

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

Dalla considerazione delle durate delle fermate risulta inoltre che il campo di cristalli misti più ricchi in PbSO_4 non si estende fino a questa curva.

Il punto di fusione del solfato di piombo in questo diagramma è a 1010° .

Dall'insieme delle discontinuità delle curve di raffreddamento, il diagramma risulta così costituito:

- a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
- b) " " delle soluzioni solide b ;
- c) " " " " " c ;
- d) " d'equilibrio tra le soluzioni solide b e c ;
- e) " " " " " c e il composto determinato $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$;
- f) " " " " " c e $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$;
- g) " d'esistenza di $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$.

Concludendo: il solfato di litio non forma nessun composto, come al solito, con PbSO_4 ; il solfato di sodio neanche forma alcun composto, la quale conclusione, unita con quella a cui erano arrivati A. Ditte e M. Barre ed esposta in principio di questo lavoro, fa dedurre che in nessuna condizione sperimentale finora tentata si è potuto ottenere un solfato doppio di sodio e piombo; il solfato di potassio forma un solo composto, $\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, quello stesso che si è ottenuto da soluzioni di sali di potassio con PbSO_4 .

Chimica vegetale. — *Sulla azione di alcune sostanze aromatiche nella cianogenesi delle piante*⁽¹⁾. Nota di C. RAVENNA e G. BOSINELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN⁽²⁾.

In una Nota pubblicata l'anno scorso da uno di noi⁽³⁾, veniva messa in evidenza una certa analogia esistente fra le variazioni determinate da cause diverse, nel contenuto in alcaloidi ed in acido cianidrico delle piante. Ed infatti è stato osservato che il glucosio, come fa aumentare l'acido cianidrico nel *Pangium edule*⁽⁴⁾, nel *Phaseolus lunatus*⁽⁵⁾ e nel *Sorghum vul-*

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

(2) Pervenuta all'Accademia il 10 agosto 1912.

(3) C. Ravenna e V. Babini, *Contributo allo studio sulla formazione degli alcaloidi nel tabacco*. Questi Rendiconti, XX, 2, 393 (1911).

(4) M. Treub, *Annales du Jardin botanique de Buitenzorg*, XIII, 1 (1896).

(5) M. Treub, *Annales du Jardin botanique de Buitenzorg*, IV, serie 2^a, pag. 86 (1904).

gare⁽¹⁾, fa pure aumentare la nicotina nel tabacco⁽²⁾ e che le lesioni traumatiche, che determinano aumenti in acido prussico nel sorgo⁽³⁾, sono pure causa di aumenti nella quantità di nicotina contenuta nelle piante di tabacco⁽⁴⁾.

Le esperienze che descriviamo nella presente Nota, ebbero lo scopo di ricercare altre eventuali analogie, e precisamente di studiare il contenuto di alcune sostanze aromatiche nelle piante cianogenetiche, giacchè è stato osservato recentemente che l'inoculazione di tali corpi al tabacco produce una notevole diminuzione nella percentuale di nicotina⁽⁵⁾.

La pianta prescelta per la ricerca che ora esponiamo fu il *Sorghum vulgare*, sul quale si sperimentarono l'acido benzoico, l'acido salicilico, l'acido ftalico, la pirocatechina, la resorcina, l'idrochinone ed il pirogallolo. Tutte queste sostanze erano somministrate alle piante, introducendole, solide, in un'apertura praticata nel fusto, che poi veniva richiusa e paraffinata.

Acido benzoico. — Questo corpo fu adoperato allo stato di benzoato sodico che fu inoculato in tre piante nei giorni 5, 13 e 18 luglio, nella quantità totale di gr. 5. Le piante, che non diedero segno alcuno di sofferenza, si raccolsero il 22 luglio. Esse vennero finemente triturate, e la poltiglia fu posta a macerare per 24 ore con acqua, poi distillata in corrente di vapore su latte di magnesia fino ad esaurimento dell'acido cianidrico. Nel liquido raccolto si faceva quindi la titolazione con nitrato d'argento decinormale, impiegando come indicatore il cromato di potassio. Le operazioni si eseguirono separatamente sulle tre piante, e diedero i risultati che appariscono nel seguente prospetto:

Numero d'ordine	Peso della pianta	Ag NO ₃ $\frac{N}{10}$	HCN
1	gr. 435	c. c. 20,2	0,1253 p. mille
2	" 439	" 25,0	0,1537 "
3	" 229	" 14,0	0,1651 "

(1) C. Ravenna e A. Peli, *Gazzetta chimica italiana*, XXXVII, 2, 586 (1907).

(2) G. Ciamician e C. Ravenna, *Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali*, IV Memoria. Memorie della R. Accademia delle scienze dell'Istituto di Bologna, serie VI, tomo VIII, pag. 47 (1910-11). Vedasi anche: questi Rendiconti, XX, 1, 614 (1911).

(3) C. Ravenna e M. Zamorani, *Le stazioni sperimentali agrarie italiane*, XLII, 397 (1909).

(4) G. Ciamician e C. Ravenna, loc. cit.

(5) G. Ciamician e C. Ravenna, *Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali*, V Memoria. Memorie della R. Accademia delle scienze dell'Istituto di Bologna, serie VI, tomo IX, pag. 71 (1911-12).

Acido salicilico. — Si prescelsero tre piante, nelle quali venne inoculato l'acido salicilico allo stato del corrispondente sale sodico nella quantità totale di gr. 1,42, il giorno 5 luglio. Poichè le piante, per l'azione della sostanza introdotta, dimostravano evidentissimi segni di sofferenza, non si fecero ad esse subire altre inoculazioni, e vennero raccolte il 14 luglio per l'analisi. Il loro peso complessivo era di gr. 409. Poste a macerare tutte insieme per 24 ore, e distillate col vapore, si ottenne un liquido che richiese c. c. 28,9 di nitrato d'argento decinormale, pari ad un contenuto in acido cianidrico del 0,1908 per mille parti di piante.

In vista del forte potere tossico della sostanza adoperata, l'esperienza venne ripetuta sopra altre tre piante, inocolandovi complessivamente un grammo di sostanza in due volte, cioè nei giorni 13 e 20 luglio. Furono raccolte il 24 luglio in buono stato; soltanto presentavano lungo le foglie, lievi striature gialle. La determinazione dell'acido cianidrico, eseguita col metodo sopra descritto, separatamente per ciascuna pianta, diede i risultati esposti nel seguente quadro:

Numero d'ordine	Peso della pianta	Ag NO ₃ $\frac{N}{10}$	HCN
1	gr. 354	c. c. 32,2	0,2456 p. mille
2	" 281	" 27,5	0,2641 "
3	" 270	" 26,6	0,2660 "

Acido ftalico. — Si eseguirono queste prove sopra tre piante alle quali venne inoculato l'acido ftalico allo stato di ftalato potassico nei giorni 5, 13 e 18 luglio nella quantità totale di gr. 2,86. Le piante furono raccolte il 22 luglio e analizzate separatamente, ottenendosi i risultati che figurano nel seguente specchietto:

Numero d'ordine	Peso della pianta	Ag NO ₃ $\frac{N}{10}$	HCN
1	gr. 133	c. c. 4,2	0,0853 p. mille
2	" 331	" 16,4	0,1338 "
3	" 345	" 10,8	0,0845 "

Pirocatechina. — In causa della notevole azione tossica spiegata da questa sostanza per il sorgo, se ne fece una sola inoculazione il giorno 6 luglio, in tre individui, nella quantità totale di gr. 0,64. Il 15 luglio si raccolsero le piante, che pesavano complessivamente gr. 315. Vennero mace-

rate tutte insieme, ed il distillato richiese c. c. 29,1 di nitrato d'argento decinormale, corrispondenti a 0,2494 di acido cianidrico per mille parti di piante.

Resorcina. — In misura superiore alla pirocatechina spiegò il suo potere tossico la resorcina che, in una prima esperienza, venne inoculata in tre piante, una volta soltanto, cioè il 6 luglio, nella quantità totale di gr. 1,75. Le piante, del peso complessivo di gr. 152, diedero un distillato che richiese c. c. 12,2 di nitrato d'argento decinormale, corrispondenti a 0,2167 di acido cianidrico per mille.

