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

Chimica fisica. — *Ricerche dilatometriche. Nuova forma di dilatometro per miscele di liquidi* [1]. Nota I del Corrisp. Filippo Bottazzi e di G. Buglia.

I cambiamenti di stato delle sostanze proteiche durante i processi di soluzione e di precipitazione, di coagulazione enzimatica e termica, di scissione idrolitica ecc. sono stati, in questi ultimi anni, oggetto di numerose e profonde indagini, e i risultati finora ottenuti sono veramente soddisfacenti. Per mettere in evidenza e seguire analiticamente quei cambiamenti di stato chimico-fisico, i più svariati metodi sono stati utilizzati, che qui non accade di ricordare.

Un solo metodo non è stato finora, che noi si sappia, applicato allo studio di quei problemi: esso è il metodo dilatometrico. E pure è lecito supporre che variazioni di volume del sistema in esame occorrano quando in esso si svolge qualcuno dei processi dianzi ricordati, p. es. durante la coagulazione del plasma sanguigno e del latte, durante la digestione peptica o triptica delle proteine alimentari ecc.

Non appena noi ci siamo accinti all'indagine dilatometrica dei processi enumerati, ci siamo, però, subito accorti che bisognava innanzi a tutto escogitare una nuova forma di dilatometro, il quale permettesse che, a un dato momento, avvenisse la mescolanza di due liquidi (la soluzione o sospensione di proteina da una parte, e il reagente dall'altra), senza che occorresse di far subire alcuna manipolazione all'apparecchio, e dopo che i due liquidi avessero raggiunto la temperatura costante del termostato.

Descriviamo in questa prima Nota l'apparecchio da noi ideato a tale scopo. Nelle Note successive renderemo conto dei resultati finora ottenuti, che ci sembrano soddisfacenti.

Principio su cui è fondato l'apparecchio.

Il principio su cui è fondato l'apparecchio è assai semplice: due recipienti possono comunicare ampiamente fra loro, e quindi i liquidi in essi contenuti mescolarsi, quando avviene la fusione di un setto, che li separa, setto formato da una sostanza fusibile ad una data temperatura. Variando il grado di fusibilità del setto si può variare la temperatura alla quale si desidera che avvenga la mescolanza dei liquidi. Naturalmente i liquidi contenuti nei due recipienti non devono essere di tale natura o contenere sostanze capaci di sciogliere il setto che li separa.

[1] Ricerche fatte nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

Descrizione dell'apparecchio.

L'apparecchio (fig. 1) si compone delle seguenti parti:

1) Una bolla di vetro, *a*, a forma di stomaco, che da un lato porta saldato un capillare *b*, e dall'altro presenta un'apertura, smerigliata sulla faccia interna, avente forma di collo di bottiglia (a^1).

2) Un tubo cilindrico *c* che, essendo smerigliato per un certo tratto della sua faccia esterna, si adatta perfettamente a guisa di tappo nell'apertura suddetta. L'estremità inferiore di questo tubo arriva nella bolla *a* e presenta un lieve restringimento (c^1) con orlo piano, arrotato.

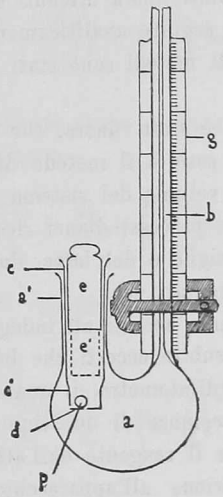

Fig. 1.

3) Un dischetto *d* di vetro, o di ebanite, di diametro eguale al diametro esterno dell'estremità inferiore del tubo *c*. Questo dischetto ha un piccolo forellino nel centro.

4) Un tappo *e* di vetro pieno, smerigliato, che chiude l'apertura superiore del tubo cilindrico *c*. Questo tappo può essere di varia lunghezza (e^1).

5) Una pallina di vetro *p* situata nell'interno del tubo *c*.

6) Una scala millimetrata *g* fissata dietro al capillare.

Modo di usare l'apparecchio.

Dopo avere lavato tutte le parti costituenti l'apparecchio con miscela di acido solforico e bicromato di potassio, con acqua comune, e ripetutamente con acqua distillata bollita, si riempie il tubo *c* e la bolla *a* coi liquidi di cui si vuol conoscere la variazione di volume quando si mescolano fra loro.

