

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Gr. 0,3582 di sostanza diedero gr. 0,0254 di $\text{As}_2\text{Mg}_2\text{O}_7$ e gr. 0,2865 di M_0O_3 , ossia 5,24 % di A_2O_5 e 79,99 % di M_0O_3 , da cui $\text{A}_2\text{O}_5:\text{M}_0\text{O}_3 = 0,0228:0,555 = 1:24,34$. Questo rapporto concorda con quello dato da Treadwell.

Alla modificazione bianca vennero pure attribuite diverse formole. Gibbs (1) mescolando soluzioni di arseniato di ammonio e di molibdato acido di ammonio ottenne un precipitato bianco cristallino, quasi insolubile in acqua fredda, in cui A_2O_5 e M_0O_3 stanno fra di loro come 1 a 16. Friedheim (2) facendo agire in condizioni diverse acido arsenico (od arseniati) e acido molibdico ottenne vari composti fra i quali uno analogo a quello descritto dal Gibbs.

Il composto che si forma quando si precipita l'acido arsenico con molibdato ammonico da soluzioni appena acide venne raccolto lavato e dopo essiccamento analizzato.

Gr. 0,2373 di sostanza diedero gr. 0,0179 di M_0O_3 e gr. 0,024 di $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$, ossia 7,48 % di A_2O_5 e 75,42 % di M_0O_3 ; da cui $\text{A}_2\text{O}_5:\text{M}_0\text{O}_3 = 0,0325:0,5237 = 1:16,10$, analogamente a quanto è stato trovato per la prima volta dal Gibbs.

Sui composti ottenuti in presenza di acidi organici mi riservo di ritornare fra breve più ampiamente.

Chimica vegetale. — *Alcune osservazioni sulla presenza dell'acido cianidrico libero nelle piante* (3). Nota di C. RAVENNA e M. TONEGUTTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'acido cianidrico si trova nelle piante, secondo gli autori, sia allo stato di glucoside, sia libero o quasi libero. Il metodo seguito per riconoscerlo e dosarlo nelle ultime due forme, consisteva nel rendere inattivi gli enzimi agenti sui glucosidi cianogenetici versando sugli organi in esame dell'acqua bollente, e nel distillare subito dopo in corrente di vapore raccogliendo il liquido distillato su latte di magnesia, dove veniva poi eseguita la prova qualitativa del bleu di Prussia, o quella quantitativa con soluzione titolata di nitrato d'argento.

Guignard (4) per primo consigliò, come mezzo migliore per distruggere gli enzimi, la sostituzione dell'alcool bollente all'acqua. Treub (5), seguendo

(1) Am. Chem. Journ. 3, 406.

(2) Zeit. anorg. Ch. 2, 314 (1892).

(3) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

(4) Compt. rend. 141, 16 (1905).

(5) Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, serie 2^a, vol. 6^o, pag. 93 sgg. (1907).

questa via, eseguì numerose determinazioni su piante svariate, comparando la azione dell'alcool a diverse concentrazioni con quella dell'acqua, e trovò che la quantità di acido cianidrico distillato era assai inferiore nel primo caso che non nel secondo. Risultato analogo egli ebbe sostituendo all'acqua da versare sulle foglie, una soluzione di cloruro di sodio bollente a 106°. In una Memoria successiva ⁽¹⁾, lo stesso autore, operando sul *Prunus javanica*, fa rilevare che la quantità di acido cianidrico supposto libero è minore se si introducono rapidamente le foglie nell'acqua in ebollizione, anzichè versare l'acqua sulle foglie. Tutto ciò dimostrava chiaramente che, col vecchio metodo, si raggiungeva un abbassamento di temperatura tale da permettere che gli enzimi attivissimi potessero agire, sia pure per breve tempo, sui glucosidi scindendoli in parte. Se così avviene per la maggior parte delle piante, non può però affermarsi che altrettanto succeda per tutte. Noi infatti col metodo primitivo applicato alle foglie di sambuco ⁽²⁾ non abbiamo ottenuto alcuna traccia di acido cianidrico il che ci fece concludere che esso, in tale pianta, si trova tutto allo stato di glucoside.

