

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

« fischen Gewichtes des Dampfes bei 1560° führt nach Untersuchungen von
« V. Meyer und C. Meyer ⁽¹⁾ zu einem der Formel Cu_2Cl_2 (theoretische
« Dichte 6,83) entsprechenden Werthe (gefunden 6,93) und die Erhöhung
« der Temperatur auf 1692° bewirkt nach H. Biltz und V. Meyer ⁽²⁾ nur
« eine geringe Abnahme (gefunden 6,60 und 6,44). Dagegen führen unsere
« Molekulargewichtsbestimmungen in siedender Wismuthelordlösungen exat
« zur Formel CuCl , also bei einer Temperatur von 447° » ⁽³⁾.

Dunque, il fenomeno da me osservato non è unico: e non mi risulta che sia stato mai revocato in dubbio il risultato delle misure crioscopiche od ebullioscopiche quantunque ragioni di analogia e di comportamento diverso allo stato di vapore si prestassero a critiche della natura di quelle esposte dal prof. Paternò. Io non credo, quindi, di aver preteso dalla crioscopia più di quanto essa possa dare.

Chimica — *Su un sale doppio di nitrato ed ossalato di torio.* Nota di O. ANGELUCCI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Chimica fisiologica. — *Soluzione di argento colloidale ottenuta per azione dell'acqua distillata pura sull'argento metallico.* Nota di MARGHERITA TRAUBE-MENGARINI ed ALBERTO SCALA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica fisiologica. — *Ricerca del fosforo colla lastra fotografica* ⁽⁴⁾. Nota del prof. LUIGI SABBATANI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

L'anno scorso, desiderando fare uno studio dell'assorbimento, ripartizione e fissazione, della scomparsa ed eliminazione del fosforo nell'avvelenamento acuto, mi persuasi presto che i metodi analitici ordinariamente usati (Mitscherlich, Dusart e Blondlot, Scherer) non potevano servire affatto al mio scopo: perchè quantunque siano sensibilissimi, non lo sono ancora abbastanza, per le quantità piccolissime di fosforo che avrei dovuto cercare; perchè esigono la

⁽¹⁾ Ber., 12, pag. 1283.

⁽²⁾ Loc. cit.

⁽³⁾ Rügheimer e Rudolf, loc. cit., pag. 345.

⁽⁴⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di farmacologia della R. Università di Parma.

distruzione del tessuto, ed io avrei voluto scoprire il fosforo nel sangue fresco e negli organi tuttora vivi; perchè richiedono molto materiale, ed io avrei avuto bisogno che mi potesse bastare anche una sola goccia di sangue; perchè sono sempre di applicazione piuttosto lunga e delicata, ed io avrei desiderato di potere ripetere i saggi uno dietro l'altro molto rapidamente.

Fu così che pensai di usufruire l'azione riducente del fosforo, come nel saggio Scherer, ma sulla lastra fotografica alla gelatina bromuro d'argento, anzichè sulla listerella di carta al nitrato d'argento.

Ottenni subito dei risultati eccellenti, proprio come desideravo, e mentre io mi accingeva allo studio della reazione del fosforo e di altri agenti riduttori sulla lastra fotografica, e cercava di stabilire il valore che questa reazione può avere nelle ricerche farmacologiche sul fosforo, feci eseguire da Gardella (1) una prima serie di esperienze sulla possibile applicazione di questo metodo alla ricerca tossicologica; il prof. Gardenghi l'ha adoperato per alcune ricerche igieniche industriali (2); Gardella comunicò al Congresso di Firenze della Soc. ital. per il progresso delle scienze (1908) alcune prime osservazioni farmacologiche fatte con questo metodo; io stesso ho comunicato alla Società Medica di Parma (3) delle esperienze sull'assorbimento e fissazione del fosforo, fatte colla lastra fotografica, ed ho poi affidato allo studente Tomasinelli lo studio farmacologico completo della circolazione del fosforo negli animali avvelenati.

Il fosforo giallo può agire sulla lastra in vari modi (4).

Per una riduzione diretta del sale argenteo, analoga a quella che si ha nel saggio Scherer, con formazione di Ag_3P ed Ag ; la lastra resta direttamente macchiata, la macchia è bruno-rossastra, rugginosa, di aspetto metallico; si vede subito, senza bisogno di usare liquidi rivelatori, e persiste al trattamento coll'iposolfito. Queste impronte sono state osservate da Liesegang (5), si ottengono solo con quantità grandi di fosforo, poste molto vicino alla lastra; io le ho ottenute bene operando sott'acqua.

