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

Nè migliori risultati si ebbero sostituendo all'acido d.canfosolfonico il d.bromocanfosolfonico. Anche con questo acido, operando sulle più svariate condizioni, si ottiene sempre una sostanza sciropposa che all'analisi corrisponde al sale d'alanina, ma che non cristallizza neppure dopo lungo riposo, concentrazione o precipitazione con solventi diversi.

Come l'alanina, rispetto a questi acidi solfonici attivi, così pure si comporta la leucina.

Sciolta in pochi cc. cubici d'acqua la quantità calcolata di acido canfosolfonico, alla soluzione fu aggiunta la leucina calcolata ed il tutto riscaldato a bagnomaria all'ebollizione fino ad ottenere un miscuglio uniforme. La soluzione limpida filtrata tenuta per una notte a 0° non diede alcun deposito cristallino e solo dopo concentrazione e riposo nel vuoto, per lungo tempo, diede un deposito cristallino molto igroscopico che è però il sale dell'*aminoacido racemico*. Analogamente avviene per la tirosina.

Concludendo possiamo pertanto dire che neppure con questi acidi solfonici, che pure sono molto attivi, si riesce ad ottenere lo sdoppiamento degli aminoacidi racemici nei loro antipodi ottici.

Vedremo in una prossima Nota, come con essi si possa riuscire nello scopo, seguendo altra via.

Ci è grato ringraziare la gentile sig.na dott. Isabella Delitala per il pregevole aiuto datoci in queste ricerche.

Chimica agraria. — *Primi risultati della concimazione delle viti con solfato di manganese.* Nota di F. A. Sannino e A. Tosatti, presentata dal Socio A. Menozzi [1].

La scoperta della laccasi, fatta da Gabriele Bertrand, e l'ufficio notevole nell'azione ossidante da lui attribuita al manganese, di cui sono ricche le ceneri di quell'enzima [2], c'indussero a studiare l'influenza della concimazione con un composto di manganese sulla composizione dell'uva e del vino corrispondente.

È noto che anche nell'uva, come in altri frutti, si trova dell'ossidasi, che può essere causa dell'intorbidamento del vino, dando luogo a quella che uno di noi ha chiamato *casse fisiologica*, per distinguerla dalla *casse patologica* dei vini di uve muffite, attaccate da *Botrytis cinerea* [3].

[1] Pervenuta all'Accademia l'8 agosto 1913.

[2] Comptes-Rendus de l'Acad. des Sciences, vol. 124, pag. 1022 (1907).

[3] F. A. Sannino, *Le alterazioni dei vini*, esaurito; id., *Trattato completo di enologia*, vol. 3°, in corso di stampa.

Concimando le viti con solfato di manganese, è supponibile che aumenti il contenuto di manganese nel vino, e che si possa così provocare sperimentalmente la casse fisiologica.

Le esperienze furono fatte in due anni successivi, nel 1907 e nel 1908, in una vigna di *Riesling italico* della R. Scuola Enologica di Conegliano.

Nel 1907 la concimazione fu fatta il 3 maggio, somministrando a ciascuna delle 20 viti dello esperimento gr. 30 di solfato di manganese, ossia la quantità, per Ea., di kg. 200. Il terreno della vigna, posta in collina, è argilloso siliceo, privo di calcare e ricco di ferro.

Durante il periodo di vegetazione nessuna differenza esteriore si riscontrò tra le viti concimate e quelle prossime, che dovevano funzionare da controllo.

La vendemmia, eseguita il 13 ottobre 1907, fornì i seguenti risultati:

	Uva per ceppo	Uva per Ea.	Composizione del mosto Glucosio	Acidità
Viti di controllo	kg. 2.440	kg. 16265	18.18	5.92
Viti concimate con solfato di manganese	» 3.600	» 23997	16.00	7.46

L'aumento di prodotto causato dal solfato di manganese fu davvero notevole: kg. 7722 per Ea. Molto probabilmente esso dipese, non solo dalla azione del manganese, ma pure da quella dei solfati portati nel terreno e che ebbero azione su altri componenti del terreno, ad es. i composti potassici, a beneficio della vite. Facendo uguale a 100 il prodotto delle viti di controllo per Ea., quello delle viti concimate con solfato di manganese risulta eguale a circa 147.

Il notevole aumento di prodotto, però, fu causa di diminuzione nella quantità di glucosio, e di aumento di acidi nel mosto.

I quattro vini furono assaggiati e analizzati nel marzo 1908. L'analisi venne fatta secondo i *metodi ufficiali* prescritti dal Ministero di agricoltura nel 1905.

Il manganese fu dosato col metodo Leclerc in uso per l'analisi delle ceneri delle piante e da noi adottato per i vini, salvo qualche piccola modificazione in seguito a diverse prove di orientamento.

Le ceneri di 250 c. c. di vino si riprendevano, una o più volte, con acido nitrico (densità 1,2) per scacciare i cloruri, avendo l'avvertenza, ogni volta, di tirare quasi a secco a bagno maria. Dopo si riprendeva il tutto con poca acqua e 10 c. c. di acido nitrico, e si faceva bollire. Poi si aggiungeva circa mezzo grammo di minio (biossido di piombo), continuando l'ebollizione ancora per qualche minuto. Dopo un po' di riposo si filtrava su amianto calcinato e si lavava con acido nitrico. Nel liquido filtrato, di colore violetto, si determinava l'acido permanganico mediante soluzione titolata di nitrato mercurioso.

Tutta l'uva raccolta dalle 20 viti concimate fu ammostata, e il mosto fu diviso in due parti uguali, di cui una fu messa a fermentare da sola e l'altra fu mescolata con la corrispondente quantità di bucce. Nello stesso modo si procedette con l'uva delle 20 viti di controllo. I quattro recipienti furono messi a fermentare nel termostato, perchè, trattandosi di piccole quantità di mosto o di uva, senza questa precauzione, non si ottiene vino, ma un liquido dolce e acetoso.

Nel quadro seguente si riassumono i risultati analitici dei vini del 1907:

Composizione dei vini di Riesling-1907

	di viti non concimate fermentato		di viti concimate con So_4Mn fermentato	
	in bianco	con le bucce	in bianco	con le bucce
	I.	II.	III.	IV.
Alcool °/₀ in volume	6.30	11.00	9.75	9.70
Acidità totale °/₀₀	gr. 6.00	gr. 5.32	gr. 8.26	gr. 5.60
Estratto a 100°	» » 17.62	» 18.10	» 16.78	» 18.47
Ceneri	» » 1.82	» 1.85	» 1.08	» 1.92
Manganese	» milligr. 1.8	milligr. 2.0	milligr. 4.5	milligr. 6.3
Glucosio	» gr. 76.0	—	—	—

L'analisi dei vini conferma quella dei mosti, cioè l'influenza dannosa della concimazione col manganese sulla qualità del vino, prodotto in quantità ben maggiore di quella delle viti non concimate.

La concimazione aumenta il contenuto di manganese nel vino, e l'aumento è più sensibile con la fermentazione in presenza delle bucce. Avviene pel manganese l'opposto di quanto fu osservato pel ferro [1], che diminuisce nei vini fermentati con le bucce.

Confrontando i due vini fermentati con le bucce, si vede che la concimazione aumenta esattamente di 2,5 il manganese nel vino di solo mosto; mentre aumenta di 2,3 nel vino fermentato con le bucce e proveniente da viti concimate con solfato di manganese.

Nei due controlli il manganese da noi trovato corrisponde alle quantità trovate dal Maumené; mentre nei vini di viti concimate esso sorpassa il massimo di 5 milligr. trovato da Paturel nei vini del Baujolais, provenienti da terreno ricco di manganese, e anche i 6 milligr. trovati nel vino di Romanèche [2].

Le indagini sui vini furono completate con l'assaggio o degustazione e con la prova dell'aria.