L'importanza, che va assumendo l'acido cianidrico come materiale plastico per la sintesi delle sostanze proteiche, ci fece pensare che la presenza, generalmente ammessa, del principio allo stato libero, dovesse avere un notevole interesse fisiologico. Per questa ragione, noi ci eravamo proposti di cercare come variasse la percentuale di esso nei vari periodi vegetativi. La pianta prescelta per queste esperienze fu il lauroceraso; ma dovemmo fin dal principio dare al nostro studio un indirizzo diverso da quello che avevamo stabilito e che ci portò a concludere che anche in questa pianta l'acido prussico si trova soltanto in forma glucosidica.

Della presenza dell'acido cianidrico libero nel lauroceraso è fatta menzione nella vecchia letteratura chimica. Winckler e Lepage, malgrado il parere contrario di Guibourt, sostennero infatti che nelle foglie di lauroceraso si trovano liberi acido cianidrico e benzaldeide accanto all'amigdalina amorfa, e che tanto l'acido cianidrico che la benzaldeide scompaiono durante l'essiccamento delle foglie ⁽³⁾.

Abbiamo cominciato le nostre esperienze col tentare di stabilire il rapporto fra acido cianidrico libero e combinato. Le determinazioni si eseguivano ogni settimana; per l'acido prussico libero, col vecchio metodo all'acqua bollente; per quello combinato aggiungendo un po' di emulsina al residuo della distillazione dopo aver ridotto le foglie in poltiglia e, passate 24 ore di riposo, distillando ancora su latte di magnesia.

⁽¹⁾ Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, serie 2^a, vol. 8^o, pag. 114 (1909).

⁽²⁾ Le stazioni sperimentali agrarie italiane, 42, 864 (1909)

⁽³⁾ Lepage, Jahresbericht der Chemie (1847-1848), 710; (1849), 432; Guibourt, ibid. (1849) 433; Winckler, ibid. (1851) 519.

I risultati ottenuti furono i seguenti:

| DATA | Peso foglie gr. | Distillazione diretta $\text{AgNO}_3 \frac{\text{N}}{10}$ cc. | Distillazione dopo macerazione $\text{AgNO}_3 \frac{\text{N}}{10}$ cc. | Distillazione diretta HCN % | Distillazione dopo macerazione HCN % |
|-------|--------------------|---|---|-----------------------------------|---|
| 25/11 | 48,0 | 16,3 | 14,8 | 0,0917 | 0,0832 |
| 3/12 | 50,0 | 16,75 | 15,5 | 0,0904 | 0,0837 |
| 10/12 | 47,2 | 16,65 | 19,8 | 0,0952 | 0,1132 |
| 17/12 | 54,0 | 23,25 | 19,5 | 0,1162 | 0,0975 |
| 24/12 | 35,7 | 14,45 | 11,6 | 0,1093 | 0,0877 |
| 30/12 | 38,7 | 20,05 | 8,05 | 0,1399 | 0,0562 |
| 7/1 | 38,2 | 12,25 | 16,5 | 0,0866 | 0,1166 |
| 14/1 | 34,8 | 14,9 | 13,2 | 0,1156 | 0,1024 |
| 21/1 | 40,8 | 17,95 | 14,4 | 0,1188 | 0,0953 |
| 28/1 | 32,2 | 10,45 | 11,6 | 0,0876 | 0,0973 |

Seguendo dunque il primo metodo proposto, che, come già dicemmo, ci aveva dato in altro caso risultato attendibile, apparirebbe che una quantità notevole di acido cianidrico si trovasse libera nelle foglie di lauroceraso. In alcune delle prove menzionate, si determinò anche l'aldeide benzoica tanto nel liquido distillato direttamente come in quello ottenuto dopo aggiunta di emulsina. Non soltanto nel secondo caso, ma anche nel primo, tale sostanza risultò sempre nel rapporto stechiometrico coll'acido cianidrico trovato. Questo fatto, ed inoltre l'incostanza delle percentuali trovate in epoche assai vicine, ci fecero supporre che acido prussico e benzaldeide, ottenuti nella distillazione diretta, non si trovassero preformati nelle foglie, ma provenissero dai relativi glucosidi. Furono quindi istituite altre esperienze per avvalorare questa supposizione, applicando anzitutto al lauroceraso quei metodi che agli altri sperimentatori avevano dato risultati migliori.

