

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIX.

1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

stalli zonati si possono assai bene notare tutti i passaggi da un termine all'altro, con crescente acidità dal centro alla periferia.

La biotite è generalmente assai meno alterata dei feldspati, ma riasorbita spesso dalla massa fondamentale. Include sovente dell'apatite.

Altri minerali non mi riuscì scorgere nelle sezioni sottili e la roccia, trattata con acido nitrico, non diede reazione affatto nè di cloro, nè di anidride solforica, ma diede tracce evidenti di anidride fosforica. La percentuale in silice posseduta da questa trachite andesitica è di 58,60.

Chimica. — *Sulla tautomeria dell'acido piromeconico.* Nota di A. PERATONER, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sull'esistenza di corpi racemici in soluzione.* Nota preliminare di G. BRUNI e M. PADOA ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'esistenza di composti racemici venne fin qui provata solamente per lo stato solido. Per ciò che si riferisce allo stato liquido, di soluzione e di vapore, le esperienze fatte finora furono del tutto negative o quasi. Molti autori ritengono perciò che l'esistenza di molecole racemiche sia legata allo stato cristallino; non mancarono però anche quelli che sostennero la possibilità di tale esistenza anche negli altri stati d'aggregazione. Pure gli argomenti addotti, ad esempio, da Küster ⁽²⁾ e da Ladenburg ⁽³⁾ per sostenere tale tesi, vennero fortemente oppugnati da altri ricercatori ⁽⁴⁾ e non portano ad ogni modo una prova sicura.

Per istudiare la questione della possibilità che molecole racemiche non dissociate esistano in soluzione, si presentava naturalmente come il più indicato, il metodo crioscopico. E difatti, appena questo fu scoperto, non mancarono ricerche dirette a tale scopo. Citeremo quelle di Raoult ⁽⁵⁾ per l'acido racemico e pel suo sale sodico-ammonico, sciolti in acqua; di Frankland e Pickard ⁽⁶⁾ per l'etere metilico dell'acido dibenzoilglicerico inattivo in diversi

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Berichte d. deutschen Chem. Ges. XXXI, 1847.

(3) Ibidem. XXVIII, 164, 1991.

(4) Marckwald, Berichte XXXII, 1089; E. Fischer, ibidem, XXVIII, 1153.

(5) Zeitschr. f. physik. Ch. I, 186 (1887).

(6) I. Ch. Soc. 69, 128 (1896).

solventi; di Anschütz e Pulfrich (1) per l'etere dimetilico dell'acido diacetilracemico in acido acetico; di Wallach e Pulfrich (2) per l'isonitrosodipentene, e finalmente di Adriani (3) per la canforossima inattiva, nello stesso solvente. Il risultato di tutte queste esperienze fu però che i corpi inattivi mostrano, entro i limiti degli errori d'osservazione, pesi molecolari semplici ed uguali, cioè, a quelli dei corrispondenti composti attivi. Doveva presentarsi naturale l'idea che la scomposizione delle molecole racemiche dovesse, come in tutti i casi analoghi, essere limitata dalla presenza di un eccesso di uno dei prodotti della dissociazione stessa. In base a questo giustissimo concetto, Paternò e Manuelli (4) pensarono di usare come solvente l'etere dietilico dell'acido diacetildestrotartrico, sciogliendovi il corrispondente composto racemico, ed eseguirono in tal guisa varie misure; però, come questi autori ben fanno osservare, i risultati di tali esperienze non potevano essere in nessun caso decisivi, poichè o il composto racemico resta inalterato, ed allora è una sola molecola che determina l'abbassamento; oppure la dissociazione avviene, ed in tal caso gli abbassamenti sono dati ancora da una sola molecola, e cioè da quella dell'etere levogiro, poichè il destrogiro va semplicemente ad accrescere il solvente.

Noi abbiamo però pensato che alla soluzione del problema si poteva forse arrivare determinando le grandezze molecolari di sostanze racemiche, sciogliendole in un solvente in presenza di un forte eccesso di uno dei loro componenti. All'applicazione di questo metodo molte e varie difficoltà si oppongono, e prima di tutto la non grandissima precisione che si può raggiungere coi comuni apparecchi crioscopici. Appariva poi opportuno scegliere solventi privi di potere dissociante, come gli idrocarburi ed i loro derivati alogenati. Però la scelta di questi corpi come solventi escludeva la possibilità di sperimentare su corpi racemici che contenessero carbossili od ossidrili, poichè, come è noto, tali sostanze danno già di per sè luogo a fenomeni di associazione; onde la distinzione fra le due cause di anomalie, si rendeva al tutto o pressochè impossibile. Noi scegliemmo come sostanze che tali inconvenienti non presentassero, gli eteri dimetilici degli acidi diacetiltartrico e diacetilracemico. L'esistenza di quest'ultimo come vero composto racemico, non ostante il suo punto di fusione più basso di quello dei componenti, venne dimostrata da I. H. Adriani (l. c.) in base al metodo di Roozeboom. Noi usammo come solventi il benzolo, il p.-xilolo, il bromuro d'etilene e il bromoformio. Dapprima sperimentammo su soluzioni benzoliche contenenti il composto racemico solo, di confronto con altre contenenti il solo composto tartrico. Ottenemmo i seguenti risultati:

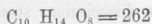
(1) Liebigs Ann. 247, 121 (1888).

