

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Sulla esistenza di complessi tra sostanze puriniche e il salicilato sodico* (¹). Nota di G. PELLINI e M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In continuazione alle ricerche eseguite sul comportamento di talune ureidi e sostanze puriniche rispetto a soluzioni di benzoato sodico (²), noi riferiamo in questa Nota i risultati ottenuti nello studio della costituzione di due altri preparati usati in farmacia: « Salicilato di sodio e caffeina » e « salicilato di sodio e teobromina ».

Era da aspettarsi che il comportamento di tali preparati, in soluzione e allo stato solido, dovesse essere analogo a quello delle stesse sostanze puriniche unite al benzoato sodico.

L'andamento generale dei fenomeni osservati è infatti analogo: esistono tuttavia certe differenze la cui conoscenza non è priva di un certo interesse.

Dapprima si è verificato, mediante determinazioni crioscopiche, quale fosse la tendenza alla formazione di complessi in soluzione. Le esperienze vennero eseguite determinando l'abbassamento termometrico del punto di congelamento dell'acqua per aggiunta di salicilato sodico a diverse concentrazioni: poi a queste soluzioni vennero aggiunte quantità crescenti di caffeina fino a saturazione, osservando per ciascuna aggiunta le variazioni del punto di congelamento.

Salicilato sodico in acqua ($C_7H_5O_3Na = 160$)

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Peso molecolare (K. = 18.5)
0.475	0°.11	79.8
0.919	0.21	80.9
1.863	0.42	82.0
3.164	0.70	83.6
3.858	0.84	84.4

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

(²) G. Pellini, *Sulla natura dei cosiddetti sali doppi fra caffeina e sali alcalini*, Rend. Acc. Lincei, vol. XIX, ser. 5^a, 1° sem., pag. 329 (1910); G. Pellini e M. Amadori, *Sulla esistenza di complessi fra caffeina e benzoato sodico in soluzione*, Rend. Accad. Lincei, vol. XIX, ser. 5^a, 1° sem., pag. 333 (1910); G. Pellini e M. Amadori, *Sul comportamento di talune ureidi e sostanze puriniche rispetto a soluzioni di benzoato sodico*, Rend. Acc. Lincei, vol. XIX, ser. 5^a, 1° sem., pag. 480 (1910).

Caffeina in soluzione acquosa di salicilato sodico.

1. Concentrazione del salicilato in acqua = 0.475. Abbass. term. 0°.11

Concentrazione della caffeina in 100 gr. di acqua	Concentrazione gr. molec. della caffeina per 1 gr. mol. di salicilato	Abbassamento termometrico	Abbassamento termometrico calcolato per $m = 194$
C	Cm	Δ	Δ'
0.348	0.605	0°.010	0°.035
0.726	1.262	0.015	0.070
1.178	2.049	0.025	0.110
1.802	3.134	0.050	0.170
2.242 la caffeina non è sciolta	3.900	0.050	—

2. Concentrazione del salicilato in acqua = 0.919. Abbass. term. 0°.21

C	Cm	Δ	Δ'
0.605	0.543	0°.000	0°.060
1.093	0.982	0.000	0.105
1.628	1.464	0.010	0.155
2.159	1.940	0.015	0.205
2.783	3.502	0.025	2.265
3.874 la caffeina non è sciolta	3.483	0.025	—

3. Concentrazione del salicilato in acqua = 1.863. Abbass. term. 0°.42

C	Cm	Δ	Δ'
0.991	0.438	— 0°.035	0°.095
3.316	1.026	— 0.035	0.220
3.125	1.386	— 0.030	0.300
4.113	1.824	— 0.030	0.390
5.340 la caffeina non è sciolta	2.368	— 0.030	—

4. Concentrazione del salicilato in acqua = 3.164. Abbass. term. 0°.70

C	Cm	Δ	Δ'
1.558	0.406	— 0°.065	0°.150
3.108	0.811	— 0.100	0.295
3.834	1.001	— 0.100	0.360
5.530	1.443	— 0.095	0.525
6.708	1.752	— 0.090	0.640
7.708 la caffeina non è sciolta	2.013	— 0.090	—

5. Concentrazione del salicilato in acqua = 3.858. Abbass. term. 0°.84

C	Cm	Δ	Δ'
1.821	0.390	— 0°.075	0°.175
4.666	0.999	— 0.120	0.445
6.339	1.357	— 0.120	0.605
7.270	1.557	— 0.110	0.695
8.000	1.713	— 0.105	0.760
8.800 la caffeina	1.884	— 0.105	—
non è sciolta			

Teobromina in soluzione acquosa di salicilato sodico.

