

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Chimica vegetale. — *Sulla formazione dell'acido cianidrico nella germinazione dei semi* (1). Nota III di CIRO RAVENNA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (2).

Nelle due precedenti Note sopra questo argomento (3), vennero descritte alcune esperienze eseguite allo scopo di studiare il modo di formazione dell'acido cianidrico nei semi germinanti.

È stato dimostrato, segnatamente dalle esperienze di Jorissen (4), poi da quelle di Soave (5) e dalle mie, che, facendo germinare i semi di piante cianogene in mezzo privo di composti azotati, si origina acido cianidrico. In certi semi di piante cianogene, come quelli di sorgo, lino e nelle mandorle dolci, che allo stato di vita latente non contengono acido cianidrico, questo non tarda a comparire all'inizio del processo germinativo; in altri, come le mandorle amare, che contengono il principio, anche in quiescenza si può osservare un notevole aumento.

Colle esperienze sui semi di sorgo e di lino, descritte nelle Note precedenti, avevo potuto osservare: 1) che i semi germinanti alla luce hanno un contenuto notevolmente maggiore in acido cianidrico che non quelli germinanti al buio; 2) che nei semi di sorgo germinanti tanto alla luce quanto al buio, l'acido cianidrico aumenta col progredire del periodo germinativo sino ad un certo limite: oltrepassato il quale, si ha una progressiva diminuzione; 3) che nei semi di sorgo germinanti alla luce in atmosfera priva di anidride carbonica il contenuto in acido cianidrico era minore che non in quelli germinati in atmosfera normale; 4) che i semi di lino, in condizioni analoghe, cioè con o senza anidride carbonica, non diedero differenze così marcate, ma le piantine germinanti al buio, in presenza di glucosio, mostrarono un contenuto in acido cianidrico alquanto superiore (all'infuori di una prova alla fine del periodo germinativo) di quelle eziolate sviluppatesi in mezzo privo di glucosio.

Inoltre ho osservato, con un'altra serie di esperienze, che la presenza di un sale ammonico nel mezzo, determina sempre aumenti, e in taluni

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

(2) Pervenuta all'Accademia il 16 agosto 1914.

(3) C. Ravenna e M. Zamorani, questi Rendiconti, XIX, 2, 356 (1910); C. Ravenna e C. Vecchi, *ibid.*, XX, 2, 491 (1911).

(4) *Berichte chem. Ges.*, XVII (ref.) 485 (1884).

(5) *Nuovo giornale botanico italiano* (nuova serie) VI, 2, 219 (1899). *Le stazioni sperimentali agrarie italiane*, XXXIX, 428 (1906).

casi notevoli, nell'acido cianidrico dei semi germinanti sia di lino sia di sorgo. Infine mi risultò che nei semi di sorgo l'acido cianidrico non è presente nei primissimi stadii della germinazione, ma si forma soltanto dopo qualche tempo. Nei primissimi stadii, prima cioè della formazione dell'acido prussico, si trova invece presente l'ammoniaca.

La supposizione che considerava l'acido cianidrico dei semi germinanti come un prodotto diretto della demolizione delle sostanze proteiche di riserva, era in opposizione coll'ipotesi di Treub riguardante il meccanismo di formazione e la funzione dell'acido cianidrico nelle foglie delle piante adulte. Secondo tale ipotesi, avvalorata da molti fatti sperimentali, la formazione avverrebbe per sintesi diretta dagli idrati di carbonio e dai composti azotati inorganici; ed il significato dell'acido cianidrico sarebbe quello di rappresentare la sostanza organica più semplice che si origina nella formazione delle sostanze proteiche.

Considerando nel loro insieme i fatti da me osservati e precedentemente riassunti, mi parve di vedere in essi un'analogia con quanto fu osservato da Treub (1) sperimentando sulle foglie *Phaseolus lunatus* e da me (2) sulle foglie di sorgo. Infatti, poichè nei semi germinanti al buio si trovò minor quantità di acido cianidrico che non in quelli germinanti alla luce; poichè nei semi di sorgo germinati alla luce, in assenza di anidride carbonica, si trovò minor quantità di acido cianidrico che non in quelli germinati in atmosfera normale; poichè infine nei semi di lino germinati al buio, senza glucosio, si trovò minor quantità di acido cianidrico che non in quelli col glucosio, io ho supposto che gli idrati di carbonio, sia che provengano dalla funzione clorofilliana sia che vengano somministrati artificialmente, abbiano un ufficio importante nella formazione dell'acido cianidrico. D'altra parte, siccome i sali ammoniaci fanno aumentare il principio, e l'ammoniaca è presente nei semi germinanti di sorgo prima della comparsa dell'acido cianidrico, ho formulato l'ipotesi che esso abbia origine, anche nei semi germinanti, per sintesi dagli idrati di carbonio e dai composti inorganici azotati rappresentati qui dall'ammoniaca; e che l'acido cianidrico, poichè alla fine diminuisce col progredire del periodo germinativo, possa considerarsi, anzichè un prodotto diretto di demolizione delle sostanze proteiche, come il più semplice termine organico della loro rigenerazione.

