

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

trascurabile si fecero delle ricerche contando i numeri delle oscillazioni fra limiti d'ampiezze più grandi dei soliti e cioè fra $8^{\circ}28'55''$ e $7^{\circ}29'38''$. I risultati sono consegnati nella seguente tabella B compilata come la precedente tabella A:

TABELLA B

Data ed ora delle esperienze	Senza scariche	Con le scariche	Senza scariche
29 settembre 1910 — 17 ^h	60	76	—
1 ottobre " — 8	64	73	—
1 " " — 17	62	74	59
2 " " — 9	64	70	52
4 " " — 17	59	75	61

Nelle successive esperienze furono adoperati gli oscillatori di Lodge e di Righi, ed anche con questi apparecchi si trovò una diminuzione della rapidità di smorzamento.

Chimica-Fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali.* Nota IV. *Sulla tecnica del metodo elettrometrico per lo studio della reazione dei liquidi dell'organismo* ⁽¹⁾. Nota del dott. G. QUAGLIARIELLO, presentata dal Corrispondente F. BOTTAZZI.

L'applicazione del metodo delle pile a concentrazione per lo studio della reazione ai liquidi dell'organismo è stata feconda di risultati per la Fisiologia, e può dirsi che un nuovo capitolo si è aperto alla indagine degli studiosi sull'equilibrio fra basi e acidi nell'organismo animale, capitolo in cui, se molto è stato già fatto, grazie alle originali ricerche di L. J. Henderson ⁽²⁾, molto ancora resta da fare, sia come lavoro analitico (raccolta di nuovi dati), sia come lavoro di sintesi e di interpretazione.

Ed è perciò che, per consiglio del prof. Bottazzi, mi propongo di portare il mio contributo sperimentale a tale importante argomento.

La maggior difficoltà che s'incontra nell'applicazione pratica del metodo elettrometrico è costituita dal potenziale di diffusione che si stabilisce fra il liquido in esame e il liquido campione.

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

⁽²⁾ L. J. Henderson, *Das Gleichgewicht zwischen Basen und Säuren im tierischen Organismus.* *Ergebn. d. Physiol.*, VIII, 254, 1909.

I metodi consigliati per ovviare a questa difficoltà sono tre:

1° Il calcolo di questo potenziale con la formula di Planck (¹).

2° L'abolizione o la riduzione al minimo di questo potenziale mediante aggiunta di un elettrolito indifferente in eccesso alle due soluzioni, così che la concentrazione di questo elettrolito nei due elettrodi sia eguale, e notevolmente più grande che la concentrazione degli idrogenioni o degli idrossilioni.

3° L'inserzione, fra le due soluzioni, di una soluzione concentrata di KCl.

Il primo metodo non è applicabile ai liquidi dell'organismo, perchè, trattandosi di liquidi complessi, non è possibile adattare la formula di Planck al calcolo del potenziale di diffusione.

Il secondo metodo, applicato per la prima volta da Bugarsky (²), è quello oggi comunemente adoperato nei liquidi dell'organismo. Secondo questo metodo, la composizione dei liquidi organici non viene alterata, ma il liquido campione viene preparato con soluzione di NaCl della stessa concentrazione del liquido in esame. L'unione fra i due liquidi vien fatta con soluzione di NaCl pura, alla stessa concentrazione. Colla formula di Planck si calcola poi il potenziale di diffusione che si stabilisce fra la soluzione campione e il NaCl (³).

Questo metodo è applicabile a quei liquidi dell'organismo, e sono quasi tutti, in cui la massima parte degli elettroliti si trova sotto forma di NaCl. Esso richiederebbe la determinazione caso per caso del contenuto in NaCl del liquido in esame. Ma in realtà ciò non è, almeno nei casi ordinari, necessario. Per il sangue, ad esempio, conoscendosi che la concentrazione del NaCl oscilla intorno a 0,125 gr. eq. per litro, si può senza altro prendere questo valore come costante.

Per l'urina il valore medio della concentrazione del NaCl è di 0,2 gr. eq. per litro. Ma già per l'urina le oscillazioni sono abbastanza forti, e possono trovarsi, anche in condizioni fisiologiche, valori notevolmente più elevati o più bassi.

Ma la determinazione della concentrazione del NaCl, diventa assolutamente indispensabile, sia pel sangue sia per l'urina, in condizioni sperimentali o patologiche, e, di conseguenza, la preparazione di soluzione campione con corrispondente concentrazione di NaCl.

Per altri liquidi dell'organismo poi, per esempio la bile, che contiene altri sali in quantità complessivamente eguale o maggiore che il NaCl, il metodo non è applicabile.

(¹) M. Planck, Wiedemanns Annalen, XXXIX, 161; XL, 561, 1890.

