

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Notiamo, per incidenza, che analoga proprietà spetta alle Y_i . Ove si designino con b_{ij} i coefficienti del corrispondente sistema, si trae dalla (2) [attesa l'indipendenza così delle $X_i(x)$, come delle $Y_i(y)$] $b_{ij} = a_{ji}$ ($i, j = 1, 2, \dots, n$). Le Y_i sono quindi soluzioni del sistema aggiunto a (3).

Ma il risultato relativo alle X_i basta da solo allo scopo essenziale di caratterizzare le funzioni f cui compete un teorema di addizione della forma (1). La (1) stessa implica infatti (ponendovi, come sopra, $y = y_0$) che f sia combinazione lineare a coefficienti costanti di X_1, X_2, \dots, X_n . Lo stesso può dirsi, in virtù delle (3), delle derivate successive di f rapporto ad x : $f', f'', \dots, f^{(n)}$. L'eliminazione delle X dà luogo ad una equazione in f , lineare, omogenea, a coefficienti costanti (d'ordine, al più, eguale ad n). Questa è dunque condizione necessaria.

4. Ma è anche sufficiente. Infatti, ogni integrale $f(x)$ d'una tale equazione è somma di un numero finito di termini del tipo $P(x)e^{\omega x}$ (P polinomio in x , ω costante).

$f(x + y)$ è quindi esprimibile sotto la forma (1),

c. d. d.

Chimica fisica. — *Viscosità e tensione superficiale di sospensioni e soluzioni di proteine muscolari, sotto l'influenza di acidi e di alcali* (1). Nota del Corrisp. FILIPPO BOTTAZZI e del dott. E. D'AGOSTINO (2).

Le sospensioni, su cui abbiamo sperimentato, sono del materiale granulare (miosina), che si ottiene dal succo muscolare nel modo descritto da Bottazzi e Quagliariello (3). Questo materiale, agitato fortemente in acqua in presenza di palline di porcellana entro un apparecchio d'agitazione automatica, forma poi una sospensione sufficientemente stabile, specialmente se la si libera dei granuli più grossi per sedimentazione o per filtrazione attraverso lana di vetro o amianto in fili sottili.

Servendoci di viscosimetri e stalagmometri a capillare convenientemente ampio, abbiamo potuto fare molte determinazioni di tempo di deflusso e di numero di gocce delle dette sospensioni, sia pure che dopo avere aggiunto quantità note di acidi (cloridrico e lattico) e di alcali (KOH). La ragione per cui abbiamo scelto il detto materiale, è questa. Esso risulta di un colloide insolubile in acqua, ma che in presenza di acidi e di alcali, prima s'imbeve, oltre il grado d'imbibizione che già presenta, e poi mano mano si scioglie, tanto più quanto più concentrata è la soluzione acida

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di fisiologia di Napoli.

(2) Pervenuta all'Accademia il 23 agosto 1913.

(3) Questi Rendiconti (serie 5*), vol. 22, pag. 52 (1913).

o alcalina. Durante l'azione dell'acido cloridrico e, più evidentemente, della KOH, successivamente i granuli sospesi si rigonfiano, il liquido soprastante al materiale granulare, dopo sedimentazione, da limpido che era, diventa sempre più opalescente, e lo strato di sedimento sempre più alto, mentre la soluzione diventa sempre più vischiosa, finchè, a certe concentrazioni del colloide e dell'alcali, essa si trasforma in una massa gelatinosa spessa e opaca. Noi possiamo, quindi, servendoci di questa miosina granulare, seguire le modificazioni di viscosità e di tensione superficiale che la sospensione in acqua pura subisce mentre che, sotto l'influenza degli acidi e degli alcali, il colloide, man mano imbevendosi e salificandosi (formazione di miosinato di potassio o di cloruro di miosina), passa allo stato di soluzione. Esperimenti simili di tensione superficiale uno di noi ha già fatto sulla sieroglobulina (¹), che è pure un colloide insolubile in acqua; ma questi, di cui riferiamo i risultati, sono almeno altrettanto interessanti, specialmente per la natura e provenienza della proteina.

Come si vede nella tabella I, i sei esperimenti furono fatti con concentrazioni crescenti di KOH da 0,010 a 0,060 moli per litro, e durarono da un minimo di 70 a un massimo di 234 ore. Così grande durata degli esperimenti è necessaria per raggiungere il massimo di viscosità e oltrepassarlo, cioè osservare diminuzione della viscosità dopo l'aumento fino al massimo, perchè il processo di imbibizione e di soluzione della miosina, alla temperatura dell'ambiente di circa 20° C. e alle dette concentrazioni della KOH, è relativamente lento. Avendo usato sempre lo stesso viscosimetro, e gli esperimenti essendo stati fatti a temperatura costante, i valori del tempo di deflusso misurato possono considerarsi come espressioni le variazioni di viscosità del liquido in ciascun caso.

