esterinas mantengan en solución importantes cantidades de fosfátidos, dato interesante en el caso especial que nos ocupa.

4.º El precipitado acetónico se separa, lava con acetona, deseca al vacío y conserva en recipientes de cristal fuera del contacto del aire.

5.º Se procede a la separación de la lecitina de las cefalinas. La síntesis de esta separación es la siguiente: 100 gr. del producto antes logrado se tratan con 500 c. c. de alcohol absoluto durante treinta minutos a la temperatura ambiente y se separa por filtración la parte insoluble; la solución alcohólica se enfría a 0º C., lográndose con ello la precipitación de una segunda porción insoluble; separada ésta se sigue enfriando hasta —35º C., temperatura a la que solamente permanece disuelta la lecitina. Separadas las porciones sucesivamente insolubilizadas, se elimina el alcohol a vacío, el residuo se disuelve de nuevo en alcohol absoluto y se somete de nuevo a la temperatura de —35º C., con lo que todavía se produce alguna fracción insoluble; una vez separada se evapora el alcohol, disuelve el residuo en éter, completamente anhidro, dejando la solución perfectamente limpia en la nevera a —30º durante doce a veinticuatro horas, apareciendo un precipitado cristalino blanco nieve del fosfátido. Este producto, aparentemente puro, apenas se pone en contacto del aire, aun a 0º C., se transforma en una masa amorfa. Repitiendo varias veces la purificación, por recrystalización en alcohol y trabajando siempre bajo cero, se consiguen cristales cada vez más estables al aire, si se mantienen a baja temperatura. Trabajando de esta forma logró Escher un producto puro de punto de fusión 244-245º C., cuya solubilidad en éter era algo menor que la del fosfátido menos puro. También hace constar en su trabajo que en otras ocasiones logró productos cristalinos que eran realmente mezclas.

Dos cosas se deducen del trabajo que hemos resumido: 1.ª, afirmarnos en las dificultades experimentales para lograr los fosfátidos puros; 2.ª, el éxito que se vislumbra con el trabajo a bajas temperaturas.

No hemos de olvidar que Escher aplicó su método a la obtención de lecitinas de origen animal y que la mención amplia de su trabajo ha tenido como principal objeto conocer las nuevas directrices que imprime, aplicables en buena parte a la obtención de lecitinas vegeta-

les; veamos ahora lo que otros investigadores nos dicen sobre la separación de las lecitinas vegetales.

Obtención según Schulze.—Para productos prácticamente secos se trituran finamente y extraen con alcohol absoluto a 50° C.; se filtra, elimina el alcohol al vacío, quedando un residuo que se trata primero con éter y después con agua; se reúnen ambos líquidos en embudo separador y, previa agitación, se dejan separar ambas capas; decantada la capa acuosa (completamente clara), se lava la etérea repetidas veces con agua saturada de CINa . Evaporado el éter, queda un residuo que se interpone bien en acetona, para purificarlo de grasas, estérinas, etc.; separado el residuo, se disuelve en alcohol absoluto, de cuya solución se precipita el fosfátido con acetato de metilo. Este proceso de purificación se repite hasta obtener el fosfátido puro.

Cuando se trata de productos húmedos y, en general, para todos los casos, conviene tener en cuenta los siguientes hechos y normas, que podemos calificar de generales para la desecación y extracción.

1.º Durante el proceso de desecación al aire de los materiales húmedos, hay pérdida de fosfátidos por desdoblamiento, debido en su mayor parte a las fosfatasa.

2.º Para evitar esto la desecación debe hacerse rápidamente por uno de estos dos métodos.

a) Por absorbentes (acetona anhidra).

b) Por desecación en corriente de gas reductor (CO_2).

3.º Durante el tratamiento, para aislar los fosfátidos, deben utilizarse únicamente disolventes anhidros (alcohol absoluto, éter, cloroformo, acetona, benzol, etc.).

4.º El éter debe estar exento de peróxidos.

5.º El cloroformo, libre completamente de HCl , fosgeno, etc.

6.º El alcohol, completamente neutro.

7.º La extracción con los disolventes debe hacerse a la temperatura más baja posible.

8.º Todas las operaciones deben realizarse fuera del contacto del aire y de la luz, desplazando siempre el aire

con CO_2 y haciendo borbotear este gas por los disolventes que se hayan de utilizar.

9.º La concentración de los extractos debe hacerse a vacío y a la temperatura más baja posible (25 a 30° C.) y siempre en corriente o ambiente de CO_2 .

10. Para la purificación y precipitación de los extractos se seguirán en lo fundamental las indicaciones de Escher, trabajando a temperaturas de -35° C.

11. La desecación de los fosfátidos ya logrados debe hacerse a gran vacío.

12. La conservación se hará bajo campana de cristal obscuro, por la que pasará constantemente una corriente de CO_2 . Para conservación más prolongada se utilizará un frasco especial, con dispositivo para hacer pasar una corriente de CO_2 ; el tubo aductor, con entrada capilar, llega hasta el fondo del recipiente; la boca del frasco se cierra con un tapón de goma atravesado por un capilar. Por el frasco vacío se hace pasar una corriente de CO_2 hasta eliminar el aire, se introduce el fosfátido y tapa con el tapón de goma, se sigue pasando carbónico y por último se obturan los capilares con dos gotas de parafina fundida. El frasco se conserva en la oscuridad.

Con los antecedentes expuestos, tracemos una marcha a seguir con nuestro germen de arroz.

El germen fresco se tritura y extrae con acetona; lograremos dos objetivos: desecación y eliminación de impurezas (grasas, esterinas, etc.); se filtra a vacío sobre embudo de placa filtrante de vidrio Jena, poro. 3.

Sobre el mismo filtro y mezclando bien con una varilla se trata con nuevas cantidades de acetona, y si es necesario se hace un tercer tratamiento. La acetona que empapa al producto seco se elimina en corriente de CO_2 . El producto seco lo extraeremos con alcohol absoluto durante seis horas, hasta agotarlo, agitando con la propia corriente de CO_2 ; se filtra y repite la operación. Separado por succión todo lo posible el alcohol, se hace otra extracción alcohólica en caliente a 50° durante tres horas, se filtra y repite la operación. Para el total agotamiento se

hace todavía otra extracción en caliente con una mezcla de 80 partes de alcohol y 20 de benzol; en este extracto se comprueba si todavía han pasado cantidades apreciables de fosfátidos (investigación cuantitativa del P.), en cuyo caso se repite la operación.

Todos los extractos se desecan a vacío, no debiendo pasar la temperatura de los 30° C. El residuo se trata con éter (exento de peróxido) o con cloroformo. Se filtra sobre placa filtrante y con succión (corriente de CO₂). El extracto se concentra a vacío a sequedad. El residuo disuelto en éter se precipita con acetona y enfría a —30° C. Separado el precipitado, se lava con acetona y se eliminan los últimos restos de ésta en corriente de CO₂.

Hay que temer, en el caso que nos ocupa, que pasen a la solución alcohólicoetérea hidratos de carbono; para eliminar esta impureza se procede de la manera siguiente: Se hace una solución alcohólica bastante concentrada del fosfátido y se echa en chorro fino sobre agua, por la que se hace pasar sin interrupción una corriente de CO₂; el fosfátido separado flota y se extrae con éter; la capa etérea, completamente limpia, se seca con sulfato sódico anhidro, evapora el éter, disuelve el extracto en alcohol y repite la operación; por último, la solución etérea se trata en la misma forma indicada anteriormente.

Para la separación de la lecitina de las cefalinas se pueden seguir las indicaciones de Escher o el método basado en la distinta solubilidad de las combinaciones de cadmio. Este método habrá de ser motivo de una investigación para su aplicación al caso del germen de arroz, ya que se ha podido comprobar el distinto comportamiento de los compuestos de cadmio según el origen de la mezcla lecitina-cefalinas; así, los compuestos de Cd procedentes de los fosfátidos de la soja presentan una solubilidad muy diferente a los compuestos cádmicos de fosfátidos de origen animal.

Después de expuestas algunas ideas sobre la obtención de los fosfátidos puros, indiquemos las determina-

ciones analíticas más elementales que sobre ellos se realizan.

Estas determinaciones son: nitrógeno, fósforo, glicerina, ácidos grasos, colina y colamina.

Del fósforo ya hemos hablado con alguna amplitud; la determinación del nitrógeno se realiza por el método de Kjeheldal y la evaluación de la glicerina constituye un método corriente en los laboratorios; por ello limitaremos estas ideas a la valoración de los ácidos grasos, la colina y la colamina.

Fundamento del método.—Un gramo de fosfátido se calienta a ebullición con solución de HCl N/10 a reflujo durante doce horas, se enfría a 0° C. y filtra; el residuo se trata de manera semejante con agua, y repite la extracción de las substancias hidrosolubles desdobladas varias veces.