Una tale interpretazione, pure rimanendo nel campo ipotetico, non si trova in contraddizione coi fatti, mentre è in buon accordo coll'ipotesi di Treub sul meccanismo della cianogenesi e sulla funzione dell'acido prussico in generale.

In una delle Note precedenti fu detto che alla regola secondo la quale durante la germinazione dei semi di piante cianogene prende origine dell'acido

(1) Annales du Jardin botanique de Beritenzorg (2^a serie), IV, 86 (1904).

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

cianidrico, farebbero finora eccezione, come risultò dalle esperienze di Guignard ⁽¹⁾, i semi di *Phaseolus lunatus*. Poichè potei avere a mia disposizione una piccola quantità di tali semi fornitimi gentilmente dal Museo commerciale di Trieste, ho creduto interessante di eseguire sopra di essi alcune prove per vedere se l'eccezione segnalata da Guignard fosse un fatto costante o, non piuttosto, dipendente dalla varietà dei semi o dalle differenti condizioni di esperienza.

Inoltre, a conferma di quanto avevo già osservato per i semi di sorgo, ho voluto ripetere alcune delle esperienze già fatte, segnatamente per confrontare con altri metodi, i metodi di analisi da me seguiti per la determinazione dell'acido cianidrico e dell'ammoniaca.

Metodi di determinazione dell'acido cianidrico. — Il dosaggio dell'acido cianidrico nelle piante viene eseguito convenientemente mediante misure volumetriche. Si triturano, a tal fine, gli organi vegetali in esame; si lasciano in digestione con acqua affinchè l'enzima possa decomporre il glucoside cianogenetico, e si distilla la massa in corrente di vapore. Sul liquido distillato si eseguisce poi la titolazione dell'acido prussico che dalla maggior parte degli autori (Trenb, Guignard, ecc.) viene effettuata colla soluzione decinormale di nitrato d'argento, colle modalità di Liebig, Denigès, ecc.

Fin dall'inizio delle mie esperienze sull'acido cianidrico ho usato, per la titolazione col nitrato d'argento, il cromato di potassio come indicatore, seguendo le norme suggerite dall'Autenrieth ⁽²⁾. A a tal fine raccoglievo i distillati degli organi vegetali in un poco di latte di magnesia purissima; aggiungevo diverse gocce di cromato di potassio e titolavo colla soluzione di nitrato d'argento sino a debole colorazione rossa persistente.

Con questo procedimento, la fine della reazione si vede con nettezza. Quando si versano le prime gocce di nitrato d'argento, si forma in seno al liquido una colorazione rossa che scompare tosto. Man mano che la precipitazione del cianuro d'argento si avvicina alla fine, la colorazione rossa è un po' più persistente, ma scompare agitando il liquido dopo pochi istanti. Quando l'aggiunta di una goccia di nitrato d'argento dà la colorazione persistente per 30 secondi, la reazione è ultimata.

Questo metodo presenta, nel caso particolare dei distillati di piante, un certo vantaggio sui metodi di Liebig e di Denigès. Secondo Liebig, la titolazione col nitrato d'argento si eseguisce in presenza di potassa con formazione di cianuro doppio d'argento e potassio; ed il termine della reazione è dato dall'inalbamento del liquido per la precipitazione di cianuro d'argento determinato da un piccolo eccesso di nitrato. Col metodo Denigès (titolazione in soluzione ammoniacale in presenza di ioduro di potassio) la reazione fon-

⁽¹⁾ Compt. rend., CXLVII, 2, 1023 (1908).

⁽²⁾ Quantitative chemische Analyse, 1889, pag. 173.

damentale è analoga, e la fine è determinata dall'inalbamento per formazione di ioduro d'argento insolubile nell'ammoniaca.

Il vantaggio della titolazione col cromato di potassio come indicatore è dovuto al fatto che talvolta i distillati delle piante sono un poco opalescenti: e così riesce poco agevole in taluni casi, coi metodi di Liebig e di Denigès, apprezzare esattamente il termine della reazione.

D'altra parte, il metodo al cromato, confrontato coi suddetti metodi, dà risultati concordanti, come risulta da varie prove da me eseguite.

Ho preparato, a tal fine, una soluzione approssimativamente N/15 di acido cianidrico nella quale ho determinato l'acido cianidrico, per pesata allo stato di cianuro d'argento.

