

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

talchè con un semplice cambiamento di parametri risulta

$$ds^2 = \frac{dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2}{B^2}.$$

Concludiamo

a) che le varietà cercate sono tutte e soltanto quelle rappresentabili conformemente nello spazio euclideo;

b) che per esse le terne ortogonali ed isotrope sono precisamente quelle, che danno al loro ds^2 la espressione canonica sopra riferita;

c) che le rotazioni principali della terna hanno allora le espressioni

$$\delta_h = \frac{\partial B}{\partial x_h}.$$

Se si esige di più che le linee coordinate x_1, x_2, x_3 costituiscano una terna principale, come risulta dalle (2'), è necessario e basta che siano soddisfatte le equazioni

$$\frac{\partial \delta_h}{\partial x_{h+1}} = \frac{\partial \delta_h}{\partial x_{h+2}} = 0,$$

cioè che ogni δ_h sia funzione della sola x_h , cioè che sia

$$B = X_1 + X_2 + X_3,$$

X_1, X_2, X_3 dipendendo rispettivamente da x_1, x_2, x_3 soltanto.

Matematica. — *Sopra alcuni potenziali logaritmici di strato lineare.* Nota del corrisp. G. LAURICELLA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Ricerche nel gruppo della colesterina.* — *La Fitosterina dell'olio della noce comune (Inglans regia) (1).* Nota VII del Socio A. MENOZZI e di A. MORESCHI.

I dati poco concordanti intorno alle sostanze descritte con il nome di fitosterine e separate da vari grassi vegetali rendono necessario uno studio particolareggiato al fine di stabilire se in molti casi si tratti della identica sostanza oppure di sostanze differenti, ed in questo caso determinare in che rapporti stiano tra loro.

Con questo concetto abbiamo separato e studiato la fitosterina contenuta nell'olio di noce comune (*Inglans regia*).

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Scuola superiore di Agricoltura, Milano.

Premettiamo alcuni dati sulla resa in olio e sulla proporzione della parte non saponificabile.

Da 100 kg. di noci, col relativo guscio, si sono ottenuti kg. 38.40 di prodotto senza guscio e da questo, mediante estrazione con etere, kg. 23.200 di olio.

Da quest'olio, seguendo il solito procedimento che abbiamo sempre adottato in queste ricerche, abbiamo separata la parte non saponificabile ed abbiamo ottenuto, per ogni 1000 di olio, 2.6 di sostanza non saponificabile.

La parte non saponificabile l'abbiamo sottoposta a cristallizzazioni ripetute con alcool contenente poco etere. Siamo arrivati così ad un prodotto che fonde a 138° C, il quale dà le reazioni cromatiche dei termini appartenenti al gruppo della colesterina. Separato da alcool ed etere, contiene una molecola di acqua di cristallizzazione come risulta dalle determinazioni seguenti: gr. 0.966 di sostanza, in corrente di aria secca, a 70°-80° perdono gr. 0.0452, ciò che corrisponde a 4.67% di acqua.

La combustione della sostanza secca ha dato i seguenti numeri: con gr. 0.2052 di sostanza si sono ottenuti gr. 0.6303 di CO₂ e gr. 0.220 di H₂O da cui

$$C \% = 83.77$$

$$H \% = 11.88$$

dati che si accordano con C₂₆H₄₃OH senza però scostarsi dalla formula, che oggi pare più probabile, C₂₇H₄₅OH.

La determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico, in naftalina, ha dato 394 per la sostanza idrata; concentrazione 4.40%, abbassamento 0.776.

Le soluzioni della sostanza deviano a sinistra il piano della luce polarizzata.

Le osservazioni sul potere rotatorio specifico hanno dato questi risultati: gr. 3.4003 di sostanza idrata in cc. 25 di cloroformio a 14° C; angolo osservato = - 9°.18, da cui, per la sostanza idrata

$$[\alpha]_D^{14^\circ C} = - 33^\circ.76$$

Ecco le osservazioni cristallografiche fatte sulla sostanza dal prof. Artni, e gentilmente comunicateci:

« Cristallini assai imperfetti, monoclini, lamellari secondo la base, allungati secondo *y*, e terminati alle estremità da facce di prisma che fanno fra loro un angolo (110), ($\bar{1}$ 10) = circa 74° 1/2. Per l'angolo (110), (001) fu misurato, approssimativamente, un valore di 85° 1/2.

Le facce di {001} sono fortissimamente striate secondo [010]; in questa zona si vedono pure sottili facce di altri pinacoidi, non misurabili per la solcatura profonda e la molteplicità delle immagini.

Il piano degli assi ottici è parallelo a $\{010\}$; le bisettrici acute, positive, escono obliquamente dalla base; un asse ottico emerge sotto fortissima inclinazione, ai margini del campo di vista.