La fosforescenza agisce sulla lastra in modo del tutto simile alla luce ordinaria e l'impressione si sviluppa solo durante l'uso dei liquidi rivelatori. Queste impressioni si ottengono solo quando esiste fosforescenza, e si manifestano anche esponendo la lastra capovolta, in modo che la gelatina non

(1) Gardella E., *Riconoscimento del fosforo mediante la lastra fotografica*. Archivio di Psich., Med. leg. ed Antropol. crim., 29 (1908).

(2) Mi ha verbalmente comunicato il risultato delle sue ricerche, che pubblicherà presto.

(3) Sabbatani L., *Riconoscimento del fosforo con lastra fotografica, ed applicazioni*. Bollettino della Società Medica di Parma 1 [2] (1908), 174-176.

(4) Il fosforo rosso, anche in forte quantità, si è sempre mostrato inattivo sulla lastra fotografica.

(5) Liesegang R. E., *Phosphographie (Photographische Mitteilungen, 37) [Zeitsch. f. phys. Chem. 45 (1903) 379]*.

possa venire toccata dai vapori di fosforo. Di questo genere di impressioni soltanto pare voglia giovare ora Valeri⁽¹⁾, applicando la lastra fotografica all'apparecchio Mitscherlich.

Un terzo genere di impressione, che non mi consta sia stato studiato da altri, si ottiene quando sulla gelatina al bromuro d'argento arriva il fosforo in quantità così piccola che non può dare nessuna traccia di imbrunimento diretto, e nessuna impressione da fosforescenza. Queste impressioni si ottengono per modificazioni, che minime tracce di fosforo producono sul bromuro d'argento, simili a quelle prodotte dalla luce; si rendono visibili solo durante lo sviluppo e restano fissate dall'iposolfito; si ottengono solo quando la gelatina può venire a contatto diretto dei vapori di fosforo o di soluzione acquosa di esso. Queste impressioni sono le più importanti di tutte, sono le sole che veramente interessano nella ricerca delle quantità minime di fosforo e su di esse basa il metodo di ricerca del fosforo che adopero nelle esperienze farmacologiche sopra dette. L'applicazione di questo metodo incomincia proprio quando un'azione riducente diretta del saggio Scherer, o la fosforescenza col l'apparecchio Mitscherlich, o la colorazione verde della fiamma d'idrogeno col metodo Dusart e Blondlot riuscirebbero del tutto negative.

La sensibilità della reazione che si ottiene col fosforo sulla lastra fotografica è così enormemente grande, che per un momento dubitai seriamente fosse data non direttamente dal fosforo, ma da azioni radioattive sue, analogamente a quello che Graetz⁽²⁾ aveva ammesso per spiegare la grande sensibilità della lastra fotografica all'acqua ossigenata, ma che poi fu dimostrato non ammissibile da Precht ed Ostuki⁽³⁾ e da Padoa⁽⁴⁾.

Dubitai che la grande sensibilità della reazione potesse dipendere da particolari emanazioni del fosforo, così strenuamente sostenute da Bloch⁽⁵⁾ e negate da Schmidt⁽⁶⁾. Dubitai in fine che, ossidandosi facilmente il fosforo

(1) Valeri, *Azione della fosforescenza sui preparati al bromuro di potassio in rapporto alla tossicologia del fosforo*. Accademia Medica di Padova; seduta del 26 febbraio 1909 [*Patologica* 1 (1909) 219].

(2) Graetz L., *Die strahlungsartigen Erscheinungen des Wasserstoffsperoxyds*. *Physikalische Zeitschr.* 5 (1904), 730-731; *Strahlung des Wasserstoffsperoxyds*. *Verh. d. D. Phys. Ges.* 3 (1905), 78-86.

(3) Precht I. u. Ostuki C., *Strahlung des Wasserstoffsperoxyds*. *Ber. Dtsch. phys. Ges.* 3 (1905) 53-56; *Verh. der Dtsch. phys. Ges.* 3 (1905), 163-169.

(4) Padoa M., *Osservazioni sulla pretesa radioattività dell'acqua ossigenata*. *Atti R. Acc. Lincei, Sc. fis., mat. e nat.*, 14, II (1905), 43-44.

(5) Bloch E., *Sur l'émanation du phosphore*. *C. r. de l'Acad. des Sc.*, 135 (1902), 1324-1326; *Sur l'ionisation par le phosphore*. *C. r. de l'Acad. des Sc.*, 137 (1903), 1040-1042.

