

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Tutti i miscugli studiati presentano nelle curve di solidificazione un rallentamento termometrico ed un arresto eutectico a 410°. Dalla forma del diagramma rappresentante i tempi di durata eutectica si deduce l'esistenza di un tellururo di mercurio $HgTe$ che però alla pressione ordinaria fonde con decomposizione, ed il limite più alto di stabilità corrisponde a 550° circa. L'eutetico $Te + HgTe$ corrisponde ad una concentrazione di 87 atomi % di Te , ed ha un aspetto cristallino assai netto. Il tellurio si scioglie assai poco nel mercurio, come lo comprova il piccolissimo ed incerto abbassamento del punto di fusione del mercurio corrispondente all'eutectico $HgTe + Hg$.

Alla temperatura ordinaria il tellurio triturato in mortaio con del mercurio si combina assai più facilmente del selenio ed in modo completo, dando luogo ad una massa pastosa di color bianco grigiastro, ma con aspetto più metallico di quella del selenio. Per filtrazione, per lungo riposo o meglio per moderato riscaldamento si isola in polvere grigio-scura il composto $HgTe$. Anche un miscuglio nei rapporti atomici 1:1 forma per triturazione una pasta dura avente l'aspetto noto delle amalgame liquide. Però dopo un riposo di molte ore si trasforma in una polvere grigio-nera.

Infine venne tentata la distillazione nel vuoto del composto. Esso si decompone ad una temperatura un po' superiore a quella di ebullizione del mercurio, cioè a circa 370°.

Chimica-fisica. — Modificazioni delle proprietà chimico-fisiche del siero di sangue riscaldato a 55°-60° C (1). Nota del dott. G. QUAGLIARIELLO, presentata dal Corrispondente F. BOTTAZZI.

Sulle modificazioni che subiscono le proprietà chimico-fisiche del siero di sangue esposto per un tempo più o meno lungo alla temperatura di 55°-60° C, non esistono altre ricerche all'infuori di quelle di Dietrich, v. Zeynek, G. P. Pick (2) i quali non trovarono differenze degne di nota fra siero di sangue scaldato e non scaldato riguardo al punto di congelamento e alla conduttività elettrica. Sicchè non mi è parso inutile tornare sull'argomento e studiare altre proprietà chimico-fisiche; tanto più che anche sulla natura chimica delle mutazioni che subiscono le proteine del siero, esposte alla temperatura di 55°-60° C, non esiste completo consentimento fra gli autori che si sono occupati dell'argomento. Infatti, mentre Starke (3) ritiene che a 56° C le albumine si trasformino in globuline, L. Moll (4), dubitando che i corpi

(1) Dal Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(2) Berlin., Klin. Wochenschrift, n. 43, 1902.

(3) Starke, Zeitschr. f. Biologie, XL, 419 e 494.

(4) L. Moll, Hofmeister's Beiträge, IV, 563.

che allo Starke erano parsi globuline fossero tali, e piuttosto degli « albuminati », fece una serie di ricerche, le quali lo portarono alla conclusione che a 56° C. le albumine si trasformano in globuline, e solo a 60° accanto alle globuline compaiono delle alcalialbumine. E l'argomento mi sembra importante anche dal punto di vista pratico, giacchè ancora oggi è uso sopprimere o attenuare il potere tossico d'un siero mediante il riscaldamento.

In questi miei esperimenti ho studiato:

1°. *L'influenza del riscaldamento*, a 55°-60° C., più o meno protratto, sulla *conduttività elettrica specifica* del siero. Le determinazioni di conduttività vennero fatte coll'apparecchio di Kohlrausch alla temperatura costante di 37° C.

2°. *L'influenza del riscaldamento sulla viscosità*. Le determinazioni vennero fatte col viscosimetro di Ostwald, alla temperatura costante di 37° C, tenendo conto soltanto del tempo di deflusso. Il viscosimetro da me usato aveva una capacità di 2 cm³: il tempo di deflusso dell'acqua distillata a 37° C. era eguale a 1', 51", $\frac{2}{5}$ = 557 quinti di secondo.