La sostanza corrisponde bene, per i suoi caratteri cristallografici, alla fistosterina da olio di cotone studiata da Mugge (Zeitschr. für Unters. der Nahr. und Genussmittel, I, 1898, 45) e non ha nulla di comune con la colesterina della bile.

Abbiamo preparato e studiati i seguenti esteri e derivati:

Formiato. — Preparato col procedimento solito seguito per i formiati della colesterina, della bombicosterina ecc., si separa in laminette allungate, presentanti grande rassomiglianza col formiato della colesterina biliare; fonde però più alto, cioè a 106°C .

L'analisi ha dato questi risultati: con gr. 0.2034 di sostanza si sono ottenuti gr. 0,6045 di CO_2 e gr. 0,2139 di H_2O da cui

$$\text{C } \% = 81.07$$

$$\text{H } \% = 11.13$$

dati che si accordano, per l'idrogeno a $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O.OCH}$, per il carbonio a $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{O.OCH}$.

Per il potere rotatorio specifico, con gr. 2 di sostanza in 25 cm^3 . di cloroformio a 20° , si è osservato un angolo = $-7^{\circ}.20$: da cui

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20^{\circ}\text{C}} = -45^{\circ}.00$$

Acetato. — Ottenuto col procedimento solito: si presenta in aghetti prismatici fondenti a 121°C . L'analisi ha dato: con gr. 0.2079 di sostanza gr. 0,619 di CO_2 , e gr. 0.214 di H_2O e

$$\text{C } \% = 81.19$$

$$\text{H } \% = 11.43$$

L'osservazione al polarimetro ha dato — con gr. 2.2235 di sostanza in 25 cm^3 . di cloroformio a 17°C . — un angolo = $-7^{\circ}.20$, da cui

$$[\alpha]_{\text{D}}^{17^{\circ}\text{C}} = -40^{\circ}.48$$

Benzoato. — Ottenuto scaldando la fitosterina con anidride benzoica; si depone dal solvente in piccole tavole fondenti a 150° . L'analisi ha dato: con gr. 0.260 di sostanza, gr. 0.7895 di CO_2 , gr. 0.241 di H_2O , da cui

$$\text{C } \% = 82.80$$

$$\text{H } \% = 10.12$$

L'osservazione al polarimetro: con gr. 3.68 di sostanza in 25 cm^3 . di cloroformio a 17°C ., angolo osservato = $-4^{\circ}.20$, da cui

$$[\alpha]_{\text{D}}^{17^{\circ}\text{C}} = -14^{\circ}.27$$

Per ciò che riguarda il benzoato della fitosterina delle noci il prof. Ar-
tini ci comunica le seguenti osservazioni fatte:

Sistema trimetrico:

$$a : b : c = 0,716 : 1 : 0,217.$$

Forme osservate:

$$\{010\}, \{110\}, \{011\}, \{012\}.$$

$$(010) \cdot (110) = 54^{\circ}23'$$

$$(010) \cdot (011) = 77^{\circ}46'.$$

Cristallini allungati secondo x e fortemente appiattiti, anzi d'ordinario sot-
tilissimamente lamellari secondo $\{010\}$.

Tracce di sfaldatura secondo $\{001\}$:

Piano degli assi ottici $\{010\}$. Bisettrice acuta, negativa, normale a
 $\{001\}$. Nell'olio di oliva misurai:

$$2H_a = 82^{\circ}28' \text{ (Na).}$$

Anche per il benzoato si può dire che nulla ha di comune, cristallogra-
ficamente, col ben noto benzoato di colesterina, tetragonale.

Salicilato. — Preparato col metodo indicato da L. Golodetz (Chem.
Zeit., 1907, II, 1215) si distingue da tutti gli altri derivati della fitoste-
rina per la poca solubilità in alcool; cristallizza abbastanza bene, fonde a
155°C.

L'analisi ha dato, con gr. 0.251 di sostanza gr. 0.7401 di CO_2 e gr.
0.2295 di H_2O , da cui

$$C \% = 80.39$$

$$H \% = 10.19$$

L'osservazione al polarimetro, con gr. 0.850 in 10 cmc. di cloroformio a
15°C; angolo osservato = $-4^{\circ}29'$, da cui

$$[\alpha]_D^{15} = -50^{\circ}.82$$

Bibromo-acetato. — L'acetato della fitosterina si addiziona facilmente
col bromo, fissando, per molecola, una molecola di questo elemento e non di
più. Il prodotto puro fonde a 118°C. La determinazione del bromo ha dato:
sostanza gr. 0.332, AgBr gr. 0.2055 pari a Br gr. 0.0874, da cui

$$Br \% = 26.34$$

Calcolato per $C_{29}H_{48}O_2Br_2$

$$Br \% = 27.21$$

Da questo bibromo-derivato, con zinco ed acido acetico abbiamo recuperato in misura quasi quantitativa, l'acetato fondente a 121°C., identico a quello sopra descritto.