Il risultato è lo stesso, in ogni esperimento: *aumento notevole della viscosità col tempo*, aumento che raggiunge valori altissimi quando la concentrazione della soluzione di KOH e la quantità di miosina sospesa sono assai grandi. Ma un altro fatto risulta evidente dagli esperimenti prolungati per molte ore (per es., dagli esperimenti *c*, *d*, *e*, ed *f*): *la viscosità, raggiunto un massimo, torna a diminuire*.

(¹) Fil. Bottazzi, Rend. (serie 5^a), vol. 21, pag. 221 (1912).

2. — *Variazioni della viscosità di sospensioni di miosina granulare per aggiunte varie di acidi e di basi.*

TABELLA II.

(Tempo di deflusso dell'acqua = 39").

Numero della sospensione	Moli aggiunte per litro di sospensione	Tempo di deflusso delle sospensioni, a cui è stato aggiunto KOH		Tempo di deflusso delle sospensioni, a cui è stato aggiunto HCl		Tempo di deflusso delle sospensioni, a cui è stato aggiunto acido lattico	
		osservazione dopo 46 ore	osservazione dopo 168 ore	osservazione dopo 46 ore	osservazione dopo 168 ore	osservazione dopo 46 ore	osservazione dopo 168 ore
I	0,00	40,8"	40,9"	43,4"	48,8"	43,0"	45,3"
II	0,01	2'34,5	1'36,5	1' 1,1	1'14,9	46,9	49,9
III	0,02	7 30,5	3 15,1	4 1,6	8 3,8	51,7	55,4
IV	0,03	1 58,2	1 27,8	2 27,1	3 1,9	59,0	1' 9,8
V	0,04	1 32,2	1 12,5	1 32,8	1 45,9	1' 8,9	1 36,8
VI	0,05	1 23,8	1 6,4	1 14	1 18,4	1 25,6	3 56,2
VII	0,06	1 13,8	59,2	1 7,1	1 10,7	1 45,8	6 41,6

Nella tabella II sono raccolti i dati numerici ottenuti in vari esperimenti, nei quali le determinazioni di tempo di deflusso furono fatte dopo 46 e dopo 168 ore, variando la concentrazione della KOH, dell'acido cloridrico e dell'acido lattico da 0,01 a 0,06 moli per litro di sospensione. Coi dati ottenuti furono costruite le curve della fig. 1. Queste dimostrano che, *col-l'aumentare della concentrazione della KOH o dell' HCl, la viscosità prima raggiunge un massimo e poi diminuisce per tornare quasi ai valori iniziali.* Per l'acido lattico, però, abbiamo potuto tracciare solamente porzioni dei tratti ascendenti delle curve, senza raggiungere il massimo di viscosità con le concentrazioni adoperate e nei tempi sopra detti.

Non v'ha dubbio, dunque, che il rigonfiarsi dei granuli colloidali e il loro sciogliersi in parte, sotto l'influenza degli alcali e degli acidi, producono aumento della viscosità del liquido. Come era da aspettarsi, la KOH ha un potere notevolmente superiore a quello dell'acido cloridrico di aumen-

tare la viscosità e di determinare la successiva diminuzione di essa, a parità di durata dell'esperimento. Infatti, il massimo di viscosità raggiunto sotto l'azione dell'acido e quello raggiunto sotto l'azione della KOH hanno un valore poco differente: ma il primo è raggiunto in 168, e il secondo in sole 46 ore. Il potere dell'acido lattico, di aumentare la viscosità, risulta poi notevolmente minore di quello dell'acido cloridrico.

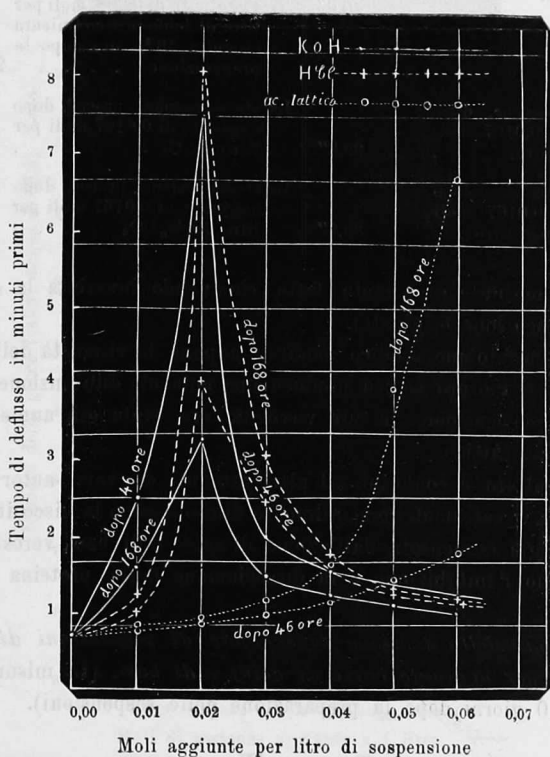


FIG. 1.

