

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

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina* (1). Nota del dott. G. QUAGLIARIELLO, presentata dal Corrispondente F. BOTTAZZI.

X. — INFLUENZA DELL'ACIDO CLORIDRICO E DELLA SODA CAUSTICA
SULLA VELOCITÀ DI COAGULAZIONE DELLALENTE CRISTALLINA.

I.

Compiendosi in questo laboratorio ricerche sulla imbibizione e sulle alterazioni della trasparenza della lente cristallina in soluzioni variamente concentrate di acidi e di alcali, per consiglio del prof. Bottazzi ho studiato l'influenza che queste sostanze esercitano sulla coagulazione termica della lente, sembrando ciò importante dal punto di vista della chimica generale dei colloidi organizzati.

Varie ricerche, infatti, sono state eseguite in questi ultimi tempi sulla influenza che diversi elettroliti esercitano sul processo di coagulazione dei colloidi in soluzione, sia anorganici che organici; ma l'estensione di questo genere d'indagini ai colloidi organizzati è appena all'inizio.

La lente cristallina, si presta benissimo a tali ricerche, sia per la sua conformazione anatomica, sia perchè si può prendere il suo opacamento come indice della coagulazione delle proteine che la costituiscono. E rimandando, senz'altro, per tutto ciò che si riferisce alla costituzione chimica e chimico-fisica della lente, agli studi di Bottazzi e di Scalinci (2), espongo brevemente i risultati dei miei esperimenti.

Per fare ricerche precise e comparabili fra loro, due erano le vie che potevo scegliere: o cercare la temperatura alla quale la coagulazione avviene in un determinato tempo, oppure operare a temperatura costante, e tener conto, anziché della temperatura a cui si forma il coagulo, del tempo necessario perchè a quella data temperatura costante il coagulo si formi.

Preferii questa seconda via, perchè più facile a realizzare in pratica, e scelsi la temperatura di 65° C., come quella alla quale il cristallino normale impiega, per coagulare, un tempo tale (circa 30'), che permette di apprezzare anche mediocri variazioni, senza aumento o diminuzione eccessiva della durata d'osservazione.

II.

Il metodo seguito negli esperimenti è il seguente:

S'introduce la soluzione con cui si vuole sperimentare in un grosso tubo da saggio, il cui fondo è diviso in due sezioni eguali da una lastrina di vetro alta due centimetri, e che vien chiuso superiormente con un tappo di caoutchouc, per il quale passa un termometro, il cui bulbo pesca nella soluzione.

Questo tubo, fissato ad un sostegno mediante una morsa, viene immerso per tre quarti della sua altezza in un grande bicchiere di vetro di Jena, pieno d'acqua, che viene

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(2) Questi Rendiconti, vol. XVII, serie 5ª, pag. 305, 4 ottobre 1908.

riscaldata con una lampada Bunsen. Nello stesso bichiere sono immersi un termoregolatore a toluolo tipo Ostwald, che mantiene costante la temperatura del bagno per tutta la durata dell'osservazione, e un agitatore ad elica mosso da un motorino elettrico che mantiene egualmente distribuito il calore nella massa dell'acqua. Si attende che la soluzione raggiunga la temperatura prescelta; si prepara la lente cristallina, liberandola per quanto è possibile dai brandelli della zonula che ad essa restano aderenti, ponendo la massima cura a non ledere la capsula; si apre rapidamente il tubo, vi si lascia cadere la lente, e si richiude di nuovo.

La lente cade al fondo del tubo, e propriamente in uno dei due settori (l'anteriore) in cui esso è diviso, settore che, per essere abbastanza stretto (circa 8 mm.), non le permette altra posizione se non la verticale; sicchè essa viene a poggiarsi coll'equatore sul fondo del tubo, mentre una delle sue facce, e propriamente l'anteriore, è rivolta verso l'osservatore, e l'altra, la posteriore, è rivolta verso la lastrina di vetro. L'immersione della lente nel liquido rappresenta l'inizio dell'esperimento. Occorreva però adottare un criterio per stabilire il momento dell'avvenuta completa coagulazione.

Pensai da principio di tener conto della prima comparsa d'una opalescenza, ma dovetti abbandonare questo criterio, sia perchè molto fallace, sia perchè io adoperai qualche volta soluzioni che per sè sole erano capaci di opacare lievemente il cristallino. E allora deliberai di scegliere come segno della completa coagulazione la completa opacità del cristallino. Solo quando esso si mostrava come una massa uniforme bianca, che osservata sotto qualsiasi angolo visuale (le osservazioni venivano fatte innanzi a una finestra) non lasciava passare affatto la luce, l'esperienza si riteneva finita.