L'esperienza venne ripetuta somministrando dosi minori della sostanza allo scopo di evitare il deperimento dei soggetti. Furono infatti inoculati complessivamente gr. 0,90 di resorcina nei giorni 13 e 20 luglio, in altre tre piante. Queste si conservarono in buono stato, e solo al momento della raccolta, avvenuta il 24 luglio, presentavano sulle foglie, leggerissime strie giallognole.

La determinazione di acido cianidrico, eseguita separatamente sopra le tre piante, diede i seguenti risultati:

Numero d'ordine	Peso della pianta	$\frac{\text{Ag NO}_3}{\text{N}} \times 10$	HCN
1	gr. 289	c. c. 22,0	0,2055 p. mille
2	" 371	" 26,5	0,1928 "
3	" 231	" 18,5	0,2160 "

Idrochinone. — A differenza degli altri due difenoli, l'idrochinone venne sopportato assai bene dal sorgo. Si inocularono complessivamente 4 grammi di sostanza in tre piante, nei giorni 5, 13 e 18 luglio. La raccolta si effettuò il 22 luglio, e l'analisi diede i risultati esposti nel seguente specchio:

Numero d'ordine	Peso della pianta	$\frac{\text{Ag NO}_3}{\text{N}} \times 10$	HCN
1	gr. 259	c. c. 18,0	0,1876 p. mille
2	" 371	" 13,2	0,0961 "
3	" 357	" 12,4	0,0938 "

Pirogallolo. — Anche con questa sostanza, che si dimostrò alquanto tossica, venne fatta una sola inoculazione in tre piante, nella quantità totale di gr. 0,68, il giorno 6 luglio. Le piante, raccolte il 15 luglio, pesavano

complessivamente gr. 333 e diedero un distillato che richiese c. c. 22,8 di nitrato d'argento, corrispondenti a 0,1849 di acido cianidrico per mille di piante.

Piante testimoni. — Per avere dei termini di confronto, abbiamo prescelto, all'inizio delle inoculazioni, alcune piante pressochè uguali, in dimensioni, a quelle inoculate. A detti testimoni venne praticata, nel giorno stesso in cui si eseguiva il primo trattamento nelle piante inoculate, un'apertura simile a quella che serviva, nelle altre piante, per l'introduzione della sostanza da sperimentare; la parte staccata si rimetteva poi, senz'altro, in posto, e si chiudevano con paraffina le commessure. Tutto ciò allo scopo di poter confrontare l'effetto prodotto dal trattamento colle diverse sostanze aromatiche, indipendentemente dalle variazioni causate dalla lesione.

L'esame delle piante testimoni, che vennero prelevate contemporaneamente alle piante inoculate, diede i risultati esposti nel quadro che segue:

Numero d'ordine	Data della lesione	Data della raccolta	Peso della pianta	Ag NO ₃ N 10	HCN
1	5 luglio	14 luglio	gr. 250	c. c. 29,1	0,3143 p. mille
2	5 "	14 "	" 262	" 29,6	0,3050 "
3	6 "	15 "	" 139	" 14,6	0,2836 "
4	6 "	15 "	" 170	" 17,8	0,2827 "
5	13 "	24 "	" 272	" 26,7	0,2650 "
6	13 "	24 "	" 385	" 39,9	0,2798 "

Come risulta dalle date della lesione e della raccolta, le piante nn. 1 e 2 del precedente specchietto erano state prescelte come testimoni della prima esperienza con acido salicilico; quelle contrassegnate coi numeri 3 e 4, come testimoni delle piante inoculate con pirocatechina, pirogallolo e resorcina (1^a prova); quelle numeri 5 e 6 sono da confrontarsi colle piante trattate con acido salicilico (2^a prova) e con resorcina (2^a prova). Le piante inoculate con benzoato sodico, ftalato potassico e idrochinone, sono invece senza termini di confronto. Ciò, perchè altre piante, che a tale scopo avevamo lesionate il 5 luglio (data della prima inoculazione) all'epoca della raccolta (22 luglio) erano già in fioritura, mentre non lo erano ancora le piante inoculate. E poichè l'acido prussico nel sorgo decresce assai rapidamente dall'epoca della fioritura alla maturazione, non abbiamo ritenuto rigoroso il confronto. Considerando però le percentuali, non molto differenti tra di loro, nelle piante del precedente specchietto, crediamo più esatto di paragonare le piante che ricevettero i tre suddetti trattamenti, coi testimoni esaminati.