Per quanto riguarda la diminuzione della viscosità, crediamo che essa sia effetto della progressiva idrolisi che subisce la proteina coll'aumentare della concentrazione dell'acido o dell'alcali e col tempo, come negli esperimenti analoghi fatti da vari autori sopra soluzioni di sieralbumina e di altre proteine.

3. — *Variazioni della viscosità di sospensioni di miosina granulare, già aumentata per un'aggiunta di acido lattico, per un'aggiunta ulteriore di NaCl e NaH₂PO₄.*

TABELLA III.

(Lo stesso viscosimetro).

Viscosità della sospensione originale	40,0"	Viscosità della sospens. dopo l'aggiunta di 0,208 moli per litro di acido lattico (misura eseguita 18 1/2 ore dopo la preparazione)	23,0"-20,3"
Viscosità della sospens. dopo aver aggiunto 0,0167 moli di NaCl per litro.	39,8"	La stessa sospens. preced. dopo aggiunta di 0,0167 moli per litro NaCl	1'22,7"
Viscosità della sospens. dopo aver aggiunto 0,0167 moli di NaH ₂ PO ₄ per litro	39,8"	La stessa sospens. preced. dopo aggiunta di 0,0167 moli per litro NaH ₂ PO ₄	1'22,6"

(Tutte le aggiunte sono state fatte rimanendo invariata la concentrazione della sospensione originale).

Mentre il fosfato monosodico modifica appena la viscosità della sospensione originale, il cloruro sodico produce una notevole diminuzione della viscosità di una sospensione, la cui viscosità era stata già aumentata per aggiunta di acido lattico.

Questo risultato è conforme ad altri ottenuti da vari autori su altre proteine. Infatti, i sali neutri generalmente diminuiscono la viscosità di soluzioni colloidali già aumentata dall'azione di acidi o di basi, verosimilmente perchè deprimono l'imbibizione e la dissociazione della proteina salificata.

4. — *Variazioni della tensione superficiale di sospensioni di miosina granulare per aggiunte varie di acidi e di basi. (La misura è stata eseguita 10 giorni dopo la preparazione delle sospensioni).*

TABELLA IV.

(Numero di gocce di acqua dallo stalagmometro = 38,9).

Numero della sospensione	Moli aggiunte per litro di sospensione	Numero delle gocce delle sospensioni, a cui è stata aggiunta KOH	Numero delle gocce delle sospensioni, a cui è stato aggiunto HCl	Numero delle gocce delle sospensioni, a cui è stato aggiunto acido lattico
I	0,0000	39,25	39,45	39,30
II	0,0083	45,20	41,00	40,05
III	0,0167	51,15	48,55	41,00
IV	0,0250	52,75	48,25	42,60
V	0,0333	54,25	46,90	44,55
VI	0,0416	56,90	46,75	47,20
VII	0,0500	58,55	47,30	49,15

Nella tabella IV sono raccolti i dati riguardanti la tensione superficiale (numero di gocce cadute sempre dallo stesso stalagmometro alla stessa temperatura dell'ambiente di circa 20° C.) della sospensione di miosina granulare, prima e dopo avere ad essa aggiunto KOH, HCl o acido lattico in concentrazione crescente da 0,0083 a 0,0500 moli per litro. Con quei dati abbiamo costruito le curve della fig. 2.