(²) Bugarsky, Zeitschr. f. anorg. Chemie, XVI, 1897.

(³) G. Farkas, *Ueber die Concentration der Hydroxyionen im Bluserum*. Pflüg. Arch., XCXIII, 551, 1903.

Il terzo metodo fu ideato fin dal 1896 dal Tower⁽¹⁾, il quale notò la tendenza che aveva il KCl ad abolire il potenziale di diffusione; tendenza tanto più notevole, quanto più elevata era la concentrazione a cui veniva adoperato.

E più recentemente il Bjerrum⁽²⁾, riprendendo gli studi del Tower, ha dimostrato che se si determina la F. E. M. unendo i due liquidi con soluzione semisatura e satura di KCl, coll'estrapolazione si ottiene il valore vero di F. E. M., quello cioè che si otterrebbe se il potenziale di diffusione fosse nullo. Questo metodo ha quindi sul precedente il vantaggio notevole di essere sempre applicabile, senza bisogno di misure e correzioni preventive, a qualsiasi liquido dell'organismo.

Esso è stato recentemente applicato all'urina da Ringer⁽³⁾ e al siero di sangue da Löb e Higuchi⁽⁴⁾ e da Hasselbach⁽⁵⁾. Ma un confronto fra i risultati che si ottengono col metodo di Bugarszky e col metodo di Bjerrum, non è stato mai fatto. Ho creduto perciò utile, avendo stabilito di adottare nelle mie ricerche quest'ultimo metodo, di fare delle ricerche comparative sul siero di sangue.

Nei miei esperimenti mi son servito di elettrodi a idrogeno tipo Szili⁽⁶⁾.

Tre elettrodi venivano riempiti col siero di sangue, e tre con la soluzione campione (HCl 0,01 n. in H₂O, oppure in NaCl 0,125 n.). Le misure vennero perciò fatte su tre coppie di elettrodi: e quando due almeno dei tre valori così ottenuti non coincisero, l'esperienza venne scartata.

Per l'unione fra i due elettrodi mi son servito di capillari di vetro riempiti con soluzione 1,75 e 3,50 n. di KCl, o con soluzione 0,125 n. di NaCl.

Nelle mie ricerche la pila era costituita nel seguente modo:

H | Siero | KCl 1,75 o 3,5 n. | HCl 0,01 n. | H,

oppure

H | Siero | NaCl 0,125 n. | HCl 0,01 n. in NaCl 0,125 n. | H.

(1) O. F. Tower, *Ueber Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen verdünnter Lösungen*. Zeitschr. f. physik. Chem., XX, 198, 1896.

(2) N. Bjerrum, *Ueber die Elimination des Diffusionspotentials zwischen zwei verdünnten Lösungen durch Einschalten einer konzentrierten Chlorkaliumlösung*. Zeitschr. f. physik. Chem., LIII, 428, 1905.

(3) W. E. Ringer, *Zur Acidität des Harns*. Zeitschr. f. physiol. Chemie, LX, 341, 1909.

(4) W. Löb. u. S. Higuchi, *Ueber Ionenkonzentrationen in Organflüssigkeiten*. Bioch. Zeitschr., XXIV, 92, 1910.

(5) K. A. Hasselbach, *Elektrometrische Reaktionsbestimmung Kohlensäurehaltiger Flüssigkeiten*. Bioch. Zeitschr., XXX, 317, 1910.

(6) A. Szili, *Untersuchungen über den Hydroxylionengehalt des placentaren (fötalen) Blutes*. Pflüg. Arch., CXV, 72, 1906.

La F. E. M. venne misurata col metodo della compensazione mediante un reostato di 10.000 ohm diviso al decimo, e un galvanometro del d'Arsonval. Alla F. E. M. dei due elettrodi venne opposta quella di un accumulatore, la cui F. E. M. fu misurata, prima e dopo ogni esperimento, contro un elemento normale Weston.

Nella tabella I sono riportati alcuni dati di misure di forza elettromotrice fatte coi due metodi sullo stesso siero di sangue.