Abbiamo perciò ricercato quale differenza si sarebbe ottenuta nella quantità di acido cianidrico distillata direttamente, introducendo le foglie nell'acqua bollente in confronto col primo metodo. A tal fine, un certo peso di foglie veniva ripartito in due gruppi uguali; nel primo, si eseguiva la determinazione versando l'acqua bollente sulle foglie; nel secondo, introducendo le foglie nell'acqua bollente. Si fecero due prove che diedero i risultati seguenti:

| Numero d'ordine | Gruppo | Peso foglie gr. | Distillazione diretta AgNO ₃ $\frac{N}{10}$ cc. | Distillazione dopo macerazione AgNO ₃ $\frac{N}{10}$ cc. | Distillazione diretta HCN % | Distillazione dopo macerazione HCN % |
|-----------------|--------|-----------------|---|--|--------------------------------|---|
| 1 | 1° | 16,2 | 5,25 | 8,5 | 0,0875 | 0,1416 |
| | 2° | 16,0 | 0,7 | 11,6 | 0,0118 | 0,1957 |
| 2 | 1° | 7,0 | 2,25 | 2,7 | 0,0868 | 0,1041 |
| | 2° | 7,0 | 0,5 | 4,7 | 0,0193 | 0,1813 |

Come si vede, concordemente ai risultati di Treub per il *Prunus javanica*, anche nel lauroceraso l'acido cianidrico supposto libero è in forte diminuzione quando le foglie si introducono nell'acqua bollente.

A questo punto, abbiamo fatto una prova coll'amigdalina mescolata con un poco di emulsina, per vedere se realmente quest'ultima potesse agire sul glucoside, nelle condizioni delle esperienze precedenti. Si mescolarono gr. 0,5 di amigdalina secca con gr. 0,1 di emulsina pure perfettamente secca, e si ripartì il miscuglio in 6 piccoli involucri di carta sottile. Questi si posero in un pallone, si versò l'acqua bollente e si procedette subito alla distillazione col vapore. Ad altri 6 involucri, preparati nello stesso modo venne applicato il secondo metodo; essi cioè furono introdotti nell'acqua bollente. Tanto per l'uno che per l'altro metodo si eseguirono due prove che diedero il seguente risultato:

| | AgNO ₃ cc. | HCN corrispondente gr. |
|-----------|-----------------------|------------------------|
| 1° metodo | 1,65 | 0,0044 |
| | 1,1 | 0,0029 |
| 2° metodo | 0,1 | 0,0003 |
| | 0,1 | 0,0003 |

Adoperando i due metodi coll'acqua bollente, l'emulsina non viene dunque istantaneamente distrutta di modo che il glucoside, sebbene in piccola quantità, può venire scomposto. È certo che nelle piante, ed in particolar modo per le foglie coriacee del lauroceraso, la quantità decomposta deve essere maggiore, sia per la maggiore attività degli enzimi, sia per il tempo più lungo necessario perchè le foglie possano assumere la temperatura dell'acqua.

Abbiamo perciò sperimentato in seguito tanto il metodo coll'alcool bollente come quello colle soluzioni saline. Ecco alcuni dei risultati ottenuti:

| | Peso foglie gr. | AgNO ₃ N cc. 10 | HCN°/o |
|--|-----------------|-------------------------------|--------|
| Alcool bollente versato sulle foglie . . | 9 | 1,0 | 0,030 |
| Foglie immerse nell'alcool bollente . . | 9 | 0,6 | 0,018 |
| Soluzione di acetato potassico bollente a 110° versato sulle foglie | 8,8 | 1,5 | 0,046 |
| Soluzione di nitrato potassico bollente a 106° versato sulle foglie | 9 | 2 | 0,060 |
| Foglie immerse nella soluzione bollente di nitrato potassico | 9 | 0,3 | 0,009 |

Risulta evidente che la quantità di acido cianidrico trovata è sempre inferiore quando si introducono le foglie nei liquidi in ebullizione, ma i risultati, anche operando con questo sistema, non sono concordi.