[1] F. A. Sannino e A. Tosatti, *La concimazione della vite col solfato ferroso e la composizione del vino.* La Rivista (1910), n. 1.

[2] Bull. Soc. Nat. Agric. (1908), *78*, VI, pag. 414.

I risultati dell'assaggio furono i seguenti:

Controllo fermentato in bianco. — Giallo, velato; odore vinoso buono, che però non è netto; sapore dolce di uva leggermente muffita.

Controllo fermentato con le bucce. — Giallo, velato, odore vinoso buono, sapore secco, tannico.

Vino di viti concimate con manganese fermentato in bianco. — Limpido, colore paglierino, odore di Marsala; sapore secco, fresco, frizzante.

Vino di viti concimate con manganese fermentato con le bucce. — Limpido, paglierino, odore leggero di idrogeno solforato; sapore secco, amarognolo, leggermente tannico, sano.

Di questi quattro vini era rimasto dolce il controllo fermentato in bianco, perchè l'uva delle viti non concimate conteneva diversi acini muffiti, e perciò il mosto risultò povero di composti azotati solubili, e, fermentato da solo, diede un vino dolce. Fermentato invece con le bucce, si ebbe fermentazione completa. Ma entrambi i controlli non diventarono limpidi.

L'influenza del manganese sui caratteri del vino si è manifestata soltanto nel vino fermentato in bianco (III), che aveva odore di Marsala, o di Madera come direbbero i francesi, e che è segno di una più intensa ossidazione. Il vino fermentato con le bucce (IV), pur essendo il più ricco di manganese, non lasciava avvertire l'odore di Marsala, perchè mascherato dallo odore di idrogeno solforato, dovuto ad un po' di zolfo rimasto aderente alle bucce.

La *prova dell'aria* consiste nell'esporre il vino, contenuto in un bicchiere, all'aria per 12 o 24 ore. Tenuto conto dell'enorme sproporzione tra il piccolo volume di vino e quello enorme dell'aria, le ossidazioni in 12 o 24 ore sono complete. Noi però la facemmo durare 12 giorni, perchè in qualche caso l'ossidazione può ritardare; ma per evitare le conseguenze dell'evaporazione del vino, la prova si fece sotto una grossa campana in presenza di un grosso bicchiere pieno di acqua.

I due vini di viti non concimate (I e II) non furono esposti all'aria, perchè già ricchi di ossidasi, dovuta alla *Botrytis cinerea*, che aveva attaccato molti acini non separati dopo la raccolta. Furono invece esposti all'aria i due vini ottenuti dalle viti concimate con manganese:

Vino di solo mosto. — Colore giallo-chiaro, con lieve precipitato.

Vino di mosto fermentato con le bucce. — Colore giallo-aranciato.

Non essendosi verificato che un semplice ingiallimento, più accentuato nel vino più ricco di manganese, fu ripetuta la prova dell'aria, dopo avere aggiunto a ciascuno dei due vini gr. 2 di tannino per litro:

Vino di solo mosto. — Colore giallo-chiaro, precipitato amorfo.

Vino di mosto fermentato con le bucce. — Colore giallo-aranciato, intenso, torbido, con sostanza iridescente alla superficie. Sono questi i caratteri della *casse*, riprodotta in questo modo sperimentalmente.

L'esperienza di concimazione e di vinificazione fu ripetuta nel 1908. Le stesse viti del filare dell'anno precedente ebbero il 3 maggio gr. 30 di solfato di manganese per ciascuna. Durante il corso della vegetazione, nessuna manifestazione speciale si osservò sulle viti concimate.