Numero	DATA		FORZA ELETTROMOTRICE IN VOLTA					Differenza tra la F. E. M. ottenuta coll'extrapolazione col KCl, e col metodo Bugarszky
			Con KCl 1,75 n.	Con KC. 3,5 n.	Differenza	valore extrapolato	Col metodo Bugarszky	
1	1911, 2/3	Siero sangue uomo	0,3390	0,3402	0,0012	0,3414	0,3419	— 0,0005
2	" 21/3	" cane	0,3254	0,3261	0,0007	0,3267	0,3305	— 0,0038
3	" 29/3	" "	0,3320	0,3331	0,0011	0,3342	0,3373	— 0,0031
4	" 4/4	" coniglio	0,3213	0,3221	0,0008	0,3229	0,3255	— 0,0024
5	" 27/4	" uomo	0,3421	0,3430	0,0009	0,3439	0,3473	— 0,0034
6	" 28/4	" "	0,3325	0,3331	0,0006	0,3337	0,3366	— 0,0029
7	" 28/4	" "	0,3484	0,3506	0,0012	0,3518	0,3540	— 0,0022

Dai dati riferiti nella tabella I, risulta evidente che fra la F. E. M. determinata col metodo di Bugarszky, e quella determinata col metodo di Bjerrum, esiste una differenza a vantaggio della prima, che oscilla intorno a 0,0025 volta. La differenza non è veramente notevole, specie se si tien conto dell'errore del metodo, così che dal punto di vista pratico si può affermare che i risultati ottenuti coi due metodi coincidono sufficientemente. Ma, d'altra parte, il fatto che la differenza, per quanto piccola, ha sempre lo stesso segno, dimostra che essa è indipendente dall'errore sperimentale.

Resta perciò da vedere quale dei due valori di F. E. M. è quello che s'avvicina di più al valore reale.

La questione non si può risolvere con certezza assoluta, perchè non è calcolabile il valore teorico di F. E. M. Però è molto probabile che migliore sia il valore ottenuto col KCl; e ciò per due ragioni soprattutto:

1° Col metodo di Bugarszky il potenziale di diffusione che si genera al contatto fra il siero e la soluzione 0,125 n. di NaCl viene completamente trascurato: ora questo potenziale può essere ridotto ai minimi termini, ma esiste certamente.

2° Dalle esperienze del Bjerrum, condotte con soluzioni semplici di acidi, risulta che l'errore del valore di F. E. M. ottenuto colla estrapolazione, è al massimo dello stesso ordine di grandezza della differenza fra i valori ottenuti colle due soluzioni di KCl. Ora, poichè nelle mie esperienze la dif-

ferenza massima fra le due misure è stata di 1 millivolta. l'errore dovuto alla possibile incompleta abolizione del potenziale di diffusione mediante il KCl non può spiegare la differenza fra i valori ottenuti coi due metodi.

Si può perciò senz'altro concludere che la causa della differenza è nella trascuranza che col metodo di Bugarszky si fa del potenziale di diffusione fra siero e soluzione di NaCl, potenziale la cui direzione deve essere nella stessa direzione del potenziale della pila, per cui i due potenziali si sommano, e danno una F. E. M. leggermente superiore alla reale.

E dal punto di vista pratico è pure interessante l'osservazione che l'errore che si commette nella misura della F. E. M. quando l'unione fra gli elettrodi è fatta anche colla semplice soluzione 3,5 n. di KCl, è minore di quello che si commette col metodo di Bugarszky.

Chimica. — *Localizzazione e distribuzione dell'essenza nel Bupleurum fruticosum* (Linn.)⁽¹⁾. Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Socio L. BALBIANO.

Nell'intraprendere lo studio chimico dell'essenza del *Bupleurum fruticosum* (Linn.), ritenemmo utile vedere simultaneamente come l'essenza stessa sia distribuita nella pianta e quali siano gli organi nei quali si forma, quali quelli destinati alla sua circolazione ed alla sua conservazione, nella speranza che lo studio botanico e microscopico della pianta ci permettesse di affrontare con maggiori cognizioni il problema importante della genesi e dell'ufficio dell'essenza nella pianta.

Il *Bupleurum fruticosum* (Linn.) (Ombrellifera, Ortosperme) è pianta a foglie coriacee, oblungho-lanceolate, od oblunghie, uninervie, attenuate alla base, sessili, ombrelli da 6 a 24 raggi, involucri ed involucretti a foglie allungate, decidue, frutto oblungho, liscio, con costole acutamente carenate, e vallecole con una vitta. È un frutice da 1 a 2 metri, con rami alterni, eretto, con corteccia cenerognola sul tronco, rossastra nei rami. Foglie oblungho-lanceolate, minori alla base dei ramoscelli, alcune obovate, tutte attenuate alla base, sparse, perennanti, acute, leggermente mucronate, raramente un poco ottuse o mutiche, col margine intero, subcartilaginee, superficie lucente, verde, la parte inferiore glauco-pallida, leggermente penninervie e reticolatovenose, con la nervatura mediana prominente.

Le ombrelle terminali sono peduncolate, convesse, coi raggi cilindrici od angolati. Involucri con 4 a 6 foglioline, oblunghie, raramente ovate, trinervie, acute od ottuse, più brevi assai dell'ombrella, riflesse e poi caduche.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari.