

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

Questo pierato è stato descritto anche da O. Bocchi, il quale lo dà per fusibile a 150°-151° (*).

Questa reazione applicata al 2-5-metilfenilpirrolo dà risultati positivi, invece dal dimetilpirrolo asimmetrico non potemmo avere buoni risultati; l' α -metilpirrolo dà un'aldeide ma con rendimenti assai scarsi.

Completeremo queste notizie appena potremo disporre del relativo materiale, costosissimo per il cattivo rendimento di queste reazioni.

Chimica fisica. — *Influenza della configurazione stereochimica su alcune proprietà fisico-chimiche dei colloidi organici* (*).
Nota dei dott. G. BUGLIA e L. KARZAG, presentata dal Corrispondente F. BOTTAZZI.

Nella Nota precedente (*) abbiamo studiato l'influenza dei vari acidi tartarici sulla coagulazione termica del siero di sangue non dializzato. In questa Nota, esponiamo i risultati di altre ricerche fatte con gli stessi acidi sul siero di sangue dializzato e sui muscoli striati.

Esperimenti sul siero di sangue dializzato.

È noto che la sterilizzazione frazionata al calore, anche a temperature relativamente basse (50° C), produce nel siero del sangue rilevanti modificazioni delle sue proprietà fisico-chimiche. Gli autori (*) che si sono occupati di quest'argomento interpretano queste modificazioni come dipendenti in massima parte dalla formazione di alcali-albumina.

Nel siero che noi usammo per gli esperimenti antecedenti troviamo appunto diversi caratteri che stavano a dimostrare una trasformazione, parziale almeno, della sieralbumina in alcali-albumina. Dubitando che da questo fatto potessero dipendere i risultati da noi ottenuti, inquantochè l'effetto dovuto all'azione di neutralizzazione per l'aggiunta di H⁺ al liquido alcalino, prendesse il sopravvento su eventuali altre modificazioni che i differenti acidi tartarici potevano produrre nel siero, e desiderando d'altra parte diminuire la complessità chimica del liquido su cui si sperimentava, studiammo di nuovo l'azione degli acidi tartarici sulla coagulazione termica del siero di sangue dopo averlo perfettamente dializzato.

Il siero che servì per questa seconda serie di esperimenti fu ancora siero di sangue di bufalo. Questo siero posto in un budello di pergamena artificiale venne messo a dializzare in un recipiente, contro acqua in presenza di toluolo. La dialisi venne prolungata per oltre 40 giorni durante i quali si cambiava l'acqua del recipiente due volte al giorno. Alla fine della dialisi il siero presentava questi caratteri: il suo volume era divenuto

(*) Gazz. chim. ital., 30, I, 91.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(*) Questi Rendiconti, fasc. 9°, pag. 374.

(*) Vedi G. Quagliaricello, Rend. d. R. Acc. d. Lincei, XVIII, 217, 1909.

circa il doppio; l'albumina al calore, flocchificava (mentre un certo tempo prima era incoagulabile); dava uno scarso precipitato coll'alcool, e sottoposta all'influenza di un forte campo elettrico presentava migrazione anodica. Questi caratteri dimostravano che la sieralbumina aveva raggiunto lo stato della quasi perfetta neutralità.

In queste condizioni, non era possibile però studiarne la coagulabilità al calore usando l'apparecchio dianzi detto, essendo ormai impossibile ottenere da questo siero dializzato un coagulo compatto. Dovemmo perciò servirci di un altro metodo, vale a dire studiare la coagulabilità osservando la trasparenza del liquido. Anche in questo caso però *prendemmo in considerazione non la temperatura di coagulazione, ma il tempo che il siero impiegava a coagulare ad una determinata temperatura costante (52°,5 C), prima e dopo l'aggiunta dei diversi acidi tartarici sciolti in varie proporzioni sempre nello stesso volume di acqua.*

L'apparecchio usato consisteva in un piccolo tubo da saggio, dove si poneva il siero, immerso in un termostato a pareti di vetro e ripieno di acqua mantenuta a temperatura costante da un termoregolatore a toluolo. Posteriormente ed in prossimità del tubo da saggio era situato un termometro che mentre ci indicava la temperatura serviva a stabilire il momento nel quale il siero aveva raggiunto un determinato grado di opacità, perchè allora la graduazione del termometro non era più visibile.

Durante la determinazione il siero contenuto nel tubetto da saggio era agitato mediante un anello di platino messo in movimento da un motorino elettrico.

Disponendo di una quantità di siero relativamente piccola, abbiamo fatto le miscele aggiungendo a 2 cc. di siero 0,1 cc. della soluzione acida, cioè 50 cc. di soluzione a 1 l. di siero. Anche in questo caso le soluzioni degli acidi vennero controllate volta a volta titrimetricamente e di esse venne determinata la conduttività elettrica.