La vendemmia fu fatta il 28 settembre 1908, con questi risultati:

	Uva per ceppo	Uva per Ea.	Composizione del mosto Glucosio	Acidità
Viti di controllo	kg. 1.000	kg. 6666	18.28	7.57
Viti concimate con solfato di manganese	» 1.500	» 10000	18.20	7.35

Per quanto riguarda l'influenza della concimazione sulla quantità del prodotto, nel 1908 si è avuto un aumento minore di quello avuto nel 1907, com'è stato minore il prodotto delle viti non concimate. Ma nella coltivazione della vite è un fatto normale quello di una produzione scarsa dopo una produzione abbondante: e forse se ne potrebbero attenuare le conseguenze per mezzo di concimazioni supplementari, da farsi nel corso della vegetazione dell'anno produttivo.

Essendo stato relativamente scarso l'aumento di prodotto dovuto alla concimazione con solfato di manganese, i mosti sono presso a poco della stessa composizione, con lieve aumento di zucchero e diminuzione di acidi a favore dei mosti delle viti non concimate.

Composizione dei vini di Riesling - 1908

	di viti non concimate fermentato in bianco I.	di viti non concimate fermentato con le bucce II.	di viti concimate con So_4Mn fermentato in bianco III.	di viti concimate con So_4Mn fermentato con le bucce IV.
Alcool °/₀ in volume	10.83	10.75	10.90	11.00
Acidità totale °/₀₀	gr. 7.27	gr. 6.75	gr. 7.42	gr. 6.15
Estratto a 100°	» » 18.50	» 19.06	» 18.72	» 19.10
Ceneri	» » 1.54	» 2.00	» 1.62	» 2.10
Manganese	» milligr. 0.64	milligr. 1.20	milligr. 1.80	milligr. 2.40

I vini delle viti concimate con solfato di manganese, benchè provenienti da mosto un po' meno zuccherino del mosto delle viti non concimate, contengono una quantità alquanto maggiore di alcool. Mentre nei vini I e II la quantità di alcool in volume corrisponde a 0.60, nei vini III e IV corrisponde a 0.61. Il fatto si verifica anche per i vini del 1907, cosicchè devesi ritenere che la maggiore quantità di manganese sia causa di una maggiore

produzione di alcool o di una migliore utilizzazione dello zucchero, la qual cosa è in armonia con le deduzioni del Kayser e del Marchand [1].

Il contenuto in manganese nei vini del 1908 è notevolmente minore di quello dell'anno precedente, non ostante che la concimazione sia stata ripetuta alle stesse viti. Inoltre si conferma il risultato dell'anno 1907, cioè la maggiore quantità di manganese nei vini fermentati con le bucce.

Risultati dell'assaggio.

I. *Controllo fermentato in bianco.* — Limpido, paglierino, odore vinoso non molto intenso, sapore secco.

II. *Controllo fermentato con le bucce.* — Limpido, giallo, odore vinoso, sapore secco e tannico.

III. *Vino di viti concimate con manganese fermentato in bianco.* — Limpido, colore paglierino carico, odore di Marsala, sapore secco e acidulo.

IV. *Vino di viti concimate con manganese fermentato con le bucce.* — Limpido, colore giallo; odore come il precedente, meno intenso; sapore secco, leggermente tannico, amarognolo.

L'influenza del manganese sul colore e sull'odore del vino risulta, in questo assaggio, molto evidente.

Risultati della prova dell'aria.

I due vini di viti non concimate (I e II) si mantennero limpidi, senza cambiamento di colore, anche dopo parecchi giorni di esposizione all'aria. Invece i due vini di viti concimate (III e IV), pur mantenendosi limpidi, cambiarono di colore, presentando un lieve iscurimento o un odore intenso di Marsala. E anche questi sono segni di un'ossidazione, che nei vini più poveri di manganese non si verifica.

Queste ricerche devono essere continuate, allo scopo di provocare la casse fisiologica nei vini di uve nere; per stabilire ancora meglio i rapporti tra il contenuto di manganese, l'andamento della fermentazione alcoolica e e la produzione dell'alcool; e finalmente per studiare la rapidità dell'invecchiamento in rapporto al contenuto di manganese.

[1] Comptes-Rendus de l'Acad. des Sciences (1907), tom. 144, pagg. 574 e 714.