Riempimento del tubo c. — Al di sopra del dischetto (*d*) posto su di una lastra di vetro, si adatta l'apertura inferiore del tubo *c* in modo che questo abbandonato a sè rimanga verticale. Con un piccolo pennello intriso di paraffina fusa o di grasso fuso si passa

tutto attorno al dischetto così che questo, dopo che la paraffina o il grasso si è solidificato, rimanga aderente all'estremità inferiore del tubo *c*. Allora con una sottile spatola metallica si stacca il dischetto dalla lastra di vetro e si toglie il superfluo di paraffina o di grasso aderente all'estremità del tubo *c*. È utile poi con lo stesso pennellino rendere più salda, ove occorra, l'unione fatta e assicurarsi che fra il tubo e il dischetto non passa liquido. Tenendo quindi applicato il polpastrello di un dito al forellino del dischetto, si riempie il tubo di liquido, e vi si pone dentro la pallina di vetro. Si chiude l'apertura superiore del tubo *c* col tappo *e* lievissimamente ingrassato. La pressione che si esercita sul liquido, quando si introduce il tappo, farebbe forse staccare il dischetto se questo non presentasse il forellino, da cui esce una certa quantità di liquido.

Riempito così il tubo *c*, e dopo avere constatato che nell'interno non v'è rimasta la più piccola bolla d'aria, lo si capovolge, e con carta bibula si assorbe il poco liquido che rimane nelle vicinanze del forellino del dischetto; infine si chiude il forellino con una piccola goccia di paraffina fusa.

Riempimento della bolla a. — Occorre avere l'avvertenza di riempire la bolla *a* con liquido ad una temperatura di poco inferiore (4°-5° C.) a quella alla quale avviene la fusione della paraffina o del grasso di cui ci si è serviti per fissare il dischetto *d* al tubo *c*. Giacchè, trascurando questa precauzione, quando poi si porta l'apparecchio alla detta temperatura di fusione (vedi appresso), il liquido contenuto nella bolla *a*, che già s'era innalzato per un certo tratto nel capillare al momento dell'introduzione del tubo *c* nell'apertura a^1, continua ad innalzarsi e potrebbe raggiungere l'estremo superiore del capillare. La qual cosa renderebbe impossibile l'osservazione se la mescolanza dei due liquidi desse luogo ad un aumento di volume considerevole.

Introdotto il tubo *c* nell'apertura (a^1) della bolla *a*, dopo aver leggermente ingrassato le parti smerigliate, si asciuga all'esterno l'apparecchio, e con paraffina o con altra sostanza fusibile a temperatura molto elevata si ricopre a guisa di cappuccio il tappo *e*, l'orlo sporgente del tubo *c* e l'estremità superiore dell'apertura a^1. Questo cappuccio serve a fissare ancora meglio il tappo *e* e il tubo *c*.

Così preparato l'apparecchio lo si immerge in un termostato ad acqua assai profondo sino quasi all'estremità superiore del capillare.

La temperatura del termostato deve essere costante e regolata in modo che la paraffina o il grasso col quale si è fissato il dischetto *d* al tubo *c* fonda lentamente (circa in 30′). Così si ha la certezza che il liquido contenuto nel dilatometro ha raggiunto la temperatura del termostato prima che avvenga il distacco del dischetto. Della qual cosa del resto possiamo assicurarci osservando se la colonna liquida rimane ad un livello stazionario nel capillare. Alcune volte, quando la paraffina o il grasso si è fuso, il peso della pallina di vetro è sufficiente a far staccare il dischetto, e a permettere la mescolanza del liquido contenuto nel tubo *c* col liquido contenuto nella bolla *a*. Ma più apesso è necessario facilitare il distacco, afferrando l'estremità superiore del capillare e imprimendo all'apparecchio, senza toglierlo dal termostato, alcuni rapidi e brevi movimenti dall'alto al basso.

Avvenuto il distacco del dischetto, a varî intervalli di tempo si agita di nuovo l'apparecchio e si osserva l'altezza a cui giunge la colonna liquida nel capillare. L'osservazione deve continuare sino a che si è certi che l'altezza rimane costante.

Precauzioni necessarie per evitare alcune cause di errore.

Come per gli altri dilatometri, è assolutamente necessario evitare la presenza o la formazione di bollicine gassose nell'interno dell'apparecchio. Per raggiungere questo scopo, oltre che lavare, come si disse, l'apparecchio con acido solforico ed acqua bollita, con-

viene far bollire i liquidi che vi si mettono dentro, oppure usare, se si tratta di soluzioni acquose, acqua in antecedenza bollita. In alcuni casi però questo non essendo possibile (come ad esempio nel caso dei liquidi dell'organismo, siero del sangue ecc.), si ricorre a quest'altro mezzo: si lasciano i liquidi per un tempo sufficientemente lungo ad una temperatura eguale o un poco superiore alla temperatura del termostato, cioè a quella temperatura alla quale si vuol fare avvenire la mescolanza dei due liquidi.