Poichè dalle nostre esperienze nulla di positivo si poteva ancora concludere, abbiamo tentato un nuovo metodo, di facile attuazione e che, crediamo, applicato ad altre piante possa dare risultati sicuri.

Le foglie, in quantità non inferiore ai 25-30 grammi, venivano immerse per un minuto, una alla volta, in una soluzione diluitissima di potassa caustica bollente, in modo che all'atto dell'immersione l'ebullizione non si dovesse così arrestare. Il liquido alcalino si acidificava quindi con acido tartarico e si sottoponeva alla distillazione in corrente di vapore, raccogliendo il distillato su soluzione di potassa. Sul liquido ottenuto si eseguiva poi la reazione del bleu di Prussia.

Con questo metodo abbiamo fatto parecchie prove e, all'infuori di un caso nel quale, dopo tre giorni, si ebbe una lievissima traccia di precipitato azzurro appena visibile a occhio nudo, non si ottenne mai, negli altri, il minimo indizio della presenza di acido prussico.

Per giungere a questo risultato è condizione necessaria l'immersione delle foglie a una per volta allo scopo di non provocare l'abbassamento di temperatura del liquido. Difatti facemmo alcune prove introducendo nella capsula parecchie foglie contemporaneamente. Si sviluppò subito dal liquido odore di benzaldeide ed il distillato diede un abbondante precipitato di bleu di Prussia. Inoltre, se si immergono le foglie a una per volta nella soluzione alcalina alla temperatura di 80°, anzichè all'ebullizione, si ritrova pure nel distillato quantità notevolissima di acido cianidrico.

Il metodo testè descritto fu, per controllo, da noi applicato al miscuglio, preparato artificialmente, di amigdalina ed emulsina. Gr. 0,5 di amigdalina e gr. 0,1 di emulsina intimamente mescolati, vennero ripartiti in dieci involucri di carta sottile e questi introdotti uno per volta nella solu-

zione alcalina bollente. Distillando quindi il liquido acidificato, non si ottenne traccia di acido cianidrico. In una esperienza successiva, altri dieci involucri furono introdotti contemporaneamente. Questa volta si ottenne ben marcata-mente nel distillato la reazione dell'azzurro di Berlino.

Da queste esperienze pare dunque che si possa concludere che nelle foglie di lauroceraso non si trova acido cianidrico libero, oppure che esso è presente in così piccola quantità da non poter essere svelata dalla sensibi- lissima reazione del bleu di Prussia.

Riteniamo che il nostro metodo, applicato anche alle altre piante cia- nidriche, possa dare risultati decisivi.

Nelle esperienze antiche già citate di Winckler e Lepage, mentre è accennata la presenza di acido cianidrico e di benzaldeide liberi nelle foglie di lauroceraso, si fa anche rilevare che queste sostanze scompaiono durante il disseccamento delle foglie stesse. Allora tale fatto era attribuito alla vola- tilizzazione di queste sostanze; ora, almeno riguardo all'acido cianidrico, si tende a dare una interpretazione diversa. È noto infatti che Couperot (¹) lasciando disseccare lentamente all'aria le foglie di sambuco, riscontrò una notevole diminuzione dell'acido cianidrico; fatto che l'autore attribuì alla utilizzazione dal principio da parte delle cellule ancora viventi. Noi venimmo a conoscenza del lavoro di Couperot mentre eravamo occupati in una ricerca sulla stessa pianta e ripetemmo le sue esperienze le quali, forse perchè ese- guite su foglie troppo vecchie in causa della stagione già inoltrata, ci die- dero risultati negativi (²). Quest'anno alcune prove fatte su foglie giovanis- sime ci dimostrarono invece che, nella maggior parte dei casi, in conformità coi risultati di Couperot, la diminuzione in acido cianidrico, durante l'essi- camento, avviene realmente. Altrettanto trovò Treub (³), sebbene in misura più limitata, nelle sue ricerche sulle foglie di *Indigofera galeoides*. Era quindi interessante ripetere l'esperienza anche per il lauroceraso.