(6) Schmidt G. C., *Ueber die Emanation des Phosphors*. *Ann. der Physik*, 10 [4] (1903), 704-729; *Ber. Dtsch. Physik. Ges.*, 4 (1907), 640-679; *Physikal. Zeitschr.* 5, 445-447.

durante il processo di ossidazione, si producessero delle piccole quantità di acqua ossigenata o di ozono, e che queste fossero realmente la causa della grandissima sensibilità della reazione.

Parmi però che dall'assieme delle esperienze fatte restino interamente esclusi tutti questi dubbî, e resti dimostrato che le reazioni sulla lastra sono prodotte direttamente dal fosforo.

Stando sempre nella camera fotografica ed operando a temperatura ambiente, adopero la lastra fotografica in due modi: o portandola direttamente a contatto della materia da esaminare, od esponendola ai vapori di fosforo che si svolgono da essa.

Nel primo modo si fa cadere sulla gelatina una goccia del liquido (soluzioni acquose, sangue) od un pezzetto del tessuto (fegato, cervello, muscolo) che si vuole esaminare, vi si lascia per 10 minuti, quindi si lava la lastra con un getto d'acqua un po' forte e si tratta coi reattivi ordinari di sviluppo e fissaggio usati in fotografia ⁽¹⁾; se il liquido od il tessuto conteneva fosforo, nel punto toccato la lastra diventa bruna o nera, a seconda della quantità di fosforo presente. Si ottengono così delle reazioni molto bene visibili anche con una sola goccia della comune acqua di fosforo, diluita al centesimo; acqua di fosforo che, quando è satura, per consenso quasi unanime dei chimici ne contiene solo tracce non dosabili. Ma per avere un'idea della squisita sensibilità della reazione, si rifletta che la quantità di fosforo che si può supporre si trovi in una goccia d'acqua diluita al centesimo sarebbe, in base a determinazioni di solubilità del fosforo nell'acqua, di *pochi centesimi di millesimi di milligramma*.

La solubilità del fosforo in acqua è secondo Stich ⁽²⁾ gr. 0,0003 %, secondo Bokorny ⁽³⁾ gr. 0,0200 %, e secondo determinazioni nostre sarebbe compresa fra 0,0150 e 0,0079 % ⁽⁴⁾: per cui, supponendo sia di gr. 0,0100 % . avremmo che in una goccia d'acqua diluita al centesimo, sarebbero contenuti appena gr. 0,00000005 = gr. 5×10^{-8} di fosforo. Questa cifra non ci deve rappresentare un valore assoluto, ma più che tutto l'ordine di grandezza cui arriva la sensibilità squisita della reazione.

⁽¹⁾ Per lo sviluppo adoperavo una miscela a parti uguali di soluzioni A e B:

A) Carbonato di sodio . . . gr. 14	B) Idrochinone gr. 2
Bromuro di potassio . . . " 2	Metolo " 3
Acqua cm. ³ 600	Solfito di sodio " 28
	Acqua cm. ³ 600

Per la fissazione adoperavo la soluzione d'iposolfito di sodio al 20 per cento.

⁽²⁾ Stich C., *Zur Löslichkeit des Phosphors*. Pharm. Zeitung 48, 343-344.

⁽³⁾ Bokorny Th., *Ueber die Wasserlöslichkeit wässeriger Phosphorlösungen*. Chem. Ztg. (1896), 1022.

⁽⁴⁾ La solubilità cresce moltissimo colla temperatura da 0° a 38°.

Nel secondo modo si espone la lastra ai vapori di fosforo. Servono a questo scopo molto bene dei piccoli bicchieri cilindrici, ad orli molati e piani, entro cui si pongono cm.³ 10 di liquido, o gr. 10 di sostanza da esaminare, finamente tagliuzzata o spappolata, se si tratta di tessuti (fegato, muscolo, cervello, ecc.). Si copre il bicchiere colla lastra, tenendo la gelatina rivolta in basso, e dopo un'ora si tratta la lastra coi liquidi soliti di sviluppo e fissaggio.

Se vi è fosforo, i suoi vapori impressionano la lastra, si forma un disco bruno o nero, che riproduce la forma della sezione interna del bicchiere, e qui si avverta che la forma stessa precisa della immagine esclude in modo sicuro che si tratti di impressione ottenuta per opera della fosforescenza.

In questo modo si riesce ad avere reazione sensibile ancora con cm.³ 10 di acqua di fosforo diluita ad $\frac{1}{1200}$, cioè con una quantità di fosforo che, supponendo ancora la solubilità in acqua di gr. 0,0100 %, si valuta a gr. 0,0000008 = 8×10^{-7} , *otto decimi di millesimo di milligramma*.

Per esposizione ai vapori la reazione è quindi meno sensibile che per contatto diretto; ma più netta, più sicura, e, in molti casi, preferibile.

Come esempio riproduco nella fig. 1 alcune negative ottenute per contatto diretto con una goccia di acqua di fosforo diluita al $\frac{1}{10}$ ed al $\frac{1}{100}$ e per dieci minuti di contatto, ed altre ottenute per esposizione ai vapori con cm.³ 10 di acqua di fosforo sempre più diluita e per un'ora di esposizione.

A) *Contatto diretto.*

Numero della lastra	1	2
Acqua di fosforo diluita al	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{100}$

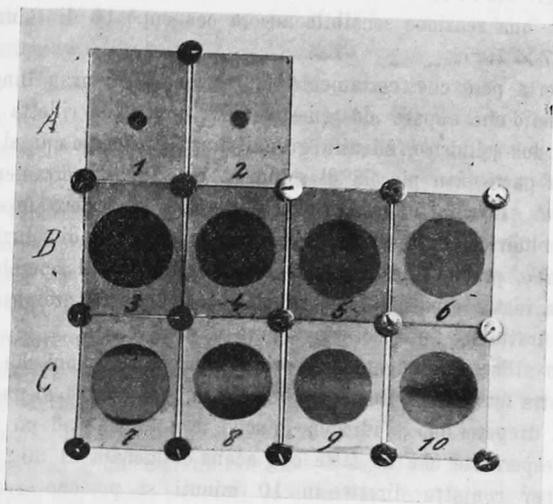
B) *Esposizione ai vapori.*

Numero della lastra	3	4	5	6
Acqua di fosforo diluita al	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{300}$	$\frac{1}{600}$	$\frac{1}{1200}$

Si può ancora facilmente svelare la presenza di minime quantità di fosforo nell'aria espirata di un animale avvelenato o nell'aria di un ambiente, facendo arrivare un getto dell'aria stessa per 10-15 minuti sopra una parte limitata della lastra, che si tiene chiusa e bene protetta dalla luce entro una cassetta adatta.

L'impressione della lastra è data sicuramente dal vapore di fosforo che arriva a contatto della gelatina; è favorita grandemente dalla presenza contemporanea di vapore d'acqua, da una temperatura un po' alta della materia fosforata ed un po' bassa della lastra. In queste condizioni di temperatura si ottiene una deposizione più abbondante di vapore; quando invece la temperatura della lastra è più alta di quella della materia da esaminare, la impressione è dobolissima e può anche mancare del tutto.

A questo proposito, nella figura annessa riporto una serie di negative ottenute in esperienze nelle quali saggiavo colla lastra cm.³ 10 di acqua di fosforo diluita al decimo, per mezz'ora, e facevo in modo che, restando fissa la temperatura ambiente alla quale operavo, contemporaneamente in un tubetto di vetro posto trasversalmente sulla lastra circolasse dell'acqua, ora fredda ed ora calda, in modo che una zona centrale della lastra venisse riscaldata o raffreddata, rispetto al resto della lastra stessa.



C) *Influenza della temperatura* (vedi figura).

N. della lastra	Temperatura della zona centrale della lastra	Temperatura ambiente e di quasi tutta la lastra	Differenza di temperatura
7	31°,0	19°,5	+ 11°,5
8	19°,0	16°,0	+ 3°,0
9	17°,0	15°,0	+ 1°,5
10	15°,0	15°,5	- 0°,5

Si vede così che la lastra resta impressionata sempre e prevalentemente nella parte più fredda, dove la precipitazione di vapore d'acqua e di fosforo è maggiore. Ciò parmi escluda che queste impressioni della lastra dipendano da emanazioni del fosforo; e dimostra che la condizione migliore per ottenere una reazione molto sensibile è di scaldare leggermente il bicchiere che contiene la materia da esaminare e raffreddare contemporaneamente la lastra, sovrapponendovi un altro bicchiere pieno d'acqua fredda.

Fra le sostanze che reagiscono sulla lastra fotografica in modo simile al fosforo, dobbiamo ricordarne due, che presentano un particolare interesse nelle ricerche chimico-biologiche. L'una è l'acido solfidrico, e l'altra, l'acqua ossigenata.

Quanto all'acido solfidrico, partendo da soluzioni acquose esattamente titolate, ho potuto vedere che per contatto diretto con la lastra in 10 minuti si riesce ad avere una reazione ancora sensibile con una goccia di soluzione, contenente gr. $0,8 \times 10^{-8}$ di acido solfidrico: e per esposizione ai vapori in un'ora si ha una reazione sensibile ancora con cm.³ 10 di soluzione contenente gr. 17×10^{-7} .