Del resto, indipendentemente dal fatto che così si può evitare la formazione di bollicine gassose, conviene riscaldare in antecedenza i liquidi e porli nell'apparecchio (tanto nel tubo *c*, quanto nella bolla *a*) ad una temperatura non molto inferiore a quella alla quale avverrà la mescolanza, non soltanto perchè in questo modo, come già si disse, si potrà utilizzare per l'osservazione dilatometrica tutta o quasi tutta la lunghezza del capillare, ma anche affinchè il liquido che si pone nel tubo *c* non subisca un aumento di volume molto grande, per cui avverrebbe il distacco del dischetto prima della fusione della paraffina o del grasso, e quindi prima che i liquidi avessero raggiunto la temperatura del termostato. Si noti che, data la distensibilità dell'anello di paraffina in prossimità del punto di fusione di essa, la dilatazione del liquido contenuto nel tubo *c* non può essere notevolmente impedita.

Una modificazione dell'apparecchio sopra descritto.

L'esperienza acquistata durante le ricerche finora eseguite, di cui renderemo conto nelle successive Note, ci ha consigliato una semplificazione dell'apparecchio già descritto.

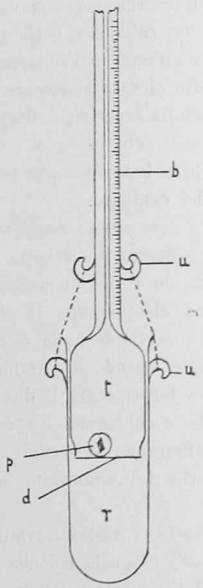

Fig. 2. — *t*, tappo vuoto; *r*, recipiente cilindrico, *u*, uncini di vetro.

Infatti, come si vede nella fig. 2, il dilatometro può essere costituito di due sole parti: un tappo vuoto *t*, al quale è saldato il capillare, e un recipiente cilindrico *r*.

Il tappo vuoto (*t*) sostituisce il tubo *c* dell'altro apparecchio; il recipiente cilindrico (*r*) sostituisce la bolla *a*.

I vantaggi che presenta questa nuova forma dell'apparecchio sono i seguenti:

1) Una sola smerigliatura.

2) Più facilmente si possono mescolare liquidi a volumi eguali, oppure a volumi molto differenti. Infatti ci possiamo servire dell'apparecchio in modo da riempire tanto il recipiente *r* come il tappo *t* con lo stesso liquido (in questo caso la fissazione del dischetto (*d*) diventa inutile e sarà sufficiente servirci di un vetrino copri oggetti che al momento della introduzione del tappo nel recipiente si staccherà spontaneamente), e porre nell'interno del recipiente *r* un piccolo tubicino ripieno di altro liquido e otturato alle due estremità con un sottile cappuccetto di paraffina, o con un piccolo tappo di grasso, a seconda della temperatura alla quale si vuole avvenga la mescolanza.

3) La forma cilindrica dell'apparecchio permette di ottenere una mescolanza dei due liquidi più rapida e uniforme: giacchè se si mette nell'interno della pallina *p* un pezzetto di ferro si può facilmente, con un'elettrocalamita, imprimere ad essa dall'esterno movimenti di abbassamento e innalzamento. La qual cosa è utile quando i due liquidi diffondono lentamente.

Coll'uso dell'elettrocalamita si potrà anche determinare il distacco del dischetto e quindi la mescolanza dei due liquidi al momento voluto.

Del resto, il principio rimanendo lo stesso, si può dare all'apparecchio forme diverse. E noi stiamo, infatti, costruendone un altro che certamente sarà migliore dei due qui descritti.

Chimica fisica. — *Ricerche dilatometriche. Primi resultati riguardanti soluzioni non colloidali* (1). Nota II del Corrispondente F. Bottazzi e G. Buglia.

Abbiamo innanzi tutto determinato la capacità delle varie parti componenti il nostro apparecchio (2).

La capacità del tubo *c* può essere diminuita a volontà introducendo in esso invece del tappo *e* più corto, tappi di forma eguale ma di lunghezza variabile, nel qual modo lo spazio che rimane fra l'estremità inferiore del tappo e il disco che chiude inferiormente il tubo *c* può essere ridotto a un volume minore di un cm^3.

Anche la capacità della bolla *a* può essere ridotta, per es. introducendovi palline di vetro.

Capacità delle varie parti del nostro dilatometro.

1) Mercurio contenuto nel tubo *c* (chiuso superiormente col tappo *e*, inferiormente col dischetto *d* e colla pallina di vetro *p* nell'interno): gr. 14,5999 alla temperatura di 23°,5 C.

(1) Ricerche eseguite nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(2) Vedi questi *Rendiconti*, pag. 628.