Con 75 grammi di foglie abbiamo formato tre gruppi uguali; nel primo fu determinato subito l'acido cianidrico, lasciando le foglie triturate in mace- razione per 24 ore; il secondo si fece essicare all'aria per 15 giorni; il terzo si essicò rapidamente in stufa a 130°. L'esperienza si eseguì in doppio e le rispettive analisi diedero i seguenti risultati:

| | 1 ^a prova | 2 ^a prova |
|--------------------------------------|----------------------|----------------------|
| HCN % iniziale | 0,1871 | 0,1933 |
| " dopo essiccamento all'aria | 0,0625 | 0,0667 |
| " dopo essiccamento in stufa | 0,1099 | 0,1130 |

(¹) Journal de Pharm. et de Chim., 29, 100 (1909).

(²) Le stazioni sperimentali agrarie italiane, 42, 876 (1909).

(³) Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, 2^a serie, vol. 8^o, pag. 96 (1909).

La diminuzione si osserva dunque massima nelle foglie seccate all'aria, ma assai notevole anche in quelle scaldate a 130°. In quest'ultimo caso, però, abbiamo dimostrato colle cartine picro sodate, introdotte a bella posta nella stufa, che l'acido cianidrico era volatilizzato; ma questo fatto deve, però, essere stato causato dalla rottura delle pareti cellulari e conseguente contatto del glucoside coll'enzima, poichè nel prolungato essiccamento a temperatura ordinaria tale volatilizzazione non avviene. Infatti abbiamo preparato, con 60 grammi di foglie, due gruppi uguali; l'uno testimone, l'altro si lasciò essiccare sotto campana in presenza di cloruro di calcio, per rendere possibile l'evaporazione, e di alcune cartine picro-sodate. L'essiccamento si compì lentamente in circa un mese e le cartine picro-sodate rimasero inalterate. La prova, anche in questo caso, si eseguì in doppio, e l'analisi dimostrò una forte diminuzione nel contenuto in acido cianidrico.

| | 1 ^a prova | 2 ^a prova |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| HCN % iniziale | 0,2027 | 0,1926 |
| ” dopo essiccamento | 0,0691 | 0,0717 |

Mentre i vecchi risultati sono, da queste esperienze, pienamente confermati, si deve ritenere che la diminuzione osservata nel contenuto in acido prussico non sia dovuta a volatilizzazione del principio, ma ad una vera utilizzazione di esso per parte delle foglie.

Mineralogia. — *Studio microscopico di una seconda meteorite trovata a Vigarano Pieve, presso Ferrara, nel febbraio 1910* (1).
Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Avevo appena ultimato lo studio microscopico (2) della meteorite caduta a Vigarano Pieve nel gennaio 1910, che per mezzo del gentilissimo signor Martini mi giunse notizia di una seconda pietra meteorica trovata nello stesso comune circa un mese dopo la caduta della prima. In una lettera del 13 maggio 1910 il Martini mi comunicava che lo scorso febbraio a Vigarano Pieve, nella località detta Vignola, che dista circa 700 m. dal fondo Saracca, ove cadde la meteorite da me descritta, fu trovata dal sig. Quirino Morandi una seconda meteorite simile alla prima nei caratteri esterni, ma più piccola e cioè del peso di kg. 4 1/2 circa. Distinguendo le due meteoriti dal cognome dei rispettivi proprietari il Martini chiamava la grande meteorite « Me-

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

(2) A. Rosati, *Studio microscopico della meteorite caduta a Vigarano Pieve, presso Ferrara, nel gennaio 1910*. Rend. R. Acc. Lincei, Cl. sc. fis. mat. nat., 1910, 1° sem., fasc. 12°.