Los ácidos grasos procedentes del desdoblamiento se disuelven en éter, la solución etérea se deseca sobre sulfato sódico anhidro, se filtra, lava el residuo con éter, evapora éste en recipiente tarado, se calienta el residuo unos minutos a 100° C., se deja enfriar en el desecador y pesa. La proporción teórica de ácidos grasos en la molécula es, aproximadamente, del 70 por 100.

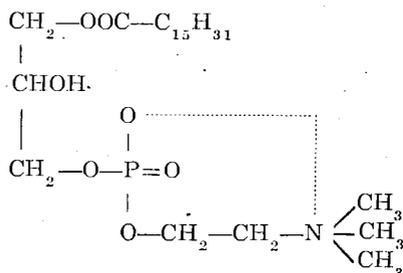
La colina y colamina habrán pasado en el filtrado acuoso, el que se evapora a sequedad en el vacío; el residuo se extrae varias veces con alcohol absoluto, haciendo con los filtrados un volumen determinado, por ejemplo, 50 c. c. exactos. En una parte alícuota, perfectamente medida, se determina el nitrógeno aminado procedente de la colamina por el método de Van Slyke. En el resto de la solución se determina la colina precipitándola con solución alcohólica de cloruro platínico. El precipitado se deja formar y posar durante veinticuatro horas; mantenido en un desecador de cloruro de calcio, se recoge sobre filtro tarado (crisol de porcelana de fondo filtrante), se lava con alcohol absoluto y deseca a 105° a peso constante. La proporción de platino que deja el precipitado al ser calcinado puede servir para determinar el grado

de pureza de la colina. El compuesto puro cloruro de platino-colina contiene el 31'68 por 100 de platino.

Lisolecitina

Al tratar la lecitina con el veneno de cobra, que posee una lecitinasa típica, desdobra de la molécula del fosfátido solamente la molécula de ácido graso no saturado que en ella existe.

Matoc e Iwata (60) han aislado del arroz blanco una lisolecitina a la que atribuyen la fórmula



Es cosa conocida que las lisolecitinas son tóxicas, ya que poseen una fuerte acción hemolítica, y llama realmente la atención que no se haya comprobado hasta hace poco tiempo la presencia de esta sustancia tóxica en el arroz.

M. Teruuchi (61) aisló una sustancia tóxica del arroz blanco, a la que denominó «orizotoxina» y a la que atribuyó relación con el beriberi. ¿Qué relación existe entre la «orizotoxina» de Teruuchi y la lisolecitina aislada por Iwata? Nos faltan datos para contestar a esta pregunta, cuya respuesta, así como la comprobación de la existencia de lisolecitinas en nuestros arroces, sería de gran interés y motivo de investigación para nuestros químicos.

Por ello, y ante el interés que deseo despierte el asunto, no quiero terminar este capítulo sin indicar, aunque sólo sea rápidamente, algo sobre la química de la lisolecitina y su obtención partiendo del arroz.

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

Propiedades.—Cristaliza en largas agujas incoloras, que se descomponen entre 260-264° C. Es soluble en agua, metanol, etanol, ácido acético glacial, cloroformo y piridina; insoluble en éter y acetona. La solución acuosa es neutra y tiene un sabor penetrante; precipita con el ácido fosfowolfrámico; calentada con hidróxido bórico, se desdobra. Sus soluciones clorofórmicas son levogiras

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -4.52.$$

En proporción de 0.02 a 0.1 gr. aplicadas subcutáneamente a la paloma, le produce sangría local, fuerte diarrea a las dos o cuatro horas, con deposiciones intensamente coloreadas. La misma dosis es letal para la rata en tres o cuatro horas. Por vía oral es menos venenosa. Introducido un pez en una solución al 1:10.000 de lisolecitina, pronto se le ve desprender por la boca una sustancia mucosa, cubriéndose la piel de una secreción también de aspecto mucoso, fenómenos parecidos a los observados en los envenenamientos con saponinas; el animal muere a la media hora.

Obtención a partir del arroz blanco (62).—El arroz, previamente lavado con agua, se seca y extrae con alcohol de 94 caliente. El extracto alcohólico se concentra mucho al vacío y vierte sobre éter (una parte de extracto concentrado y diez de éter), con lo que se produce un precipitado; se filtra y trata con alcohol absoluto frío; la parte disuelta se vierte de nuevo sobre éter, recogiendo el precipitado blanco producido. El rendimiento es, aproximadamente, de 0.2 por 100. Este producto bruto se purifica disolviéndolo en caliente con alcohol absoluto, se deja enfriar la solución, separada por filtración de la porción insoluble, se precipita con solución alcohólica de cloruro de cadmio hasta que no se forme más precipitado; este compuesto cádmico se purifica por repetidos lavados con alcohol, y una vez purificado se interpone en quince veces su volumen de cloroformo caliente, al que se añade un pequeño exceso de solución de NH_3 gaseoso en alcohol etílico. Separado el $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y el ClNH_4 formados,

se concentra la solución al vacío, obteniéndose la lisolecitina bruta cristalizada. Para obtener el producto se recristaliza en alcohol, cloroformo y piridina, de la que se obtienen cristales en forma de agujas finas sedosas.

Fórmula.— $C_{24}H_{50}NPO_3$. Funde a $262-4^{\circ}$ $[\alpha]_D^{20} = -4.52$ en solución clorofórmica (1.1066 gr. en 25 c. c. de cloroformo).

La proporción de lisolecitina puede determinarse por su poder hemolítico. Los compuestos de Cd-lectina no son hemolíticos; las saponinas no precipitan con el Cd; los compuestos Cd-lisolecitina son hemolíticos. Disolviendo este producto en 5 a 20 c. c. de solución de ClNa al 0.9 por 100 y filtrando, se determina en el filtrado el poder hemolítico, del que se deduce la proporción de lisolecitina (Sugao Hirao).

Por desdoblamiento hidrolítico pueden identificarse y determinarse el ácido palmítico, la colina y el ácido glicerofosfórico.

CAPITULO IV

FITOSTERINAS

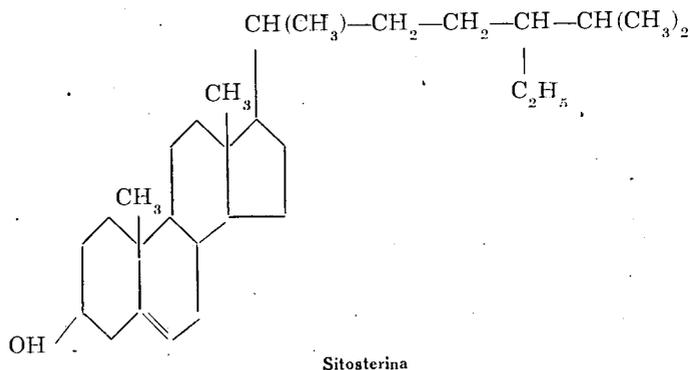
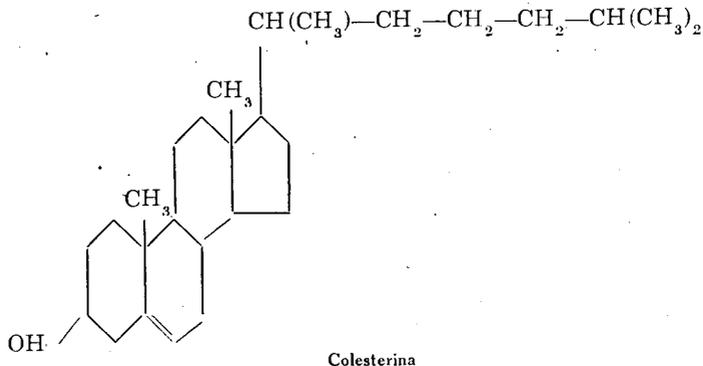
Entre los productos liposolubles del germen de arroz están las esterinas, cuyo interés analítico y práctico son extraordinarios, por lo que dedicamos este capítulo a su estudio.

Sitosterina

La sitosterina es la esterina más importante de las plantas superiores; ocupa entre las fitosterinas un lugar semejante al que la colesiterina ocupa entre las zoosterinas. Hasta hace poco han sido consideradas ambas esterinas como isómeras, pese a su distinto origen; sin embargo, las más recientes investigaciones dan fórmulas, incluso empíricas, diferentes para ambas esterinas. Más aún: la constitución de las sitosterinas según su origen también varía algo; de aquí el que tengamos que hablar más que de la sitosterina de sitosterinas.

Las semejanzas entre la colesiterina y la sitosterina son, no obstante, extraordinarias; a la primera se le asigna la fórmula empírica $C_{27}H_{45}OH$, mientras que a la segunda $C_{29}H_{49}OH$; ambas son alcoholes secundarios. La colesiterina funde a $148'5^{\circ}$, mientras que la sitosterina, a $137'5^{\circ}$ C.; su estructura molecular es muy semejante, y ambas presentan cuatro anillos hidroaromáticos, diferenciándose fundamentalmente en la cadena lateral.

