

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. — *Sul trasporto elettrico del glicogeno (e dell'amido)* (1). Nota del Corrispondente F. BOTTAZZI.

Quincke (2) osservò che, dei granuli di amido sospesi in acqua, quelli aderenti o vicini alla parete del tubo si muovevano verso l'elettrodo negativo, mentre quelli che erano nel mezzo del tubo migravano nella direzione anodica. Con correnti più forti, però, vide che anche i granuli parietali presentavano spostamento anodico. La migrazione anodica dell'amido fu poi constatata da Cohen (3), da Bredig (4) e da altri (5).

Il glicogeno non pare che sia stato finora speciale oggetto di ricerche di trasporto elettrico (6). Tuttavia, del glicogeno e dell'amido Hardy (7) dice: « One has relatively isoelectric hydrosols such as those of glycogen and starch . . . ». Secondo questo autore, dunque, il glicogeno e l'amido sottoposti all'azione di un forte campo elettrico non si sposterebbero, o quasi, nè verso l'anodo, nè verso il catodo.

Le mie ricerche hanno dato risultati che in parte non s'accordano con le parole di Hardy, e in parte completano le conoscenze che si possedevano al riguardo.

Il glicogeno da me usato fu preparato dal fegato di cani, secondo il metodo di Pflüger, purificato (precipitato e sciolto 14 volte), e dializzato in budello di pergamena artificiale, per circa un anno, contro acqua distillata satura di clorofornio o di toluolo.

Durante la dialisi, avvenne precipitazione al fondo dei dializzatori di un materiale grigiastro, praticamente insolubile nei comuni solventi. In porzioni della soluzione di glicogeno, già dializzata, messe di nuovo a dializzare separatamente in dializzatori di « viscoso » Leune, col progredire della dialisi apparisce, e poi aumenta man mano, un precipitato analogo. Il precipitato dà la reazione del Fe e del P. Probabilmente si tratta di una nucleina ferugina (del genere di quella che suole essere isolata dal fegato), di cui è inquinato il glicogeno e che poi precipita durante la dialisi prolungata.

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

(2) Pogg. Ann., CXIII, 513, 1861.

(3) Zeitschr. f. Elektrochem., IV, 63, 1897.

(4) Physik. Zeitschr., II, 508, 1900.

(5) Ved. A. Müller, *Allgem. Chemie der Kolloide*. Leipzig, 1907, pagg. 42-45.

(6) Nè nel libro sopra citato di A. Müller, nè in quello recentissimo di Wo. Ostwald (*Grundriss der Kolloidchemie*. Dresden, 1909), è fatta menzione del glicogeno.

(7) Journal of Physiol., XXXIII, 257, 1905-6.

Anche la Gatin-Grużewska (1) dice di aver trovato Fe nelle ceneri del suo « glicogeno puro »; ma ella crede che derivi dalla KOH, che sempre ne contiene.

Dal suo lavoro non risulta che ella abbia dializzato a lungo il glicogeno, altrimenti avrebbe veduto anch'ella il precipitato di cui parlo (2).

Nemmeno E. von Knaff-Lenz (3) ha dializzato il glicogeno da lui preparato secondo il metodo di Brücke.

La soluzione d'amido da me usata, era una soluzione 1% di amido cosiddetto puro del commercio, scaldata per un'ora a bagnomaria bollente, raffreddata, filtrata e dializzata in budello di pergamena artificiale per due mesi, contro acqua satura di toluolo (uno strato di toluolo copriva sempre l'acqua distillata del vaso, e la soluzione d'amido, nel dializzatore).

Ambedue le soluzioni erano opalescenti. Ma mentre quella di glicogeno non presentava, al microscopio, particelle sospese visibili, nemmeno dopo colorazione con l'iodio, la soluzione d'amido ne presentava ancora molte, che apparivano come granellini minutissimi d'amido.

Bisogna qui notare che l'amido così detto puro, tale in realtà non è; esso contiene certamente sostanze proteiche vegetali, non fossero altre che quelle che fanno parte dei grani. Il glicogeno invece era purissimo, probabilmente più di quello della Gatin-Grużewska, per effetto della lunghissima dialisi a cui era stato sottoposto, e della separazione ripetutamente fatta del precipitato sopra detto.

La soluzione di glicogeno aveva una conduttività elettrica (a 20° C) dell'ordine di 30×10^{-6} .

Le ricerche di « trasporto elettrico » furono fatte con l'apparecchino rappresentato nella fig. 2 della mia Nota testè pubblicata (4).

Per eliminare il cloroformio o il toluolo sciolto nelle soluzioni colloidali e adsorbito dai colloidali, ho scaldato a bagno-maria, per 2-3 ore, le soluzioni, e altre volte le ho sottoposte per più ore al vuoto.

I risultati di più di una cinquantina di esperimenti possono essere riassunti nelle seguenti brevi proposizioni:

1. Sottoposti all'azione di un campo elettrico di circa 5 volta per centimetro ($1/10$ di milliampère), il glicogeno e l'amido si spostano verso l'anodo.

(1) Pfüger's Arch., CII, 569, 1904.

(2) In verità, ella ha veduto che, in soluzioni variamente concentrate del suo glicogeno, conservate in tubi chiusi, gli strati inferiori divenivano più concentrati dei superiori, anche se le soluzioni erano diluite; ma ciò dimostra solamente che il glicogeno ha una tendenza a precipitare dalle sue soluzioni, e non ha niente che fare col precipitato da me osservato.