(2) Liebigs Ann. 246, 231 (1888).

(3) Zeitschr. f. physik. Ch. XXXIII, 459.

(4) Questi Rendiconti 1897, 1° sem., 401.

Concentrazioni	Abbassamenti	Pesi molecolari (K=51)
Composto tartrico		
0,861	0,17	259
1,887	0,37	261
2,879	0,55	259
Composto racemico		
0,814	0,165	252
1,554	0,32	254
2,352	0,48	250



Come si vede, il composto racemico è, nelle sue soluzioni pure, completamente scisso. Passammo allora a studiare il comportamento delle soluzioni contenenti un eccesso di composto attivo. Ci era però necessario di stabilire se l'aggiunta di notevoli quantità di questa sostanza al solvente, non alterasse in modo sensibile il valore di K. A questo scopo sciogliamo in una soluzione benzolica contenente circa il 10 % di etere tartrico, piccole quantità di difenile. Gli abbassamenti ottenuti corrisposero a valori di K oscillanti fra 52,5 e 49,4, e quindi ad una media di 51. Qui però si trattava di un corpo nuovo aggiunto alla soluzione, e quindi valeva approssimativamente la legge degli abbassamenti indipendenti. Ma si deve riflettere che sciogliendo l'etere racemico in una soluzione di un eccesso di tartrico, quelle molecole del primo che si dissociano, vanno ad accrescere la quantità del secondo; ed è noto che, per cause non del tutto definite, tutti i corpi, a concentrazioni forti, tendono a dare pesi molecolari più elevati del normale. Noi istituimmo perciò alcune esperienze nel modo seguente. Si scioglieva in benzolo una certa quantità di etere tartrico e, determinato il punto di congelamento, si assumeva questo come punto di partenza, ed aggiungendo successivamente piccole quantità dello stesso composto, si calcolavano dagli ulteriori abbassamenti avuti, i pesi molecolari corrispondenti. Ecco i risultati di queste misure.

1. Etere tartrico in benzolo (K = 51)

Concentrazioni	Abbassamenti	Pesi molecolari ($C_{10} H_{14} O_8 = 262$)
Conc. iniziale = 6,03		
1,254	0,235	272
1,952	0,355	280

2. Etere tartrico in bromuro d'etilene (K = 118)

Concentrazioni	Abbassamenti	Pesi molecolari
Conc. iniziale = 3,806		
0,637	0,28	269
1,311	0,52	297
1,990	0,78	301
0,675	0,285	279
1,371	0,575	281
2,060	0,835	291

3. Etere tartrico in paraxilolo (K = 43)

Conc. iniziale = 2,88	0,718	0,125	247
Conc. iniziale = 1,527	0,502	0,08	270
	1,007	0,165	262
	1,584	0,25	272

4. Etere tartrico in bromoformio (K = 144)

Conc. iniziale = 3,23	0,736	0,41	259
	1,322	0,71	268
	1,971	1,00	283

Come era da prevedersi, si hanno pesi molecolari alquanto più elevati del normale e che vanno in generale crescendo colla concentrazione.

Dopo ciò, passammo alle ricerche col composto racemico, operando in modo identico a quello ora descritto pel composto attivo.

1. In benzolo (K = 51)

Concentrazioni iniziali del composto tartrico	Concentrazioni del composto racemico	Abbassamenti	Pesi molecolari (C ₁₀ H ₁₄ O ₈ = 262)
6,60	1,009	0,17	303
	1,840	0,31	303
	3,100	0,54	293
6,21	0,889	0,145	312
	1,804	0,31	297
	2,545	0,46	282

2. In p. xilolo (K = 43)

2,86	0,714	0,10	307
	1,428	0,205	299
	2,224	0,31	308
	0,445	0,07	280
	0,945	0,16	260
	1,459	0,24	261

3. In bromuro d'etilene (K = 118)

3,82	0,702	0,275	301
	1,354	0,545	293
	2,144	0,82	309
3,67	0,677	0,265	302
	1,298	0,52	294
	1,983	0,77	304

