

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

*Azione dell' HNO<sub>3</sub> (dt = 1.48) sull' azossifenolo p. f. 117°*  
(mononitrozossifenolo p. f. 171° e p. f. 263°)

Gr. 0.5 di prodotto, disciolti in cc. 5 di acido acetico al 99 %, si uniscono con cc. 1.5 di HNO<sub>3</sub> (dt = 1.48) in cc. 1.5 di acido acetico. Il derivato precipita subito, rapprendendosi in massa, ed è costituito dalla mescolanza di due prodotti che si separano per mezzo di cristallizzazione da benzolo.

Il più solubile in tal solvente viene poi purificato da alcool, e si ottiene come aghetti minuti che fondono a 171°.

Gr. 0.1507 di sostanza dettero cc. 21.6 di N, a 21°.1 e 746 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
N	16.33	16.21

Il meno solubile in benzolo, purificato ancora da tale solvente, si ottiene in polvere cristallina che fonde a 263°.

Gr. 0.0845 di sostanza dettero cc. 5.1 di N, a 24° e 751 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
N	16.80	16.21

*Fisiologia vegetale. — Stereochimica e azione biologica di ammoniocomposti.* Nota del dott. F. PLATE, presentata dal Socio prof. R. PIROTTA <sup>(1)</sup>.

In due mie Note <sup>(2)</sup> feci rilevare il comportamento caratteristico ed interessante del nitrato e cloruro di ammonio in riguardo all'assunzione di questi due sali nel corpo dell'*Avena sativa*. Secondo i risultati di tali mie ricerche, questi due sali, usati in determinate concentrazioni, esplicano un'azione completamente diversa. Come in tutte le esperienze da me eseguite sull'avena, furono usate le seguenti soluzioni normali:

$\frac{N}{50}$     $\frac{N}{100}$     $\frac{N}{200}$     $\frac{N}{400}$     $\frac{N}{800}$     $\frac{N}{1600}$     $\frac{N}{3200}$ .

Ora, mentre a queste concentrazioni il nitrato d'ammonio si dimostra nocivo, il cloruro invece non esercita alcuna azione tossica sulla pianta, ma ne favorisce anzi in un certo qual modo lo sviluppo; quindi indubbiamente è la costituzione chimica dei due sali che influisce diversamente sulla pianta.

<sup>(1)</sup> Vedi questi Rendiconti, vol. XXII, serie 5, 2° sem., fasc. 11, pag. 598.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 5 agosto 1914.

Intorno alla forma di assunzione dell'azoto nelle piante, se fosse cioè preferibile la forma ammoniacale o quella nitrica, vi sono state lunghe polemiche scientifiche. Molti furono gli studi fatti in proposito, ma parecchi anche i pareri discordi. Oggi peraltro si è convinti che l'azoto può essere dato in ambedue le forme, benchè la forma nitrica, specialmente in determinati casi, sia forse la più preferibile. Petermann e Korinski trovarono, dopo una serie di ricerche, che un eccesso di azoto provoca, specialmente se dato da solo, un graduale arresto di sviluppo della radice, pur continuando l'accrescimento del germoglio, mentre che deficienza di azoto provocherebbe un eccezionale allungamento delle radici. Ho voluto citare brevemente i risultati delle ricerche di detti autori, perchè trovo una certa corrispondenza con i risultati da me ottenuti, e ciò in modo speciale per il nitrato d'ammonio. Le soluzioni da me adoperate erano tutte normali, ed il contenuto in azoto totale per il nitrato d'ammonio era, per ogni soluzione normale di 1 litro, la seguente:

$\frac{N}{50}$	$\frac{N}{100}$	$\frac{N}{200}$	$\frac{N}{400}$	$\frac{N}{800}$	$\frac{N}{1000}$	$\frac{N}{3200}$
N = 0.6928	0.3464	0.1732	0.0866	0.0433	0.0216	0.0108

e per il cloruro d'ammonio l'azoto totale era, in ogni litro,

$\frac{N}{50}$	$\frac{N}{100}$	$\frac{N}{200}$	$\frac{N}{400}$	$\frac{N}{800}$	$\frac{N}{1000}$	$\frac{N}{3200}$
N = 0.5246	0.2623	0.1311	0.0655	0.0327	0.0163	0.0081

Ora, la quantità d'azoto totale esistente nel nitrato d'ammonio, a causa dell'azoto del gruppo  $\text{NO}_3$ , è di parecchio superiore alla quantità di azoto esistente nella corrispondente soluzione normale del cloruro d'ammonio, essendo qui solo azoto ammoniacale: mentre che viceversa la quantità del gruppo ammonio ( $\text{NH}_4$ ) esistente nelle diverse soluzioni normali è maggiore per il cloruro d'ammonio che non per il nitrato d'ammonio. Infatti abbiamo che, pel nitrato d'ammonio, il gruppo ammonio è contenuto, in ogni litro, nelle seguenti proporzioni:

$\frac{N}{50}$	$\frac{N}{100}$	$\frac{N}{200}$	$\frac{N}{400}$	$\frac{N}{800}$	$\frac{N}{1000}$	$\frac{N}{3200}$
$\text{NH}_3 = 0.2118$	0.1059	0.0529	0.0264	0.0132	0.0066	0.0033

mentre che pel cloruro d'ammonio è contenuto in queste altre proporzioni:

$\frac{N}{50}$	$\frac{N}{100}$	$\frac{N}{200}$	$\frac{N}{400}$	$\frac{N}{800}$	$\frac{N}{1000}$	$\frac{N}{3200}$
$\text{NH}_3 = 0.3207$	0.1603	0.0801	0.0400	0.0200	0.0100	0.0050

L'azoto ammoniacale trovasi quindi in una percentuale maggiore nel cloruro d'ammonio che non nel nitrato di ammonio; viceversa, però, l'azoto totale è maggiore per il nitrato di ammonio.

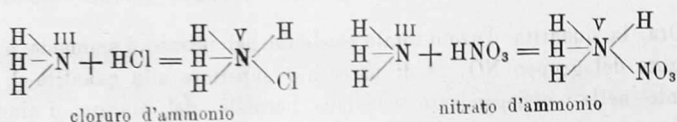
A che cosa si potrebbe attribuire ora l'azione così diversa che i due elettroliti, il nitrato e cloruro d'ammonio, esercitano sulla pianta? È questo

ancora uno dei molti problemi sull'utilizzazione dell'azoto, per parte della pianta, che, benchè abbia dato luogo a molti e numerosi lavori scientifici ed anche pratici, tuttavia è ancora non risoluto.

Io credo che in questo difficile argomento entri per non piccola parte la costituzione, anzi la struttura stereoisomera stessa di questi sali.

Nei tempi più recenti, attorno ad una stereochimica del carbonio si è venuta formando anche una stereochimica dell'azoto, la quale anzi negli ultimissimi tempi ha segnato un bel progresso per la più intima conoscenza dei composti dell'azoto.

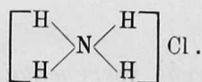
Secondo dunque la vecchia teoria sulla costituzione dei sali d'ammonio, questi vengono considerati come composti molecolari ( $H_3N$ ) ( $HNO_3$ ), vale a dire composti in cui i singoli componenti molecolari continuano a sussistere come tali senza che venga messa in attività la valenza degli atomi. Questa vecchia teoria, a dir vero, più non è sostenibile, anche in riguardo alle conoscenze più estese che oggi si hanno intorno ai rapporti che intercedono fra la struttura stereoisomera di molti composti e la loro azione biologica, come ad es. la configurazione e la fermentazione alcoolica dei monosaccaridi, la configurazione e la scissione enzimatica nei glucosidi e nei polisaccaridi ecc. Seguendo la vecchia teoria, l'azoto ammoniacale, da trivalente, diventerebbe pentavalente, aumentando cioè il numero delle sue valenze; e per i due sali presi in esame la struttura sarebbe la seguente:



Per altro, noi sappiamo che i sali alcalini, e conseguentemente anche quelli dell'ammonio, formati da acidi monobasici, hanno, in soluzioni diluite, un grado di dissociazione massimo. Dippiù, noi sappiamo che gli acidi monobasici e le basi monoacide mostrano nella loro dissociazione le più grandi differenze: così, l'idrato ammonico in soluzione decinormale è dissociato solo per una piccola parte, mentre viceversa l'acido cloridrico e l'idrato potassico sono dissociati, in soluzione decinormale, al massimo grado. Ora, la spiegazione della dissociazione elettrolitica nei suddetti sali di ammonio è molto difficile, per non dire impossibile, poterla fare a seconda delle formule su dette. È ciò perchè oggi si ammette che le cariche elettriche degli ioni sia mono- sia polivalenti, siano localizzate su atomi determinati. Se ora noi volessimo considerare, come sopra, pentavalente l'azoto, allora si dovrebbe ammettere che, nella formazione dei predetti sali di ammonio, la carica elettrica passi dall'idrogeno positivo a quello negativo. Il che sarebbe contrario alle teorie oggi esistenti, anche perchè si dovrebbe allora ammettere che l'atomo di azoto a carica negativa abbia più tendenza ad assumere la carica posi-

tiva, che non lo stesso atomo d'idrogeno positivo. Quindi la teoria odierna sulla dissociazione elettrolitica esclude assolutamente la possibilità di considerare i composti d'ammonio come composti di semplice addizione: e ciò specialmente è importante in riguardo alla biologia, dal momento che la teoria della dissociazione elettrolitica costituisce la base delle moderne vedute intorno ai complicati fenomeni che si svolgono fra colloidi e soluzioni negli organismi viventi.

