

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

Chimica ag aria. — *Intorno all'olio di Arbutus Unedo* (1).

Nota di G. SANI, presentata dal Socio KÖRNER.

Mentre si ha un aumento notevole, continuo nella produzione di idrati di carbonio, tanto che preoccupa ed economisti e tecnici la loro utilizzazione, e si cercano sempre nuove applicazioni ai loro derivati per garantire gli agricoltori da temuti danni, non può dirsi altrettanto dei grassi la cui richiesta e pei bisogni fisiologici e per quelli industriali è sempre assai grande e scarsa ne è relativamente la quantità disponibile.

Quindi l'indicazione e lo studio di un grasso non noto, avendo un grande interesse dal punto di vista chimico, non ne ha uno minore da quello tecnologico. Qui nell'Umbria, da qualche anno, si va estendendo l'impiego del frutto di *Arbutus Unedo* per la preparazione di alcool e si hanno nel circondario di Perugia già due stabilimenti che si accingono a lavorarne circa 20,000 quintali; le cose sono fatte molto empiricamente, ma l'estendersi progressivo di tale lavorazione sta ad indicare che l'industria è remuneratrice e lo sarebbe assai di più, a mio parere, se si estrasse anche il grasso contenuto nel residuo della distillazione.

Sto occupandomi dello studio della preparazione di alcool da questo frutto; frattanto ho l'onore di rendere noti a codesta illustre Accademia i risultati delle ricerche da me fatte sull'olio contenuto nei suoi semi.

Per prepararmi una conveniente quantità di olio io sono partito dalla massa dei frutti fermentati, l'ho sottoposta a torchiatura per separare la massima parte del liquido alcoolico, poi ho spappolato in acqua. I semi insieme ad ammassi di cellule pietrose cadono al fondo e si può avere una prima buona separazione, che si continua lavando sopra staccio a maglie di un mm. alla pompa.

Si ottiene così del seme greggio che per l'estrazione industriale del grasso, o per pressione, o a mezzo di solvente può servire egregiamente; mentre riesce quasi impossibile cogli ordinari mezzi meccanici la mondatura completa dei semi. Per le mie ricerche ho fatto eseguire a mano la preparazione dei semi.

Il seme dell'*Arbutus Unedo* contiene il 39,03 per cento di un olio di un bel colore giallo dorato che, fresco, ha un odore caratteristico che scompare presto, di sapore dolce. Il suo peso specifico a 15° è 0,9208; sottoposto a raffreddamento comincia ad intorbidarsi a — 9°; a — 19° è ancora liquido; a — 23° ha consistenza butirrosa a — 27° è solido. Esso ha un indice di

(1) Laboratorio di Chimica agraria del R. Istituto Superiore Agrario di Perugia.

rifrazione molto elevato; infatti osservato col refrattometro Zeis corretto alla temperatura di 25°, diede una rifrazione di 71° con aureola verde alla divisione limite.

Saggi chimici preliminari.

Prova dell'Elaidina. — L'olio si conserva liquido anche dopo molti giorni assumendo colorazione bruna intensa.

Indice termico. — Non è possibile determinare il grado termico di quest'olio come tale, perchè in presenza di acido solforico spumeggia e la temperatura si eleva troppo rapidamente per una buona osservazione; onde l'ho diluito opportunamente con olio di olivo con grado termico uguale a 41° — e precisamente con tre parti di questo e due di olio di Arbutus, valendomi del Termoleometro Tortelli.

Ecco i risultati:

temperatura iniziale	= 26°
" dopo aggiunto H ₂ So ₄	= 92°
differenza	= 60°

il che da per l'olio di Arbutus

$$66° - (41 \times \frac{3}{5}) \times \frac{5}{2} = 66 - (41 \times 0,60) \times 2,5 = 103°,5$$

Quindi il grado termico dell'olio di Arbutus Unedo è uguale a 103°,5'.

Siccatività.

Questo olio posto a piccole gocce sopra un piattello di porcellana e mantenuto in stufa a 100° — dopo otto ore ha assunto consistenza solida.

Feci pure la prova del Casselmann: gr. 3 dell'olio pesati entro vetro di orologio di 71 cm. vennero scaldati durante 3 ore a 150° per due giorni di seguito, indi per 10 ore a 97° — e la massa assunse consistenza di densissimo sciroppo, vischioso, non più fluido, ricoperto alla superficie di pellicola spessa. L'olio come già lo indicava il numero termico è un olio essiccativo.

Costanti.

Tutte le costanti vennero determinate coi metodi generalmente usati nei nostri laboratori, onde non credo necessario indicarli e mi limito a trascrivere i risultati ottenuti.

Numero di saponificazione	= 208
Numero di Iodio	= 147,86
Numero di Iodio interno	= 155,84
Numero di Reichert. M. Wolny	= 0,861
Numero di Henner	= 92,48
Numero di saponificazione degli acidi liquidi	= 198,26

La differenza fra il numero di saponificazione dell'olio intero e quello degli acidi liquidi fa supporre presenti acidi grassi, solidi, a basso peso molecolare.

Studio chimico dell'olio di Arbutus Unedo.

(Ricerca ed identificazione dei diversi acidi che costituiscono i gliceridi di questo olio).

Innanzitutto separai gli acidi grassi solidi dai liquidi traendo profitto della nota proprietà dei rispettivi sali di piombo. A tale scopo da 200 gr. di olio di Arbutus Unedo preparai i saponi di piombo passando dai rispettivi saponi potassici colle norme ordinarie, previa separazione delle sostanze non saponificabili fra cui è una filosterina, che studierò a parte.

Acidi non saturi.

Dalla parte solubile in etere del sapone di piombo spostai gli acidi liquidi a mezzo di acido cloridrico e li sottoposi ad ossidazione applicando il metodo seguito dall'Hazura.

In cento grammi di olio di Arbutus Unedo si contengono gr. 84,39 di acidi liquidi.

Presi 30 grammi di acidi liquidi e li saponificai con 36 cm³ di potassa della densità di 1,27; sciolsi il sapone in due litri d'acqua ed alla soluzione dei saponi aggiunsi lentissimamente ed agitando sempre due litri di soluzione contenente 20 gr. di permanganato potassico. Poscia lasciai a sè la soluzione per dieci minuti, poi sempre agitando aggiunsi una soluzione di acido solforoso fino a soluzione di tutto il perossido di manganese precipitosi, curando che il liquido restasse nettamente acido.

Ottenni così un precipitato bianco, fioccoso, che essiccato sopra acido solforico pesava gr. 20,33; lavatolo prima con poco etere, lo trattai poscia con due litri di etere sbattendolo lungamente a freddo; l'etere venne evaporato a 150° cm³ circa e fornì gr. 1,22 di cristalli che, dopo parecchie cristallizzazioni da alcool, fondono a 132° e si presentano al microscopio sotto forma di tavole.

Il prodotto venne sottoposto alla determinazione dell'indice di acidità; gr. 0,8773 di esso richiesero gr. 0,1568 di potassa, il che dà % gr. 17,87; il teorico sarebbe 17,72 % onde, come si vede, si tratta di acido diossistearico.

La massima parte del precipitato rimase insolubile in etere e la feci bollire con sette porzioni successive di un litro ciascuna d'acqua, filtrando a caldo e raccogliendo e studiando a parte il prodotto che cristallizza per raffreddamento.

Le prime quattro porzioni erano costituite da fasci d'aghi prismatici fondenti da 157° a 162° nella prima XX^{ene}, nettamente a 162° nella seconda XX^{ene}, nella quinta, nella sesta e nella settima porzione si avevano prismi piramidati fondenti a 162°,5. Hazura e Friedrich (1) danno per l'acido sativico come punti di fusione 162°. Per garantirmi che si tratti realmente di acido sativico come la forma cristallina ed il punto di fusione stanno ad indicare; ho determinato anche l'indice di acidità; gr. 0,2853 del prodotto richiesero gr. 0,0448 di potassa e % 15,73: secondo la teoria sarebbero richiesti gr. 16,09 di potassa; il che conferma che il prodotto non è altro che acido sativico.

Il liquido dal quale venne separato il precipitato contenente gli acidi diossistearico e sativico venne concentrato a circa 300 cm. e quindi acidificato con acido solforico, ed ebbi un precipitato che essiccato pesava gr. 8,65. Questo l'ho estratto con etere fino ad esaurimento per liberarlo dai prodotti secondari di ossidazione, poi l'ho cristallizzato da alcool assoluto per un paio di volte. Il prodotto cristallizza da alcool in forma di aghi finissimi fondenti a 168° e dopo ricristallizzazione da acqua si ha pure in aghi fondenti a 174°. Il basso punto di fusione del materiale e la forma cristallina escludono la presenza di acido linusico e fanno ammettere che si tratti invece di acido isolinusico. A conferma di questo ho determinato il numero di acidi del prodotto: gr. 0,462 hanno richiesto gr. 0,0708 di potassa, la teoria per $C^{18}H^{30}O^2(OH)^6$ richiederebbe gr. 0,06805 di potassa; come si vede il risultato analitico è in armonia cogli altri dati ed è per ciò concesso trattarsi di acido isolinusico.

