

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

$h$  essendo un numero intero e positivo qualunque, onde

$$\int_0^{\infty} \operatorname{sen} \left( \frac{2\pi n}{T} x \right) \psi(x) dx > 0,$$

e per conseguenza l'equazione (15) non può essere soddisfatta. La (12'), dunque, non può ammettere nessuna soluzione periodica all'infuori di  $f=0$ .

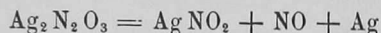
**Chimica.** — *Sulla chimica dell'argentoterapia.* Nota del Socio A. ANGELI <sup>(1)</sup>.

In uno degli ultimi numeri della « Chemiker Zeitung » <sup>(2)</sup> è comparso il riassunto di una interessante comunicazione che sotto lo stesso titolo (*Zur Chemie der Silbertherapie*) venne fatta dal prof. Th. Paul di Monaco di Baviera in occasione del Congresso che la Società tedesca Bunsen ha tenuto recentemente in Heidelberg. L'autore, dopo aver passato in rivista i brillanti risultati che si sono ottenuti applicando a questo ramo di studio le leggi della chimica fisica, chiude il suo discorso accennando alla speranza che le future ricerche permetteranno di chiarire il modo di agire dei preparati di argento nell'organismo vivente.

A questo proposito io mi permetto di ricordare all'illustre professore che un tentativo in questo senso venne da me fatto ancora alcuni anni or sono e la notizia gli è sfuggita probabilmente per il fatto che la mia comunicazione è comparsa solamente in un periodico italiano e che poi venne riassunta in modo incompleto dai periodici stranieri.

Le mie considerazioni hanno preso origine dallo studio di alcune decomposizioni spontanee che subiscono certi sali d'argento, che procedono in modo netto, che conducono a prodotti ben definiti <sup>(3)</sup> e che perciò differiscono da quelle che finora vennero studiate e nelle quali avvengono processi oltremodo complicati per causa della natura dei riducenti impiegati ed anche delle condizioni in cui avviene la reazione <sup>(4)</sup>.

Le reazioni da noi prese in esame ebbero origine dallo studio della decomposizione che a temperatura ordinaria subisce il sale d'argento dell'acido nitroidrossilamminico:



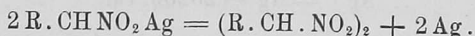
<sup>(1)</sup> Pervenuta all'Accademia il 4 luglio 1912.

<sup>(2)</sup> Annata XXXVI (1912), pag. 603.

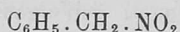
<sup>(3)</sup> Questi Rendiconti, Angeli e Marchetti (1908), vol. XVII, 1° sem., pag. 695; Angeli, Castellana e Ferrero (1909), vol. XVIII, 2° sem., pag. 38; Angeli e Alessandri (1910), vol. XIX, 1° sem., pag. 784.

<sup>(4)</sup> Confronta anche V. Kohlschütter, Liebig's Annalen (1912), 387, pag. 96.

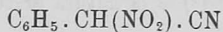
e che in seguito venne esteso ai sali analogamente costituiti della nitrosofenilidrossilammina, dell'acido mentonbisnitrosilico, della pernitrosocanfora ecc. e come pure ai sali dei nitroderivati alifatici:



Ho pure dimostrato che affinché queste decomposizioni si compiano a temperatura ordinaria, è necessario che i metalli sieno poco elettroaffini e che gli acidi sieno molto deboli; mentre infatti la reazione avviene col sale d'argento del fenilnitrometano:

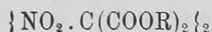


essa non si compie più col sale d'argento del nitrofenilacetoneitrile:



ed è noto che il residuo cianico aumenta notevolmente l'energia degli acidi; infatti, mentre per l'acido acetico si ha  $K = 1,86.10^{-5}$ , per l'acido cianacetico  $K = 3,7.10^{-3}$  (1).

È evidente che si tratta di processi di ossidazione perfettamente analoghi a quelli che talora vengono effettuati per mezzo della corrente elettrica e qui basti rammentare la formazione dei persolfati, dei percarbonati e del prodotto:

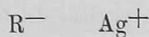


dall'etere nitromalonico (2).

In appoggio di questo modo di vedere sta il fatto che la maggior parte dei sali d'argento da noi esaminati, quando vengano asciugati rapidamente, si mantengono inalterati per lunghissimo tempo; questo comportamento indica che la decomposizione del sale:



in presenza di acqua è dovuta alla sua solubilità, per quanto piccola essa sia, ed alla debole elettroaffinità dei due ioni che lo compongono:

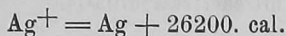


i quali in soluzione si scaricano reciprocamente all'atto della decomposizione. Lo sviluppo di calore, che accompagna queste reazioni, molto probabilmente

(1) Wilh. Ostwald, Zeit. für. phys. Chemie, III (1889), pag. 178.

(2) Ulpiani e Gasparini, Gazzetta Chimica, XXXII (1902), b., pag. 235.