(3) Zeitschr. f. physiol. Chemie, XLVI, 3, 293, 1905.

(4) Questi Rendiconti, XVIII, 16 maggio 1909, pag. 487.

Già dopo 12 ore l'acqua distillata del vaso in cui era immerso l'elettrodo positivo presentava una cospicua opalescenza. Con la reazione dell'iodo, poteva scoprirsi la presenza del glicogeno o dell'amido nel vaso I, anche prima di 12 ore. Mai ho osservato spostamento dei due colloidi verso il catodo, nemmeno in traccia.

2. Acidificata la soluzione di glicogeno con HCl o con $H_2SO_4 \frac{n}{10}$, in quantità tale da avere una acidità totale della soluzione pari a $\frac{1}{100} n$, $\frac{1}{200} n$ e $\frac{1}{500} n$, il glicogeno, senza perdere alcuna delle altre sue proprietà, perde assolutamente quella di migrare dal vaso medio verso l'uno o l'altro dei due vasi in cui sono immersi gli elettrodi. Esso non si sposta più verso l'anodo, ma non acquista nemmeno, per quanto a lungo si faccia durare il passaggio della corrente, la proprietà di spostarsi verso il catodo. Esso presenta quindi un comportamento diverso da quello delle albumine e della gelatina, che in simili condizioni assumono cariche elettriche nettamente positive e migrano abbondantemente verso il catodo. In altre parole, *il glicogeno, in presenza di acidi minerali diluiti, non assume cariche elettropositive; e oltre a ciò, cessa anche di essere un colloide elettronegativo, viene cioè scaricato, diventa isoelettrico.*

3. Fatti esperimenti analoghi, variando solamente la specie di elettrolito aggiunto alla soluzione di glicogeno; aggiungendo, cioè, alcali (NaOH) o sali neutri (NaCl, KCl, CaCl₂), in quantità tali da avere soluzioni della concentrazione totale $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{200}$ o $\frac{1}{500} n$; ebbi sempre lo stesso risultato, che cioè *il glicogeno perdeva la proprietà di spostarsi nell'una o nell'altra direzione.* Il divenire isoelettrico del glicogeno nella soluzione alcalinizzata è un fenomeno tanto più singolare, in quanto che esso nella soluzione pura già si sposta, come un colloide elettronegativo, verso l'anodo.

4. L'amido, invece, si comporta come le proteine e la gelatina: in soluzione acida migra verso il catodo, in soluzione alcalina migra verso l'anodo, in soluzione contenente sali neutri non si sposta nè verso l'anodo, nè verso il catodo.

In qualche caso, però, il risultato fu alquanto anomalo, perchè p. es., trovai una traccia d'amido là dove teoricamente non doveva migrare.

Io credo che il comportarsi dell'amido diversamente dal glicogeno e come le proteine, nelle soluzioni acide e alcaline, e l'anomalia accennata, dipendano dal fatto che l'amido non era puro, come il glicogeno, ma conteneva certamente quantità più o meno grandi di proteine vegetali.

La differenza fra i miei risultati e quelli di Hardy, circa il trasporto elettrico del glicogeno, verosimilmente dipende dal fatto che il glicogeno

usato da Hardy era meno puro del mio; basta infatti una traccia d'un elettrolito qualsiasi per abolire il trasporto elettrico di esso.

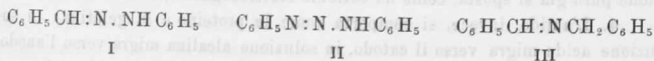
Come gli elettroliti producano questo effetto, non è facile dire; in ogni modo, discuterò questo problema in un'altra mia pubblicazione.

Per ora mi basti rilevare che un fatto simile non poteva essere osservato lavorando sui colloidi metallici o anorganici in generale, perchè questi precipitano a ogni aggiunta di elettrolito; e d'altro canto era notissimo che i colloidi proteici assumono cariche elettropositive negli acidi ed elettronegative negli alcali. Il fatto non poteva essere osservato che in un colloide, qual'è il glicogeno, stabilissimo sia in presenza, sia in assenza di elettroliti, e che, come hanno mostrato le mie ricerche, non assume cariche nè elettropositive nè elettronegative.

Come si vede, quindi, il problema da discutere è in realtà doppio: 1) in che modo gli elettroliti (acidi, basi, sali neutri), aggiunti a una soluzione acquosa di glicogeno purissimo, ne aboliscono il trasporto anodico, che esso normalmente presenta; 2) come mai, se il glicogeno purissimo presenta già un trasporto anodico, vale a dire si mostra fornito di cariche elettronegative. L'aggiunta di acidi diversi in qualsiasi proporzione non è capace di conferirgli cariche elettropositive e quindi di invertire la direzione del suo trasporto.

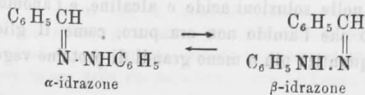
Chimica. — *Sulle relazioni del α -benzalfenilidrazone con alcune sostanze azotate* (1). Nota di R. CIUSA e U. PESTALOZZA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il benzalfenilidrazone I sta in relazione con due altre sostanze: la benzolazoanilide II e la benzilidenbenzilamina III



colle quali, per le ben note ricerche di Bruni, esso deve essere isomorfo.

Il benzalfenilidrazone esiste, come è noto, in due modificazioni: l' α -idrazone (PF 156°), ed il β -idrazone (PF 136°), ai quali spetta rispettivamente la configurazione:



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.