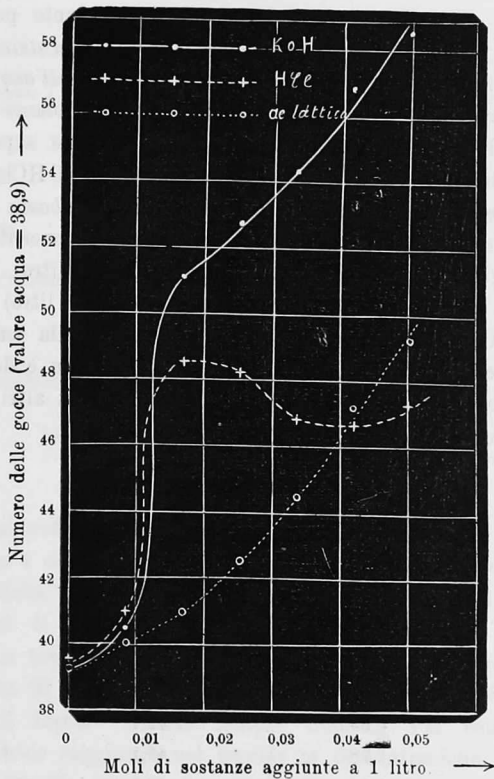


FIG. 2

Avendo già sopra accennato alle modificazioni che i granuli di miosina, insolubili in acqua, subiscono sotto l'influenza degli acidi e della KOH, crediamo di poter interpretare nel seguente modo i risultati ottenuti:

La sospensione di miosina ha, come in generale ogni sospensione acquosa, una tensione superficiale poco differente da quella dell'acqua. Ma, come la proteina si viene sciogliendo, essa abbassa la tensione superficiale del solvente. A parità di concentrazione dell'HCl e della KOH, l'effetto che

questa produce è assai maggiore di quello che produce l'acido, perchè maggiore è il suo potere solvente. L'abbassamento della tensione superficiale si inizia piuttosto lentamente, e decorre da prima presso che egualmente sotto l'influenza dell'acido cloridrico e della KOH, poi procede velocemente, e quindi subisce, alla concentrazione di 0,02 moli per litro, un nuovo rallentamento, assai più cospicuo per l'acido che non per la base.

A che cosa siano dovute le inflessioni delle due curve, però, è difficile dire. Un minimo di tensione superficiale non fu raggiunto per la KOH. Rimane, dunque, novamente dimostrato che *le sostanze proteiche in soluzione abbassano notevolmente la tensione superficiale dell'acqua.*

Per quanto riguarda l'influenza dell'acido lattico, abbiamo voluto indagare che potere ha esso stesso di modificare la tensione superficiale dell'acqua, potere che può essere del tutto trascurato per l'HCl e la KOH. La seguente tabella V dimostra che *l'acido lattico abbassa la tensione superficiale dell'acqua.* Se si considera, però, che le concentrazioni, alle quali fu fatto agire sulla miosina (0,01 - 0,05 moli per litro), stanno tutte al di sotto della minore concentrazione (0,11 moli per litro) indicata in questa tabella, si deve ammettere che l'abbassamento della tensione superficiale della sospensione sotto l'influenza dell'acido lattico è dovuto principalmente al dissolversi (lento) della proteina, come negli altri casi.

TABELLA V.

Moli di acido lattico per litro	Numero delle gocce
0,00	38,9
0,11	39,7
0,21	40,8
0,39	42,4
0,78	45,1
0,98	46,3
1,30	48,3
1,56	48,8
1,95	51,0
2,60	53,3
3,90	58,0
7,80	70,4

5. Quando si filtra il succo muscolare, dopo aver provocato l'agglutinazione del materiale granulare in esso originariamente sospeso, si ottiene un filtrato gialletto limpidissimo che, per quanto riguarda la sua costituzione

colloidale, può considerarsi come una soluzione di mioproteina⁽¹⁾. Abbiamo voluto determinare la tensione superficiale di questo filtrato, sia puro, sia dopo averlo diluito con un volume eguale di soluzioni variamente concentrate di HCl e di KOH. I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella VI.

TABELLA VI.

(Numero delle gocce per H₂O = 38,9).

Moli di HCl aggiunte a 1 litro di soluzione	Numero delle gocce	Moli di KOH aggiunte a 1 litro di soluzione	Numero delle gocce
Soluz. limpida 0,00000	47,6	Soluz. limpida 0,00000	48,1
" limpida 0,00098	47,7	" limpida 0,00089	48,1
" un po' torbida . . . 0,00396	50,0	" limpida 0,00412	48,0
" torbida 0,00785	50,3	" limpida 0,00834	47,9
" notevolm ^{te} torbida 0,0143	51,0	" limpida 0,0143	48,0
" " torbida 0,0500	53,1	Nella soluz. si è formato un precip. ^{to} cristallino 0,0500	48,2

Come si vede, la tensione superficiale del liquido è già notevolmente bassa, il che è dovuto così al fatto che il liquido contiene una proteina allo stato di perfetta soluzione, come anche al fatto che vi si trovano altre sostanze capaci di abbassare la tensione superficiale dell'acqua (acido lattico, ecc). La tensione superficiale non si modifica in modo degno di nota per l'aggiunta di KOH nella quantità variabile da 0,00089 a 0,0500 moli per litro; il liquido rimane sempre limpido. Per contro, non appena l'acido cloridrico raggiunge nel liquido la concentrazione di 0,00396 moli per litro, il liquido incomincia a intorbidarsi e la tensione superficiale di esso ad abbassarsi. Aumentando la concentrazione dell'acido fino a 0,0500 moli per litro, come più cospicuo diventa l'intorbidamento del liquido, così più s'abbassa la sua tensione superficiale. L'intorbidamento è dovuto a precipitazione della mioproteina, operata dall'acido. Se questo fosse stato aggiunto in quantità maggiore, la mioproteina precipitata si sarebbe di nuovo sciolta: ciò risulta da precedenti esperienze di Bottazzi e Quagliariello⁽²⁾.

⁽¹⁾ Arch. intern. de physiol., vol. 12, pp. 236, 289 e 409 (1912). Ved. anche: Filippo Bottazzi, Rendic. R. Accad. dei Lincei (serie 5^a), vol. 21, pag. 493 (1912).

⁽²⁾ Loc. cit.

Nel caso nostro, l'acido rimase al di sotto della concentrazione necessaria per ridisciogliere il precipitato di mioproteina. Come si spiega, dunque, l'abbassamento di tensione superficiale che produce l'acido cloridrico e che si manifesta insieme con la parziale precipitazione della mioproteina?

La spiegazione più verosimile ci sembra questa: che i due fenomeni siano solo concomitanti, non legati fra loro da nesso causale, e che l'acido cloridrico, più forte, metta in libertà sostanze capaci di abbassare notevolmente la tensione superficiale, anche se in piccolissima quantità, come per esempio qualche acido grasso, lo stesso acido lattico, ecc.

Chimica. — *Lo spettro di assorbimento della santonina bianca e gialla* ⁽¹⁾. Nota del Corrisp. ARNALDO PIUTTI ⁽²⁾.

Il fatto di poter praticamente differenziare mediante gli spettri di assorbimento quegli isomeri fisici che presentano le due colorazioni bianca e gialla, da quelle sostanze che, pure mostrando eguale diversità di colore, sono con loro chimicamente isomeriche ⁽³⁾ m'indusse a studiare il caso notissimo, ma particolarmente interessante, della santonina, tanto più che al riguardo le nostre attuali cognizioni sono molto limitate.

Quando nel 1830 Kahler ⁽⁴⁾ ed Alms ⁽⁵⁾, nell'estratto etereo del *Semen contra*, scoprirono quasi contemporaneamente questa interessante sostanza, notarono la singolare proprietà, da essa posseduta, di colorarsi in giallo nei raggi solari; ed H. Trommsdorff ⁽⁶⁾, più tardi, dimostrò che tale azione era specialmente dovuta ai raggi violetti ed azzurri.

Heldt ⁽⁷⁾, osservando sotto il microscopio tale ingiallimento, notò che esso avveniva con rottura dei cristalli secondo piani normali al loro asse longitudinale; ma nè io stesso, nè il dottor Ranfaldi, assistente di mineralogia in questa Università, che pregai di ripetere con me tale osservazione, potemmo confermare il fenomeno ⁽⁸⁾; conclusione alla quale anche il Montemartini precedentemente era pervenuto ⁽⁹⁾.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università di Napoli.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 27 agosto 1913.

⁽³⁾ Ved. Atti R. Acc. Lincei, serie 5^a, vol. VIII, pag. 793.

⁽⁴⁾ Brand's Archiv, 34, 318; 35, 217.

⁽⁵⁾ Ibid. 39, 190.

⁽⁶⁾ Ann. d. Pharm., 11, 190.

⁽⁷⁾ Ann. d. Chem. u. Physik, 63, 21.

⁽⁸⁾ Il dott. Ranfaldi, esaminando un cristallino limpido, trasparente e perfettamente omogeneo, non osservò alcuna stria, nè prima, nè durante, nè dopo la sua esposizione, per la durata di tre ore circa, ai raggi diretti solari.

Esaminando inoltre un gruppo di cristallini laminari sovrapposti in associazione parallela, potè constatare che, lasciando inalterato l'ingrandimento e facendo variare la intensità luminosa del campo e l'angolo d'incidenza dei raggi (servendosi a tal uopo di un'apposita lente che concentrava sul campo ottico i raggi solari), quelle strie normali all'asse longitudinale, notate dall'Heldt, si rendevano ora visibili ed ora no; ma nuove strie non comparvero durante il periodo dell'esperienza.

⁽⁹⁾ Gazz. chim., 32, 325.