Il valore di coagulabilità normale del siero fu stabilito aggiungendo al siero un volume di acqua corrispondente a quello delle soluzioni di acidi.

Le miscele venivano fatte direttamente nel tubetto da saggio annesso all'apparecchio descritto e tosto sottoposte all'influenza del calore.

I risultati ottenuti sono riuniti nella tabella I e nella grafica che ad essa segue (fig. 1) costruita nello stesso modo di quella riportata nella nota precedente (fig. 2).

E come nel riferire gli esperimenti sul siero non dializzato abbiamo aggiunto alcune determinazioni fatte col cloruro di sodio, così nel riferire questi sul siero dializzato aggiungiamo alcune determinazioni fatte coll'acido cloridrico.

TABELLA I.

ACIDI	Concentrazione normale	Grammi equival. di acido sciolti in 50 cc. di H ₂ O e aggiunti a 1 litro di siero	Tempo di coagulazione in minuti primi Temp. 32°,5 C.	OSSERVAZIONI
<i>d</i> -tartarico	1/15 n	0,037	∞	dopo 2 ore lievemente opalescente
	1/20 "	0,025	7'30"	
	1/50 "	0,010	5'	
	1/100 "	0,005	5'	
<i>l</i> -tartarico	1/500 "	0,001	9'	
	1/15 n	0,037	∞	
	1/20 "	0,025	16'	
	1/50 "	0,010	5'	
<i>r</i> -tartarico	1/100 "	0,005	6'	
	1/500 "	0,001	9'	
	1/15 n	0,037	∞	dopo 2 ore lievemente opalescente
	1/20 "	0,025	11'	
<i>i</i> -tartarico	1/50 "	0,010	5'	
	1/100 "	0,005	6'	
	1/500 "	0,001	9'	
	1/15 n	0,037	∞	dopo 2 ore opalescente
Acido cloridrico	1/20 "	0,025	13'30"	
	1/50 "	0,010	6'	
	1/100 "	0,005	6'30"	
	1/500 "	0,001	13'	
H ₂ O	1/20 n	0,0250	∞	dopo 2 ore limpido
	1/25 "	0,0200	1'30"	
	1/50 "	0,0100	2'	
	1/100 "	0,0050	2'	
	1/300 "	0,0017	6'30"	
H ₂ O	—	—	12'30"	

Nelle curve di questa fig. 1, che riguardano gli acidi tartarici, possiamo distinguere due parti: una prima, in corrispondenza delle piccolissime concentrazioni, che discende per un certo tratto quasi perpendicolarmente all'ascisse; una seconda che risale in alto sino ad un valore massimo, dif-

ferente per i vari acidi, oltre il quale le curve prolungate assumerebbero una direzione verticale indicante l'ineoagulabilità del siero. La curva ottenuta coll'acido cloridrico pur essendo spostata più in basso presenta una direzione analoga a queste curve ottenute coi diversi acidi tartarici.

Questa analogia fa ritenere che la direzione generale di tutte le curve sia determinata dalla presenza degli H^+ .

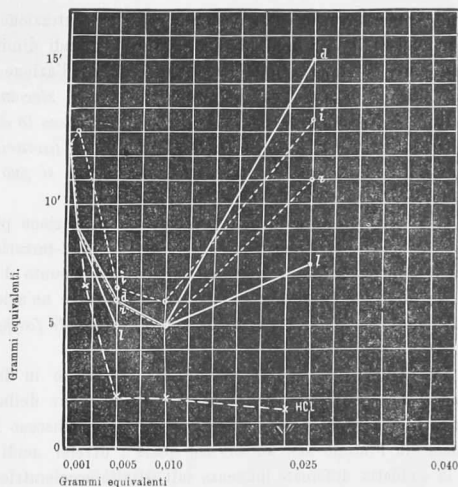


FIG. 1.

Ed infatti per l'acido cloridrico, che presenta un grado di dissociazione maggiore degli acidi tartarici, l'influenza degli H^+ è anche maggiore: la curva non soltanto, come abbiamo detto, è spostata più in basso, ma anche non presenta il tratto ascendente, perchè dal punto di coagulabilità massima, il siero passa rapidamente all'ineoagulabilità. Che poi gli H^+ abbiano influenza nell'azione degli acidi tartarici sulla coagulabilità al calore del siero, lo dimostra il fatto che nella prima parte le curve decorrono fra loro molto vicine; soltanto quella che si riferisce all'acido *l*-tartarico sta più in alto, ma questo acido è appunto quello che ha una costante di dissociazione più piccola.

