

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

E considerando tutti i casi di persistenza di inversione di temperatura notate per le altre ore, osserviamo che solo per questi casi si è notata la presenza di un barometro alto o tendente ad alzarsi.

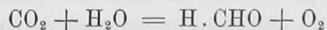
Cosicchè, riassumendo, si può dire che i casi d'inversione di temperatura tra i due predetti Osservatori sono molto frequenti, che si verificano in tutte le ore con preponderanza alle ore 9; e che i casi di maggiore persistenza e i casi di valori elevati furono sempre accompagnati da barometro alto o tendente ad alzarsi, da perfetta serenità e da calma atmosferica.

Chimica. — *Sull'aldeide β -ossinaftoica.* Nota di M. BETTI e C. M. MUNDICI, presentata dal Corrispondente A. PICCINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica agraria. — *Studi sull'assimilazione del carbonio nei vegetali. I. Sulla presunta formazione della formaldeide.* Nota di G. PLANCHER e C. RAVENNA, presentata dal Socio CIAMICIAN (1).

La maggior parte degli scienziati propende a credere, secondo l'ipotesi di A. v. Baeyer (2) che dall'acido carbonico e dall'acqua, in presenza dei corpi clorofilliani, si formi, come primo prodotto, l'aldeide formica, secondo l'equazione:



Questa ipotesi allo stato attuale è resa probabile da diversi fatti alcuni dei quali di ordine puramente chimico ed altri di ordine biologico.

Anzitutto si sa che dall'aldeide formica per polimerizzazione si ottengono delle sostanze zuccherine (3). Si sa inoltre che nelle piante gli zuccheri possono essere convertiti, anche all'oscuro, in amido (4) come fu dimostrato in diverse piante e segnatamente nell'*Allium cepa* e nell'*Heliantus tuberosus*. Fu poi anche dimostrato che qualora si istituiscano esperienze in modo da evitare l'azione venefica dell'aldeide formica, cioè adope-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria della R. Scuola Superiore di Agraria dell'Università di Bologna.

(2) Berichte III, 67 (1870).

(3) Loew, Berichte, XXI, 270 (1888). Butlerow, Ann. Chim. Pharm., 120, 295 (1861).

(4) Bokorny, Pharmazeutische Post, XXXVI, 153; A. F. W. Schimper, Bot. Zeit., 1885, 737.

rando il suo composto bisolfidico, essa può sostituire nell'assimilazione l'anidride carbonica e dare luogo alla sintesi biologica dell'amido (1).

Si presuppone in questo processo un'azione catalitica del contenuto dei corpi clorofilliani mediante la quale, col concorso della luce solare, la trasformazione avrebbe luogo.

Però finora non è stato trovato in modo ben certo nessun catalizzatore che favorisca questa trasformazione e le stesse esperienze che dimostrerebbero che la clorofilla, fuori dei corpi clorofilliani, eserciti la stessa azione, lasciano adito a seri dubbi e sono state accolte con diffidenza (2). D'altra parte finora non si ha nessuna prova ben certa della presenza di aldeide formica libera nei vegetali.

Diversi autori e segnatamente Reinke e Mori (3) hanno trovato che distillando delle parti verdi di molte piante in attività assimilatoria, si ottiene un prodotto che dà alcune delle reazioni generali delle aldeidi, quali la riduzione della soluzione argentario-ammoniacale e la colorazione del reattivo di Schiff (fucsina scolorata con anidride solforosa). Queste reazioni, se provano la presenza di corpi riduttori e aldeidici, non ci fanno certi che sia presente l'aldeide formica nel distillato.

La questione è assai importante a decidere. Benchè essa non sia essenzialmente connessa alla teoria di Baeyer, inquantochè perchè questa sia verificata non è necessario che l'aldeide formica si trovi libera, ma basterebbe, conoscendo la grande reazionabilità di questo corpo, che se ne potesse ammettere l'esistenza sotto forma dei suoi prodotti di trasformazione; pure il mettere definitivamente fuori di discussione la presenza o l'assenza della formaldeide, costituisce per sè solo un fatto dal quale non può prescindere chi si accinga allo studio dell'assimilazione del carbonio nei vegetali.

Dopo le esperienze di Reinke e di Mori che Loew e Bokorny (4) dimostrarono non concludenti per la presenza di formaldeide, non troviamo, per lungo tempo, altro tentativo di scoprire questo corpo.

Alcune esperienze pubblicate alcuni anni fa dal Pollacci (5) hanno riaperta la questione. Questo autore crede d'aver dimostrato la presenza dell'aldeide formica nelle piante clorofilliane.

(1) Bokorny, Pharmazeutische Post, XXXVI, 13.