Debemos principalmente a Winhaus y Wieland noticia sobre la estructura de estas esterinas. Veamos la fórmula que más modernamente asigna Rosenheim a la colesteroína y la probable de la sitosterina procedente de gérmenes de cereales.



Propiedades de la sitosterina.—Cristaliza de sus soluciones hidroalcohólicas en forma de hojitas brillantes, semejantes a los cristales de colesteroína; este proceso de cristalización se hace con la intervención del H₂O, ya que el producto cristalizado contiene una molécula de agua; por contra de las soluciones etéreas, la sitosterina cristaliza en forma de agujas anhidras. Funde entre 137 y 138° C.; su poder rotatorio es en solución clorofórmica

$[\alpha]_D^{18} = -33.9$. Anderson y Nabenhauer (63) han demostrado que la sitosterina obtenida del modo corriente no es pura, sino que se encuentra mezclada con pequeñas cantidades de dihidrositosterina, que modifican parcialmente sus constantes, purificándola por bromación, precipitación fraccionada del compuesto bromado y regeneración de la sitosterina, su punto de fusión se eleva a 140-141° C., y su poder rotatorio se hace $[\alpha]_D = -36.64$. La sitosterina es perfectamente soluble en éter, benzol, sulfuro de carbono, cloroformo y poco soluble en alcohol.

Obtención.—Para su obtención, partiendo de los aceites de germen, se sigue la siguiente marcha:

a) *Saponificación.*—Unos 300 gr. del aceite de germen se saponifican con 600 c. c. de solución de KOH al 10 por 100; lograda la saponificación, se diluye ampliamente el jabón formado y extrae con éter tres veces.

b) *Lavado del extracto etéreo.*—Se hace primero con solución de KOH y después con H₂O y se filtra para separar impurezas.

c) *Evaporación y purificación del extracto etéreo.*—El extracto etéreo se evapora, y el residuo, que presenta un color pardo amarillento, se purifica disolviéndolo en 300 c. c. de KOH alcohólica, manteniendo al conjunto a ebullición una media hora al b. m.; al enfriarse la solución, cristaliza la mayor parte de la sitosterina, que se filtra y lava con alcohol diluido; el secado se hace al vacío. De las lejías madres puede obtenerse todavía algo de sitosterina diluyendo con agua y extrayendo con éter. La sustancia seca se recristaliza tres veces en alcohol; dejando enfriar lentamente la solución alcohólica se obtienen cristales en forma de placas alargadas bastante gruesas; por enfriamiento rápido las placas son grandes y delgadas; el punto de fusión debe ser de 137.5° C.

d) *Purificación de las esterinas.*—Las esterinas así logradas no son puras, sino mezclas de composición variable dependiente del origen del aceite utilizado. Anderson y colaboradores (64) afirman que son mezcla de

varias sitosterinas isómeras difíciles de separar; Bons-tedt, que realizó sus investigaciones cerca de las sitosterinas del aceite de soja, confirma las indicaciones anteriores. Otra impureza frecuente es la estigmasterina, que se diferencia esencialmente de la sitosterina por poseer dos dobles enlaces, como luego veremos. Para purificar la sitosterina ha dado buen resultado el método de Winhaus y Hauht, cuyo fundamento es el siguiente:

1.º Acetilación de la mezcla de esterinas.

2.º Bromación de la mezcla de ésteres, lográndose el di-bromuro de la sitosterina acetilada y el tetra-bromuro de la estigmatosterina acetilada, que en este estado pueden separarse por su diferente solubilidad.

3.º Regeneración de la sitosterina.

Reconocimiento.—El mejor método para reconocer las esterinas es su transformación en derivados. Veamos los procedimientos de obtención y características de algunos de ellos.

Derivados halogenados.—La bromación de la sitosterina se realiza muy fácilmente: basta agregar el bromo, disuelto en tetracloruro de carbono, a la solución de esterina en el mismo disolvente, hasta que no admita más halógeno; forma agujas finísimas, que funden a 98° C. con descomposición. El di-bromuro de sitosterilo es mucho más fácilmente soluble en éter que el correspondiente de colesterolina, por lo que puede servir la obtención de estos derivados para la separación de ambas esterinas en mezcla.

Esterificación.—Uno de los derivados más interesantes es el acetato de sitosterilo, que se obtiene calentando a reflujo la sitosterina con anhídrido acético; la marcha a seguir es la siguiente: en un matraz de 10 c. c., provisto de refrigerante de reflujo, se introduce 1 gr. de sitosterina y 35 c. c. de anhídrido acético y hierve a reflujo durante media hora; se elimina a vacío el exceso de anhídrido acético y el acetato formado se recrystaliza en alcohol varias veces. El producto puro funde a 127° C.

Di-bromo acetato de sitosterilo.—Se obtiene de la ma-

nera siguiente: 5 gr. del acetato de sitosterilo, obtenido como ya se ha indicado, se disuelven en 30 c. c. de éter; a esta solución se añade bromo disuelto en ácido acético glacial hasta lograr una coloración amarilla permanente; después de un reposo de media hora se enfría la solución a 0° C. y se separan por filtración los cristales formados. El precipitado cristalino se lava con acético glacial, y seca. Por recrystalización en alcohol absoluto se obtienen pequeños granitos cristalinos que funden a 120-120'5° C. Tal vez el interés principal de este compuesto es su fácil purificación; una vez lograda, podremos regenerar la esterina en gran estado de pureza. La reobtención de la sitosterina se logra fácilmente operando de la manera siguiente: 3 gr. de la combinación bromada se disuelven en 200 c. c. de alcohol, con el 10 por 100 de ácido acético cristalizante; se hierve a reflujo durante tres horas, añadiendo poco a poco polvo de zinc. El exceso de Zn se separa por filtración; el filtrado se calienta a reflujo dos horas con 40 gr. de KOH, se diluye con agua, extrae con éter, la solución etérea se lava repetidas veces con agua hasta reacción neutra y evapora. El residuo recrystalizado en alcohol debe fundir a 137'5° C.

Benzoato de sitosterilo.—Se puede obtener en gran estado de pureza, y su obtención no presenta graves dificultades.

El modo de operar es el siguiente: A 150 gr. de sitosterina, disueltos en 450 c. c. de piridina, se añaden gota a gota 150 gr. de cloruro de benzoilo, enfriando constantemente con hielo; después de dos horas de agitación se vierte el producto de la reacción sobre hielo, formándose un precipitado cristalino que se lava primero con agua y después con alcohol, dejándose secar al aire sobre plato poroso. Recrystalizado en éter, se presenta en forma de grandes hojuelas relucientes e incoloras que funden a 145'5° C.

Alofanato de sitosterilo.—Se produce este interesante compuesto haciendo reaccionar el ácido ciánico gaseoso sobre una solución de sitosterina en benzol. De la solu-

ción en alcohol amílico cristaliza en agujas microscópicas que funden a 246-247° C. Entre sus propiedades nos interesa principalmente su difícil solubilidad en casi todos los disolventes orgánicos; es, a su vez, muy resistente a la acción de los ácidos minerales, pero se saponifica fácilmente en solución alcohólica por los álcalis.

Los alofanatos de todas las sitosterinas investigadas hasta ahora presentan la difícil solubilidad apuntada, propiedad que les hace muy aptos para separar las esterinas de los materiales que las contienen. Parece ser que este método de separación y aun purificación irá desplazando los métodos digitónicos, que encarecen el producto por el elevado coste de la digitonina. Sin embargo, está en discusión la aplicación del método a la determinación cuantitativa de las esterinas, ya que parece menos exacto que la precipitación con digitonina.

Digitonuro de sitosterina.—La formación de este compuesto es hasta el presente el método más estudiado y conocido de separación de la sitosterina y en general de la mayor parte de las esterinas naturales. Es interesante hacer notar que la reacción sólo se verifica con las esterinas libres y no con sus ésteres; de aquí la absoluta necesidad de saponificar el éster dejando libre el alcohol antes del tratamiento digitónico.

El digitonuro se obtiene agregando a una solución alcohólica de sitosterina otra también alcohólica de digitonina al 1 por 100; el alcohol que debe utilizarse es del 96 por 100, ya que precisan pequeñas cantidades de agua para la formación de los cristales de digitonuro. Los cristales se forman inmediatamente; sólo en aquellos casos en que la proporción de esterina sea muy pequeña tarda algún tiempo en producirse, aun en caliente. Los cristales obtenidos son insolubles en agua, alcohol, éter, bencol, etc. El método se presta magníficamente tanto para la obtención como para la determinación cuantitativa de las esterinas.

La combinación digitonin-esterina podemos desdoblarla, pese a su estabilidad, mediante un tratamiento

térmico adecuado; veamos algunos métodos: El compuesto se mezcla con arena silicea bien seca, y con la mezcla se carga un cartucho de extracción que se coloca en el cuerpo extractor de un Kumagaba; la extracción se hace con xilol, el que actúa sobre el cuerpo extractor a la temperatura de ebullición, lográndose de esta forma el desdoblamiento térmico y la extracción.