Si avverta però che certamente la reazione è di gran lunga più sensibile di quello che appare da queste cifre, quando si rifletta alla grande ossidabilità del solfidrico, ed alla grandissima diluzione a cui si era giunti, per cui una parte non piccola di solfidrico era andata certamente perduta.

Se in un liquido in cui si vuole cercare il fosforo fosse contenuto anche del solfidrico, basterebbe aggiungere alcune gocce di soluzione di acetato di piombo, perchè questo fisserebbe il solfidrico, lascierebbe libero il fosforo, e la lastra esposta ai vapori ne accuserebbe la presenza così bene, come se si trattasse d'una soluzione pura di fosforo.

Quanto all'acqua ossigenata è noto già da parecchi anni che essa impressiona la lastra fotografica. Russel⁽¹⁾ vide che in questo modo si può riconoscere la presenza di perossido d'idrogeno anche in soluzione ad un milionesimo, ed ora da esperienze che ho fatte con acqua ossigenata al 30 % di Merck. trovo che per contatto diretto in 10 minuti si possono svelare ancora gr. 0,00000015 di H₂O₂ contenuti in una sola goccia d'acqua, e per esposizione ai vapori a temperatura ambiente in un'ora si svelano ancora gr. 0,003 di H₂O₂ contenuti in 10 cm.³ d'acqua.

È noto che molte sostanze organiche, molti metalli, ecc., possono impressionare la lastra fotografica, e si crede che ciò avvenga perchè, ossidandosi queste sostanze, producono sempre delle tracce di perossido d'idrogeno, che andrebbe ad impressionare la lastra. Ora si potrebbe dubitare che anche il fosforo agisca sulla lastra non direttamente, ma indirettamente per formazione di perossido.

Si avverta però che per esposizione ai vapori la sensibilità della lastra appare molto minore al perossido che non al fosforo, e si avverta inoltre che le impressioni ottenute con sostanze ossidabili si producono sempre lentissimamente, nel giro di molte ore, mentre col fosforo l'impressione avviene rapidamente.

(¹) Proc. Roy. Inst. 16 (1900), 140-146; Zeitsch. f. phys. Chem. 37, 118-119.

Limiti di sensibilità delle reazioni sulla lastra fotografica a temperatura ambiente (1).

	Soluzioni acquose	
	Per contatto diretto 1 goccia per 10 minuti	Per esposizione ai vapori cmc. 10 per 1 ora
Fosforo	$5,0 \times 10^{-8}$	8×10^{-7}
Acido solfidrico	$0,8 \times 10^{-8}$	17×10^{-7}
Perossido d'idrogeno	$1,5 \times 10^{-8}$	0,003

Per il riconoscimento del fosforo la lastra serve molto bene quando si tratta di cercarlo negli organi, nel sangue o nell'aria espirata. Per contatto diretto una goccia di sangue in dieci minuti dà un risultato sicuro, per esposizione ai vapori gr. 10 di sangue o di tessuto finamente tagliuzzato ed un'ora di esposizione sono sufficienti.

Il sangue ed i tessuti di animali sani, ed il sangue di uomo sano e malato di vari processi morbosi, non ha mai dato traccia di reazione, che possa mascherare quella del fosforo. Il sangue ed i tessuti di animali avvelenati col fosforo hanno dato sempre più o meno presto una reazione sicura.

La così detta « foto-reazione del sangue » descritta da Schlöpfer (2), si produrrebbe debole e lentissima, dopo molte ore di esposizione; in un'ora dal sangue fresco non si ha mai nulla. Anzi è degno di nota che, operando per contatto diretto con sangue e tessuti, se questi non contengono fosforo, la lastra nel punto toccato resta leggermente insensibilizzata, talchè prolungando un po' il trattamento coi liquidi rivelatori, mentre tutta la lastra imbrunisce alquanto, resta invece più chiara nel punto toccato; proprio il rovescio di quello che avviene quando i tessuti stessi contengono fosforo.

Mineralogia. — *Baritina di Brosso e Traversella.* Nota del dott. LUIGI COLOMBA, presentata dal Socio G. SPEZIA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) Come già dicemmo sopra, a queste cifre non si deve e non si può dare una grande importanza, come valori assoluti; valgono solo a mostrare l'ordine di grandezza cui arriva la sensibilità di queste reazioni.

(2) Schlöpfer V. *Photoaktive Eigenschaften des kaninchenblutes.* Pflüger' Arch. 108 (1905), 537-562.