1. Concentrazione del salicilato in acqua = 3.569

Concentrazione della teobromina in 100 gr. di acqua	Abbassamento termometrico	Abbassamento termometrico per m = 194
C	Δ	Δ'
0.299	0°.00	0°.03
0.402 la teobromina	— 0.01	—
non è sciolta		

2. Concentrazione del salicilato in acqua = 5.180

C	Δ	Δ'
0.319	— 0°.01	0°.035
0.649 la teobromina	— 0.025	—
non è sciolta		

3. Concentrazione del salicilato in acqua = 6.602

C	Δ	Δ'
0.245	— 0°.02	0°.025
0.524	— 0.04	0.055
0.738 la teobromina	— 0.05	—
non è sciolta		

4. Concentrazione del salicilato in acqua = 8.834

C	Δ	Δ'
0.331	— 0°.015	0°.035
0.650	— 0.050	0.065
0.942 la teobromina	— 0.060	—
non è sciolta		

Come si rileva dalle tabelle, la esistenza di complessi in soluzione tanto tra la caffeina ed il salicilato, quanto tra la teobromina ed il salicilato, è evidente, perchè la differenza tra gli abbassamenti termometrici calcolati e trovati è forte, specie per la caffeina.

Per questa sostanza, anche a concentrazioni di salicilato assai piccole, gli abbassamenti prodotti dall'aggiunta di caffeina sono molto inferiori a quelli calcolati in base alla legge della somma. Per concentrazioni di salicilato più forti si hanno addirittura degli innalzamenti. La differenza tra i valori calcolati e trovati, nel caso delle esperienze al num. 5, è rilevantisima: 0°,86.

La teobromina è così poco solubile in acqua (1 p. in 1600 di H₂O a 17°) che non può eseguirsi la determinazione del peso molecolare. In soluzioni di salicilato inferiori a 3,5 % la quantità di teobromina che passa in soluzione non è tale da prestarsi a determinazioni crioscopiche: quando queste sono possibili (sopra 3,5 % di salicilato) non si hanno già più abbassamenti termometrici inferiori al calcolato, ma addirittura degli innalzamenti abbastanza evidenti.

La caffeina ha maggiore tendenza alla formazione di complessi che non la teobromina.

Venendo ora a confrontare le soluzioni della caffeina in benzoato e salicilato, si osserva che l'andamento generale è lo stesso. Nel caso della caffeina e benzoato si nota che, raggiunto un massimo negli innalzamenti termometrici, la temperatura rimane costante anche per ulteriore aggiunta di caffeina: questo si verifica pure per il salicilato.

Risulta però evidente che col salicilato la formazione del complesso è più marcata tanto per la caffeina quanto per la teobromina.

Per la caffeina si ha nessun abbassamento termometrico ad una concentrazione di 1 % di salicilato sodico, mentre che per arrivare allo stesso risultato col benzoato sodico bisogna impiegare una concentrazione di circa 3 % di questo sale.

Per la teobromina abbiamo un comportamento analogo. La solubilità di questa sostanza aumenta sensibilmente per aggiunta di salicilato sodico e la formazione del complesso risulta dalle determinazioni crioscopiche evidente: in soluzioni di benzoato sodico la solubilità aumenta solo leggermente per modo che non fu possibile concludere con ricerche crioscopiche sulla reale esistenza del complesso (1).

Per il preparato « salicilato di sodio e caffeina » vennero anche determinate le curve di solubilità a 25° e 40°, e ciò allo scopo di vedere se evaporando la soluzione si deposita allo stato solido un semplice miscuglio delle due sostanze, oppure un composto complesso.

Riportiamo nelle due tabelle i dati analitici.

(1) Rend. Acc. Lincei, vol. XIX, serie 5^a, 1° sem., pag. 480 (1910).