Non credo con ciò di aver eliminato ogni errore d'apprezzamento, errore del resto inevitabile dal momento che è inevitabile nel mio caso un apprezzamento soggettivo del fenomeno, ma solo d'avere questo errore ridotto al minimo possibile.

Adoperai sempre lenti cristalline di occhi di pecore ammassate nella stessa giornata: l'intervallo fra la morte dell'animale e l'osservazione variò da un minimo di due a un massimo di sei ore, variazione questa che, se pure influisce sul fenomeno in esame, influisce certamente assai poco.

III.

A) *Esperimenti con soluzioni di NaCl.*

Ho fatto vari esperimenti sulla velocità di coagulazione della lente immersa in 10 cmc. di soluzione di NaCl 0,154 *n* (= 0,9 %); ma, come si vede dall'annessa tabella (tabella I), mai, o quasi mai, trovai valori eguali fra loro, perchè quasi mai mi fu dato di sperimentare su due lenti dello stesso peso. Cosicchè, anche di questo altro fattore, di massima importanza, ho dovuto poi tener conto, nell'apprezzamento dei risultati. Che la velocità di coagulazione di un blocco di sostanza proteica, come può essere considerata la lente, vari col variare della sua massa, era prevedibile, ed è naturale; ma esiste un rapporto fra la velocità di coagulazione e la massa della lente, e di che natura esso è?

Un semplice sguardo alla tabella mostra subito come, con l'aumentare del peso della lente, diminuisca la velocità di coagulazione, ma un rapporto fra queste due quantità non esiste. Se si calcola, in base al primo esperimento, il tempo necessario perchè un milligrammo di lente coaguli, negli

esperimenti successivi si trova che questo tempo, coll'aumentare del peso della lente, va mano mano diminuendo. In altre parole, coll'aumentare del peso della lente, aumenta pure il tempo necessario perchè essa coaguli, ma il tempo aumenta proporzionalmente meno del peso, cosicchè il rapporto fra questi due valori va mano mano crescendo. Escluso questo rapporto diretto fra peso della lente e velocità di coagulazione, pensai che un rapporto potesse sussistere, anzichè col peso, colla superficie della lente, e il calcolo ha pienamente giustificato la mia induzione.

TABELLA I.

VELOCITÀ DI COAGULAZIONE DELLALENTE CRISTALLINA
IMMERSA IN SOLUZIONE 0,9 % DI NaCl ALLA TEMPERATURA DI 65° C.

P	t
Peso della lente in grammi	Tempo necessario perla, coagulazione in minuti primi
0,5208	35'
0,7130	42'
0,7143	43'
0,7400	44'
0,7692	45'

Il rapporto fra la superficie della lente (1) e il tempo che essa impiega a coagulare, considerato per la stessa soluzione, può ritenersi una costante.

Nella tabella II, sono riuniti i valori di questa costante, che chiamerò V per la soluzione 0,154 n di cloruro di sodio.

III

(1) Espongo qui il calcolo che mi ha servito per conoscere la superficie della lente. Essendo: P = peso della lente, p = peso specifico, V = volume, S = superficie, r = raggio della lente considerata come una sfera, si ha:

$$V = \frac{P}{p} = \frac{4}{3} \pi r^3 = 4 \pi r^3 \cdot \frac{r}{3} = S \frac{r}{3}$$

$$S = \frac{P}{p} \cdot \frac{3}{r}; \text{ e poichè è } r = \sqrt[3]{\frac{P}{p} \cdot \frac{3}{4\pi}}, \text{ si ha}$$

$$S = \frac{P}{p} \cdot \frac{3}{\sqrt[3]{\frac{P}{p} \cdot \frac{3}{4\pi}}} = \frac{3P}{\sqrt[3]{p^2 P \cdot \frac{3}{4\pi}}} = K \cdot \frac{P}{\sqrt[3]{p}} = K \sqrt[3]{P^2}$$

dove K rappresenta un valore costante e cioè $\frac{3}{\sqrt[3]{p^2 \cdot \frac{3}{4\pi}}}$ che abbiamo trascurato. S'infende perciò che i valori di S non esprimono esattamente la superficie assoluta, bensì valori ad essa proporzionali; ma per la valutazione teorica dei fenomeni osservati, questi valori sono più che sufficienti.

TABELLA II.

VELOCITÀ DI COAGULAZIONE DELLALENTE CRISTALLINA
IN SOLUZIONE DI NaCl.