(2) Rev. gén. bot., XV, 20 (1903).

(3) Berichte XIV, 2144, (1881); Berichte XV, 107, (1882); Reinke und Kraetzschmar, Göttingen Bot. Gart., III, 59 (1889); Reinke und Braunnüller, Berichte der deut. bot. Gesell., XVII, Heft 1 (1899); Mori, Nuovo Giornale Botanico Italiano, XIV (1882); Mori, Proc. verb. della Soc. Toscana di Scienze naturali, 1882.

(4) Berichte XV, 695 (1882). Berichte XIV, 2508 (1881). Loew, Bot. Zeit. n. 48, 1882; Loew e Bokorny, Pflügers Archiv f. die gesammte Physiologie, XXVI, 50; Loew, Die chemische Energie der lebenden Zellen, München, 1899.

(5) Atti dell'Ist. Bot. dell'Università di Pavia, nuova serie, vol. VII, 1.

I suoi risultati furono messi in dubbio dallo Czapeck⁽¹⁾, e segnatamente Bokorny⁽²⁾ con esperienze e con acuto raziocinio nega che l'aldeide formica sia presente nei vegetali clorofilliani.

Essendo tali le nozioni su questo tema, noi, due anni fa, volendo istituire delle ricerche sistematiche sull'assimilazione, abbiamo voluto dapprima sottoporre a nuovo esame l'esperienza del Pollacci e cercare di risolvere dal canto nostro, in un senso o nell'altro, questo problema.

Il risultato delle nostre esperienze si trova nella tesi di laurea presentata da uno di noi (Ravenna), l'anno scorso, alla Facoltà di Scienze di Bologna, per ottenere la laurea in chimica pura (luglio 1903); esso fa parte di un piano più esteso di ricerche sull'assimilazione e lo pubblichiamo solo ora in vista di analoga pubblicazione di Euler⁽³⁾.

Un'esperienza concludente, secondo il Pollacci, da lui eseguita e che brevemente esponiamo, è la seguente: se si prende una pianta di *Vanillia planifolia* e si introduce un suo ramo, senza staccarlo dalla pianta, nel reattivo di Schiff contenuto in bottiglia annerita per impedire l'accesso alla luce, il ramo non si colora col reattivo; neppure si colora un altro ramo posto nel reattivo in condizioni tali da farlo vivere in atmosfera priva di anidride carbonica. Invece un ramo immerso nella stessa soluzione in presenza di anidride carbonica e sotto l'azione della luce, si colora in rosso col predetto reattivo di Schiff.

L'interpretazione che il Pollacci dà di questi fatti è questa: nel ramo illuminato si ha l'attività assimilatoria, quindi formazione di aldeide formica e per ciò il reattivo in contatto con le foglie si colora; nel ramo non illuminato ed in quello vivente in assenza di anidride carbonica non avviene assimilazione, quindi non si forma aldeide formica e perciò il reattivo non si colora.

A noi pare invece che di questo fatto si possa dare anche un'altra spiegazione: nel ramo illuminato avviene l'assimilazione, quindi si sviluppa ossigeno che colora il reattivo; nel ramo tenuto all'oscuro ed in quello tenuto in assenza di anidride carbonica, l'assimilazione è soppressa, non si sviluppa ossigeno, quindi il reattivo di Schiff resta inalterato.

È un fatto noto da tempo che detto reattivo si colora per l'azione dell'ossigeno e dell'aria stessa. Noi pensiamo poi che l'azione dell'ossigeno che si sviluppa immediatamente dalle cellule clorofilliane deve essere particolarmente efficace, inquantochè si osserva che quasi tutte le volte che si sviluppa ossigeno da una reazione chimica a bassa temperatura, questo ha delle proprietà attive, cioè presenta le reazioni dell'ozono.

(1) Bot. Zeit., 1900, n. 10.

(2) Chem. Zeit., XXVII, n. 44.

(3) Berichte XXXVII, 3412 (1904).

Noi non sappiamo se questo, per l'ossigeno che si svolge nell'assimilazione, sia un fatto rigorosamente provato; niente però ci porta ad escluderlo a priori, anzi sembrerebbe dimostrato dalla constatazione sperimentale che nei luoghi ricchi di vegetazione rigogliosa la quantità dell'ozono atmosferico è maggiore che altrove. Ora può darsi che in tal caso l'ozono provenga dalle lente ossidazioni, quale è la respirazione; potrebbe però con certa ragione ascriversi la sua provenienza all'assimilazione. L'ossigeno ozonizzato, colora ben presto il reattivo di Schiff. Lo prova la seguente esperienza:

Abbiamo preso un cilindro a tappo e vi abbiamo introdotto fino a metà una soluzione di fucsina recentemente scolorita con acido solforoso, indi abbiamo finito di riempire il cilindro con ossigeno, lievemente ozonizzato a mezzo di un tubo di Siemens. Il cilindro fu chiuso e spalmato di paraffina. Dopo qualche tempo, la superficie del reattivo era colorata nel rosso caratteristico. Crediamo perciò che l'esperienza del Pollacci, possa essere interpretata anche a nostro modo e che quindi la sua prova per la presenza dell'aldeide formica non sia sicura.

