

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Vogliamo qui aggiungere che anche nelle indolenine pure, conservate a lungo si ha polimerizzazione, cosicchè il reattivo di Grignard attraverso a prodotti di addizione affretterebbe questo processo, agirebbe cioè come un catalizzatore.

Sulla formola delle indolenine polimere crediamo utile pel momento non azzardare alcuna ipotesi, lasciando cioè impregiudicato se essa dipenda dalla formola indoleninica o dalla sua tautomera metilenindolinica; nell'un caso si avrebbe una tendenza simile a quella delle basi di Schiff, che però sono trimolecolari, e dipenderebbe dal collegamento azometino —N=CH— ; nel secondo potrebbe assomigliarsi ai polimeri dimolecolari della serie benzenica osservati da Nef.

Questo studio verrà tosto ripreso.

Chimica. — *Sopra alcuni seleniati* (1). Nota preliminare di ENRICO RIMINI e GIOVANNI MALAGNINI, presentata dal Socio GIACOMO CIAMICIAN.

I sali ossigenati inorganici dell'idrazina a tutt'oggi noti non sono molti, e dobbiamo la loro conoscenza per la maggior parte alle ricerche di Curtius e suoi collaboratori, i quali prepararono e studiarono altresì parecchi sali doppi d'idrazina e di metalli pesanti.

Del gruppo dello zolfo, la bibliografia chimica registra soltanto il solfato acido e neutro d'idrazina, nè risulta che sia stato fatto mai alcun tentativo per ottenere i sali d'idrazina da altri acidi ossigenati di questo importante gruppo, quali il selenico ed il tellurico.

Ciò forse dipende dalla grande facilità colla quale questi due acidi vengono ridotti dall'idrazina a selenio e tellurio, tanto che per quest'ultimo acido la riduzione è quantitativa (2).

Noi abbiamo tentato la loro preparazione, e per ora siamo riusciti ad ottenere un seleniato d'idrazina. Se si mescola una soluzione di cloridrato o di idrato di idrazina con una soluzione non troppo diluita di acido selenico, si forma un precipitato cristallino rossastro, perchè buona parte dell'acido selenico viene ridotta a selenio; riduzione che si va accentuando rapidamente in seno al liquido e che non si arresta neppure se si filtra rapidamente e si lava su filtro con alcool ed etere. Questo precipitato, posto in essiccatore al riparo della luce, diviene sempre più rossastro, va cioè lentamente decomponendosi, tanto che dopo pochi giorni la massa è quasi per intero costituita da selenio.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico centrale delle gabelle.

(2) Gutbier, Berl. Ber. 34, 2114.

Il procedimento, che nel miglior modo permette di ottenere il seleniato d'idrazina, è il seguente: Una molecola di acido selenico ($d = 1,4$) diluita con due volumi di alcool ed un'altra di idrato d'idrazina (50 %) diluita con quattro volumi di alcool, raffreddate con ghiaccio pressochè a zero gradi vengono rapidamente mescolate in recipiente immerso in ghiaccio e versando la base nell'acido in modo che questo non venga a trovarsi in presenza di un eccesso d'idrazina.

Nella salificazione la temperatura si innalza di pochi gradi e si separa un precipitato che ha peraltro tendenza a colorarsi in roseo.

Si filtra subito alla pompa e si lava su filtro ripetutamente con alcool ed etere.

Il sale così ottenuto è poco stabile anche allo stato secco; riscaldato a poco a poco su lamina deflagra e se è in grande quantità esplose violentemente svolgendo in entrambi i casi vapori di colore rossastro.

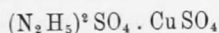
Noi non abbiamo alcun dato analitico sulla costituzione di questo sale, pur tuttavia non esitiamo a ritenere che sia un seleniato acido della seguente formola:



Esso è abbastanza solubile in acqua, le sue soluzioni reagiscono fortemente acide, sono poco stabili e da incolore a poco a poco si colorano in rossiccio, mentre va separandosi un precipitato dovuto a selenio. Ciò che soprattutto ci induce a ritenere che si tratti di un sale acido è la proprietà che esso ha di dare un seleniato doppio.

Come è noto per le interessanti ricerche di Curtius e Schröder, solamente il solfato acido d'idrazina, a differenza del solfato neutro, può dare solfati doppi che corrispondono ai sali doppi ammoniacali in cui l'ammoniaca è sostituita dal gruppo N_2H_4 che funziona da monoacido.

Così mescolando soluzioni di solfato di rame e di solfato acido d'idrazina, si ottiene un precipitato cristallino bleu chiaro al quale Curtius e Schröder attribuirono la seguente formola di costituzione:



ma che secondo le ricerche di uno di noi ⁽¹⁾ va così modificata:



Orbene la soluzione del nostro seleniato d'idrazina mescolata con una soluzione di seleniato di rame dà origine ad un precipitato che, per l'aspetto e per la minima solubilità, assomiglia in modo perfetto al solfato doppio di rame e di idrazina.

(1) E. Rimini, Atti della Reale Accademia dei Lincei [5], 14, I, pag. 390.

Esso è abbastanza stabile; ma non in modo assoluto perchè col tempo va sbiadendo di colore tanto che dopo quindici giorni da azzurro chiaro assume un colore che ricordava quello del carbonato di nichel.

Anche di questo prodotto non abbiamo per ora dati analitici; ma posto l'isomorfismo che esiste tra i solfati ed i seleniati, molto probabilmente esso avrà la seguente costituzione:



È presumibile che si possano preparare altri sali doppi analoghi ai solfati doppi purchè la loro formazione sia così rapida da precedere la decomposizione della soluzione acquosa del seleniato d'idrazina. Così pure è presumibile si possano ottenere dei prodotti di addizione dei seleniati coll'idrazina, analoghi a quelli che Curtius e Schröder ottennero coi solfati.

Noi ci riserviamo di completare ed estendere queste ricerche che formeranno l'oggetto di una prossima Nota.

Fisiologia vegetale. — *Digestione e attività secretoria nell'albumine di Ricino* (1). Nota di D. BRUSCHI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Van Tieghem (2) per il primo osservò che gli endospermi di *Ricinus communis* separati dall'embrione all'inizio della germinazione respirano e digeriscono i loro materiali di riserva, l'aleurona e l'olio. Notò anche che questi endospermi isolati continuano a crescere fino a prendere l'aspetto di una foglia cotiledonare.

Reynolds Green più tardi (3), studiando la germinazione del seme di Ricino trova nell'albumine 3 enzimi: una proteasi che idrolizza le sostanze albuminoidi, una lipasi che saponifica l'olio in glicerina e acidi grassi; infine una chimosina o presame che coagula il latte, la cui azione nel seme di Ricino è ignota. Nel seme in riposo secondo Green non v'è traccia di amido sibbene di zucchero, non però glucosio, ma probabilmente saccarosio. I suddetti enzimi nel seme in riposo sono allo stato di zimogeni e passano allo stato attivo durante la germinazione. Anche Green nota che l'endosperma è vivo poichè, staccato dall'embrione e mantenuto in condizioni simili a quelle di germinazione, presenta i medesimi cambiamenti come in presenza dell'embrione.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia del R. Istituto Botanico di Roma.

(2) Ann. d. Scienc. natur. Botan. (6), IV, pag. 180 (1876).

(3) Philos. Trans., 1887, CLXXXVIII, pag. 57; Annals of Botany, IV, pag. 383 (1890). Green e Jackson, Proc. Roy. Soc., LXXVII, pag. 69 (1905).