P	S	t	$\frac{S}{t}$	V
Peso della lente	Superficie della lente	Tempo necessario alla coagulazione	Rapporto fra la superficie e il tempo	Valore medio del rapporto $\frac{S}{t}$ o velocità di coagulazione
0,5208	0,6532	35'	0,0186	
0,7133	0,7982	42'	0,0190	
0,7143	0,7989	43'	0,0185	0,0186
0,7403	0,8181	44'	0,0185	
0,7693	0,8375	45'	0,0186	

Nel calcolo, ho considerata la lente cristallina come una sfera, il che è certamente inesatto, e ho ritenuto il peso specifico eguale per tutte le lenti, il che è per lo meno arbitrario, e ciò forse contribuirebbe in parte a dare quelle piccole variazioni che si notano nei valori di V. Ma se si pensa all'errore inevitabile dello apprezzamento soggettivo della coagulazione, per cui dovetti assolutamente rinunciare a valutare ogni frazione di minuto primo, si comprende benissimo come sarebbe stato inutile sofisticare sul dividendo, non potendo essere egualmente preciso nell'indicare il divisore. Questo però mi sembra di poter assolutamente affermare che, *coeteris paribus*, la velocità di coagulazione è una funzione della superficie, e ciò ha anche la sua importanza nel nostro caso e in casi analoghi, quando cioè si studia la velocità di coagulazione non su liquidi, ma su organi di cui non si può a piacere regolare il peso e la forma, perchè rende paragonabili fra di loro osservazioni che altrimenti resterebbero isolate. Inoltre questo rapporto costante tra la superficie della lente e il tempo che essa impiega a coagulare, non rappresenta altro che la estensione di superficie (ci si passi l'espressione) che coagula nell'unità di tempo (m'): perciò lo si può considerare come la vera espressione della velocità di coagulazione, a quel modo stesso che assumiamo lo spazio percorso da un mobile nell'unità di tempo essere la velocità del medesimo.

B) *Esperimenti con soluzioni di NaOH.*

In questi esperimenti la lente venne sempre immersa in 9 cmc. di soluzione 0,9% di NaCl, a cui si aggiungeva un cmc. di soluzione di NaOH

variamente concentrata, e propriamente da un massimo di soluzione $1n$, a un minimo di soluzione $0,01n$, cosicchè la concentrazione reale della $NaOH$ varia da $0,1$ a $0,001n$.

Anche qui il peso della lente variò, in limiti anche più ampi che negli esperimenti fatti col solo $NaCl$.

Per la soluzione $0,001n$, per esempio, i pesi variarono da gr. $0,3743$ a gr. $0,7703$ (più del doppio cioè), e i rispettivi tempi di coagulazione andarono da $27'$ a $42'$: il rapporto fra le superficie delle lenti e il tempo, dà una costanza veramente sorprendente quando si pensi che l'errore è inferiore all'1%. Esaminando nella tabella III i valori di V (oppure quelli di t , che è perfettamente lo stesso, purchè si badi di confrontare questo valore solo per quelle lenti che hanno un peso uguale, o quasi), si vede che *essi vanno diminuendo man mano che la concentrazione della soda cresce, il che vuol dire che la velocità di coagulazione diminuisce.*

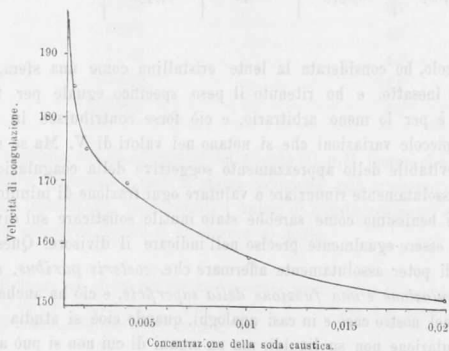


Fig. 1.

A rendere più chiaro il modo di comportarsi della soda, ho messo in grafica (fig. 1) i valori esprimenti la velocità di coagulazione nelle varie concentrazioni, escludendo solo per comodità di rappresentazione (da questa, come dalle successive grafiche), i valori della velocità alla concentrazione $0,05$ e $0,1n$, i quali del resto non sposterebbero per nulla l'andamento generale del fenomeno. Sull'asse delle ascisse sono segnate le concentrazioni della soda, su quello delle ordinate le velocità di coagulazione.

TABELLA III.

INFLUENZA DELLA SODA CAUSTICA SULLA VELOCITÀ DI COAGULAZIONE
DELLALENTE CRISTALLINA.