In seguito abbiamo fatto delle prove sul distillato di foglie verdi. La nostra primitiva intenzione era quella di cercare con qualche reattivo di precipitare dal distillato l'aldeide formica, accumulare il precipitato ed identificare in esso l'aldeide predetta. Diciamo però subito che questo programma non fu, come si vedrà, eseguito, perchè in nessuno dei distillati, riscontrammo il comportamento delle soluzioni diluite di aldeide formica.

Abbiamo a tutta prima voluto provare se si poteva arricchire di formaldeide il distillato per successive distillazioni in corrente di gas inerte, riducendola tutta nelle prime porzioni, ed abbiamo trovato che questo non è possibile. Operando con soluzioni molto diluite, tanto il distillato, quanto il residuo del pallone, davano sempre la reazione dell'aldeide. Operando con soluzioni più concentrate, in corrente di anidride carbonica, avemmo questi risultati:

Sol. primitiva (500 ccm.)	1° distillato	
8,06 %	9,47 %	
Tra 150 e 200 ccm.	Tra 350 e 400 ccm.	Residuo
8,96 %	7,81 %	5,32 %

Come si vede, il distillato anche per concentrazioni alte, non si arricchisce gran fatto e l'aldeide formica resta trattenuta fino all'ultimo. Non si può, cioè, scacciare completamente l'aldeide da una soluzione acquosa. Questo perchè essa, in soluzione, potrebbe forse trovarsi allo stato di idrato.

Il reattivo che ci eravamo proposti di adoperare allo scopo di accumulare l'aldeide formica per precipitazione, era la p-bromofenilidrazina; perchè avevamo constatato che sebbene la p-bromofenilidrazina non sia caratteristica, è però assai sensibile per la formaldeide. In soluzione acetica la p-bromofenilidrazina svela la formaldeide in soluzione acquosa fino all'1 : 10,000. Il

precipitato è polveroso, amorfo e contiene circa il 13 % di azoto. Non si può purificare per cristallizzazione; è insolubile in acido cloridrico diluito, perciò si forma anche da soluzioni cloridriche.

Prese delle foglie verdi, colte nelle prime ore del pomeriggio, in giorni sereni ed in posizioni fortemente illuminate, furono distillate, tanto in corrente di idrogeno che di anidride carbonica pura, oppure ancora nel vuoto.

Avemmo dei distillati che con p-bromofenilidrazina davano una leggera albescenza o precipitato, ma questo era solubile in acido cloridrico.

Siccome questi distillati, davano reazione molto marcata col nitrato d'argento ammoniacale, abbiamo provato se questo reattivo fosse più o meno sensibile alla formaldeide della p-bromofenilidrazina. Abbiamo trovato che è meno sensibile. Perciò concludiamo che le sostanze che davano in questo caso la reazione col nitrato d'argento, non sono formaldeide.

Siamo allora passati a sperimentare colle due reazioni della formaldeide proposte da Rimini (1) che sono caratteristiche e molto sensibili. La prima delle reazioni si fa così: si aggiunge alla soluzione in esame 1 cmc. di cloridrato di fenilidrazina al 4 %, cinque o sei gocce di nitroprussiato sodico al 0.5 %, quindi si alcalinizza fortemente con soluzione concentrata di soda caustica. La presenza di formaldeide è accusata da una colorazione azzurra intensa. La reazione è sensibile a soluzioni diluite 1:50,000. Una colorazione rosea o rossa non è caratteristica per la formaldeide; è data anche dal reattivo da solo e proviene dall'azione del nitroprussiato sodico sulla fenilidrazina in presenza di alcali (Angeli).

Pollacci pure si servì di questo reattivo e ci fa conoscere che in alcuni casi, ottenne la colorazione azzurra; in altri soltanto una colorazione rossa e crede che ciò sia dovuto alla influenza di altri corpi presenti nel distillato che ostacolano la reazione caratteristica.

Come si vedrà dallo specchio dei risultati, noi non ottenemmo mai, da nessuno dei distillati, il minimo accenno alla colorazione azzurra, ma solo la colorazione rosso-rosea non caratteristica.

Le sostanze presenti nel distillato non ostacolano poi la reazione, perchè aggiungendo allo stesso una traccia di formaldeide avemmo sempre la colorazione azzurra.

