

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

Chimica. — *Attività ottica della lecitina*. Nota II⁽¹⁾ di C. ULPIANI, presentata dal Socio PATERNÒ.

Analisi del composto di lecitina e cloruro di cadmio.

Ecco i risultati delle analisi eseguite sul medesimo campione di sostanza, che è servito per le determinazioni polarimetriche descritte nella nota precedente:

gr. 0.5530 di sostanza, bruciati con ossido di Cu, cromato di Pb, spirale di Cu ridotto, spirale di Ag dettero gr. 1.0182 di CO ² e gr. 0.4072 di H ² O	C % 50.21 H % 8,18
gr. 0.4698 di sostanza nelle stesse condizioni dettero gr. 0.8610 di CO ² e gr. 0.3476 di H ² O	C % 49.97 H % 8,22
gr. 0.4579 di sostanza nelle stesse condizioni dettero gr. 0.8446 di CO ² e gr. 0.3490 di H ² O	C % 50.29 H % 8.46
gr. 1.4000 di sostanza bruciati con ossido di Cu e spirale di Cu ridotta dettero cmc. 18 di Az alla temp. di 21° e alla pressione di 767 mm.	Az % 1.39
gr. 0.7376 di sostanza bruciati nelle stesse condizioni dettero cmc. 9.4 di Az alla temp. di 24° e alla pressione di 765 mm.	Az % 1.35
gr. 0.7890 di sostanza bruciati in tubo chiuso con HNO ³ in presenza di AgNO ³ dettero gr. 0,2840 di AgCl	Cl % 8.89
gr. 1.1416 bruciati in tubo chiuso con HNO ³ , precipitati con molibdato ammonico e dosati come pirofosfati di magnesio dettero gr. 0.1268 di Mg ² Ph ² O ⁷	Ph % 3.09
gr. 1.0232 bruciati in tubo chiuso con HNO ³ , precipitato il Cd come solfuro e dosato come ossido dettero gr. 0.1668 di CdO	Cd % 14.26
gr. 0.8560 bruciati in tubo chiuso con HNO ³ dettero con H ² S gr. 0.1498 di solfuro di cadmio	Cd % 13.59

Riassumo i risultati nel seguente specchietto e pongo al lato i numeri trovati da Strecker.

(1) V. pag. 368.

	% trovati	media	% trovati da Strecker		
			1° Campione		2° Campione
C	50.21, 49.97, 50.29	50.15	50.75	50.85	—
H	8.18, 8.22, 8.46	8.28	8.38	8.44	—
Az	1.39, 1.35 —	1.37	—	—	—
Ph	3.09 — —	3.09	—	—	—
Cl	8.89 — —	8.89	9.03	9.11	—
Cd	14.26, 13.59 —	13.92	13.07	13.14	15.20

Il confronto fra i numeri da me trovati e quelli di Strecker dimostra che la sostanza da me portata al polarimetro è presso a poco identica a quella di Strecker. Invero identico è stato il materiale e il metodo di preparazione: solo io ho evitato con cura ogni riscaldamento.

Nel calcolo delle analisi io ho trovato le stesse difficoltà che si sono presentate a Strecker; il rapporto fra cloro e cadmio è quello dei loro equivalenti, ma fra lecitina e cloruro di cadmio non vi è il rapporto di una molecola ad una molecola e tanto meno quello di una a due molecole. Strecker gira la difficoltà sottraendo dal cento totale i numeri che si riferiscono al Cl e al Cd (21.4%) e calcolando sul resto la composizione della lecitina. Io invece trovo, che, se si calcolano tre molecole di lecitina per quattro molecole di Cd Cl², tanto il Cl, che il Cd hanno un'espressione ponderale soddisfacente nella molecola del composto di lecitina e Cd Cl²:

	Calcolati			Trovati
	per 3 dipalmito-lecitina + 4 Cd Cl ²	per 3 distearo-lecitina + 4 Cd Cl ²	per 3 dioleo-lecitina + 4 Cd Cl ²	Media
C	48.21	50.21	50.40	50.15
H	8.23	8.55	8.21	8.28
N	1.41	1.33	1.34	1.37
Ph	3.11	2.94	2.95	3.09
Cl	9.49	8.99	9.02	8.89
Cd	15.05	14.25	14.30	13.92