$t = 25^{\circ}$

Numero delle esperienze	100 gr. d'acqua sciogliono		100 gr. d'acqua sciogliono		NATURA DEI CRISTALLI
	Caffeina grammi	Salicilato sodico grammi	Caffeina grammimolecole	Salicilato sodico grammimolecole	
1	2.132	—	0,0109	—	Caffeina
2	38,363	30,764	0,197	0,192	"
3	55,228	47,314	0,284	0,295	"
4	74,324	68,810	0,383	0,430	"
5	16,780	124,961	0,086	0,781	Salicilato sodico
6	13,221	121,270	0,068	0,757	"
7	9,034	120,542	0,046	0,753	"
8	—	115,427	—	0,721	"

$t = 40^{\circ}$

1	4,642	—	0,0239	—	Caffeina
2	59,492	37,466	0,306	0,234	"
3	86,492	62,471	0,445	0,390	"
4	95,941	69,151	0,494	0,432	"
5	26,931	131,520	0,138	0,822	Salicilato sodico
6	10,751	124,354	0,055	0,778	"
7	—	119,655	—	0,747	"

La solubilità tanto della caffeina quanto del salicilato aumenta, quella della caffeina in modo considerevole: molto di più che nel caso del benzoato così a 25° come a 40° . Questo comportamento è indizio sicuro della formazione di un complesso in soluzione. Alle temperature sperimentate non è possibile determinare le curve complete, perchè quando le soluzioni sono molto concentrate per entrambi i componenti, esse si rapprendono in una massa trasparente con l'aspetto simile a quello della gelatina. Per i rami di curva possibili, noi verifichiamo lo stesso comportamento del prodotto « benzoato di sodio e caffeina ». Cioè lungo un ramo di curva si deposita allo stato solido la caffeina, lungo l'altro ramo si deposita il salicilato.

Ma mentre nel caso del benzoato i due rami si incontrano tanto a 25° e 40° in un punto multiplo e si può perciò concludere che, allo stato solido, il prodotto farmaceutico è un miscuglio, nel caso del salicilato questa conclusione non è possibile; anche a 40° i rami di curva possibili rimangono ancora assai discosti.

Potrebbe darsi che questo avvenga a temperatura più elevata, e allora si tratterebbe di un miscuglio, perchè in farmacia il prodotto viene preparato evaporando la soluzione a bagno maria, ma potrebbe anche darsi che allo stato solido fosse possibile l'esistenza di un complesso.

Le esperienze verranno continuate per risolvere questa questione, ed estese poi ad altri preparati, anche più complessi, come per esempio la diuretina.

Botanica. — *Ricerche anatomo-fisiologiche sopra le vie acquifere delle piante* ⁽¹⁾. Nota preliminare ⁽²⁾ del dott. L. MONTEMARINI, presentata dal Socio G. BRIOSI.

Se si esamina il fusto di una pianta legnosa ancora giovane, nel quale non sia per anco iniziata la formazione del *duramen* ⁽³⁾ ed il legno sia vivo, è facile rilevare anche con un'osservazione superficiale che ad ogni ramificazione la massa legnosa complessiva dei rami e della parte del fusto posta superiormente alla ramificazione stessa è maggiore di quella dell'asse sottostante. La superficie complessiva delle sezioni trasversali che si hanno sopra la ramificazione è, in altre parole, maggiore di quella della sezione dell'asse sottostante dal quale la ramificazione si stacca.

Per esempio, in una piantina di *Acer pseudoplatanus* di due anni di età, il cui fusto a pochi centimetri dal suolo si biforcava, ho trovato che il fusto stesso, sotto la biforcazione, presentava una sezione trasversale di millimetri quadrati 219 di superficie, mentre appena sopra, i due rami avevano complessivamente una superficie di sezione di mmq. $175 + 108 = 283$. E più in alto, a circa 40 cm. dal suolo, dove uno dei due rami si scomponeva in quattro di terz'ordine, ho misurato: sotto la ramificazione una superficie di sezione di mmq. 45, e sopra, nei quattro rami, complessivamente, $19 + 15 + 12 + 9 = 55$. In un'altra piantina di tre anni d'età il fusto si biforcava a 15 cm. di altezza e presentava, prima della biforcazione, una superficie di sezione di mmq. 32, e sopra, nei due rami, complessivamente mmq. $21 + 18 = 39$.

Nelle radici invece il rapporto si inverte, cioè la somma delle superfici delle sezioni dei rami è minore di quella dell'asse dal quale hanno origine.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Botanico di Pavia.

⁽²⁾ Il lavoro completo e corredato di tavole verrà pubblicato negli Atti dell'Istituto Botanico di Pavia.

⁽³⁾ Il fenomeno si osserva anche nei fusti vecchi con molto *duramen*, ma in questi i rapporti di dimensioni tra rami e fusto hanno meno importanza, per il molto legno morto che entra a far parte del *duramen* stesso.