

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

« 1° perchè ricorda il *pirrolo*, dal quale si può considerare che derivi per sostituzione di due =CH— con altrettanti atomi di =N—;

« 2° per la grande parentela che hanno i derivati del suddetto sistema coi *pirrasoli*, avendo fra loro molte analogie nelle proprietà chimiche e fisiche ed ottenendosi con simili metodi sintetici;

« 3° perchè il nome di *triasoli* è troppo generico, potendosi così chiamare anche i derivati di sistemi ciclici di 4, 6 ecc., atomi; purchè tre di questi atomi, in qualunque maniera disposti, sieno d'azoto ».

Chimica. — *Sugli acidi grassi combinati che si riscontrano nella Lanolina* (1). Nota di G. DE-SANCTIS, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

« Antichissimo è l'uso che specialmente le popolazioni montane fanno della lana sucida, quale involgente in certe affezioni reumatiche. E quest'uso invalse forse dal fatto che la lana sucida genera, in contatto della pelle, una sostanza grassa untuosa, cui si attribuiscono varie virtù medicamentose. Questa sostanza grassa vien poi utilizzata ancora per rendere più facile l'assorbimento delle pomate od unguenti, in quanto che in varie regioni di montagna non si fa un'unzione di qualche importanza senza che s'involga poi la parte unta con la lana sucida, poichè credesi appunto che essa ne faciliti l'assorbimento. E questa credenza ripete un'origine molto lontana.

« Il grasso della lana o lanolina, impiegata già dai medici arabi sotto il nome di *jufaratab* e dai greci sotto quello di *οισυπος*, prese dai latini l'appellativo *Oesyplus*, che venne quindi tradotto in isopo ed anche molto impropriamente in isopo umido. E fin da tempi remotissimi fu descritto il processo di una sua preparazione, processo mediante il quale si otteneva un prodotto non solo simile, ma, almeno in apparenza, molto preferibile a quello che ottiensì attualmente.

« Per preparare la lanolina od isopo impiegavasi, fin dai tempi di Dioscoride e di Plinio, della lana sucida, la quale veniva trattata con la radice dell'erba che si chiama lanaria (saponaria), e lavata con acqua calda in modo da spremere tutto il sudiciume. Quest'acqua sporca si metteva in un vaso a bocca larga ove si sbatteva vivamente fino a che avesse formato un'altissima schiuma, e vi si aggiungeva quindi dell'acqua salata e si lasciava in riposo finchè la schiuma erasi dispersa. Ciò fatto si raccoglieva la parte grassa che sopramontava sul liquido e si impastava con le mani sotto un zampillo di acqua salata, finchè ogni sporcizia fosse sparita e la massa avesse acquistato un bel color bianco splendente. Si depurava anche con successive fusioni

1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

in acqua bollente per farle raggiungere un massimo di candore. La lanolina preparata con uno qualunque di questi metodi era molle al tatto, bianca e di un odore di lana sucida rimarcantissimo, caratteri che la distinguevano dalle sue sofisticazioni che venivano fin d'allora fatte coi vari grassi e con cera (1).

« Oggi giorno vengono applicati alla preparazione della lanolina quasi gli stessi processi; solo che invece di lavarla sotto uno zampillo di acqua salata, la si estrae dall'acqua sucida e la si lava mediante un apparecchio centrifugo (2).

« La lanolina, quale oggi trovasi in commercio, preparata dai dottori Jaffe e Damstädter di Charlottenburg ed introdotta nuovamente in terapia dal Liebreich, ha un aspetto giallognolo, che va man mano incupendo a misura che subisce l'azione della luce. Ha sapore della cera, odore di sevo e consistenza unguentacea.

« Per lungo tempo questo grasso non venne che pochissimo usato ed il primo suo studio chimico fu fatto da Schultze nel 1870 che vi segnalò la presenza degli eteri di acidi grassi uniti alla colesterina, all'isocolesterina e ad un altro alcool non ancora ben definito (3).

« Nel 1886 A. Buisine riprese lo studio, ormai abbandonato, dell'untume della lana, e affermò, come già avevano fatto Vanquelin e Chevreul, ch'esso è il risultato di due secrezioni: la sudorifera e la sebacea (4).