3°. *La precipitazione della globulina, mediante la dialisi a temperatura ambiente*, del siero normale e del siero riscaldato per un tempo più o meno lungo.

4°. *La precipitazione delle globuline mediante la dialisi a 55°-60° C.* La dialisi venne fatta in tubi di viscosa Leune, contro acqua distillata a cui, quando la dialisi avveniva a temperatura ambiente, s'aggiungeva cloroformio per evitare la putrefazione.

5°. *La velocità di coagulazione termica del siero normale e del siero esposto per un tempo piuttosto lungo all'azione del calore*. Per queste determinazioni mi son servito dell'apparecchio di Sabbatani e Buglia (1).

Mi son servito di sangue di bue o di cane. Dopo 24 ore dalla coagulazione si raccoglieva il siero, che, se non era perfettamente limpido, veniva centrifugato.

Esperimento I (1-IV-'909). Siero di sangue di bue.

Si riscalda a 55°-60° per due ore. Indi si mette a dializzare in un tubo di « viscosa » Leune contro acqua distillata senza cloroformio. In un altro tubo simile si mette a dializzare anche contro acqua senza cloroformio lo stesso siero non riscaldato. Al 2° giorno si nota subito una differenza che poi si segue per più giorni di seguito: Il siero riscaldato non lascia depositare le globuline se non molto più tardi, e il precipitato è più scarso di quello del siero normale.

Esperimento II (5-IV-'909). Siero di sangue di cane.

Si mette a dializzare contro acqua distillata nella stufa a 55°-60° C. Si cambia l'acqua due volte al giorno. Dopo due giorni, si nota uno scarsissimo precipitato globulinico. Il siero limpidissimo viene esaminato. Non diventa nemmeno opalescente all'ebollizione, ma la soluzione di CaCl₂ aggiunto al liquido ancora caldissimo produce abbon-

(1) L. Sabbatani e G. Buglia, Archivio di Fisiologia, III, 154.

dante precipitato. L'alcool non precipita le proteine, vi produce solo lievissima opalescenza. L'aggiunta soluzione di $H_2SO_4 \frac{N}{100}$ produce abbondante precipitato, anche se se ne aggiunge molto, ma un eccesso ridiscioglie il precipitato.

Esperimento III (19-V-1909). Siero di sangue di bue.

1° campione: Si mette a dializzare a temperatura ambiente contro acqua distillata e cloroformio. L'acqua si cambia in giorni alterni. Dopo due giorni compare il precipitato globulinico. Dopo 20 giorni il precipitato è abbondante. Si esamina il siero:

Liquido opalescente. Diventa lattiginoso all'ebollizione. Il $CaCl_2$ a caldo agevola e rende più abbondante la fiocchificazione. L' $H_2SO_4 \frac{N}{100}$ in tracce, dà un precipitato solubilissimo in un eccesso di acido. L'alcool dà abbondante precipitato.

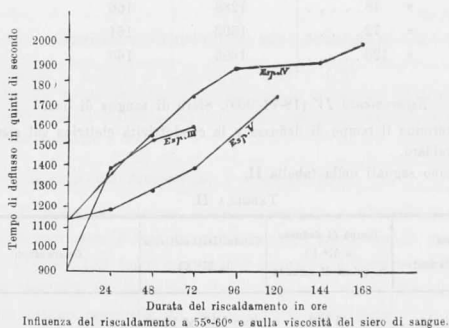


FIG. 1.

2° campione: Riscaldato per due ore a $55^{\circ}-60^{\circ} C$, e messo poi a dializzare contro acqua distillata più cloroformio, a temperatura ambiente. Si cambia l'acqua in giorni alterni. Dopo due giorni compare uno scarso precipitato che va man mano crescendo, ma dopo 20 giorni, è molto meno abbondante che nel 1° campione.

3° campione: Siero riscaldato per 24 ore a $55^{\circ}-60^{\circ} C$, e messo poi a dializzare a temperatura ambiente contro acqua distillata più cloroformio. Si cambia l'acqua in giorni alterni. Dopo due giorni si nota appena una traccia di precipitato. Al 20° giorno il precipitato è sempre scarsissimo.