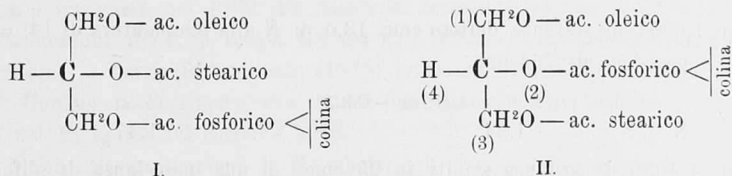
Come risulta dalla precedente tabella, i dati analitici ottenuti concordano ugualmente bene coi calcolati di una lecitina contenente due molecole di acido stearico come con quelli di una lecitina che contenga due molecole di acido oleico. Data la piccola differenza nel peso molecolare fra l'acido stearico e l'acido oleico, era necessario isolare l'acido grasso contenuto nella lecitina per poterlo riconoscere.

A tale scopo, saponificando il composto di lecitina e cloruro di cadmio con barite e demolendo il sapone con acido cloridrico, si ebbe la separazione della massa degli acidi grassi alla superficie del liquido. Tale massa ben

lavata ed asciutta fondeva a 43°. Fatto il sale di piombo e trattato questo sale con etere, ebbi una frazione che si sciolse in questo solvente e che riconobbi per oleato di piombo. La frazione insolubile in etere fu demolita con acido cloridrico e allo scopo di allontanare le ultime tracce di acido oleico, che potevano essere rimaste, sottoposi l'acido grasso ottenuto a forte pressione fra carta da filtro. Rimase una massa grassa molto più consistente della primitiva, che, ricristallizzata parecchie volte dall'alcool, dopo ebollizione con carbone animale fondeva a circa 63°, punto di fusione abbastanza vicino a quello dell'acido stearico che fonde a 69°.

Da questa esperienza risulta, che, o nel composto di lecitina e cloruro di cadmio ottenuto col metodo di Strecker, esiste una lecitina che contiene nella molecola il residuo dell'acido stearico e il residuo dell'acido oleico, o il suddetto composto è una mescolanza soprattutto di dioleo- e di distearo-lecitina. Nè i dati analitici, nè il riconoscimento dell'acido grasso risolvono la questione. D'altra parte questa questione è intimamente connessa con la discussione della costituzione della lecitina.

Se si ammette infatti la prima ipotesi, possono darsi per la oleo-stearo-lecitina due formule di struttura:



Entrambe le formule posseggono un atomo di carbonio assimmetrico, e quindi la constatata attività ottica del composto di cadmio non potrebbe più rigorosamente essere invocata per stabilire la posizione terminale dell'acido fosforico nella molecola della oleo-stearo-lecitina, per quanto però la tenue differenza di peso (283:285) fra i due radicali 1 e 3 della formola II non potrebbe determinare una deviazione del piano della luce polarizzata così marcata, quale si osserva per il composto di cadmio, per cui anche nel caso della oleo-stearo-lecitina attiva, la formola II sarebbe per le leggi di Guy estremamente improbabile.

Del resto, io ritengo vera la seconda ipotesi, ed attualmente ho in corso delle ricerche con cui spero di dimostrare che il composto di lecitina e cloruro di cadmio è una mescolanza di diverse lecitine che nella loro molecola contengono due radicali di acidi grassi eguali.

Intanto fo notare:

1. Strecker ⁽¹⁾ riconosce che il suo composto non è un individuo chimico determinato, ma *una mescolanza di corpi diversi sebbene simili*.

2. Diakonow ottiene dal giallo d'uovo una distearil-lecitina, la quale per demolizione dà solamente acido stearico. Io non ho potuto avere la Memoria originale di Diakonow per poter ripetere la preparazione di questa distearo-lecitina, per cui mi limito a riferire la notizia sulla fede di Strecker.

3. P. Bergell ⁽²⁾ in una Nota pubblicata l'anno scorso sulla preparazione della lecitina fa accenno ad una lecitina che demolita dà acido oleico e soltanto tracce di acidi grassi solidi.

Ho ripetuto la preparazione secondo il metodo di Bergell; solamente, invece di estrarre con alcool all'ebollizione, ho tenuto la massa dei gialli d'uovo per 24 ore nell'alcool alla temperatura ordinaria. Il precipitato ottenuto col cloruro di cadmio, filtrato e seccato, è stato estratto con etere dal quale solvente appunto, secondo Bergell, per evaporazione si ottiene questa lecitina a solo acido oleico.