Otro método de desdoblamiento se logra hirviendo el digitonuro con anhídrido acético; al mismo tiempo que el desdoblamiento se forma el acetato de esterilo.

Determinación de las esterinas

Con estos antecedentes estudiemos un método de separación y determinación cuantitativa de las esterinas en nuestro aceite de arroz.

Se parte de 50 gr. de aceite, se saponifican con potasa alcohólica y separan los ácidos grasos totales, como ya se indicó oportunamente (véase pág. 29). A los ácidos libres separados y secos se añaden 25 c. c. de una solución alcohólica de digitonina al 1 por 100 (alcohol de 96°), todo ello en un vaso de 150 c. c., calentando el conjunto a b. m. La precipitación del digitónido se verifica instantáneamente, apareciendo primero una opalescencia que pasa poco a poco a precipitado; si tarda en producirse el precipitado agréguese unas gotas de agua para favorecer la hidratación del digitónido y, por tanto, la cristalización, debiendo agitarse alguna vez; en general, la precipitación se consigue cuantitativamente en una hora, procediéndose inmediatamente a la filtración; ésta debe realizarse sobre papel de filtro de cenizas conocidas por el procedimiento de doble filtro tarado, con los dos filtros secos a 100° C. e igualados en peso hasta la décima de miligramo, se forma un solo cono de filtración, sobre el que se recoge el digitónido; la filtración se realiza en caliente, se comprueba en los líquidos filtrados si precipitan por adición de nueva cantidad de solución alcohó-

lica de digitonina, y si así ocurriera, el precipitado se recogerá sobre el mismo cono de filtración. Los lavados se realizan primero con cloroformo y después con éter, hasta que desaparezca todo indicio de ácido graso; se seca a 90-100° C., déjase enfriar en el desecador y se pesa, separando previamente el filtro interno del externo, constituyendo uno tara del otro durante la pesada.

Para comprobar la naturaleza de la esterina o esterinas aisladas debe procederse a la acetilación; para ello, separado el precipitado del filtro, cosa que se logra fácilmente, se pone en un vaso pequeño de precipitados y se agregan 3 a 5 c. c. de anhídrido acético, se calienta a ebullición durante cinco minutos, tiempo suficiente para lograr la formación del acetato y la disolución total del precipitado; un calentamiento excesivo puede producir un enturbiamiento que no tiene trascendencia analítica; la solución en anhídrido acético, algo enfriada, se vierte gota a gota sobre 20 c. c. de alcohol de 50 por 100, se enfría el conjunto y filtra el acetato formado por un filtro de papel; el acetato se lava con alcohol de 50 por 100 y después, a través del mismo filtro, se disuelve en éter; evaporado el extracto etéreo, se recristaliza el acetato en alcohol absoluto.

Reacciones coloreadas.—Estudiemos algunas reacciones para la identificación de las esterinas.

La sitosterina, lo mismo que la mayor parte de las fitosterinas, puede dar lugar a una serie de reacciones coloreadas, siempre que en su molécula exista, por lo menos, un doble enlace.

Estos métodos pueden servir para comprobar las esterinas, para realizar determinaciones colorimétricas y aun para separar las sitosterinas de las dihidrositosterinas.

Reacción de Salkowski (65).—Una solución diluida de fitosterina en cloroformo se agita con su volumen de ácido sulfúrico de 1'76 de densidad y se desarrolla una coloración rojo sangre.

Reacción de Liebermann-Burchard (66).—Una pequeña cantidad de fitosterina se disuelve en anhídrido acé-

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

tico; a la solución se agrega unas gotas de ácido sulfúrico concentrado, y se desarrolla inmediatamente una coloración violeta que pasa rápidamente al azul intenso y al verde.

Las reacciones anteriores sólo las producen las ésterinas no saturadas, en tanto que las saturadas no entran en reacción; este hecho se aprovecha para separar unas de otras en las frecuentes mezclas que la naturaleza nos presenta.

Empleando la reacción de Liebermann-Burchard el método a seguir es el siguiente: Se disuelve la mezcla de sitosterina y dihidrositosterina en tetracloruro de carbono; la solución se coloca en un embudo de separación y mezcla con el anhídrido acético; al conjunto se agrega, poco a poco, el ácido sulfúrico concentrado, se agita y enfría. Operando en estas condiciones se desarrolla una coloración rojo rosada que pasa rápidamente a rojo púrpura. Se diluye en poca agua, agita, enfría y deja decantar; la solución de tetracloruro de carbono disuelve el acetato de dihidrositosterina, quedando bien separada de la solución anhídrido acético-sulfúrico intensamente coloreada. Por lavados sucesivos con agua se decolora totalmente la solución de tetracloruro de carbono, de la que se separa la dihidrositosterina, previa saponificación del acetyl derivado. En la capa intensamente coloreada se encuentra la sitosterina en combinación estable.

Reacción de Steinle y Hahalenberg (67).—Un gramo de sitosterina se disuelve en 100 c. c. de cloroformo; de esta solución se toman 0'2 c. c., se mezclan con 0'5 c. c. de cloroformo y al conjunto se agregan 0'2 c. c. del reactivo pentacloruro de antimonio, obtenido como seguidamente indicaremos; después de cinco minutos de reposo se diluye con 10 c. c. de cloroformo, desarrollándose una coloración intensa.

El reactivo se obtiene disolviendo 20 c. c. de pentacloruro de antimonio, exento de cloro, en 80 c. c. de cloroformo anhidro.

Isómeros de la sitosterina.—Ya hemos indicado que la sitosterina fué considerada durante mucho tiempo como única; mas después de los trabajos de Anderson y colaboradores (68), así como los interesantes de Bonstedt (69), hemos de considerar la sitosterina como mezcla de ciertas sitosterinas isómeras de difícil separación y que dichos autores han designado como sitosterinas alfa, beta y gamma. Sus fórmulas empíricas son $C_{29}H_{49}OH$; las temperaturas de fusión son, aproximadamente, las mismas dadas para la sitosterina, y las diferencias mayores están en su poder rotatorio; de los tres isómeros, el más conocido es el gamma, que es, a su vez, el más abundante en la naturaleza. La separación se realiza por cristalizaciones repetidas de la sitosterina libre y sus derivados bromado y acetilado.

Alfa sitosterina. — Cristaliza en placas irregulares; funde a 135-136° C.; es levogira, siendo su desviación específica $[\alpha]_D = -13'45''$. El derivado acetilado funde a 127-128° C. Es también levogiro, y su poder rotatorio es $[\alpha]_D = -17'18''$. Por hidrogenación catalítica se obtiene una dihidrositosterina que funde a 140-141° C.

Parece ser que los tres isómeros dan por hidrogenación el sitosterol normal, lo que demostraría que la razón de los isómeros radicaría en la posición de los dobles enlaces.

Beta sitosterina.—Se presenta en hojitas incoloras que funden a 139-140° C.; su desviación específica es $[\alpha]_D = -36'11''$; el acetato funde a 127-128° C., y su poder rotatorio específico es $[\alpha]_D = -39''$. Por hidrogenación da un producto que funde a 140-141° C., como el sitosterol normal, y su poder rotatorio específico es $[\alpha]_D = +24'91''$.

Gamma sitosterina.—De su solución alcohólica cristaliza en hojuelas y de la etérea, en agujas anhidras. Bonstedt da como temperatura de fusión 142° C y como poder rotatorio específico $[\alpha]_D^{17} = -44'8''$. Anderson le da como punto de fusión 145-146° C. y como desviación específica

$[\alpha]_D = -42'43''$. Por hidrogenación se obtiene una dihidro-gamma-sitosterina, que cristaliza en hojuelas y funde a 144°C .

El derivado acetilado funde a $143-144^\circ \text{C}$., y su poder rotatorio es $[\alpha]_D = -46'09''$.

El dibromo-acetato de gamma sitosterina forma cristales incoloros que funden a $136-137^\circ \text{C}$.

Dihidrositosterina

Se ha encontrado, aunque siempre en cantidades pequeñas, junto a las sitosterinas, en las grasas procedentes de gérmenes de cereales (70); el aceite de salvado de arroz contiene 1'6 por 100 del total de sitosterina en forma del compuesto que nos ocupa; se ha aislado de los aceites procedentes del arroz, maíz, soja y remolacha. No se ha encontrado en los aceites de algodón y linaza.

Obtención.—Se aíslan primeramente las esterinas y fraccionan por cristalizaciones sucesivas. La parte menos soluble, después de treinta y cinco recristalizaciones, se trata, como ya se ha indicado (pág. 73), con tetracloruro de carbono, anhídrido acético y ácido sulfúrico. Aislado el acetato de hidrositosterina, se saponifica y purifica por cristalización.