Essendo gli acidi diossistearico, sativico ed isolinusico rispettivamente i prodotti di ossidazione degli acidi oleico, linolico e isolinolenoico, questi entrano a far parte dei gliceridi che costituiscono l'olio di *Arbutus Unedo*.

Acidi saturi.

Il sapone di piombo, rimasto insolubile in etere, greggio, aveva un punto di fusione fra 95 e 100°; esso venne ripetutamente cristallizzato dall'alcool, poscia sospeso in etere entro un imbuto a robinetto e scomposto con acido cloridrico, eliminato l'acido ed il cloruro di piombo, la soluzione eterea degli acidi venne lavata ripetutamente con acqua indi evaporata a piccolo volume, ottenendo cristalli raggruppati a rose di pagliuzze fondenti a 61°.

Fatta la soluzione alcoolica ammoniacale di questi cristalli, li ho trattati con soluzione alcoolica di nitrato di argento per averne il sale argenteo, secondo le prescrizioni date da Krafft (2), indi a poco a poco ho aggiunta acqua ed ho ottenuto un precipitato cristallino sul quale ho determinato

(1) Hazura e Friedrich, M. t. VII, pag. 156.

(2) B. 21, S. 2266.

l'argento; gr. 0,6212 di sale di Ag. diedero gr. 0,1852 di argento il che dà per cento 29,82.

Il palmitato di Ag. contiene 29,75 % di detto metallo. Il punto di fusione del prodotto ed il risultato analitico sono conferma che l'acido costituente il sapone di piombo insolubile in etere è per la massima parte acido palmitico, come era prevedibile dal basso punto di fusione del sapone stesso.

L'olio di *Arbutus Unedo* risulta quindi costituito dai gliceridi degli acidi palmitico, oleico, linolico ed isolinolenico, prevalendo questi due ultimi.

Se dai pesi degli ossiacidi ottenuti si risale ai rispettivi acidi non saturi, si vede come pure essendo il metodo di ricerca indicato dall'Hazura qualitativo, possa dare anche buoni indizi quantitativi.

Infatti, riferendo i risultati ponderali ai rispettivi pesi molecolari e successivamente a 100 parti di olio si ha che in questo si contengono:

gr.	3.43 %	di acido oleico
"	53.753 %	di " linolico
"	<u>24.332 %</u>	di " linolenico

Totale degli acidi liquidi gr. 81,5168 %.

Il dosamento diretto degli acidi liquidi dava gr. 84,39 %; come si vede, pure essendo il metodo qualitativo, concesse le perdite inevitabili, i risultati sono discretamente soddisfacenti anche dal punto di vista quantitativo.

Batteriologia agraria. — *Bacteri oligo- e mesonitrofilii della campagna romana* (1). Nota del dott. R. PEROTTI, presentata dal Corrispondente G. CUBONI.

M. W. Beyerinck con geniale intuizione metteva da poco tempo in evidenza un'intera serie di microorganismi, i quali nella libera concorrenza con tutti gli altri sono capaci di svilupparsi caratteristicamente in mezzi nutritivi contenenti minime quantità di composti azotati. Egli chiama tali organismi *oligonitrofilii*: li distingue da alcuni altri di organizzazione più elevata che godono della stessa proprietà e ritiene che siano, come questi, capaci di assimilare l'azoto libero atmosferico di cui si valgono per la propria nutrizione (2).

Il metodo delle culture elettive in liquidi nutritivi contenenti zucchero (glucosio) come sorgente di carbonio da lui seguito, fu precedentemente praticato dal Winogradsky, che in condizioni anaerobie lo portò alla conoscenza

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Bacteriologia agraria della R. Stazione di Patologia vegetale di Roma.

(2) M. W. Beyerinck, *Ueber oligonitrophile Mikroben*. Cent. f. Bakt., VII, 1901, pag. 561.