

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

Altrettanto avviene se si impedisce la funzione clorofilliana ponendo le foglie del secondo gruppo nella stessa soluzione nutritiva, al buio. Le esperienze che qui esponiamo ebbero esse pure la durata di 4 giorni.

Numero d'ordine	Peso secco gr.		Peso floroglucide gr.		Pentosani corrisp. gr.		Pentosani per cento	
	1° gruppo	2° gruppo	1° gruppo	2° gruppo	1° gruppo	2° gruppo	1° gruppo	2° gruppo
1	1,3108	1,1816	0,0946	0,0830	0,0888	0,0785	6,77	6,60
2	1,3122	1,1348	0,0954	0,0800	0,0894	0,0758	6,81	6,68
3	1,1946	0,9732	0,0738	0,0608	0,0705	0,0589	5,90	6,05
4	1,0704	0,8958	0,0668	0,0510	0,0642	0,0501	5,98	5,59
5	1,0508	0,9296	0,0700	0,0588	0,0670	0,0572	6,37	6,15
6	1,0504	0,9356	0,0694	0,0602	0,0664	0,0582	6,32	6,29

Le foglie si mantennero sempre in ottime condizioni quindi le diminuzioni osservate tanto nel primo che nel secondo caso, non sono da attribuirsi ad azioni microbiche.

Riassumendo, apparisce da queste esperienze che:

1°) Nella pianta esaminata si osserva una tendenza all'aumento nella quantità assoluta di pentosani, durante il giorno ed alla diminuzione, durante la notte.

2°) Gli zuccheri somministrati alle foglie determinano notevoli aumenti nella quantità dei pentosani.

3°) L'esclusione della funzione clorofilliana e l'assenza di alimenti idrocarbonati determinano diminuzioni nel contenuto in pentosani.

Anche nella pianta ora studiata sembra quindi probabile che i pentosani prendano origine dagli zuccheri e che, fra altre funzioni, abbiano anche quella di materiale di riserva.

**Chimica-fisiologica** — *Ricerche chimico-fisiologiche sui tubercoli della Vicia faba*. Nota preliminare di GIOVANNI SANI, presentata dal Socio G. KÖRNER (1).

Intorno all'utilizzazione dell'azoto assimilato dai batteri delle leguminose viventi con queste in simbiosi, nei loro tubercoli radicali, si sono emesse numerose ipotesi dopo la famosa scoperta di Hellriegel pubblicata nella 59ª riunione dei medici e naturalisti tedeschi nel 1886, nessuna però venne suffragata da fatti chimico-fisiologici che soli, a mio parere, potevano risolvere l'importante questione indubbiamente assai complessa.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria del R. Istituto superiore agrario di Perugia.

In questa Nota preliminare ho l'onore di presentare a codesta illustre Accademia i risultati di alcune ricerche chimiche istituite sul tessuto bacteroidico dei tubercoli radicali della *vicia faba* al termine dello scorso febbraio, allo scopo di indagare l'andamento delle cose in proposito e spero di potere fra breve portare un contributo più largo del presente su questo argomento.

Le cognizioni sulla germinazione dei semi ricchi di sostanze proteiche ed i fatti acquisiti alla scienza sulla facoltà delle piante clorofilliche di valersi per la loro nutrizione azotata di sostanze organiche (ammino-acidi) a semplice edificio molecolare, dovevano naturalmente far pensare che la sostanza organica azotata complessa elaborata dai microorganismi delle leguminose nei tubercoli radicali, soggiacesse ad idrolisi per dar luogo a formazione di materiali diffusibili attraverso membrane e quindi utilizzabili dalle piante ospiti. Tale supposizione è confermata dai risultati delle mie ricerche.

Data la scarsità del materiale che ho potuto avere a mia disposizione finora, sono molte, troppe le lacune di questo modesto lavoro, ma ho fede di poterle colmare se avrò a mia disposizione i mezzi materiali. Con questa riserva mi affretto alla pubblicazione dei pochi fatti raccolti per affermare la mia priorità in questo studio.

Io sono partito dalla raccolta di piante di *vicia faba* coltivate qui per averne frutto precocemente, raccolta compiuta nel periodo che precede la fioritura delle piante ed ho dosato l'azoto complessivo nei tubercoli, nella zona corticale dei tubercoli, nelle radici con tubercoli, nello stelo, nelle foglie per avere un criterio della distribuzione delle sostanze azotate in questi diversi organi della pianta allo stato fresco nel momento preso in considerazione, ed ottenni questi dati:

	Tubercoli	Zona corticale dei tubercoli	Radici	Steli	Foglie
Umidità %	83,12	—	87,49	90,55	87,05
Azoto totale %	0,965	tracce	0,2987	0,1635	0,707
	—	—	—	0,065	0,7995

Risulta evidente che l'azoto contenuto in notevole quantità nei tubercoli e precisamente nel tessuto bacteroidico, (nella zona corticale non se ne contengono quantità dosabili), si trasporta e si aduna nelle foglie. (Si rifletta alla sproporzione grande fra il peso dei tubercoli ed il peso delle foglie e degli altri organi).