Propiedades.—De su solución alcohólica cristaliza en hermosas hojitas incoloras, que funden a 143°C . y desvían la luz polarizada $[\alpha]_D = +23'81$ (71), según Anderson, y $[\alpha]_D = +28'0''$, según Bonstedt (72). El acetato de dihidrositosterina cristaliza de sus soluciones alcohólicas en placas que funden a 141°C . y su poder rotatorio es $[\alpha]_D = +12'72''$.

ESTUDIO QUÍMICO DE LOS SUBPRODUCTOS DEL ARROZ

reposito. En la solución queda la mayor parte del derivado dibromado de la sitosterina mucho más soluble.

Ambos derivados bromados se tratan separadamente con zinc y ácido acético, con lo que se obtienen los esterinaacetatos puros, los cuales, por saponificación, dan los alcoholes esterínicos.

La estigmasterina cristalizada en alcohol da cristales muy semejantes, aun observados al microscopio, a los de la sitosterina, lo que ha dado lugar a errores de investigación. Su punto de fusión es 170° C., y su desviación específica $[\alpha]_D^{21} = -45^\circ$.

La estigmasterina, lógicamente, da las reacciones propias de las esterinas no saturadas, o sean las de Sal-kowski y Liebermann-Burchard. Con la digitonina da el digitonuro correspondiente. *El tetrabromuro de estigmasterina*, que, como ya hemos dicho, se forma por la simple adición de bromo disuelto en acético cristalizabile, puede recrystalizarse en cloroformo o en la mezcla alcohol-éter; se presenta en cristales blancos, que funden a 205° con descomposición; el producto es soluble en cloroformo, benzol, más difícilmente soluble en éter y muy poco soluble en ácido acético glacial y alcohol.

Otro derivado muy interesante, como ya hemos podido apreciar, es el *tetrabromuro de acetato de estigmasterina*, de cuya formación ya hemos hablado; por cristalizaciones sucesivas se puede obtener muy puro; forma hojitas poliédricas de cuatro a seis lados, que funden a 170° C., y a 211-212° C. se inicia la descomposición; el compuesto es muy poco soluble en alcohol metílico, etílico y acético glacial, difícilmente soluble en acetona y éter y fácilmente soluble en cloroformo.

El acetato de estigmasterina, obtenido en la forma conocida, cristaliza en hojitas regulares, que funden a 141° C. Del acetato se regenera muy fácilmente la estigmasterina de la siguiente manera: 3 gr. de acetato se disuelven en 150 c. c. de alcohol de 96°, al que se añaden 5 c. c. de KOH al 50 por 100; se hierva dos horas con re-

flujo y agrega poco a poco agua hasta que se inicie el enturbiamiento de la solución caliente; al enfriar, cristaliza la estigmasterina, que se purifica por recristalización en alcohol.

Otro derivado interesante es el *propionato*, que se obtiene calentando la estigmasterina con anhídrido propiónico; de la solución alcohólica cristaliza en prismas perfectos, que funden a 122° C.

El *benzoato de estigmasterina* podemos lograrlo fácilmente, haciendo reaccionar el anhídrido benzoico con la estigmasterina disuelta en piridina. El método de obtención es el siguiente: 1 gr. de estigmasterina se calienta a 150° C. con 2 gr. de anhídrido benzoico durante dos horas; el producto obtenido se disuelve en éter caliente; por adición de alcohol, precipita el benzoato en forma cristalina, y recogidos los cristales se purifican por recristalización en cloroformo-alcohol. El benzoato funde a 160° C. y es difícilmente soluble aun en el alcohol caliente.

Por último, indicaremos los compuestos de la estigmasterina con los ácidos grasos; se obtienen fácilmente estos derivados calentando los ácidos grasos con la estigmasterina a 200° C. El palmitato, y especialmente el estearato, son difícilmente solubles en alcohol; el palmitato funde a 99° C.; el estearato, a 101° C., y el oleato, a 44° C.

DESPUÉS de la exposición, lo más sucinta posible, del trabajo que constituye este discurso, creo un deber, antes de terminar, hacer unas rápidas reflexiones, a las que quisiera imprimir la doble virtud de claridad y elocuencia.

Toda labor de investigación es pesada, relativamente monótona y con frecuencia precisa de un acicate constante para perseverar en la empresa comenzada.

No siempre la investigación conduce a inmediatos resultados prácticos que se traduzcan en un evidente beneficio para la economía.

El investigador puro debe permanecer, en cierto modo, indiferente ante la utilidad práctica inmediata de sus trabajos; tiene la certeza que, en mayor o menor grado, sus investigaciones encierran un valor.

La investigación supone sacrificio, muchas horas de trabajo, unas veces grato, otras extraordinariamente tedioso.

El industrial y el comerciante, agitados por su vida inquieta basada tan sólo en el producir, comprar y vender en busca de un bienestar económico, no comprenden bien la psicología del investigador ni la investigación misma, que no tiene por única meta la solución de problemas económicamente interesantes de inmediata realización, y por eso dudan de ella y no la protegen como es debido.

Pese a esto, la investigación científica sistemática, por intrascendente que parezca, es la base más sólida del porvenir económico de una nación.

España, sabia y prudentemente dirigida por nuestro Caudillo, ha comprendido el valor de la investigación, y a través del Consejo Superior de Investigaciones Científicas está realizando el Ministerio de Educación Nacional una labor callada, pero eficaz, de la que no tardaremos muchos años en recoger valiosos frutos.

La investigación es cara; por eso sólo puede estar al alcance y dirigida o protegida por empresas económicamente potentes o por el propio Estado.

Hemos podido apreciar a través del presente discurso las importantes investigaciones que sobre el arroz se realizan de una manera sistemática en Italia y el Japón, principalmente. En España la labor está comenzada; son dignos de todo encomio los trabajos realizados por las granjas arroceras, principalmente en el aspecto de mejoramiento de cultivos, mas indudablemente el aspecto químico que he abordado en el presente trabajo adolece de muy escasa bibliografía nacional; está casi todo por hacer y es indispensable realizarlo, y aun diría más: realizarlo en Valencia.

Jóvenes preparados y dispuestos a emprender la labor los hay; la protección del Consejo de Investigaciones no faltará, mas hay que reconocer que no es suficiente; en nuestra labor de cátedra orientamos a nuestros alumnos con estas directrices para el logro de los premios instituidos por las corporaciones valencianas, pero he de reconocer que todos estos esfuerzos no bastan; el joven licenciado, con ansias de investigación, se ve pronto solicitado por la necesidad imperiosa de resolver su porvenir, que la investigación no le presta; el que ha resuelto su situación económica es a costa de muchas horas de trabajo, que le impiden hacer en la investigación una labor de continuidad eficaz. No hay más solución para salir de este círculo vicioso que fomentar la investigación sobre los problemas regionales con verdadera

valentía y decisión, instituyendo premios que por su cuantía llamen la atención de nuestros investigadores y les sirva de verdadero acicate.

Como estamos hablando del arroz, quiero recordar el enorme volumen económico que suponen las actividades del Sindicato del Arroz, y como sobre éste recae el deber moral de estimular la investigación en el área de los productos de su competencia, debe instituir valiosos premios que compensen aquellos trabajos de investigación que, previa una sanción garantida de toda imparcialidad y altura, lo merezcan.

Demos fin al presente discurso con un saludo y una despedida, salidos del corazón y llenos de los más puros sentimientos del alma; ambos saludo y despedida dirigidos hacia algunos de nuestros alumnos, hacia algunos de nuestros compañeros de claustro.

Cáras nuevas invaden en tropel de juventud animosa los claustros universitarios; para estos alumnos nuevos, nuestra bienvenida con el sincero deseo de que su paso por las respectivas facultades sea de un provecho constantemente acrecentado para su formación científica, espiritual y patriótica.

Por contra, otros que fueron nuestros alumnos han trocado esta condición por el preciado título de licenciado y ven nacer junto a la alegría del triunfo la nostalgia del pasado; la primera se irá apagando en el fragor de la lucha por la vida, en tanto que la segunda irá en aumento día a día... Para ellos nuestra despedida y el deseo vivo de que conserven en sus almas, que por tener destino eterno no envejecen, el recuerdo perenne de este ambiente universitario lleno de afectos hacia sus profesores y hacia sus compañeros.

Otra despedida más amarga en lo humano es la que damos hoy a quienes fueron nuestros alumnos y durante el pasado curso Dios dispuso de ellos; sus almas, sin duda, gozan de Dios y por su eterno descanso llegan al cielo nuestras plegarias.

También hemos de dar bienvenidas y despedidas entre

nuestros compañeros. En los últimos días del curso 1944-45 tomaron posesión de sus cátedras dos queridos compañeros que, tras brillantes oposiciones, vinieron a compartir con nosotros la tarea universitaria; de ellos no pudo hacerse mención en el discurso de apertura del pasado curso y a ellos quiero saludar en primer término: son los doctores don José M.^a Viguera Lobo, catedrático de Química Orgánica, y don Angel López-Amo Marín, catedrático de Historia del Derecho. Durante el pasado curso se han incorporado dos nuevos catedráticos: don José M.^a Naharro Mora, procedente de Murcia, que viene a nuestra Universidad asignado a la cátedra de Economía Política y Hacienda Pública, y don Manuel Gordillo García, que tras dura oposición fué nombrado catedrático de Derecho Procesal de nuestra Facultad de Derecho. Para todos nuestro saludo cordial de compañeros y el deseo de una prolongada vida universitaria en esta Valencia, tan linda y tan acogedora.

La nota agridulce de las despedidas he de darla por el fausto motivo de dos resonantes triunfos logrados por dos queridos compañeros: don Manuel de Torres y Martínez, catedrático de Economía y Hacienda Pública, que ha pasado a la Universidad Central —como consecuencia de una nueva y brillante oposición— a desempeñar la cátedra de Teoría Económica de la Facultad de Ciencias Políticas y Económicas. También don Rafael Calvo Serer, en plena juventud y como nuevo jalón logrado en su carrera ininterrumpida de éxitos académicos, sale de nuestra Facultad de Filosofía y Letras para pasar a la misma Facultad en Madrid, tras opositar, con triunfal actuación, a la cátedra de Filosofía Española y Filosofía de la Historia.

Sólo me resta pedir que sancionéis mis palabras con la máxima benevolencia.

HE DICHO.

BIBLIOGRAFIA

1. O. CAMPESE: *Culture Tropicali*. 1937.
2. R. FONT DE MORA: *El Arroz*. 1939.
3. IDEM: *Id.*
4. IDEM: *Id.*
5. KÖNIG: *Z. Deutsch. Oel u. Fett*, 45, 374. 1925.
6. BRACONOT: *Ber.*, 46, 1.297. 1913.
7. ULLMAN: *Enciclopedia de Química Industrial*.
8. L. BAROSIO: *Jour. Riscicoltura*, 20, 88-97. 1930.
9. IDEM: *Id.*, 20, 71-74. 1930.
10. BRACONOT: *Ber.*, 46, 1.298. 1913.
11. R. FONT DE MORA: *El Arroz*: 1939.
12. IDEM: *Id.*
13. IDEM: *Id.*
14. L. BAROSIO: *Jour. Riscicoltura*, 19, 58-61. 1929.
15. IDEM: *Id.*, 19, 131-133. 1929.
16. IDEM: *Id.*, 18, 48-50. 1928.
17. A. GRÜN: *Analyse der Fett und Waschse.*
18. IDEM: *Id.*
19. IDEM: *Id.*
20. VILLAVECHIA: *Dic. Merc. Chim. Aplic.*
21. E. D'CONNO Y L. FINELLI: *Ann. Chim. Aplic.*, 20, 26-29. 1930.
22. A. O. CRUZ, A. P. WEST Y V. B. ARAGON: *Philippine J. Soc.*, 48, 5-12. 1932.
23. RYA HANG KIMM Y TARO NOGUCHI: *Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokio)*, 12, 271-283. 1933.
24. IDEM: *Id.*
25. G. S. JAMIESON: *J. Oil Fat Ind.*, 3, 256-261. 1926.
26. A. GRÜN: *Analyse der Fett und Waschse.*
27. BERTRAM: *Z. Deutsch. Oel u. Fett. Ind.*, 45, 733. 1925.
28. TWITCHELL: *Ind. Eng. Chem.*, 13, 806. 1921.
29. HILDICH Y PRIESTMANN: *Analyst*, 56, 358. 1931.
30. GROSSFELD Y SIMMER: *Z. Unters Lebensm.*, 59, 237-258. 1930.
31. COCKS, CHRISTIAN Y HARDING: *Analyst*, 56, 368-380. 1931.
32. D. HOLDE Y N. N. GOLDBOLÉ: *Ber.*, 59, 36. 1926.
33. N. D. SYLVESTER, A. N. AINSWORTH Y E. B. HUGHES: *Analyst*, 70, 295. 1945.

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

34. N. N. DASTUR Y C. H. LEA: *Analyst*, 66, 90. 1941.
35. K. A. WILLIAMS: *Analyst*, 70, 409. 1945.
36. A. GRÜN: *Analyse der Fett und Waschse*.
37. A. GRÜN, VILLAVECHIA, KIMM-NAGUCHI: *Loc. cit.*
38. D. HOLDE Y A. GORGAS: *Ztsch. r. f. angew. Ch.*, 39, 1.443. 1926.
39. KIMM: *Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokio)*, 22, 341. Año 1943.
40. KIMM Y NAGUCHI: *Idem.*
41. E. H. WINTERSTEIN: «Phosphatide». *Handbuch Der Pflanzenanalyse* (Klein, 1932).
42. STOKLASA: *Ber. Dtsch. Botan. Ges.*, 26, 70. 1927.
43. REWALD: *Biochem. Ztschr.*, 202, 399. 1928.
44. MAC LEAN: *Biochem.-Journ.*, 8, 452. 1930.
45. REWALD: *Biochem. Ztschr.*, 218, 482. 1930.
46. NERKING: *Biochem. Ztschr.*, 23, 262. 1909.
47. E. H. WINTERSTEIN: «Phosphatide». *Handbuch Der Pflanzenanalyse* (Klein, 1932).
48. WILLSTATTEŔ Y LÜDECKE: *Ber.*, 37, 3.753. 1904.
49. PAAL Y OCHENE: *Ber.*, 46, 1.297. 1913.
50. LÉVENE Y WEST: *Journ. Biol. Chem.*, 35, 285. 1918.
51. CASANOVA: *Boll. Chim. Farm.*, 50, 309. 1911.
52. SIEDLER: *Apoth. Ztg.*, 26, 912. 1911.
53. TOGNOLI: *Reattivi-Reazioni*. 1934.
54. COHN: *Ztschr. f. öffente. Ch.*, 19, 54. 1913.
55. G. EMBDEN: *Ztschr. f. physiol. Ch.*, 113, 138. 1921.
56. FEIGL: *Biochem. Ztschr.*, 92, 10. 1918.
57. A. NEUMANN: *Ztschr. f. physiol. Ch.*, 37, 115. 1903.
58. H. H. ESCHER: *Helv. Chim. Acta*, 8, 686. 1925.
59. SCHÖNHEIMER, BEHRING: *Z. physiol. Chem.*, 192, 73-76. 1930.
60. MÄTÖC E IWATA: *Proc. Imp. Acad. Japan*, 6, 212-215. 1930.
61. TERUUCHI: *Medicinische Ztsch.*, 9, 11. 1929.
62. E. H. WINTERSTEIN: *Handbuch der Pflanzenanalyse* (Klein, 1932).—SUGAO HIRAO: *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 7, 364-367. 1931.
63. ANDERSON Y NAFENHAUER: *New-York State Agric. Exp. Station. Technical Bulletin*, 108, 1.024.
64. ANDERSON Y SHRINER: *Jorn. Amer. Chem. Soc.*, 48, 2.976. 1926.
65. TOGNOLI: *Reattivi-Reazioni*. 1934.
66. IDEM: *Id.*
67. DALMER: «Phytosterine». *Handbuch der Pflanzenanalyse* (Klein, 1932).
68. R. J. ANDERSON: *Jour. Biol. Chem.*, 71, 389. 1927.
69. O. DALMER: «Phytosterin». *Handbuch der Pflanzenanalyse* (Klein, 1932).
70. R. J. ANDERSON: *Journ. Biol. Chem.*, 71, 389. 1927.
71. ANDERSON Y SHRINER: *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 48, 2.976. 1926.
72. BONSTEDT: *Ztschr. f. physiol. Ch.*, 176, 274. 1928.



SE TERMINÓ LA IMPRESIÓN DE ESTE CUADERNO EL DÍA
28 DE SEPTIEMBRE, VÍSPERA DE LA FESTIVIDAD DE
SAN MIGUEL ARCANGEL, DEL AÑO MCMXLVI,
EN LA IMPRENTA DIANA (ANTES VIVES
MORA), CALLE DE HERNÁN COR-
TÉS, NÚMERO 8, DE LA INSIG-
NE Y CORONADA CIUDAD
DE VALENCIA
L. ✠ D.

