

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

Tubo n. 4 $t = 20^{\circ},05$			Tubo n. 3 $t = 50^{\circ},1$		
Acqua	Soluzione	Acqua	Acqua	Soluzione	Acqua
2743 <sup>s</sup>	2750 <sup>s</sup>	2752 <sup>s</sup>	658 <sup>s</sup>	658 <sup>s,5</sup>	659 <sup>s</sup>
2752	2750	2754	658,5	658	659,5
2752	2752	2751	657,5	658	658

Dobbiamo dunque concludere, come era da aspettarsi, che l'attrito interno delle soluzioni colloidal di Se è sensibilmente lo stesso di quello dell'acqua distillata con cui dette soluzioni vennero preparate.

Soluzioni colloidal di Se preparate col metodo di Gutbier diedero lo stesso identico risultato.

**Chimica.** — *Composti del rame coll'albumina d'uovo* (1). Nota di ALBERTO SCALA e GIUSEPPE BONAMARTINI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Era già noto, per le esperienze di Loeb (2), che soluzioni isotoniche di cloruro di sodio, in acqua distillata, sono nocive pel *Fundulus* e per le sue uova, e che cotesta azione nociva poteva essere annullata, aggiungendo alla soluzione piccole quantità di solfato o di nitrato di calcio, oppure piccole quantità di un cloruro dei metalli seguenti: bario, stronzio e magnesio. Tutti sali cioè con catione bivalente, al quale, secondo Loeb, era veramente dovuta l'azione antinociva specifica.

Però, in seguito, fu dimostrato (3) che l'azione nociva di soluzioni isotoniche di cloruro di sodio sui corpuscoli rossi del sangue, poteva essere annullata dal carbonato di calcio, e, sulle opaline, dai carbonati di calcio, di sodio e di potassio. Perciò l'ipotesi della specificità dei cationi bivalenti veniva ad essere assolutamente annullata, dal momento che carbonati con catione monovalente, ed anzi con lo stesso catione del sale nocivo, producevano lo stesso effetto benefico. Da ciò discendeva naturale l'ipotesi che il cloruro di sodio producesse nell'interno dei corpuscoli rossi del sangue e del corpo delle opaline un ambiente acido incompatibile colla vita di coteste cellule o di cotesti esseri monocellulari, abituati a vivere in ambiente neutro e rispettivamente alcalino; perchè un alcali qualsiasi era capace di annullare gli effetti nocivi del cloruro di sodio.

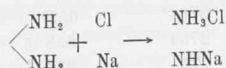
E la formazione dell'ambiente acido interno si suppose che avvenisse per una combinazione del cloruro di sodio colle albumine o materie albu-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Igiene della R. Università di Roma.

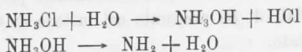
(2) *Studies in General Physiology*, Second series, XV, II<sup>a</sup>, 544 e 708.

(3) Mengarini Traube Margherita e Scala A., *Archivio di fisiologia*, 1906, 3, 572; 1907, 4, 605.

minoidi del protoplasma, e precisamente coi loro gruppi ammidici laterali, secondo la forma semplice seguente:



Nella quale il gruppo  $\text{NH}_2\text{Cl}$ , fortemente dissociato ed in parte anche idrolizzato, tende a mettere in libertà l'acido cloridrico ed a ripristinare l' $\text{NH}_2$ :



Nel caso poi che al miscuglio, ove si suppone che esista il composto dianzi simboleggiato, si aggiunga un alcali, si stacca il cloro per formare un cloruro e rimane nella molecola il sodio in una forma che, per le esperienze dianzi citate, non è più di ostacolo alle reazioni indispensabili nel processo vitale.

Però, siccome l'accertamento sperimentale delle varie combinazioni o passaggi non era possibile coi metalli alcalini, essendo coteste combinazioni solubili nell'acqua, anzi più solubili delle albumine od albuminoidi stessi da cui provengono (1), era necessario di ricorrere ai metalli pesanti, i quali danno composti insolubili.