Riassunto e deduzioni.

I risultati delle esperienze ora descritte sono riuniti nel seguente quadro in cui appaiono le medie dei valori indicati nelle singole prove:

SOSTANZA INOCULATA	Quantità della sostanza	Numero di piante	Peso medio per pianta	Data della inoculazione 1 ^a o lesione	Data della inoculazione 2 ^a	Data della inoculazione 3 ^a	Data della raccolta	HCN in media ‰
Acido benzoico	gr. 5,00	3	gr. 368	5 luglio	13 luglio	18 luglio	22 luglio	0,1480
Acido salicilico	" 1,42	3	" 136	5 "	—	—	14 "	0,1908
Acido salicilico	" 1,00	3	" 302	13 "	20 "	—	24 "	0,2586
Acido ftalico	" 2,86	3	" 270	5 "	13 "	18 "	22 "	0,1012
Pirocatechina	" 0,64	3	" 105	6 "	—	—	15 "	0,2494
Resoreina	" 1,75	3	" 51	6 "	—	—	15 "	0,2167
Resoreina	" 0,90	3	" 297	13 "	20 "	—	24 "	0,2048
Idrochinone	" 4,00	3	" 329	5 "	13 "	18 "	22 "	0,1258
Pirogallolo	" 0,68	3	" 111	6 "	—	—	15 "	0,1849
Testimoni	—	2	" 256	5 "	—	—	14 "	0,3096
Testimoni	—	2	" 154	6 "	—	—	15 "	0,2831
Testimoni	—	2	" 328	13 "	—	—	24 "	0,2724

Dall'esame del precedente quadro risulta che il contenuto, in acido cianidrico, delle piante che hanno ricevuto il trattamento colle sostanze aromatiche, è sempre inferiore a quello delle piante testimoni. Le percentuali più basse si ebbero poi nelle piante inoculate con acido benzoico, acido ftalico ed idrochinone, sostanze queste che si poterono somministrare in quantità notevolmente più elevata. Però, come già si disse, le piante di comparazione prescelte per dette esperienze non poterono essere utilizzate, perchè nel giorno del prelevamento erano in fioritura. Osservando, peraltro, l'andamento del contenuto in acido cianidrico negli altri testimoni esaminati, possiamo ritenere che anche nei casi in questione si siano verificate forti diminuzioni. Per quale meccanismo il sorgo contenga minor quantità di acido cianidrico, come il tabacco minor quantità di alcaloidi, quando queste piante vengano trattate con sostanze aromatiche, sarebbe ora malagevole e prematuro voler indagare.

Chimica vegetale. — *Sul comportamento delle piante coi sali di litio* (1). Nota II di C. RAVENNA e A. MAUGINI (2), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella Nota precedente sopra questo argomento (3) furono descritte alcune esperienze eseguite sulle piante di tabacco, di patata, di fagiuolo e di avena, che si facevano vegetare in presenza di solfato di litio. La coltura del tabacco si fece in soluzione acquosa contenente il 2 per mille di solfato di litio: non ostante la dose elevata, le piante poterono compiere normalmente il ciclo vegetativo, e l'esame delle ceneri dimostrò che una quantità notevole di litio era stata assorbita. Le patate furono coltivate in sabbia, dopo che i tuberi erano stati inoculati con dosi decrescenti di solfato di litio partendo da un massimo di un grammo per ogni tubero: queste piante si svilupparono rigogliosamente con anticipo di alcuni giorni, sulle testimoni, nella germogliazione. I fagioli e l'avena vennero essi pure seminati in sabbia silicea e innaffiati una volta per settimana con soluzione nutritiva contenente 1.5 per mille di solfato di litio: il trattamento non portò alcun danno nella germinazione dei semi, ma lo sviluppo, che da principio era regolare, si arrestò in seguito, di modo che le piante di fagiuolo si seccarono 32 giorni dopo la semina e quelle di avena dopo due mesi. Evidentemente, le continue somministrazioni avevano determinato, nel substrato, delle concentrazioni troppo elevate. Risultava tut-

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

(2) Pervenuta all'Accademia il 16 agosto 1912.

(3) C. Ravenna e M. Zamorani, questi Rendiconti, XVIII, 2, 626, (1909).