« Analizzò i prodotti della prima secrezione, che sono solubili in acqua e che si ottengono da un semplice lavaggio della lana greggia, ma non curò affatto le produzioni sebacee. Ed è appunto su questa parte ch'io ho rivolto la mia attenzione, tanto più che oggi la lanolina ha un grande uso nell'arte terapeutica.

« La lanolina che ha servito alle mie ricerche è quella che proviene dalla fabbrica dei dottori Jaffe e Darmstädter. Essa è di un bel color giallo, fonde verso 40° e contiene appena 1½ per cento di acqua emulsionata.

« Per mettere in libertà gli acidi grassi della lanolina mi son servito del metodo proposto da A. Kossel e K. Obermüller (5), il quale consiste nel saponificare con alcoolato sodico. La reazione è completa, e avviene in un tempo relativamente breve solo quando si operi nel modo seguente: grammi 200 di lanolina vengono trattati a caldo con un eccesso di alcoolato sodico, che ho preparato sciogliendo grammi 25 di sodio in un litro di alcool assoluto. Si forma all'istante un magma gelatinoso di color marrone oscuro, che va lasciato a bagno maria con apparecchio a ricadere per circa 8 ore.

(1) Caius Plinius Secundus, *Historia naturalis*, liber XXIX.

(2) Vulpus G., *Archiv der Pharmacie* 1888 giugno pag. 489.

(3) E. Schulze, *Zeitschrift Chem.* 1870. — *Berichte* 1872, p. 1075. — *Berichte* 1873 pag. 251. — *Berichte* 1874, pag. 570.

(4) A. Puisine, *Comp. Rend.* 1886, t. 103, pag. 66.

(5) *Zeitschrift für physiologische Chemie*, t. 14, pag. 599.

« Separata per mezzo di estrazioni con etere la parte basica della lanolina (colesterina, isocolesterina, ecc.), ho spremuto alla pompa i sali sodici degli acidi grassi, e poscia li ho decomposti con acido solforico. Dovendo ora incominciare subito la separazione di questi acidi, ho creduto opportuno distillarne l'intera massa in corrente di vapor d'acqua per ottenere così una prima divisione in acidi grassi volatili, ed in acidi grassi fissi.

Acidi grassi fissi.

« Dopo aver depurati gli acidi grassi fissi con ripetute fusioni in acqua bollente, ho ottenuto una massa dell'apparenza della cera delle api, ma di questa più molle, avente color giallo-scuro e odore di sevo, che, seccata all'aria, pesava grammi 69,25.

« La massa di questi acidi è completamente solubile in alcool bollente e la sua soluzione ha un numero di jodio che oscilla fra 6,48 e 7,13: ciò che sta a dimostrarmi come nella lanolina trovansi acidi non saturi.

« Riottenuti allo stato secco gli acidi grassi, ne ho formato i sali piombici per decomposizione dei sali potassici, a fine di mettere a profitto la proprietà che essi hanno di essere solubili in un solvente e di non lasciarsi attaccare dagli altri. Alla stregua di questo criterio ho trattato la mescolanza dei sali di piombo, prima con benzolo bollente, poi con alcool ed in ultimo con etere anidro. Le diverse porzioni, che sono state ottenute dai singoli solventi in una prima operazione, vennero da me ad una ad una suddivise per precipitazioni frazionate e sommariamente studiate. Mettendo a profitto le proprietà fisiche e i dati che ho ottenuto da analisi elementari, mi è riuscito dividere l'intera massa dei saponi di piombo in tre gruppi:

I. Saponi di piombo insolubili in alcool ed in etere, poco solubili nel benzolo e che fondono a 112°-5-113.

II. Saponi di piombo solubili in alcool, il cui punto di fusione è eccessivamente variabile.

III. Saponi di piombo solubili in etere che fondono a 79°-80°.

« Di questi tre gruppi ho intrapreso lo studio che verrò qui sotto esponendo:

« I. Gruppo. — I sali di piombo del primo gruppo vennero per più volte ricristallizzati dal benzolo bollente. Il loro punto di fusione si mantiene costante fra 112°,5 e 113°, alla qual temperatura fonde il cerotato di piombo, che è insolubile in alcool, in etere e poco solubile nel benzolo. D'altra parte gr. 0,228 di sostanza dettero gr. 0,0673 di solfato di piombo, per il che si ha in 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C^{27}H^{33}O^2)_2Pb$
Pb	26,16	20,19

« L'acido messo in libertà dal suo sale di piombo è disciolto in alcool, da cui cristallizza in granuli: fonde a 77°,5-78. All'analisi diede il seguente risultato:

gr. 0,2340 di sostanza diedero gr. 0,6783 di CO² e gr. 0,2778 di H²O.

« Da questi dati si calcola in 100 parti:

	trovato	calcolato per C ²⁷ H ⁵⁴ O ²
C	79,05	79,02
H	13,19	13,17

« Da ciò risulta chiaramente che in questo primo gruppo si trova l'acido cerotico allo stato di cerotato di piombo.

« II. Gruppo. — I sali di piombo solubili in alcool vengono divisi in varie porzioni per mezzo di cristallizzazioni frazionate. Dopo pazienti ricerche mi è riuscito separare l'intera massa in due parti: una fondente a 111°-112° e un'altra a 75°.

« Della prima porzione ho subito determinato il piombo ed ebbi per risultati:

gr. 0,1280 di sostanza dettero gr. 0,0540 di solfato di piombo, dal che si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per (C ¹⁶ H ³¹ O ²) ² Pb
Pb	28,81	28,87

« Il punto di fusione ed il percentuale di piombo mi indicano senza dubbio che ho da fare con acido palmitico.

« L'acido messo in libertà dal suo sale di piombo è disciolto in alcool, da cui si raggiglia per raffreddamento in una massa bianca, cristallina, fondente a 62°.

« All'analisi ebbi i seguenti risultati:

gr. 0,1605 di sostanza dettero gr. 0,4426 di CO² e gr. 0,1763 di H²O

da cui si calcola per 100 parti:

	trovato	calcolato per C ¹⁶ H ³² O ²
C	75,20	75
H	12,20	12,5

« Anche della seconda porzione del II Gruppo ho determinato il metallo ed ho ottenuto da gr. 0,2105 di sostanza gr. 0,1456 di solfato di piombo, ossia il 47,24 % di piombo. A questo numero, insieme al punto di fusione, non può corrispondere che il capronato di piombo, ed allora si ha come rapporto di analisi:

	trovato	calcolato per (C ⁶ H ¹¹ O ²) ² Pb
Pb	47,24	47,36

« L'acido messo in libertà col solito processo viene estratto con etere: è un olio che si scioglie pochissimo nell'acqua, di odore nauseante. Ho vo-

luto in questo punto spingere più in là le mie ricerche e determinare a quale degli acidi capronici doveva ascriversi quello da me isolato. Il suo etere etilico di odore aromatico bolle a 165°,5-166 alla pressione di 754^{mm}, ciò che farebbe credere trattarsi dell'acido capronico normale. Saponificato quest'etere con alcoolato sodico, l'ho trattato con ammoniaca gassosa ed ho ottenuto una massa bianca, di apparenza gelatinosa, di capronato ammonico. Il sale secco fu posto in tubo chiuso e riscaldato per otto ore alla temperatura di 230°-250°. Ottenni una massa cristallina a squame madreperlacee, solubili in acqua e untuose al tatto, che è nient'altro che l'amide dell'acido capronico normale, perchè fonde completamente a 100° (Hoffmann). L'analisi dà una conferma di quanto ho sopra detto, infatti:
gr. 0,2121 di sostanza diedero

$$\sqrt[11]{752} = \text{cc. } 20,65 \text{ di azoto}$$

ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato C ⁶ H ¹¹ O.NH ²
N	12,11	12,17

« III. Gruppo. — Nel terzo gruppo rimangono i sali piombici solubili in etere.