Questo composto di lecitina e cloruro di cadmio si presenta molto colorato e in questo stato è stata analizzato e demolito da Bergell. Per ottenerlo puro mi sono servito dell'alcool che lo scioglie a caldo e lo lascia depositare per raffreddamento bianco e in granuli, che al microscopio appaiono ammassi di aghi trasparenti aggruppati in rosette. La sostanza fonde a 199°-200°.

gr. 1,0904 di sostanza dettero cmc. 13,6 di N alla temperatura di 14° e alla pressione di 764 mm.

calcolato per 3 dioleo-lecitina + CdCl ²	trovato
N % 1,34	1,47

gr. 1,4056 di sostanza sciolti in 25 cmc. di una mescolanza di solfuro di Carbonio ed etere dettero al polarimetro una deviazione di +0,98 (t = 18°, l = 2,2).

Il resto della sostanza, sciolto in cloroformio, fu precipitato frazionatamente con acetone. L'ultima frazione fu saponificata col solito metodo e sulla massa degli acidi grassi fu fatto l'indice di iodio col metodo di Hübl. gr. 0,1142 di acidi grassi assorbirono gr. 0,09396 di iodio corrispondenti a gr. 0,1045 di acido oleico, quindi la massa degli acidi grassi derivati da questa frazione contiene il 91,5 % di acido oleico, ossia è costituita quasi esclusivamente da questo acido.

La massa principale del composto di cloruro di cadmio che non si scioglie nell'etere, tenuta in un pallone a bagno-maria a ricadere nell'alcool vi si scioglie in gran parte. L'alcool, filtrato caldo, lascia depositare un'altra frazione di composto di cloruro di cadmio perfettamente bianca e cristallina.

(1) Strecker, Ann. Liebig, 148, pag. 77.

(2) Peter Bergell, Ber. 33, pag. 2584.

Nel pallone rimane indietro una terza frazione che non si scioglie nell'alcool e che è invece totalmente solubile nel solfuro di carbonio, da cui per evaporazione si riottiene subito come una massa dura e polverizzabile.

Questa differenza di comportamento di fronte all'etere, all'alcool e al solfuro di carbonio, parla in favore dell'esistenza di parecchie lecitine e spiega, forse, come per sciogliere il composto di cloruro di cadmio in una soluzione limpida da potersi portare al polarimetro, dovessi ricorrere a una mescolanza d'alcool e solfuro di carbonio. Spero, con l'aiuto specialmente delle cristallizzazioni dall'alcool, di poter presto riuscire all'isolamento di qualche lecitina.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Vicepresidente BLASERNA dà annuncio della perdita fatta dall'Accademia nella persona del Socio straniero E. A. ROWLAND, e legge la seguente commemorazione del defunto accademico.

« Enrico Augusto Rowland nacque il 27 novembre 1848 a Hoesdale in Pennsylvania, studiò nel Politecnico Rensselaer di Troy e vi conseguì il diploma d'ingegnere nel 1870. Fu nominato assistente professore in questo Politecnico nel 1874; si recò a Berlino nell'Istituto fisico di Helmholtz e al suo ritorno in patria fu nominato (1876) professore di fisica nell'Università John Hopkins in Baltimora, ove rimase fino alla prematura sua fine, avvenuta nel 16 aprile del corrente anno.

« Già sotto la direzione di Helmholtz egli dimostrò, che un corpo carico di elettricità statica, posto in rapido movimento, esercita la stessa azione magnetica di una corrente, la cui intensità è uguale al prodotto della carica nella velocità; risultato a cui devesi attribuire importanza fondamentale, sebbene non sia ancora universalmente riconosciuto. Tornato in sua patria, egli si diede a ricerche di alta precisione: determinò l'unità assoluta di resistenza e l'equivalente dinamico della caloria. Con quest'ultimo lavoro, collegato con una esposizione critica magistrale di tutte le indagini precedenti su tale argomento, egli prese parte ad un concorso internazionale bandito dall'Istituto Veneto e vi ottenne il premio. Le sue ricerche di confronto fra il termometro a mercurio e quello ad aria hanno ancora un valore, quantunque sulle sue tracce molti altri indagatori siano giunti a risultati più completi. Il lavoro suo, forse più importante e che ha prodotto una vera rivoluzione in spettroscopia, riguarda la meravigliosa costruzione dei reticoli di diffrazione, la determinazione delle lunghezze d'onda e le splendide fotografie dello spettro solare. Negli ultimi tempi egli si diede a ricerche elettrotecniche e immaginò un sistema di telegrafia multipla.