Difatti Bonamartini e Lombardi (2), in una pubblicazione preliminare, hanno dimostrato che trattando l'albumine d'uovo, sciolto in maggiore o minore quantità di acqua, con soluzione di solfato di rame sola e con soluzione di solfato di rame e poi con soda, si ottengono due composti, in uno dei quali il rame (Cu) e l'acido solforico ( $\text{SO}_4$ ) si trovano nelle proporzioni stesse che nel solfato; nell'altro invece il rame è in proporzione molto superiore all'acido solforico:

1° composto . . .	Cu 5,26%	$\text{SO}_4$ 7,30
2° composto . . .	Cu 25,18%	$\text{SO}_4$ 7,32

Ciò che rendeva sempre più probabile l'ipotesi avanzata dianzi per il cloruro di sodio, per la quale anche il solfato di rame contrarrebbe colla albumina una combinazione da cui si può liberare acido solforico per dissociazione e per idrolisi, oppure distaccare per mezzo di un alcali. Onde la esistenza di due combinazioni: una con meno rame o *acida*, l'altra con più rame o *neutra*.

Contuttociò, la esistenza di una vera combinazione acida non appariva abbastanza certa; perchè si poteva sempre supporre che il solfato di rame

(1) M. Mengarini e A. Scala, *Biochem. Zeitschr.*, 1909, 17, 473 e seg.

(2) *Rendiconti Soc. Chim. di Roma*, 1907, 183; *Hoppe-Seyler's Zeitschr.* 1908, 58, 165.

fosse unito alla molecola dell'albumina, piuttosto che chimicamente, in quella forma fisica cui è stato assegnato il nome di assorbimento superficiale; anche perchè il composto non era stato assoggettato ad alcun lavaggio o ad alcun altro cimento chimico. E si poteva dubitare ancora che la combinazione neutra fosse un miscuglio di quella acida e di ossido idrato di rame, quantunque gli sperimentatori sopra citati abbiano avuto l'avvertenza di precipitare dal liquido soltanto una parte, e non la totalità dell'albumina.

Quindi, chiara appariva la necessità di nuove indagini per eliminare cotesti dubbi e risolvere definitivamente una questione, che ha importanza, oltrechè scientifica, anche pratica, in quanto riguarda la funzione dei sali minerali negli organismi animali e vegetali.

Abbiamo perciò preparato il sale acido di rame dell'albumina d'uovo, trattando a freddo con soluzione concentrata di solfato di rame, fino a completa precipitazione, una soluzione filtrata di albume, avendo cura di non aggiungere rame in eccesso, per non ridisciogliere il precipitato. Si lasciava tutto in riposo per qualche ora, poi si filtrava per filtro piano, ed il precipitato, raccolto sul filtro, si faceva sgocciolare nel miglior modo; poi si privava della maggior parte dell'acqua aderente, comprimendolo tra carta bibula a più doppi, rinnovata più volte. Il precipitato, così asciugato, si distaccava dal filtro e si conservava, quando era il caso, in recipiente chiuso.

Ottenuto il composto, abbiamo iniziato esperienze per conoscerne il comportamento verso un lavaggio prolungato con acqua distillata. Perchè, ammessa la forma di combinazione da noi supposta, l'acido solforico ed il rame avrebbero dovuto staccarsi da essa con celerità diversa, avendo sempre però dei punti di contatto colle modificazioni che nello stesso composto apportano gli alcali, funzionando l'acqua come una base.

Nel caso invece che si fosse trattato di una combinazione di assorbimento superficiale, tanto il rame che si eliminerebbe, quanto quello che nel composto potrebbe rimanere, avrebbero dovuto essere nella forma di solfato. Perciò in una esperienza preliminare o di saggio, il precipitato ottenuto, nel modo detto dianzi, da 200 cmc. di soluzione di albumina, è stato lavato sul filtro con acqua distillata fino a che il rame e l'acido solforico, ricercati colle reazioni del ferrocianuro e del cloruro di bario, erano scomparsi dalle acque di lavaggio: per cui sono occorsi molti giorni.

Dopo il lavaggio completo, una parte del precipitato umido, pesata in un ampio crogiuolo di platino, è stata accuratamente ed intimamente mescolata ad una quantità, relativamente abbondante, di un miscuglio di carbonato di sodio e nitro purissimi, e riscaldata, leggermente prima, fortemente poi, fino alla fusione ed alla scomparsa del carbone dalla massa fusa. Dopo raffreddamento, questa si scioglieva nell'acqua distillata; si acidificava la soluzione con acido cloridrico, esente di acido solforico, e si precipitava il rame, aggiungendo cautamente potassa caustica, pure esente di acido solfo-