4° campione: Siero riscaldato per 48 ore a $55^{\circ}-60^{\circ} C$, e messo poi a dializzare a temperatura ambiente contro acqua distillata più cloroformio. Si cambia l'acqua in giorni alterni. Dopo 20 giorni di dialisi non v'è traccia di precipitato.

Esame del siero: Liquido opalescente. Nessuna modificazione all'ebollizione. Il $CaCl_2$ a caldo dà un abundantissimo precipitato. L' $H_2SO_4 \frac{N}{100}$ dà anche abundantissimo precipitato poco solubile in un eccesso di acido. L'alcool aumenta lievemente l'opalescenza.

5° campione: Si determina la conduttività elettrica e il tempo di deflusso del siero normale, e poi vien messo a riscaldare. A intervalli determinati, si determina ancora la conduttività elettrica e il tempo di deflusso. I valori sono segnati nella tabella I. Le variazioni del tempo di deflusso per questo come nei successivi esperimenti sono espresse graficamente nella fig. 1.

TABELLA I.

Durata del riscaldamento	Tempo di deflusso (a 37° C) in quinti di secondo	Conduttività elettrica (a 37° C)
Siero normale. .	1140	$k = 160 \times 10^{-4}$
Ore 2.	1145	164
" 4.	1147	166
" 6.	1150	164
" 24.	1190	164
" 48.	1288	166
" 72.	1393	164
" 120.	1695	166

Esperimento IV (18-VI-909). Siero di sangue di bue.

1°. Si determina il tempo di deflusso e la conduttività elettrica sul siero normale, e sul siero riscaldato.

I valori sono segnati nella tabella II.

TABELLA II.

Durata del riscaldamento	Tempo di deflusso (a 37° C) in quinti di secondo	Conduttività elettrica (a 37° C)	Osservazioni
Siero normale. .	1140	$k = 136 \times 10^{-4}$	
Ore 2.	1213	138	
" 4.	1293	135	
" 24.	1366	137	
" 48.	1389	136	
" 72.	1740	140	Compare un po' di precipitato.
" 96.	1860	137	
" 144.	1880	137	
" 168.	1990	137	

2°. Quattro campioni di siero in 4 tubi di vetro chiusi con tappo a smeriglio sono messi a riscaldare a bagno maria nella stufa a 55°-60° C.

Il 1° si rimette a temperatura ambiente dopo 2 giorni: resta fluido.

2° " " " 4 " "

3° " " " 8 " "

4° " " " 12 giorni: il giorno dopo il siero è gelificato.

Esperimento V (20-VI-909). Siero di sangue di cane.

In questo esperimento si seguono soltanto le variazioni di conduttività elettrica e di tempo di deflusso, che sono segnate nella tabella III.

TABELLA III.

Durata del riscaldamento	Tempo di deflusso (a 37° C in quinti di secondo)	Conduttività elettrica (a 37° C)	Osservazioni
Siero normale . . .	901	$k = 151 \times 10^{-4}$	Siero limpidissimo.
Ore 2	913	152	
" 24	1370	152	Lievemente opalescente.
" 48	1525	150	Fortemente opalescente.
" 72	1580	155	

Esperimento V7 (24-6-909). Siero di sangue di bue.

Si determina la velocità di coagulazione a $67^{\circ} \text{C} = 20'$.

Un campione in un tubo da saggio ben chiuso si riscalda per 8 giorni (4-5 ore al giorno) a 50°C e se ne determina di nuovo alla stessa temperatura, la velocità di coagulazione. Essa è uguale a $39'$.

I miei esperimenti dimostrano i seguenti fatti:

1°. Il siero di sangue, prima riscaldato a $55^{\circ}\text{-}60^{\circ} \text{C}$, poi messo a dializzare, lascia precipitare le globuline più tardi che lo stesso siero non riscaldato, e tanto più tardi quanto più lunga fu la durata del riscaldamento. Inoltre, la quantità di globuline che precipita è molto minore di quella che nello stesso tempo precipita da un siero non riscaldato.