NaHO	P	S	t	$\frac{s}{t}$	v
Concentrazione della soda nel liq.	Peso della lente	Superficie della lente	Tempo necessario per la coagul.	Rapporto fra la superficie e il tempo	Valore medio del rapporto della velocità di coagulazione
N 1000	0,3743	0,5192	27'	0,0192	0,0196
	0,4923	0,6233	33'	0,0189	
	0,5723	0,6893	35'	0,0197	
	0,7123	0,7956	40'	0,0199	
	0,7463	0,8226	42'	0,0197	
N 750	0,7703	0,8403	42'	0,0200	0,0186
	0,6933	0,7830	42'	0,0186	
N 500	0,6803	0,7739	44'	0,0175	0,0175
	0,7123	0,7975	47'	0,0169	
N 250	0,6503	0,7504	50'	0,0150	0,0158
	0,7473	0,8233	51'	0,0161	
N 100	0,7807	0,8500	52'	0,0163	0,0151
	0,7570	0,8307	55'	0,0151	
N 50	0,7823	0,8487	57'	0,0148	0,0148
	0,3883	0,5320	40'	0,0134	
N 20	0,6953	0,7847	60'	0,0134	0,0134
	0,7173	0,8011	61'	0,0134	

L'andamento della curva, che riunisce i valori della velocità alle varie concentrazioni, mostra come la velocità diminuisce non proporzionatamente all'aumento di concentrazione dell'alcali, ma sempre meno; cosicchè, mentre per una concentrazione doppia della minima la velocità cade da 196 a 175, per una concentrazione doppia di quella non cade che da 175 a 169.

La curva però tende a formare con l'asse delle ascisse un angolo sempre più piccolo: essa rassomiglia cioè ad una curva logaritmica, il che starebbe appunto a dimostrare che velocità di coagulazione e concentrazione dell'alcali sono l'una funzione dell'altra; ma non sono inversamente proporzionali, perchè mentre l'una diminuisce come una progressione aritmetica, l'altra

cresce come una progressione geometrica. Cosicchè bisogna ammettere che aumentando sempre la concentrazione della soda, si debba giungere ad un punto in cui la velocità di coagulazione sia praticamente insuscettibile di ulteriore diminuzione, se pure, a tale concentrazione dell'alcali, la velocità di coagulazione non sia già così piccola da potersi riguardare la lente stessa come praticamente incoagulabile. Ma a queste concentrazioni alte di soda (e ciò sia detto anche per l'acido cloridrico) con la lente non è possibile sperimentare, perchè già la soluzione 0,1 *n* è sufficiente a produrre la rottura della capsula e un inizio di disfacimento della sostanza stessa della lente. E qui mi sembra opportuno far notare un fatto singolare.

L'imbibizione della lente negli alcali e negli acidi non aumenta e non diminuisce col diminuire e aumentare della pressione osmotica della soluzione in cui essa è immersa.

Difatti, negli esperimenti con gli acidi e con gli alcali, la concentrazione totale della soluzione variò da un minimo di 0,139 (aggiunta di 1 cm³ di sol. 0,01 *n* di acido o di alcali) a un massimo di 0,238 *n* (aggiunta di 1 cm³ di sol. 1 *n*): ebbene l'imbibizione fu massima nella soluzione 0,238 *n*, soluzione certamente ipertonica rispetto alla lente, minima nella soluzione 0,148, raggiunse un valore intermedio nella soluzione 0,139 *n*. Ciò risulta chiaramente dai valori qui sotto riportati e che rappresentano la media dello aumento percentuale di peso della lente subito dopo la coagulazione in soluzione di NaCl e in soluzione 0,1, 0,01 e 0,001 *n* di alcali e di acido.

AUMENTO IN PESO DELLALENTE.

In soluzione di NaCl 0,154 <i>n</i>	In soluzione di NaHO		In soluzione di HCl	
—	0,1 <i>n</i>	= rottura della capsula	0,1 <i>n</i>	0,12 %
0,032 %	0,01 <i>n</i>	= 0,033 %	0,01 <i>n</i>	0,035 %
—	0,001 <i>n</i>	= 0,041 %	0,001 <i>n</i>	0,033 %

Non riporto qui i valori dell'aumento di peso nelle altre concentrazioni, perchè ciò non entra nello scopo del mio lavoro (1); ho però voluto accennare al fatto, solo perchè esso valga a giustificarmi dall'accusa che mi potrebbe essere fatta, di avere cioè introdotta un'altra variante nei miei esperimenti, quella cioè della concentrazione totale della soluzione. Poichè nei fenomeni di imbibizione della lente in liquidi acidi e alcalini, la concentrazione totale della soluzione, entro i limiti di concentrazione da me sperimentati, ha una importanza trascurabile di fronte all'azione stessa dell'alcali e dell'acido, non valeva la pena di mantenere costante la concentrazione totale della soluzione, quando poi ciò non si poteva ottenere, e soltanto approssimativamente, che in un sol modo, vale a dire variando la concentrazione parziale del cloruro di sodio.

(1) Ricerche sistematiche sull'imbibizione della lente cristallina in acidi e alcali sono state compiute in questo Istituto dai prof. Bottazzi e Scalinci: i risultati saranno fra breve pubblicati.

E. M.