20 cc. della soluzione diedero gr. 0.1858 di Ag CN.

In 100 cc. HCN gr. 0,187.

Nella stessa soluzione ho eseguito la determinazione coi metodi volumetrici al cromato, di Liebig e di Denigès. Ne prelevavo a tale scopo alcuni centimetri cubici che diluivo con differenti volumi di acqua. I risultati ottenuti sono esposti nel seguente specchietto:

Numero d'ordine	METODO AL CROMATO				METODO DI LIEBIG				METODO DI DENIGÈS			
	Soluz. HCN c.c.	H ₂ O c. c.	AgNO ₃ N/10 c. c.	HCN trovato per 100 c. c.	Soluz. HCN c.c.	H ₂ O c. c.	AgNO ₃ N/10 c. c.	HCN trovato per 100 c. c.	Soluz. HCN c.c.	H ₂ O c. c.	AgNO ₃ N/10 c. c.	HCN trovato per 100 c. c.
1	2	100	1,5	0,202	3	100	1,1	0,198	3	100	1,1	0,198
2	2	200	1,5	0,202	3	200	1,1	0,198	3	200	1,1	0,198
3	3	100	2,2	0,198	3	300	1,1	0,198	3	300	1,1	0,198
4	3	200	2,2	0,198								
5	3	300	2,2	0,198								
6	10	250	7,0	0,189								

Si osserva dunque nel precedente specchietto la concordanza dei tre metodi volumetrici; i valori trovati sono un poco superiori a quelli ottenuti col metodo per pesata, in causa del piccolo eccesso di nitrato d'argento richiesto dall'indicatore. L'influenza di tale eccesso tende infatti a scomparire se si adopera una maggiore quantità di soluzione di acido cianidrico, come dimostra la prova 6 dove la percentuale di acido cianidrico trovata col metodo volumetrico al cromato è 0,189 in confronto di 0,187 trovato per pesata.

I suddetti metodi volumetrici danno risultati altrettanto concordanti se si paragonano, anzichè sulla soluzione pura di acido cianidrico, sopra i distillati di piante cianogene. A tal fine, 100 gr. di foglie di lauroceraso vennero triturate, lasciate in digestione con acqua, e si distillò la massa in corrente di vapore sino a raccogliere esattamente 500 cc. di liquido. Se ne

prelevarono rispettivamente 25 cc. per le singole prove. I risultati ottenuti furono i seguenti:

	AgNO ₃ N/10	HCN % gr. di foglie
Metodo al cromato	cc. 3,6	gr. 0,1944
Metodo di Liebig	▪ 1,8	▪ 0,1944
Metodo di Denigès	▪ 1,8	▪ 0,1944

Le esperienze, ripetute a diluizioni differenti, diedero risultati uguali specialmente coi metodi al cromato e di Denigès. Con quello di Liebig, la fine della reazione è talvolta meno netta.

Altri 50 gr. di foglie vennero distillati nello stesso modo fino a raccogliere 500 cc. di liquido. Sopra 50 cc. si eseguì ancora la determinazione dell'acido cianidrico coi metodi volumetrici.

I risultati furono i seguenti:

	AgNO ₃ N/10	HCN % gr. di foglie
Metodo al cromato	cc. 3,8	gr. 0 2052
Metodi di Liebig e Denigès	▪ 1,9	▪ 0 2052

Le prove di confronto riguardanti la determinazione dell'ammoniaca e le esperienze sui semi di *Phaseolus lunatus*, che fanno parte del programma enunciato in questa Nota, verranno descritte in una Nota successiva

Chimica. — *Santalolo* α e β (1). Nota del dott. V. PAOLINI e LAURA DIVIZIA, presentata dal Corrisp. A. PERATONER (2).

Per distillazione col vapor d'acqua del legno di sandalo delle Indie Orientali, *Santalum album* L., si ricava una essenza di colore giallo-pallido che per le sue proprietà terapeutiche già da molto tempo ha trovato impiego nella medicina. Secondo le vecchie ricerche di Chapoteaut (3) l'essenza di sandalo sarebbe costituita esclusivamente da due principii uno di natura aldeidica, C₁₅H₂₄O, l'altro di natura alcoolica C₁₅H₂₆O.

Le ricerche successive di Chapman e Burgess (4), di Guerbet (5), Soden (6), F. Muller (7) mostrarono che vicino al componente principale dell'essenza di

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

(2) Pervenuta all'Accademia il 20 agosto 1914

(3) Bull. Soc. chim. II, 37 (1882), 303.

(4) Proceed. of the chem. Soc. nn. 168, 140.

(5) Compt. rend. 130 (1900), 417.

(6) Archiv. der Pharmacie, 238, pag. 359 (1900).

(7) Archiv. der Pharmacie, 238, pag. 366.