« Fondono a 79°-80°. All'analisi diedero i seguenti risultati:
da gr. 0,2666 di sostanza ebbi gr. 0,1049 di solfato di piombo, da cui con semplice calcolo si ha per 100 parti:

	trovato	calcolato per (C ¹⁸ H ³³ O ²) ² Pb
Pb	26,87	26,91

« Non v'ha dubbio del resto che trattasi di oleato di piombo, perchè l'acido libero sotto l'azione dell'acido nitroso-nitrico si trasforma in una massa solida cristallina: proprietà dovuta esclusivamente all'acido oleico. Oltre a ciò ecco i risultati che ebbi dall'analisi dell'isomero dell'acido oleico, vale a dire dell'acido elaidinico.

gr. 0,1632 di sostanza diedero gr. 0,4589 di CO² e gr. 0,1765 di H²O, da cui si ha per 100 parti:

	trovato	calcolato per C ¹⁸ H ³⁴ O ²
C	76,68	76,59
H	12,01	12,05

« Riepilogando adunque, la massa degli acidi grassi fissi è essenzialmente composta di acido cerotico, palmitico, capronico ed oleico. Non ho potuto fare un'analisi quantitativa per la difficoltà che s'incontra in tali separazioni;

ma ad ogni modo ecco i risultati ottenuti nel mio lavoro sulla massa degli acidi grassi che, come dissi, pesava gr. 69,25.

acido cerotico	gr.	32,56
acido palmitico.	"	11,92
acido capronico normale	"	2,23
acido oleico.	"	3,67
		<hr/>
		50,38
perdita	"	18,87
		<hr/>
totale.	gr.	69,25

Acidi grassi volatili.

« Le acque madri che risultano dalla distillazione in corrente di vapore, hanno reazione nettamente acida e tramandano un odore che ricorda quello caratteristico della lanolina. Dopo un riposo sufficiente, si vedono a fior d'acqua dei fiocchi di una sostanza bianca che ho subito separato a mezzo di filtrazione. La sostanza così ottenuta pesa gr. 0,42 e fonde perfettamente a 69°,5: è solubile in alcool da cui cristallizza in squame brillante. Questi dati basterebbero a determinare l'acido stearico; ma io volli esserne ancora più certo ed ebbi all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2079 di sostanza dettero gr. 0,5810 di CO² e gr. 0,2360 di H²O da cui si calcola per 100:

	trovato	calcolato per C ¹⁸ H ³⁶ O ²
C	76,21	76,05
H	12,61	12,67

« Separato così l'acido stearico, ho salificate le acque madri per ridurle coll'evaporazione ad un volume assai più piccolo (circa 500 cc.), e poscia ho rimesso in libertà gli acidi grassi trattando con H²SO⁴ fino a reazione debolmente acida. Ho lasciato la massa in riposo per circa un mese, dopo il qual tempo si videro a fior del liquido delle goccioline oleose, che con la massima cura potei isolare e trattare con nitrato d'argento ammoniacale. Ebbi un precipitato cristallino bianco, che secco pesava gr. 2,17. L'odore speciale che tramandava il sale argentario stava già ad indicare che quelle gocce oleose, da me separate, non erano altro che acido valerianico. L'analisi convalidò la mia ipotesi, perchè da gr. 0,3592 di sale argentario ebbi gr. 0,1854 di Ag vale a dire per 100 parti:

	trovato	calcolato per C ⁵ H ⁸ O ² Ag
Ag	51,61	51,67

« Ma di acidi valerianici esistono 4 isomeri possibili, e nel caso mio era da determinare se nella lanolina trovavasi l'acido isovalerianico o il valerianico normale. Non v'era dubbio che dovesse essere il primo, come quello che trovasi in natura, e nelle piante e negli animali. Per tale ricerca trassi profitto della diversa solubilità che hanno i sali d'argento degli acidi valerianici. Secondo Sedlitzki la solubilità dell'isovalerianato argentario è data dall'equazione:

$$100 \text{ p. di acqua sciolgono a } t \\ 0,1774 + 0,003349 (t - 0,2) + 0,056528 (t - 0,2)^2.$$

« Operai alla temperatura di 11° e grammi 36,4582 della soluzione satura di sale argentario mi lasciarono come residuo gr. 0,0764, vale a dire gr. 0,209 %.