Poi ho voluto vedere quale fosse il rapporto fra il contenuto in azoto proteico nei tubercoli e l'azoto dei prodotti di decomposizione di questi ed ho avuto:

AZOTO NON PROTEICO % 0,033 PER DIFFERENZA.

Il liquido filtrato dopo trattamento con idrato di rame era azzurro. Come si vede i prodotti di decomposizione sono presenti in piccolissime

quantità e ciò è ovvio se si pensa che questi, come sostanze cristalloidi, sono naturalmente destinati a migrare, appena formati, dalle radici, per lo stelo, alle foglie ove generano nuova sostanza proteica e la loro presenza nel luogo di formazione non può essere che effimera.

Data la presenza di prodotti di idrolisi delle sostanze proteiche nei tubercoli radicali della *vicia faba*, mi sono proposto di indagare prima la causa della loro formazione, poi la natura degli ammino-acidi presenti. Logicamente si doveva aspettare di trovare in rapporto maggiore quelli meno rapidamente utilizzati dalle piante e siccome questi materiali sono poi destinati, in gran parte, alla edificazione delle proteine dei frutti saranno probabilmente identici a quelli che dalle globuline contenute nel seme di fava maturo si potranno ottenere per idrolisi, il che mi propongo di vedere in seguito.

Frattanto agli scopi sopra indicati una parte dei tubercoli separati dalle radici delle piante venne posta in bottiglie a tappo smerigliato e trattata con alcool assoluto lasciandola a sè per alcuni giorni, si ottenne in questo modo una deacquificazione grande. Separati i tubercoli dall'alcool che si colora in giallo bruno, essi vennero stesi su carta e liberati dall'alcool per lenta evaporazione, risultano così secchi, friabili; poscia frantumati minutamente in mortaio e trattati con glicerina acquosa alla temperatura di 35° circa in termostato per 48 ore. Separato l'estratto glicerico, unito a questo il liquido di spremitura al torchio dei tubercoli, l'insieme venne rapidamente filtrato per candele Chamberland. Il prodotto fatto cadere su alcool assoluto a gocce fornisce un precipitato che sciolto in acqua e riprecipitato con alcool assoluto raccolto ed essiccato nel vuoto su acido solforico, si presenta in polvere bianca, che ha la proprietà di solubilizzare prontamente una globulina dei ceci che attualmente si sta lavorando in questo laboratorio.

Tornerò ad occuparmi diffusamente di questo enzima appena ne avrò ottenuto una certa quantità, tanto per studiarne la composizione chimica e la entità della idrolisi che è capace di provocare, quanto per stabilire se la sua attività è in qualche modo influenzata dalla presenza di un composto minerale che accompagna in coppia le sostanze organiche solubili in acqua contenute nel tessuto bacteroidico dei tubercoli radicali della *vicia faba*.

Un'altra porzione di tubercoli, la maggiore, venne da me pestata energicamente in mortaio, quindi fatta bollire a lungo con acqua distillata, poi trattata con idrato di rame e bollita ancora per molto tempo. Il liquido filtrato ha colore azzurro intenso e trattato con acido solfidrico per separarne il rame, separato per filtrazione il solfuro di rame fornisce un liquido che venne evaporato a concentrazione pressochè sciropposa ed abbandonato a cristallizzare. Dopo un giorno di riposo si ha nel fondo della capsula un'abbondante crosta cristallina gialla costituita da cristalli di varia forma, minuti, nella quale sono come incastonati dei cristalli bianchi voluminosi. Questi

cristalli vennero separati dalla massa cristallina staccandoli, ad uno, ad uno, con una pinza, lavati con acqua fredda e in parte consegnati come tali al prof. Artini che ebbe la bontà di determinarne le costanti cristallografiche. I rimanenti vennero ridisciolti in acqua bollente e posti a ricristallizzare ottenendone in 24 ore dei magnifici cristalli ben sviluppati, brillanti dall'aspetto dell'asparagina, e che si trattasse di questa sostanza mi è stato confermato dalle seguenti determinazioni:

Acqua di cristallizzazione: gr. 0,1854 perdettero gr. 0,0223 di acqua il che dà %:

Trovato	Teorico per l'asparagina $C^4H^8N^2O^3 \cdot H^2O$
12,02	12,00

Azoto: gr. 0,1854 di sostanza diedero cc. 31,5 di N alla pressione 728 ed alla temperatura di 23° il che dà:

N %	Trovato	Calcolato per l'asparagina
	18,77	18,67 %

Il prof. Ettore Artini mi comunicava che la sostanza studiata non era altro che asparagina levogira.

La crosta cristallina dalla quale meccanicamente ho separato l'asparagina, estratta con alcool a 90°, cede a questo solvente una piccola quantità di una sostanza che cristallizza in aculei brillanti delle proprietà della glicocola.

Sottoposti all'analisi si ebbero questi risultati: gr. 0,2121 di sostanza fornirono  $cm^3$  36,2 di N a 723 mm. di pressione e 22° C.

Gr. 0,2339 di sostanza fornirono gr. 0,2769 di  $CO^2$  e gr. 0,1358 di  $H^2O$  dai quali dati si ha:

Trovato	Teorico per $C^2H^6O^2N$
N = 18,76	18,66
C = 31,63	32
H = 6,41	6,66

Come si vede la sostanza non è altro che glicocola.

Dalla massa cristallina residua che è costituita da diversi ammino acidi perchè dà con idrato o con carbonato di rame sali solubili di rame a fianco di una tenue quantità di sale insolubile di rame azzurro pallido, non mi fu possibile separare finora per cristallizzazione frazionata alcun prodotto puro, identificabile con analisi elementare. La piccola quantità di sale ramico insolubile scomposta con  $H^2S$  fornisce una soluzione che dà delle pagliuzze brillanti che hanno l'aspetto di fenil-alanina, ma che non ottenni in quantità analizzabile.

Il sciroppo separato dalla crosta cristallina è pure una miscela di ammino acidi. Tanto questo diluito, prima e dopo idrolisi, quanto la crosta cristallina sciolta in acqua prima e dopo idrolisi, non manifestano alcuna azione riducente sopra il liquido di Feheling, il che esclude la presenza di idrati di carbonio nella soluzione acquosa risultante dall'estrazione a caldo dei tubercoli.

Non potendo per cristallizzazione frazionata riuscire a separare i diversi ammino acidi presenti nella soluzione acquosa risultante dalla decomposizione dei sali di rame, ho tentato di fare ricorso alla cristallizzazione della soluzione ramica portandola a concentrazione ed abbandonandola a sè sopra  $H^2SO^4$ , ma ottenni risultato affatto negativo.

Sicchè sono venuto nella convinzione della necessità di ricorrere al metodo della eterificazione del Fischer, applicato da lui e dai suoi molti collaboratori nello studio dei prodotti di idrolisi di numerose sostanze proteiche, metodo che come dice il Fischer stesso (1) trae la sua origine dalle ricerche del Kraut (2) e dello Schilling, e specialmente da quelle di Teodoro Curtius.

Spero per questa via di potere separare tutti gli ammino-acidi presenti nel tessuto bacteroidico dei tubercoli radicali della *vicia faba*, mentre, come ho detto, parallelamente, mi riservo di studiare i prodotti di idrolisi delle globuline del seme della pianta stessa.

#### Mineralogia — *Mizzonite di Capo d'Arco (isola d'Elba)*. Nota di ERNESTO MANASSE, presentata dal Socio STRUEVER.

Fra i minerali della Toscana sono stati varie volte citati il dipiro e la couzeranite; ma le determinazioni, quasi sempre, furono fatte in base a pochi, non sicuri caratteri; ed infatti, come vedremo nel corso di questa breve Nota, nella massima parte dei casi non si trattava di specie appartenenti al gruppo delle scapoliti.

Dal Pilla prima e, da A. D'Achiardi più tardi fu fatta menzione del dipiro del bardiglio del Botro dei Marmi, presso Campiglia (3). Ma il D'Achiardi stesso diede come molto dubbiosa la determinazione precedente del Pilla, non avendo potuto osservare, quali caratteri del supposto dipiro, che la forma bacillare dei cristallini e la facile fusione loro in uno smalto bianco-latteo, bolloso. Questo stesso minerale fu poi ricordato come dipiro anche dal

(1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XXXIX (1906).

(2) Ann. d. Chemie. CLXXVII, pag. 267 (1875); CLXXXII, pag. 172 (1876).

(3) A. D'Achiardi, *Mineralogia della Toscana*, vol. II, pag. 64, Pisa 1873.