Dall'acetato ottenuto dal bibromoderivato, per saponificazione, abbiamo recuperata la fitosterina fondente a 138°, la quale, per ulteriore controllo si è trasformata in acetato fondente a 121°C.

Biidrofitorsterina. — Facendo passare idrogeno per la soluzione eterea della fitosterina, in presenza di nero di platino, si somma una molecola di idrogeno, e si ha un prodotto, la biidrofitorsterina, fondente a 136-137; la sostanza non dà più la nota reazione cromatica con acido solforico e cloroformio, non assume più bromo. L'analisi di questo prodotto ha dato: con gr. 0.199 di sostanza secca si sono ottenuti gr. 0.613 di CO₂ e gr. 0.1972 di H₂O, da cui

$$C \% = 83.90$$

$$H \% = 12.11$$

La sostanza devia a destra il piano di polarizzazione della luce.

L'osservazione al polarimetro ha dato, con gr. 0.740 di sostanza, sciolta in 10 cm³. di cloroformio, alla temperatura di 20°C, una deviazione di +1°.70, da cui

$$[\alpha]_D^{20} = +22°.97$$

Acetato di biidrofitorsterina. — Ottenuto con il solito procedimento, fonde a 134-135°.

L'analisi ha dato: con gr. 0.170 di sostanza, gr. 0.506 di CO₂ e gr. 0.175 di H₂O, da cui

$$C \% = 81.23$$

$$H \% = 11.41$$

L'osservazione al polarimetro, con gr. 0.4835 di sostanza in 10 cmc. di cloroformio alla temperatura di 19°C, ha dato una deviazione di +0°.70, da cui

$$[\alpha]_D^{19} = +14°.27$$

Dall'acetato si ricupera, per saponificazione, nel modo solito, la biidrofitorsterina a *p.* di *f.* = 137° sulla quale si è fatta ancora una osservazione al polarimetro: con gr. 0.3535 in 10 cm³. di cloroformio a 19°C, si ha avuto una deviazione di +0°.79, da cui

$$[\alpha]_D^{19} = +22°.34$$

Alcuni dei dati sopra riportati fanno ritenere che la fitosterina da noi studiata, si identifichi con una fitosterina diffusa nel regno vegetale; così

la sua composizione, il suo punto di fusione (138°) si accordano con quello della maggior parte delle fitosterine note, quali quella da olio di cotone (*f.* 136° - 137°), d'arachide (138° - 138.5) di sesamo (137.5) di ravizzone (138 - 139°), di lino (138°), di papavero (137°), di ricino (136 - 137°), ecc.; e pure si accorda in massima il punto di fusione dei corrispondenti esteri studiati; così dicasi dell'attività ottica del prodotto studiato e dei suoi esteri, in confronto a quella di fitosterine ricavate dalle piante le più differenti.

Cosicchè, sebbene nei prodotti ricavati da altri olii non si abbia uno studio così esteso come quello da noi compiuto sul prodotto ricavato dall'olio di noci, è da ritenersi sia presente in molte piante una identica sostanza a cui proponiamo riservare il nome di fitosterina; salvo l'esistenza di prodotti del medesimo gruppo, in alcune piante, o accompagnanti la fitosterina oppure presenti da soli.

Cristallografia. — *Sulla determinazione dell'indice di rifrazione al microscopio.* Nota del Corrispondente C. VIOLA.

Per determinare al microscopio l'indice di rifrazione di un liquido, con cui si misura l'indice medio di un minerale, si applica una disposizione

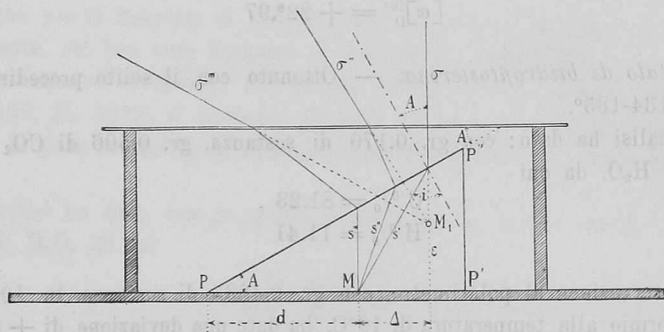


FIG. 1.

comoda e semplicissima, la quale consiste nel misurare lo scostamento che subisce una mira veduta col microscopio, quando vi si interponga un prisma di liquido. Per realizzare questo metodo di misura, Clerici ⁽¹⁾ traccia al diamante le due mezzerie a croce sopra un vetrino portaoggetti, fissa nel loro incontro un prisma di vetro P P' P'' (fig. 1) con lo spigolo rifrangente P parallelo alla mezzeria trasversale M, quindi un anello di vetro in modo da costituire una specie di recipiente cilindrico, nel cui mezzo è il prisma.

⁽¹⁾ E. Clerici, *Sulla determinazione dell'indice di rifrazione al microscopio*, in Rendiconti R. Accademia dei Lincei, I, 336, 1907; I, 351, 1909.