In questa serie di esperienze abbiamo determinato il rame e l'acido solforico nel composto che si sottoponeva al lavaggio e contemporaneamente nello stesso lavato, riferendo tutte le analisi alla sostanza secca. Inoltre non abbiamo trascurato di calcolare la quantità di SO<sub>4</sub> corrispondente allo zolfo contenuto nell'albumina combinata, approfittando della media ottenuta dai risultati di vari sperimentatori e raccolti nello specchio seguente:

Zolfo in 100 di albumina d'uovo, secca (Hoffmeister)	1,09	SO <sub>4</sub> corrisp.	3,27
" " " " (Schulz)	1,23	"	3,69
" " " " (Hopkins)	1,57	"	4,71
Media . . .	1,296		3,89

Dalle analisi abbiamo ottenuti i risultati seguenti:

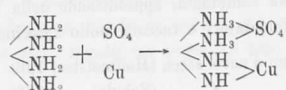
In 100 del composto privo di acqua	PREPARATO N. 1		PREPARATO N. 2		PREPARATO N. 3		PREPARATO N. 4	
	Prima del lavaggio	Dopo il lavaggio	Prima del lavaggio	Dopo il lavaggio	Prima del lavaggio	Dopo il lavaggio	Prima del lavaggio	Dopo il lavaggio
Cu . . . . .	5,07	3,68	8,88	2,88	8,25	3,25	11,16	3,31
SO <sub>4</sub> . . . . .	7,75	3,47	14,03	3,87	14,97	3,58	19,30	4,56
Albumina . . . . .	88,32	94,07	78,10	94,47	77,79	94,39	70,45	93,42
SO <sub>4</sub> corrisp. allo S albumina	3,43	3,65	3,04	3,67	3,03	3,67	2,74	3,63
SO <sub>4</sub> in combinazione col Cu	4,32	0	10,99	0,20	11,94	0	16,56	0,93
Cu corrisp. SO <sub>4</sub> del solfato	2,86	0	7,28	0,13	7,91	0	10,97	0,62
Cu in eccesso . . . . .	2,21	3,68	1,60	2,75	0,34	3,25	0,19	2,69

Dai dati analitici riferiti si vede chiaramente che il precipitato ottenuto trattando soluzioni di albumina con solfato di rame, non contiene il rame e l'acido solforico nella proporzione rigorosa da formare solfato di rame, come è stato creduto fino ad ora, ma il rame vi è sempre in eccesso. Si vede altresì che cotesto eccesso è variabile e legato strettamente alla concentrazione dell'albumina nella soluzione da cui è stato ottenuto il composto. È minore, cioè, in quei preparati che contengono meno albumina, e maggiore in quelli che ne contengono più. Ovvero è minore in quei preparati ottenuti da soluzioni di albumina piuttosto concentrate, e maggiore in quelli ottenuti da soluzioni piuttosto diluite:

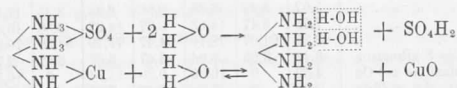
Preparato N.	Albumina	Eccesso Cu
1 . . . . .	88,32	2,24
" " 2 . . . . .	78,10	1,67
" " 3 . . . . .	77,79	0,41
" " 4 . . . . .	70,45	0,29

Al contrario, nel composto lavato, l'eccesso del rame, salvo piccole differenze, corrisponde alla percentuale del composto stesso, perchè l'acido solforico del solfato, coi lavaggi, si è completamente eliminato, nel contempo che si è eliminata la maggior parte del rame.

Questi fatti confermano l'ipotesi espressa innanzi per le combinazioni del cloruro di sodio colle albumine o materie albuminoidi, e si spiegano in modo identico. Cioè il solfato di rame si combinerebbe ai gruppi ammidici laterali nella forma semplice seguente:



Nella quale il grado di dissociazione e quello di idrolizzazione del gruppo  $\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \text{SO}_4$  devono essere diversi e superiori ambedue a quelli del gruppo  $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \text{Cu}$ . Per cui, mentre l'uno tende a scindersi completamente, l'altro tende ad un limite, il quale è segnato dal grado di dissociazione del gruppo  $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \text{Cu}$  divenuto eguale od inferiore a quello del solfato di rame:

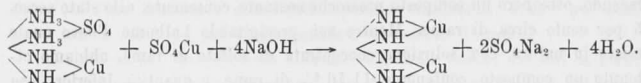


Per la qual cosa, necessariamente, da composti contenenti in origine quantità diverse di rame, si deve arrivare, per semplice lavaggio e per eliminazione conseguente di solfato di rame e di acido solforico a composti di tipo costante non contenenti più acido solforico del solfato e con una quantità identica o pressochè identica di rame, come apparisce dalle cifre di già esposte e che raccogliamo nello specchio seguente:

	Cu % nel composto non lavato	Cu % nel composto lavato
Preparato N. 1 . . .	5,07	3,68
" " 2 . . .	8,88	2,88
" " 3 . . .	8,25	3,25
" " 4 . . .	11,16	3,31

E che questa spiegazione sia la vera lo dimostra il fatto che, trattando una soluzione di albumina con solfato di rame in leggero eccesso e poi con soluzione di soda, si ottiene un composto con una quantità percentuale di rame che è sempre di gran lunga superiore a quella contenuta in un composto qualsiasi ottenuto senza aggiunta di soda. Perchè questa, oltrechè staccare i gruppi  $\text{SO}_4$ , tende ad introdurre nella molecola altri Cu, ovvero tende

a formare altri gruppi, pochissimo od affatto dissociati:



Poi lo dimostra il fatto che i composti ottenuti, precipitando con solfato di rame soluzioni di albumina più o meno concentrata, contengono quantità diverse di rame. Già di questo abbiamo dovuto brevemente parlare, a proposito del diverso eccesso di rame trovato nei quattro preparati, sottoposti all'analisi; ed abbiamo notato che il minimo eccesso coincideva colla concentrazione massima della soluzione di albumina trattata con solfato di rame. Ora confermiamo il fatto e riferiamo il risultato di alcune esperienze nelle quali si aggiungeva lo stesso volume di soluzione di rame allo stesso volume di soluzione madre concentratissima di albume d'uovo, mescolata con quantità crescenti di acqua distillata:

Numero d'ordine	VOLUMI MESSI IN REAZIONE DI:			Sostanza secca in 100 cmc. di soluzione gm.	Cu in 100 del composto secco gm.
	Albumina concentrata cmc.	Soluzione di SO <sub>4</sub> Cu conc. cmc.	Acqua aggiunta		
1	35	10	0	16,17	10,46
2	35	10	25	9,44	9,07
3	35	10	50	6,66	8,84
4	35	10	75	5,15	8,00
5	35	10	125	3,54	6,79

Cioè, a mano a mano che cresce la diluizione dell'albumina, diminuisce la quantità del rame nel composto, ovvero diminuisce il numero di molecole di solfato di rame combinate all'albumina. Ciò sta in relazione col grado di dissociazione e di idrolizzazione del gruppo  $\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_3 \end{array} \text{SO}_4$ , e quindi colla tendenza del solfato a non passare in combinazione. Aumentando la diluizione ancora si dovrebbe arrivare al composto fisso, quale è stato ottenuto per il lavaggio del precipitato.

Nessuna meraviglia perciò se l'eccesso del rame sull'acido solforico vada aumentando colla diluizione e se qualsiasi composto, anche preparato da soluzione concentratissima di albumina, non possa contenere il rame e l'SO<sub>4</sub> nella proporzione esatta, quale si trova nel SO<sub>4</sub>Cu, perchè dissociazione ed idrolizzazione devono aversi anche nel caso di concentrazioni elevate, sebbene in grado minore che in altre. Onde spiegabilissimo apparisce il fatto della variabile quantità di rame in composti dell'albumina d'uovo, ottenuti da sperimentatori diversi, in condizioni diverse. Perchè è evidente che per ottenere lo stesso composto, in ogni caso, è necessario che le soluzioni di albumina e di solfato di rame che reagiscono abbiano sempre la identica con-



centrazione e la identica temperatura. Difatti Bonamartini e Lombardi, così facendo, ottennero un composto pressochè costante, contenente, allo stato secco, 5 per cento circa di rame. Mentre noi, precipitando l'albume d'uovo quale esiste in natura, con soluzione concentrata di solfato di rame, abbiamo ottenuto un composto contenente 11,16 % di rame, e quantità inferiori con soluzioni meno concentrate di albumina.