Osservando però la seconda parte delle curve degli acidi tartarici, quella cioè che dal punto della massima coagulabilità del siero va al punto oltre il quale il siero diventa incoagulabile, troviamo che le curve non decorrono più fra loro avvicinate, ma tendono a divergere man mano che aumenta la

concentrazione, si che la distanza fra i punti delle varie curve in corrispondenza di gr. equiv. 0,025, diventa considerevole. Inoltre la posizione rispettiva delle curve si trova variata. non esiste più alcuna relazione tra essa e la dissociabilità dei vari acidi. Tutto questo dimostra che una nuova influenza, nell'azione degli acidi tartarici a queste concentrazioni più elevate, prende il predominio sull'influenza degli H^+ . Quale può essere questa nuova influenza?

E' verosimile ammettere che coll'aumentare della concentrazione degli acidi tartarici diminuisca il loro grado di dissociazione e quindi diminuisca la concentrazione degli H^+ liberi. In tal modo prevarrebbe l'azione della molecola indissociata assieme all'azione degli anioni liberi. E siccome sono appunto le molecole indissociate e gli anioni che caratterizzano la diversa configurazione stereochimica e attività ottica degli acidi tartarici, si comprende che soltanto a concentrazioni relativamente alle si può rilevare una diversa influenza dei vari acidi tartarici.

Infatti la posizione rispettiva delle curve, alla concentrazione più elevata, dimostra che l'acido *l*-tartarico è più attivo dell'acido *d*-tartarico, per quanto riguarda il tempo necessario a portare l'albumina nel punto d'incagulabilità; mentre gli acidi *z*-tartarico e *r*-tartarico esercitano un'azione intermedia a questi due: *gli antipodi si trovano agli estremi, le forme inattive nel mezzo.*

Quale sia l'intimo meccanismo per cui gli H^+ esercitano in determinate concentrazioni un'accelerazione della coagulabilità al calore della sieroalbumina, mentre in determinate altre concentrazioni ne impediscono la coagulazione, e quale sia l'intimo meccanismo col quale i diversi acidi tartarici esercitano la suddetta differente influenza sull'attività acceleratrice degli H^+ , le presenti nostre ricerche non dimostrano. Ciò potrà essere oggetto di ulteriori studi.

Vogliamo solamente ricordare che, ammettendo la formazione di un composto salino dell'acido aggiunto colla proteina, e la dissociazione elettrolitica delle molecole saline che ne risultano, siccome gli ioni proteici dell' « acidoalbumina » sono elettropositivi, ne segue che il radicale dell'acido aggiunto in quanto è anione non fa parte integrale della molecola proteica, in quanto le molecole di « tartrato d'albumina » sono elettroliticamente dissociate. Non resta quindi che ammettere che le molecole degli acidi modificanti la coagulabilità termica dell'albumina siano quelle le quali contraggono coll'albumina unioni indissociabili elettroliticamente (può ammettersi infatti che la dissociabilità del tartrato d'albumina sia molto minore di quella del cloruro), o che formano con i granuli proteici adsorbati. Nè vi sarebbe da meravigliarsi che l'adsorbimento fosse regolato anche da azioni elettive, in relazione specialmente colla diversa configurazione stereochimica dei vari acidi tartarici rispetto dell'albumina.

Esperimenti sul muscolo.

Ci servimmo per questi esperimenti del gastrocnemio di rana. Il metodo fu analogo a quello che uno di noi (1) seguì per studiare gli accorciamenti del preparato muscolare sottoposto all'azione del calore. E con esso si studiò l'influenza dei vari acidi tartarici e dell'acido cloridrico in diversa concentrazione sul tempo di accorciamento del tessuto muscolare alla temperatura di 38°,5 C. Gli acidi tartarici in soluzione $\frac{1}{10}$ n venivano aggiunti in quantità varia ad una soluzione di cloruro di sodio 0,8%, in modo da raggiungere sempre un volume totale di 100 cc. Anche in questi esperimenti avemmo cura di controllare la soluzione degli acidi col metodo titrimetrico.

Nella tabella (II) e nella fig. 2 seguenti, sono riassunti i risultati ottenuti.

TABELLA II.

ACIDI	Grammi equivalenti di acido contenuti in 100 cc. di soluzione fisiologica in cui viene immerso il muscolo	Tempo d'accorciamento del tessuto muscolare Temperatura 38°,6 C.
<i>d</i> -tartarico	0,0007	95'
	0,0005	100'
	0,0003	135'
	0,0001	145'
<i>l</i> -tartarico	0,0007	70'
	0,0005	90'
	0,0003	123'
	0,0001	120'
<i>r</i> -tartarico	0,0007	90'
	0,0005	95'
	0,0003	130'
	0,0001	140'
<i>i</i> -tartarico	0,0007	85'
	0,0005	110'
	0,0003	140'
	0,0001	120'
Acido cloridrico	0,00063	75'
	0,00028	60'
	0,00014	68'
Cloruro di sodio	—	125'