è dovuto in gran parte all'argento che si separa (1), ed è noto che Ostwald ha stabilita la relazione (2):



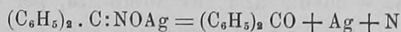
Questi processi di ossidazione operati dallo ione argento, portano naturalmente a considerare quale sia l'azione fisiologica dei preparati d'argento nell'organismo. Essa molto probabilmente deve consistere in processi di ossidazione analoghi a quelli considerati, dovuti a scissione di composti a debole elettroaffinità con separazione di argento allo stato metallico (3); e potrà avvenire solo in determinati punti dell'organismo, dove cioè si trovino sostanze capaci di fornire di tali composti. Molto probabilmente agiscono in modo analogo a quelli d'argento, i sali di mercurio e d'oro ed in generale dei metalli poco elettroaffini (4) e la natura elettrochimica del processo viene

(1) Zeit. für phys. Chemie, XI (1903), pag. 501.

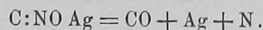
(2) Questi fatti portano a considerare un po' più da vicino anche la natura di alcune sostanze esplosive di carattere salino. Qui pure il metallo ha una gran parte. Per citare qualche esempio, ricorderò che gli acetilenuri d'argento e di rame sono molto esplosivi mentre, come tutti sanno, non lo è il carburo di calcio; il sale sodico dell'acido azotidrico è perfettamente innocuo, tanto che viene in commercio in boccie con tappo di vetro, mentre invece i corrispondenti sali di argento, mercurio, rame e piombo sono in alto grado esplosivi, tanto che possono venire impiegati come *detonatori iniziali*, e come detonatori iniziali funzionano anche i fulminati di argento e mercurio, ma non quello di sodio (cfr. L. Wöhler, Zeit. für angew. Chemie XXIV (1911), pag. 2089). A mio modo di vedere il carattere esplosivo di questi sali è in rapporto col *calore di ionizzazione* del metallo che li costituisce, come risulta dai seguenti dati:

Na	— 56300 cal.
Ca	— 53500 "
Ag	+ 26200 "
Hg	+ 20500 "
Cu (biv.)	+ 8800 "
Pb	+ 500 "

Come recentemente io ho trovato assieme al dott. Alessandri, il sale d'argento della benzofenonossima, in presenza di acqua, si decompone in gran parte nel seguente modo:



ed ognuno vede che essa rassomiglia perfettamente all'altra decomposizione che si compie in modo infinitamente più rapido, l'esplosione del fulminato d'argento;



(\*) È noto che il mercurio si separa sotto forma di metallo; così sulle ossa di individui sottoposti a lunghe cure mercuriali si rinviene il mercurio sotto forma di goccioline.

(4) Naturalmente nell'impiego di questi sali conviene, a seconda dei casi, dare la preferenza a quelli dell'uno o dell'altro metallo; così p. e. i sali d'argento si usano per azioni di indole locale, altrimenti verrebbero tosto trasformati nella forma meno solubile e più stabile, il cloruro d'argento.



convalidata dalle osservazioni fatte sulla relazione che passa fra azione tossica e grado di dissociazione.

Volendo usare una immagine rappresentativa, l'azione fisiologica di questi ioni metallici si potrebbe paragonare a quella di proiettili che colpiscono solo determinati elementi del tessuto in cui avviene l'ossidazione; l'azione dei proiettili è dovuta alla forza viva da cui sono animati, quella dei ioni metallici invece alla loro carica elettrica.

Senza dubbio anche il celebre metodo di ricerca istologica dovuto al Golgi è basato sopra reazioni dello stesso genere.

Naturalmente le mie considerazioni non hanno altra pretesa che quella di rappresentare un tentativo diretto a spiegare l'azione di questi sali, e mi si potrà obiettare che nell'organismo potranno compiersi processi di gran lunga più complicati; ma come giustamente in altra occasione ha fatto osservare Arrhenius <sup>(1)</sup> è ben difficile che un problema possa venire risolto dal lato fisiologico prima che ne sia stato chiarito il lato più semplice, quello chimico.

Zoologia. — *Nuova contribuzione alla storia dello sviluppo dei murenoidi.* Nota preliminare del Socio B. GRASSI <sup>(2)</sup>.

Avendo ripreso lo studio della metamorfosi dei murenoidi, da me lasciato interrotto per molti anni, ho potuto mettere in sodo alcuni fatti nuovi che mi preme far conoscere fin d'ora, perchè so che altri si occupa dello stesso argomento.

Sono lieto di esser riuscito a identificare una forma che mi aveva a lungo occupato senza che fossi potuto venire ad una conclusione definitiva. Si tratta di quelle larve leptocefaliche che vennero denominate *Tilurus*.

Già da molti anni, in una Nota preliminare, io inclinavo a riferirle ai Nemictidi.

Recentemente, anche il Roule, accennando a una forma tilurica, a quanto sembra, ben differente dalle nostre (*Tilurella*), soggiunge che si potrebbe ritenere per una forma larvale di Nemictide, soprattutto perchè i rappresentanti di questa famiglia sono forniti di un filamento caudale. Quanto ai *Tilurus* egli nota che certe disposizioni sembrano riannodarli alle Murenide (ripetendo così un vecchio errore del Facciola) o ai Simenchelidi (ottobre 1911).

Io invece mi sono persuaso che il *Tilurus trichiurus* Sin. *Oxystomus Rafinesquii* Facciola, ossia quella delle nostre due specie che ha il corpo meno alto e gli occhi più grossi, deve essere la larva del *Nemichthys sco-*

<sup>(1)</sup> Arrhenius, *Immunochemie* (1907), prefazione, pag. V.

<sup>(2)</sup> Presentata nella seduta del 1° giugno 1912.