2°. Le proteine del siero riscaldato e dializzato si comportano alle comuni reazioni (calore, alcool, aggiunta di CaCl_2 a caldo, soluzione $\frac{n}{100}$ di H_2SO_4 ecc.), come proteine fortemente alcaline.

3°. La conduttività elettrica del siero riscaldato, anche per più giorni, non differisce notevolmente da quella del siero normale.

4°. La viscosità del siero riscaldato è sempre maggiore di quella del siero normale, e tanto più quanto più lunga fu la durata del riscaldamento.

5°. Il riscaldamento a $55^{\circ}\text{-}60^{\circ} \text{C}$, prolungato per non meno di 12 giorni, fa sì che il siero, portato poi alla temperatura dell'ambiente (circa $22^{\circ}\text{-}23^{\circ} \text{C}$), dopo un certo tempo, spontaneamente gelifica.

6°. La velocità di coagulazione termica del siero riscaldato è notevolmente inferiore a quella del siero normale.

Ora a me sembra che tutti questi fatti non ammettano altra spiegazione che quella di una trasformazione delle proteine del siero, per azione blanda ma prolungata del calore, in alcaliproteine. Evidentemente, il riscaldamento espelle una parte dell'acido carbonico del siero, l'alcalinità di esso aumenta,

e i fatti osservati dimostrano che gli alcali normalmente esistenti sono sufficienti a trasformare le sieroproteine in alcaliproteine. L'azione degli alcali, però, non può essere nei miei esperimenti assai profonda, perchè io non ho mai potuto constatare una diminuzione della viscosità seguente all'aumento, come avviene quando si aggiunge alcali (NaHO) al siero dializzato (1), e come sarebbe certamente anche avvenuto nel caso mio, in conseguenza della scissione idrolitica delle proteine. La detta azione tuttavia è tanto forte quanto basta ad iniziare l'alterazione dei colloidi del siero, alterazione che si rivela non solo coll'aumento della viscosità, ma anche colla *perdita della tossicità del siero, giacchè non altrimenti va interpretata la pratica empirica che batteriologi e patologi seguono da tempo per togliere ai sieri la loro tossicità.*

Recentemente Pauli e Handowsky (2) hanno osservato che anche gli acidi (cloridrico, ossalico, citrico, ecc.), aggiunti alla soluzione di sialalbumina (siero di sangue perfettamente dializzato), prima (fino a un certo grado di concentrazione dell'acido), ne elevano, e poi abbassano la viscosità. Ho detto delle osservazioni analoghe di Schorr (3) per aggiunte di alcali, e delle mie nelle quali agivano gli alcali propri del siero. Pauli e Handowsky danno una interpretazione complicata del fenomeno. Se l'albumina è da considerarsi come un elettrolito anfotero, ciò che vale per l'aggiunta di acidi dovrebbe valere anche per l'aggiunta degli alcali. Ma prima di sottoporre a discussione questo punto, sarà necessario fare ricerche su siero dializzato con varie specie di basi più o meno dissociabili.

Intanto voglio osservare che la tardiva gelificazione del siero potrebbe forse essere considerata come il punto estremo dell'aumento di viscosità.

Chimica — Solubilità allo stato solido fra composti aromatici ed i relativi esaidrogenati (4). Nota di L. MASCARELLI e V. BABINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In alcuni lavori precedenti (5) compiuti da uno di noi assieme al dottor Pestalozza, già ci occupammo di studiare il comportamento crioscopico tra composti aromatici ed i relativi derivati esaidrogenati. Basandoci sui dati sperimentali, poco numerosi del resto, sino allora noti si poteva essere indotti a credere, che fossero capaci di dare cristalli misti composti a catena

(1) K. Schorr, *Biochem. Zeitschr.*, XIII, 172, 1908.

(2) Pauli e Handowsky, *Biochem. Zeitschr.*, XVIII, 340, 1909.

(3) *Loc. cit.*

(4) *Rend. R. Acc. Lincei*. 1907, II, 567; id., 1908, I, 601.

(5) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna, luglio 1909.