Sebbene dalla direzione generale delle curve appaia evidente l'influenza propria degli H⁺ e quindi sia da considerarsi il grado di dissociazione dei diversi acidi tartarici nel confrontare la loro azione sul tessuto muscolare sottoposto al riscaldamento, tuttavia si nota facilmente la diversa posizione

(1) G. Buglia, volume giubilare dell'Arch. di Fisiol., in onore del prof. G. Fano, 1969.

rispettiva delle due curve riferentisi agli acidi *d*-tartarico e *l*-tartarico, e la tendenza che hanno tutte le curve, alle concentrazioni degli acidi più elevate, di disporsi nell'ordine trovato negli esperimenti sul siero dializzato: *più in alto sta la curva dell'acido destrogiro, più in basso quella del levogiro, e nella posizione intermedia le curve degli acidi tartarici otticamente inattivi*. Così che siamo indotti ad ammettere che anche sulla coagulazione termica delle proteine muscolari l'azione degli acidi tartarici indipendentemente dall'attività propria degli H^+ , si manifesta differente a se-

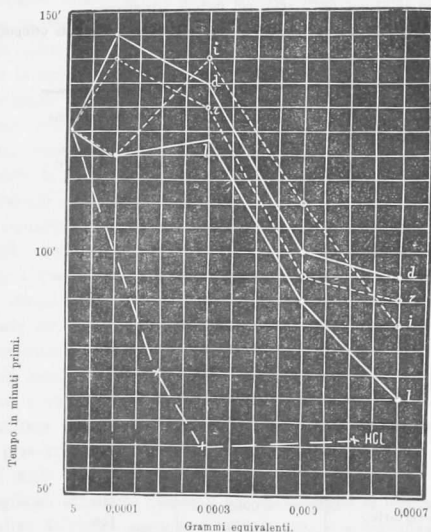


Fig. 2.

conda della loro configurazione stereochimica e attività ottica. E se questa azione degli acidi tartarici sul tessuto muscolare appare meno rilevante di quella trovata sulla siero-albumina sono da prendere in considerazione diversi fattori, quali ad esempio, la differenza della sostanza proteica nell'uno e nell'altro caso, lo stato speciale di « organizzazione » delle proteine del muscolo e la complessità chimica di quest'organo.

I risultati delle nostre ricerche si possono riassumere nel seguente modo:

1) Gli acidi tartarici esercitano una influenza sulla coagulabilità al calore delle sostanze proteiche.

2) La differenza di azione dei diversi acidi tartarici sull'alcalalbumina (siero non dializzato e sterilizzato frazionatamente a 50° C.) dipende in massima parte dagli H^+ , e quindi dal differente grado di dissociazione degli acidi.

3) L'azione dei diversi acidi tartarici sulla così detta « albumina neutra » (siero di sangue dializzato) è dovuta prevalentemente agli H^+ , finchè gli acidi tartarici si trovano in piccolissima concentrazione; ma se si trovano in concentrazioni relativamente grandi, è dovuta per massima parte alla loro differente configurazione stereochimica.

4) L'azione degli acidi tartarici sulle proteine muscolari (museoli normali di rana) si manifesta in generale in modo analogo a quello veduto per l'albumina neutra.

5) Tanto sul siero dializzato, cioè sull'albumina « neutra » quanto sul muscolo, si dimostra più efficace l'acido levogiro che il destrogiro, e sia nell'accelerare la coagulazione dell'albumina che nel portarla al punto dell'incoagulabilità, come anche nel determinare la velocità di coagulazione (accorciamento) termica del muscolo.

Chimica. — *Influenza dell'anidride carbonica e dell'ossigeno sul cuore di rettili e di anfibi* (¹). Nota di G. GALEOTTI ed E. SIGNORELLI, presentata dal Corrisp. F. BOTTAZZI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisiologia vegetale. — *Assorbimento elettivo di ioni nelle radici*. Nota di E. PANTANELLI e M. SELLA, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Si conoscono tre casi, in cui l'assorbimento elettivo di un ione da parte delle radici delle piante verdi è indubbio:

1. Fornendo in cultura acquosa nitrato potassico, l'ione NO_3^- viene dapprima assorbito così rapidamente rispetto all'ione K^+ , che questo resta di fuori in eccesso e determina la liberazione di altrettanti ioni OH^- dall'acqua; la soluzione diviene debolmente alcalina. In seguito la pianta assorbe l'eccesso di K^+ , e la soluzione ritorna neutra, poi debolmente acida. Fornendo $NaNO_3$, si ha lo stesso fenomeno ed in misura ben maggiore; e siccome il Na^+ viene rifiutato dalle radici di quasi tutte le piante, l'alcalinità della soluzione esterna si accentua al punto da produrre deperimento e morte della pianta (Knop, 1862).