« La formula di Sedlitzki darebbe invece per $t = 11^\circ$ gr. 0,214 %.

« Le acque da cui separai l'acido isovalerianico furono trattate con etere, il quale lasciò per distillazione un residuo solubile in massima parte in acqua distillata. Misurai l'acidità totale della nuova soluzione e ne saturai metà con soda $\frac{N}{10}$. Poscia distillai a bagno di sabbia fino a che il liquido, che passava, manteneva reazione nettamente acida. Le acque distillate furono trattate con nitrato d'argento ammoniacale, e per tal trattamento ebbi gr. 0,32 di precipitato bianco cristallino che dette all'analisi i seguenti risultati: gr. 0,1947 di sale argentario dettero gr. 0,1078 di argento metallico ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^4H^7O^2Ag$
Ag	55,36	55,38

« Rimesso in libertà l'acido, che ormai posso chiamare butirrico, ne feci il sale calcico, che cristallizza in pagliette splendide più solubili a freddo che a caldo. Questo fatto conferma che l'acido in esame è il butirrico normale o di fermentazione.

« Riepilogando adunque, trovansi nella lanolina tre acidi grassi volatili:

- acido stearico;
- » isovalerianico;
- » butirrico normale;

ma debbo aggiungere ch'essi vi compariscono in piccolissima parte, sempre combinati alla colesterina, all'isocolesterina e probabilmente ad altri alcoli superiori. Infatti essi non possono ascriversi nè ad impurezza dell'acqua emulsionata, nè a residuo di un lavaggio incompleto, perchè la lanolina ha reazione nettamente neutra; e non possono neppure essere ritenuti allo stato di gliceridi, appunto perchè ottenni risultati negativi nella ricerca della glicerina ».

Geologia. — *Il postpliocene morenico nel gruppo montuoso del Sirino in Basilicata.* Nota di GIUSEPPE DE LORENZO, presentata dal Corrispondente FR. BASSANI.

« L'anno passato annunziai di avere scoperto nel gruppo montuoso del Sirino, a 40° 8' di Lat. N., alcuni depositi glaciali, che descrissi brevemente, riserbandomi di farne in appresso uno studio più accurato⁽¹⁾. Visitando di nuovo quest'anno gli alti monti di quella interessante regione, ho potuto rettificare alcuni miei apprezzamenti sulla già descritta morena della valle del Cacciatore e scoprire nel tempo stesso gli avanzi detritici di altri due ghiacciai, non meno importanti del primo.

« La morena della valle del Cacciatore si presenta come un lungo cordone detritico, sorpassante i 1500 metri di lunghezza, con una larghezza media di 100 e uno spessore di 50: il ghiacciaio che la depositò non era certamente inferiore ai 3500 metri in lunghezza. Contemporaneamente e posteriormente al ritiro e alla scomparsa definitiva della massa di ghiaccio, la morena fu erosa longitudinalmente dalle acque correnti, che in qualche punto scavarono il fondo della valle per un certo spessore sotto il livello di base del deposito detritico.

« Un altro ghiacciaio occupava la valle situata fra la cima del m. Papa a oriente e la Cresta d'Asino a occidente; ma, quantunque questa valle si innestasse al vallone Niello, topograficamente adattissimo allo sviluppo ipotetico di un ghiacciaio, pure questo, per la sua esposizione meridionale, raggiunse appena i 1500 metri di lunghezza, arrestandosi contro le falde occidentali della Serra Orticosa. La morena, lasciata da questo secondo ghiacciaio, che chiamerò, impropriamente, ghiacciaio di Niello, si presenta anch'essa come un cordone semplice, lungo poco più di 500 metri, ed è importante, perchè può abbracciarsi con lo sguardo tutta d'un colpo e se ne può studiare benissimo la intima costituzione.

« Si può quindi dare di questi due ghiacciai la seguente sezione sche-

(1) G. de Lorenzo, *Avanzi morenici di un antico ghiacciaio del m. Sirino* (Rend. Acc. Lincei, 2° sem. 1892).