L'altra reazione di Rimini si fa trattando la soluzione in esame con 1 cmc. di soluzione di cloridrato di fenilidrazina al 4 %, 1 cmc. di cloruro ferrico al 4 % ed acidificando quindi con acido cloridrico concentrato. Quando è presente formaldeide, si ha una colorazione rosso viva.

Neppure con questo reattivo che è più sensibile del primo 1:200,000 abbiamo potuto constatare la presenza di formaldeide nei distillati.

Nel quadro seguente sono riassunti i risultati delle reazioni fatte sui distillati di foglie di diverse piante che riuscirono tutti negativi per l'aldeide formica.

(1) Annali di farmacoterapia e di chimica, 1898, n. 3.

NOME DELLA PIANTA	RISULTATO	
	BROMOFENILIDRAZINA	NITRATO D'ARGENTO AMMONIACALE
Quercus robur	Precipitato bianco solubile in HCl	Riduzione abbondante
Siringa vulgaris	Prec. bianco scarso "	Riduzione scarsa
Medicago sativa	" "	" "
Sambucus nigra	Precipitato bianco "	Riduzione abbondante
Ulmus campestris	Prec. bianco scarso "	Riduzione scarsa
Robinia pseudo Acacia	Precipitato bianco "	" "
Hedera Helix	Non precipita "	Non riduce
Aesculus Hippocastanum	Prec. bianco scarso "	Riduzione scarsa
Malva sylvestris	" "	" "

Anche per questa via resta dimostrato che le sostanze aldeidiche presenti nel distillato non sono aldeide formica.

Pensammo in seguito che anche se l'aldeide formica si forma, essa appena formata deve reagire con qualcuno dei costituenti dei vegetali dai quali la aldeide formica può non essere ripristinata dall'azione dell'acqua all'ebullizione e che perciò solo non si trovi nel distillato. Abbiamo quindi istituito la seguente esperienza:

Triturando circa 300 gr. di foglie di spinaci raccolte mentre si trovavano in buone condizioni pel processo di assimilazione, aggiungendole di circa 100 ccm. di soluzione di formaldeide alle concentrazioni di 1 : 10000 fino a 1 : 1000 e lasciandole stare per qualche ora, questa non si riscontrava con nessuna delle reazioni più sensibili nel distillato. Solo quando si superava la concentrazione dell'1 : 1000 poteva essere rivelata. La distillazione si faceva a bagno marino.

Ora è da notarsi che l'aldeide formica non potrebbe mai superare nei vegetali queste concentrazioni, inquantochè la formaldeide in soluzioni all'1 : 20000 sospende l'assimilazione, e già all'1 : 50000 la ostacola (1).

Questa esperienza dimostra dunque che l'aldeide formica non si può rinvenire nel distillato delle piante coi metodi già praticati, perchè, anche se

(1) Bokorny, Chem. Zeit., 1903, 1, 526.

REAGENTI

REATTIVO DI SCHIFF	I - REATTIVO DI RIMINI	II - REATTIVO DI RIMINI
Colorazione rosso-viola	Colorazione rossa	Nessuna colorazione.
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
"	"	"
Nessuna colorazione	"	"
Colorazione rosso-viola	"	"
"	"	"

presente, sarebbe trattenuta, dalle sostanze contenute nel vegetale, sotto forma di composti non scindibili dall'acqua bollente.

Allora volemmo vedere se essa si trovasse combinata. Prendemmo degli spinaci, li tritammo con una tritatrice meccanica a poltiglia finissima quindi li torchiammo. Sul succo spremuto ancora torbido oppure sul filtrato e così pure sulla poltiglia posta in istrato sottile su piastrina di porcellana, provammo la seconda reazione di Rimini. Non avemmo alcuna colorazione. Invece aggiungendovi delle tracce di formaldeide, comparve tosto ben distinta la colorazione rossa caratteristica. Questa colorazione si potè ottenere anche lasciando stare la sostanza con formaldeide dopo due ore. Questa esperienza rende non probabile anche la presenza di formaldeide nelle foglie verdi allo stato di combinazione.

Con queste esperienze crediamo d'aver escluso la presenza dell'aldeide formica nei tessuti verdi durante l'assimilazione.

Se si vuole ammettere che realmente per la formazione dell'amido si passi attraverso alla formaldeide, bisogna supporre che essa si leghi tosto con qualcuno dei componenti delle cellule clorofilliane, in modo da perdere completamente le sue caratteristiche, oppure formi subito dei composti di condensazione.

La mancanza assoluta di altra ipotesi più plausibile fa sì che l'ipotesi di A. v. Baeyer non possa tuttavia essere abbandonata.