In conseguenza di ciò, erroneo a noi sembra il giudizio di molti sperimentatori, per il quale non si devono considerare veri composti i prodotti delle reazioni tra le materie albuminoidi, ed i sali metallici, unicamente per la variabilità di composizione. Ma precisamente su questa interessantissima proprietà dei composti metallici delle albumine o degli albuminoidi è fondato tutto il meccanismo di nutrizione dei vari tessuti degli organismi animali e vegetali, e sopra tutto il trasporto delle sostanze minerali, di cui uno di noi ha diffusamente trattato in altra pubblicazione (1). E cade, di conseguenza, l'ipotesi tanto diffusa che i sali minerali facciano, colle albumine o colle materie albuminoidi dei composti fisici di adesione, di assorbimento superficiale o, più barbaramente, di adsorptione. E si spiega perchè del sale che agisce sul colloide rimanga talvolta nella combinazione solo uno dei joni, onde la supposizione di un assorbimento superficiale elettivo di joni.

Del resto, moltissimi sono i fatti, osservati da fisiologi e da chimici, i quali conducono alla esistenza di vere combinazioni tra i sali minerali e le albumine o materie albuminoidi. E non pochi sono i fisiologi che si sono espressi in questo senso; ma la questione è rimasta sempre insoluta, per mancanza di prove dirette.

Con questo lavoro a noi sembra di aver portato un contributo non indifferente e, se non risoluto, di avere sicuramente avviato alla soluzione un problema, che ha preoccupato e preoccupa vivamente fisiologi e chimici.

Prima di metter termine a questo scritto e nell'interesse di dare maggior certezza al fatto che nel lavaggio del composto dell'albumina col solfato di rame si perde acido solforico allo stato libero ed, *in toto*, in quantità superiore al rame eliminato, abbiamo accuratamente raccolte le acque di lavaggio del preparato 4, di cui è stata dianzi riferita l'analisi, le abbiamo concentrate in presenza di carbonato sodico e nitro purissimi e abbiamo determinato il rame e l'acido solforico, come è stato detto altrove.

Abbiamo ottenuto il risultato seguente:

Cu trovato. . . . .	gm.	0,3407
SO <sub>4</sub> " . . . . .	"	0,6348
SO <sub>4</sub> per trasformare il rame in SO <sub>4</sub> Cu . . . . .	"	0,5197
SO <sub>4</sub> in eccesso . . . . .	"	0,1157

(1) Margherita Mengarini e Scala A., loco citato.

Ovvero nei lavaggi si elimina acido solforico allo stato libero, proprio come era stato previsto e dimostrato, operando altrimenti, e che nel composto lavato non vi è più acido solforico del solfato di rame.

Quindi si può con certezza affermare che dalla unione dei sali minerali colle albumine o materie albuminoidi risulta un vero composto a cui si può conservare il nome di acido, che uno di noi gli dette di già, e che questo composto ha la tendenza a trasformarsi, perdendo sale ed acido libero, in altro composto contenente la sola base del sale che ha preso parte alla reazione. Si arriva altresì ad un tipo costante; contenente cioè la stessa quantità di base, qualunque sia la quantità del sale in origine combinato colla albumina, ed a questo composto si può conservare il nome di neutro, perchè neutro reagisce e perchè più non contiene acido dissociabile ed idrolizzabile.

**Chimica.** — *Ricerca di nuove sostanze fototrope.* Nota II di M. PADOA e F. GRAZIANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella Nota precedente abbiamo esposto i risultati dell'esame da noi fatto degli  $\alpha$ -naftilidrazoni,  $\beta$ -naftilidrazoni e *p*-tolilidrazoni di parecchie aldeidi, sotto il punto di vista della fototropia.

Continuando il nostro lavoro metodico abbiamo voluto completare anzitutto le nozioni relative ai fenilidrazoni. I fenilidrazoni della benzaldeide, dell'anisalaldeide e del cuminolo sono stati già estesamente studiati da vari autori, e si sa che sono fototropi; dei seguenti, benchè due di essi siano in precedenza già stati preparati, non ci risulta che fosse stata ricercata la proprietà della fototropia.

1. *Fenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*



Venne preparato, come indica E. Fischer (<sup>1</sup>), da fenilidrazina sciolta in acido acetico diluito e aldeide cinnamica. Dall'alcool si separa come polvere cristallina, gialla-canarino, che fonde a 171° (secondo Fischer a 168°).

È lievemente fototropo; al sole in parecchi minuti, assume una lieve colorazione cioccolata; ma così lieve, che non si è potuta determinare la temperatura alla quale si scolora per riscaldamento. Però, all'oscuro, la re-  
cessione è avvenuta in alcuni giorni.

(<sup>1</sup>) Ber. d. Deut. Chem. Ges., 17, 575.