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE VALENCIA

VOLUMEN 1.º * 1920-1921

- CUADERNO 1.º—Nota preliminar.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1920 a 1921, por el Dr. D. Adolfo Gil y Morte, Catedrático de Medicina.—Acuerdos del Claustro de la Universidad referentes a la publicación de estos ANALES.—Asamblea Universitaria: convocatoria.—64 páginas. (2 pesetas.)
- CUADERNO 2.º—Instituto de Idiomas: Antecedentes, Reglamento y Memorias de los Cursos 1919-1920 y 1920-1921.—Instituto de Estudios Actuariales.—Instituto de Nipiología.—92 páginas. (3 pesetas.)
- CUADERNO 3.º—Don Rafael de Olóriz y sus fundaciones culturales, por el Doctor D. Joaquín Ros, Catedrático de Derecho.—Asamblea Universitaria.—48 páginas y cinco láminas. (2 pesetas.)
- CUADERNO 4.º—Intercambio Universitario.—Los estudios de Química Biológica en las Universidades de Zaragoza y Valencia: Conferencias de los Doctores Rocasolano y Bermejo y Crónica de los actos realizados.—Profilaxis del Paludismo por el cultivo de las algas caráceas: Conferencia del Dr. Caballero.—140 páginas, dos láminas y un grabado. (4 pesetas.)
- CUADERNOS 5.º A 8.º—Extensión Universitaria.—Facultad de Derecho: Conferencias de los Doctores Villalonga, De Benito, Gallardo, Cabrera y Jordana.—Nota de la Redacción.—Índice del volumen 1.º—178 páginas. (5 pesetas.)

Los ocho Cuadernos correspondientes al Año I (1920-1921) de estos ANALES forman un volumen de 521 páginas, 7 láminas en papel couché y un grabado, que se vende, encuadernado a la rústica, al PRECIO ESPECIAL DE PROPAGANDA DE 15 PESETAS, incluidos los gastos de franqueo en paquete certificado.

VOLUMEN 2.º * 1921-1922

- CUADERNO 9.º—Discurso leído en la solemne apertura del Curso 1921 a 1922, por el Dr. D. Enrique Castell y Oria, Catedrático de Ciencias.—42 páginas. (2 pesetas.)
- CUADERNO 10.—Documentos referentes a la Autonomía Universitaria y su implantación en la Universidad de Valencia.—136 páginas. (5 pesetas.)
- CUADERNO 11.—La Enseñanza de Lenguas Modernas en los Estados Unidos.—Conferencias del Profesor Wilkins.—152 páginas. (7 pesetas.)
- CUADERNOS 12 Y 13.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1919-1920 y 1920-1921, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—130 páginas. (5 pesetas.)

CUADERNOS 14 A 16.—Extensión Universitaria.—Facultad de Filosofía y Letras: Conferencias de los Doctores D. Pedro María López, D. Vicente Losada y D. Ramón Velasco y Pajares.—Índice del volumen 2.º—80 páginas. (3 pesetas)

Los ocho Cuadernos correspondientes al Año II (1921-1922) de estos ANALES forman un volumen de 546 páginas y 2 grabados, que se vende al PRECIO ESPECIAL DE PROPAGANDA DE 20 PESETAS, incluidos los gastos de franqueo en paquete certificado.

VOLUMEN 3.º * 1922-1923

CUADERNO 17.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1922 a 1923, por el Dr. D. Ramón Velasco y Pajares, Catedrático de la Facultad de Filosofía y Letras.—92 páginas. (3 pesetas.)

CUADERNO 18.—Extensión Universitaria.—Facultad de Filosofía y Letras: Conferencias del Doctor D. Rafael Altamira y sumario de las del Doctor D. José Deleito.—40 páginas. (2 pesetas)

CUADERNO 19.—El antiguo patrimonio de la Universidad de Valencia.—Memoria del Dr. D. Carlos Riba.—144 páginas y dos láminas. (6 pesetas.)

CUADERNOS 20 A 24.—Estudios monográficos y servicios clínicos de la Facultad de Medicina.—Índice del volumen 3.º—228 páginas, un grabado y ocho láminas. (10 pesetas.)

Los ocho Cuadernos correspondientes al Año III (1922-1923) de estos ANALES forman un volumen de 492 páginas, un grabado y 10 láminas, que se vende al PRECIO ESPECIAL DE PROPAGANDA DE 20 PESETAS, incluidos los gastos de franqueo en paquete certificado.

VOLUMEN 4.º * 1923-1924

CUADERNO 25.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1923 a 1924, por el Dr. D. Manuel Cabrera y Warleta, Catedrático de Derecho.—68 páginas. (3 pesetas.)

CUADERNO 26.—Extensión Universitaria.—Facultad de Derecho: Conferencias de los Sres. Maeztu y Atard González.—48 páginas. (2 pesetas.)

CUADERNOS 27 y 28.—Facultad de Derecho: Conferencias de los Doctores Ots Capdequí y De Benito.—La R. P. en Bélgica, por el Dr. D. Mariano Gómez y González.—124 páginas. (5 pesetas.)

CUADERNOS 29 y 30.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1921-1922 y 1922-1923, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—136 páginas. (5 pesetas.)

CUADERNOS 31 y 32.—La vida de la Universidad de Valencia desde 1919 a 1924, por el Dr. Deleito y Piñuela.—La Reforma de la Segunda Enseñanza, Ponencia de la Facultad de Filosofía y Letras.—El «Colegio

de San Pablo» y el de «Na Monforta».—Índice del volumen 4.º—
88 páginas. (5 pesetas.)

Los ocho Cuadernos correspondientes al Año IV (1923-1924) de estos ANALES forman un volumen de 454 páginas y 12 grabados, que se vende al PRECIO DE 20 PESETAS, incluidos los gastos de franqueo en paquete certificado.

VOLUMEN 5.º * 1924-1925

CUADERNO 33.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1924 a 1925, por el Dr. D. Vicente Peset y Cervera, Catedrático de Medicina.—
120 páginas. (5 pesetas.)

CUADERNO 34.—Don Ignacio Tarazona y el Observatorio Astronómico de la Universidad de Valencia.—54 páginas y 8 láminas. (4 pesetas.)

CUADERNOS 35 A 38.—Precedentes de la Universidad de Valencia, por el Doctor D. Antonio de la Torre y del Ceño, Catedrático de la Universidad de Barcelona.—128 páginas. (6 pesetas.)

CUADERNOS 39 Y 40.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1923-1924 y 1924-1925, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—Índice del volumen 5.º—120 páginas. (5 pesetas.)

Los ocho Cuadernos correspondientes al Año V (1924-1925) de estos ANALES forman un volumen de 422 páginas y 8 láminas que se vende al PRECIO DE 20 PESETAS, incluidos los gastos de franqueo en paquete certificado.

VOLUMEN 6.º * 1925-1926

CUADERNO 41.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1925 a 1926, por el Dr. D. Francisco Beltrán Bigorra, Catedrático de Ciencias.—
66 páginas. (3 pesetas.)

CUADERNOS 42 A 44.—Extensión universitaria.—Facultad de Derecho: Conferencias acerca de «La Organización y las actividades de la Sociedad de las Naciones».—156 páginas y 4 láminas. (8 pesetas.)

CUADERNOS 45 A 47.—La enseñanza de la Patología General en la Facultad de Medicina de Valencia, por el Dr. D. Ramón Vila y Barberá, Catedrático titular de dicha asignatura.—76 páginas, 3 grabados y 6 láminas. (4 pesetas.)

CUADERNO 48.—«Premio Olóriz».—Estudio histórico-crítico del Código Penal Argentino de 1922, por D. Elías Izquierdo Maronda, Doctor en Derecho.—El tercero en nuestro sistema hipotecario, por D. José M.^a Casado Pallarés, Licenciado en Derecho.—82 páginas. (4 pesetas.)

Los ocho Cuadernos correspondientes al Año VI (1925-1926) de estos ANALES forman un volumen de 384 páginas y 20 láminas que se vende al PRECIO DE 20 PESETAS, incluidos los gastos de franqueo en paquete certificado.

VOLUMEN 7.º ✻ 1926-1927

- CUADERNO 49.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1926 a 1927, por el Dr. D. José Casado y García, Catedrático de la Facultad de Filosofía y Letras.—72 páginas. (3 pesetas.)
- CUADERNOS 50 y 51.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1925-1926 y 1926-1927, preparadas por la Secretaria general de la Universidad de Valencia.—128 páginas. (5 pesetas.)
- CUADERNOS 52 A 54.—La Representación Profesional en las Asambleas Legislativas, por D. José Medina Echavarría, alumno pensionado por la Universidad de Valencia.—90 páginas. (4 pesetas.)
- CUADERNOS 55 y 56.—*En preparación.*
-

VOLUMEN 8.º ✻ 1927-1928

- CUADERNO 57.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1927 a 1928, por el Ilmo. Sr. Dr. D. Joaquín Ros y Gómez, Catedrático de la Facultad de Derecho.—62 páginas. (3 pesetas.)
- CUADERNOS 58 y 59.—Memorias y Estadísticas de los Cursos 1927-1928 y 1928-1929, preparadas por la Secretaria general de la Universidad de Valencia.—122 páginas. (5 pesetas.)
- CUADERNOS 60 A 64.—*En preparación.*
-

VOLUMEN 9.º ✻ 1928-1929

- CUADERNO 65.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1928 a 1929, por el Dr. D. Enrique López Sancho, Catedrático de la Facultad de Medicina.—70 páginas. (3 pesetas.)
- CUADERNOS 66 y 67.—Biografías de Francisco Pérez Bayer y José Iborra García, por el Dr. D. Francisco Cantó Blasco.—52 páginas y 2 láminas. (3 pesetas.)
- CUADERNOS 68 y 69.—Memoria y Estadísticas de los Cursos 1929-1930 y 1930-1931, preparadas por la Secretaria general de la Universidad de Valencia.—112 páginas. (5 pesetas.)
- CUADERNOS 70 A 72.—*En preparación.*
-

VOLUMEN 10 ✻ 1929-1930

- CUADERNO 73.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1929 a 1930, por el Dr. D. José Gascó y Oliag, Catedrático de la Facultad de Ciencias.—62 páginas. (3 pesetas.)
- CUADERNO 74.—La poesía del Cancionero de Uppsala, por D. Leopoldo Querol Roso.—118 páginas. (5 pesetas.)