Concentrazioni iniziali del composto tartrico	Concentrazioni del composto racemico	Abbassamenti	Pesi molecolari (C ₁₀ H ₁₄ O ₈ = 262)
3. In bromuro d'etilene (K = 118)			
3,32	0,655	0,24	322
	1,291	0,50	304
	1,912	0,755	299
3,38	0,719	0,255	333
	1,353	0,49	325
	1,991	0,74	317
4. In bromoformio (K = 144)			
	0,553	0,31	257
	1,056	0,595	255
	1,652	0,915	260

Come si vede, nel bromoformio non può notarsi alcuna differenza fra il comportamento del composto tartrico e quello del racemico. Negli altri solventi i pesi molecolari sono notevolmente più elevati che non nel caso precedente. Il ripetersi di questo fatto in varie serie di esperienze, ci sembra possa escludere trattarsi di errori fortuiti d'osservazione. Si dovrebbe pertanto concludere che molecole racemiche non dissociate possono, in queste condizioni, esistere in soluzione. A questa conclusione ci pare che debba pure condurre l'andamento dei pesi molecolari ottenuti, i quali, anziché andar crescendo colla concentrazione, tendono in generale a diminuire. Ciò può spiegarsi se si rifletta che, aumentando la concentrazione del composto racemico, il componente attivo va trovandosi proporzionalmente man mano in minore eccesso rispetto al primo, talchè la sua influenza nel far retrocedere la dissociazione, va anch'essa facendosi sempre più piccola.

Ad una causa di questo genere si debbono probabilmente attribuire i valori non troppo elevati ottenuti con la prima serie in soluzione di p-xilolo, poichè la concentrazione iniziale di etere tartrico era assai più piccola che negli altri casi. Onde apportare una prova ulteriore, abbiamo voluto fare una esperienza sciogliendo dapprima in bromuro d'etilene un eccesso di composto inattivo, aggiungendovi poi successive quantità dello stesso:

Conc. iniziale = 3,43	Concentrazioni	Abbassamenti	Pesi molecolari (C ₁₀ H ₁₄ O ₈ = 262)
	0,764	0,32	281
	1,505	0,60	296
	2,176	0,87	295

Come si vede, i risultati ottenuti sono perfettamente concordanti con quelli avuti aggiungendo composto tartrico ad una soluzione già concentrata

dello stesso. È dunque necessaria la presenza di un eccesso di composto attivo perchè si ottengano col corrispondente corpo racemico, valori anormalmente elevati.

Noi siamo ben lungi dal ritenere, colle esperienze qui riferite, esaurito l'argomento e completamente provata l'esistenza di molecole racemiche in soluzione. Ci proponiamo perciò di proseguire le esperienze in questo campo nella scala più larga che ci sarà possibile, sia impiegando nuovi solventi, sia studiando altre sostanze racemiche. Ci riserviamo pure di eseguire determinazioni di densità di vapore di composti racemici puri ed in presenza di un eccesso di uno dei loro componenti, per vedere se possa verificarsi o no la presenza di molecole non scisse allo stato gassoso.

Parassitologia. — *Sul modo di trasmissione dell'Anchilostoma duodenale.* Nota di GINO PIERI, presentata dal Socio GRASSI.

Nel Centralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten, a p. 483 del vol. XXIV il dott. A. Loos esprimeva l'ipotesi che le larve dell'*Anchilostoma*, accanto a uno sviluppo diretto in seguito a penetrazione nell'intestino dell'uomo, posseggano anche la facoltà di introdursi attraverso la sua pelle, e giungere di qui all'intestino, per crescere ivi fino alla maturità sessuale. Questa ipotesi si aveva fatto strada nella sua mente in base specialmente alla circostanza che, dopo aver eseguito esperienze sull'*Anchilostoma* colle più grandi precauzioni per non assumere involontariamente l'infezione per via orale, egli si trovò invece abbondantemente infettato; si ricordò egli allora che un giorno, manipolando le sue culture di larve, gli era caduta una goccia di acqua contenente larve sulla pelle della mano, ed ivi si erano manifestati in breve notevoli fenomeni irritatori.

Nel n. 18 del XXIX volume dello stesso Centralblatt, il Loos torna sull'argomento, e riporta il risultato di un suo esperimento compiuto in proposito, dal quale risulterebbe che le larve di *Anchilostoma*, venute a contatto della pelle, penetrano « specialmente nei follicoli dei peli, raramente nei canali ghiandolari, e da questi nel derma ». Egli ricollegando questa esperienza col fatto surriferito, dal quale fu indotto a formulare la sua ipotesi, ritiene di aver dimostrato come realmente si verifichi in natura, e si possa provocare artificialmente, una seconda maniera di infezione per *Anchilostoma*, quella per l'immigrazione attiva delle larve attraverso la pelle.

Certamente le conclusioni del Loos, qualora fossero state confermate dai fatti, avrebbero avuto una importanza e una portata molto maggiore di quella di una semplice osservazione scientifica: esse avrebbero fatto risorgere straordinariamente complicato il problema della protezione contro la fatale