CUADERNOS 75 y 76.—Memoria y Estadísticas de los Cursos 1931 - 1932 y 1932-1933, preparadas por la Secretaría general de la Universidad de Valencia.—76 páginas. (5 pesetas.)

CUADERNOS 77 A 80.—*En preparación.*

VOLUMEN 11 ✻ 1930-1931

CUADERNO 81.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1930 a 1931, por el Dr. D. Juan de Contreras, Marqués de Lozoya, Catedrático de la Facultad de Filosofía y Letras.—56 páginas. (3 pesetas.)

CUADERNO 82.—Discurso leído por el Excmo. Sr. Conde de Gimeno, en la solemne sesión necrológica que la Facultad de Medicina de Valencia celebró el 6 de Diciembre de 1930, en honor del ilustre sabio español Jaime Ferrán.—34 páginas. (1'50 pesetas.)

CUADERNO 83.—Facultad de Filosofía y Letras. Seminario de Arte Valenciano. Historia de la Pintura Valenciana. Memoria y Trabajos de los Cursos 1928-1929 y 1929-1930.—152 páginas y 14 láminas. (9 pesetas.)

CUADERNOS 84 A 88.—*En preparación.*

VOLUMEN 12 ✻ 1931-1932

CUADERNO 89.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1931 a 1932, por el Dr. D. José Castán Tobeñas, Catedrático de la Facultad de Derecho.—120 páginas. (5 pesetas.)

CUADERNO 90.—Negros y mulatos de Nueva España. (Historia de su alzamiento en Méjico en 1612), por D. Luis Querol y Roso, Ex-Profesor de la Universidad de Valencia y Catedrático de Geografía e Historia.—46 páginas. (2 pesetas.)

CUADERNOS 91 A 96.—*En preparación.*

VOLUMEN 13 ✻ 1932-1933

CUADERNO 97.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1932 a 1933, por el Dr. D. Jesús Bartrina Capella, Catedrático de la Facultad de Medicina.—70 páginas. (3 pesetas.)

CUADERNOS 98 A 104.—*En preparación.*

VOLUMEN 14 ✻ 1933-1934

CUADERNO 105.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1933 a 1934, por el Dr. D. Sixto Cámara Tecedor, Catedrático de la Facultad de Ciencias.—84 páginas. (3 pesetas.)

CUADERNO 106.—Los cuantos de acción, por D. Fernando Ramón y Ferrando, Profesor de Física de la Universidad de Valencia.—72 págs. (3 ptas.)

CUADERNO 107.—El nuevo derecho de propiedad individual, Monografía, por don Manuel Marqués y Segarra, Licenciado en Derecho.—92 páginas. (4 pesetas.)

CUADERNOS 108 A 112.—*En preparación.*

VOLUMEN 15 * 1934-1935

CUADERNO 113.—Juan Ortiz de Zárate. Tercer Adelantado del Río de la Plata. 1515?-1576, por D. Emilio Gómez Nadal.—152 páginas. (5 pesetas.)

CUADERNOS 114 A 120.—*En preparación.*

VOLUMEN 16 * 1939-1940

CUADERNO 121.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1939 a 1940, por el Ilmo. Sr. Dr. D. Francisco Alcayde y Vilar, Catedrático y Decano de la Facultad de Letras.—32 páginas. (20 pesetas.)

CUADERNO 122.—La nación como comunidad de existencia, por D. Félix García Blázquez, Doctor en Filosofía.—Platón y una Idea actual del Estado, por D. Manuel Souto Vilas, Doctor en Filosofía.—58 páginas. (30 pesetas.)

CUADERNO 123.—Fosfatasa y Fracturas: Contribución al estudio de la Bioquímica de la calcificación del callo, por D. José Gascó Pascual, Profesor Auxiliar de la Facultad de Medicina.—136 páginas y 48 grabados. (40 pesetas.)

CUADERNOS 124 A 128.—*En preparación.*

VOLUMEN 17 * 1940-1941

CUADERNO 129.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1940 a 1941, por el Dr. D. Salvador Salom Antequera, Catedrático de la Facultad de Derecho.—80 páginas. (40 pesetas.)

CUADERNO 130.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso de 1940 a 1941, por D. Guzmán Zamorano Ruiz, Jefe del Distrito Universitario del S. E. U. de Valencia.—16 páginas. (7 pesetas.)

CUADERNO 131.—Juan Luis Vives. Ofrenda de su Universidad en el IV Centenario de su muerte.—Aportaciones, Conferencias y Pensamientos, recopilados por el Ilmo. Sr. D. Francisco Alcayde Vilar, Decano de la Facultad de Letras.—308 páginas y 10 láminas. (50 pesetas.)

CUADERNOS 132 A 136.—*En preparación.*

VOLUMEN 18 * 1941-1942

CUADERNO 137.—Oración Inaugural. Curso Académico 1941 a 1942, leído por el Excmo. Sr. Dr. D. Fernando Rodríguez-Fornos y González, Catedrático de la Facultad de Medicina y Rector de la Universidad.—50 páginas. (30 pesetas.)

CUADERNOS 138 A 144.—*En preparación.*

VOLUMEN 19 * 1942-1943

CUADERNO 145.—El Corcho. Discurso leído en la solemne inauguración del Curso Académico de 1942 a 1943, por D. Ignacio Ribas Marqués, Catedrático de la Facultad de Ciencias.—22 páginas. (25 pesetas).

CUADERNO 146.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso 1942 a 1943, por D. Rafael Cerezo Enríquez, Jefe del Distrito Universitario del S. E. U. de Valencia.—16 páginas. (7 pesetas).

CUADERNO 147.—Constitución molecular de la quinhidrona, por D. Octavio Rafael Foz Gazulla, Catedrático de la Facultad de Ciencias.—84 páginas y 3 láminas. (40 pesetas.)

CUADERNOS 148 A 152.—*En preparación.*

VOLUMEN 20 * 1943-1944

CUADERNO 153.—Valencia y los Reyes Católicos (1479-1493). Discurso leído en la solemne inauguración del Curso 1943 a 1944, por D. Manuel Ballesteros Gaibrois, Catedrático de la Facultad de Filosofía y Letras.—110-civ páginas. (60 pesetas.)

CUADERNO 154.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso 1943 a 1944, por D. Rafael Cerezo Enríquez, Jefe del Distrito Universitario del S. E. U. de Valencia.—18 páginas. (7 pesetas.)

CUADERNOS 155 A 160.—*En preparación.*

VOLUMEN 21 * 1944-1945

CUADERNO 161.—La situación anormal del comerciante y sus soluciones legales. Discurso leído en la solemne inauguración del Curso 1944 a 1945, por el M. I. Sr. Dr. D. Ricardo Mur Sancho, Catedrático de Derecho Mercantil.—94 páginas. (40 pesetas.)

CUADERNO 162.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso 1944 a 1945, por D. Rafael Cerezo Enríquez, Jefe del Frente de Juventudes del Distrito Universitario de Valencia.—18 páginas. (7 pesetas.)

CUADERNOS 163 a 168.—*En preparación.*

VOLUMEN 22 * 1945-1946

CUADERNO 169.—Influencia social de la Medicina. Discurso leído en la solemne inauguración del Curso 1945 a 1946, por el Dr. D. Miguel Martí Pastor, Catedrático de la Facultad de Medicina.—54 páginas. (30 pesetas.)

CUADERNO 170.—Discurso leído en la solemne apertura del Curso 1945 a 1946, por el camarada Rafael Cerezo Enríquez, Jefe del Frente de Juventudes del Distrito Universitario de Valencia.—20 páginas. (7 pesetas.)

CUADERNOS 171 a 176.—*En preparación.*

VOLUMEN 25 * 1946-1947

CUADERNO 177.—Orientaciones analíticas para el estudio químico de los subproductos del arroz. Discurso leído en la solemne inauguración del Curso 1946 a 1947, por D. Francisco de A. Bosch Ariño, Vicedecano de la Facultad de Ciencias.—86 páginas. (40 pesetas.)

CUADERNOS 178 a 184.—*En preparación.*