Da qui nasce appunto l'importanza di considerare i composti dell'ammonio anche in biologia, secondo la geniale teoria del Werner. Secondo tale teoria, l'ammonio bisogna considerarlo come un radicale complesso, in cui l'atomo di azoto centrale si satura con 4 atomi di idrogeno, di cui ognuno possiede la medesima affinità chimica. Però i singoli atomi del complesso  $NH_4$  hanno ancora libere talune affinità che si esplicano però al di fuori di tale complesso, dando luogo ad una valenza. Quindi la formula di struttura dovrebbe essere la seguente:



L'atomo di cloro non subisce, in tal modo, nessun mutamento nel suo legame: per cui l'atomo di cloro dell'acido cloridrico corrisponde, nella sua funzione, all'atomo di cloro del cloruro d'ammonio, secondo la detta formula di struttura. Per conseguenza, il cloro nel cloruro deve possedere la medesima dissociazione elettrolitica come nell'acido cloridrico. Secondo questa interpretazione, l'atomo di idrogeno dell'acido cloridrico perde il suo carattere originale, più non potendo funzionare da ione isolato, e funzionando, invece, come ione dell'ammonio ( $NH_4$ ).

*Conclusioni.* — Chiarito così il concetto intorno all'attuale teoria sui composti d'ammonio, sarà più agevole di trovare anche la via di una più facile interpretazione all'azione dei sali d'ammonio. Per il caso del cloruro di ammonio, si dovrà per conseguenza ammettere che lo sviluppo normale delle piantine, anche in soluzione abbastanza concentrata, sia dovuto alla perdita delle qualità ionizzanti dell'atomo d'idrogeno dell'acido cloridrico. Perchè, se così non fosse, e si dovesse interpretare lo stato fisico-chimico della soluzione secondo la vecchia teoria, allora l'idrogenione, agendo con le sue proprietà ionizzanti dovrebbe produrre il medesimo effetto come l'idrogenione dell'acido: cioè arresto di sviluppo delle radici. Questo per il cloruro d'ammonio. In quanto all'azione, invece, più nociva, del nitrato d'ammonio, questa probabilmente deriva dal fatto che queste soluzioni hanno un grado di dissociazione inferiore a quello del cloruro d'ammonio, per cui può essere che nelle soluzioni meno diluite esistano idrogenioni liberi, i quali, esplicando la loro azione sulla radice, ne arrestano lo sviluppo, come ho detto avviene

appunto con gli idrogenioni degli acidi, che in quest'azione somigliano molto all'azione dei metalli pesanti. Una maggiore diluizione del nitrato d'ammonio, e quindi una maggiore dissociazione, fa prevedere difatti lo sviluppo normale anche delle radici, e per conseguenza il verificarsi anche per il nitrato di ammonio un fatto analogo già visto pel cloruro d'ammonio.

Si potrebbe forse attribuire l'azione particolare del nitrato d'ammonio ad una maggiore quantità di azoto totale nella soluzione; io credo, però, che questa ipotesi non sia troppo attendibile. Quindi l'azione biologica particolare del nitrato d'ammonio, molto probabilmente, è dovuta ad un fenomeno fisico-chimico particolare, derivante dallo stato in cui si trova la dissociazione elettrolitica.

Quindi con le nuove vedute sulla costituzione stereoisomera dei composti dell'ammonio non solo, ma anche di quelli dell'azoto in generale la biologia potrà forse trovare nuove vie per una migliore interpretazione di molti fenomeni fisiologici importanti.

**Fisiologia.** — *Ricerche sperimentali sulla morfologia fisiologica dei piccoli incisivi superiori posteriori dei conigli.* Nota II del dott. CHIAVARO, presentata dal Socio B. GRASSI.

Dagli esperimenti riportati nella mia Nota I, dall'esame anatomico degl'incisivi dei conigli, dalla morfologia fisiologica dei denti umani, di cui

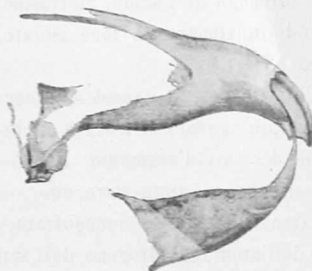


FIG. 3. — Porzione anteriore delle mascelle di coniglio, viste dal lato destro, per dimostrare come avviene il combaciamento degl'incisivi inferiori con i superiori.

mi sono occupato in una mia recente pubblicazione, io mi sono convinto che i piccoli incisivi superiori posteriori dei conigli hanno due funzioni, delle quali una è *masticatoria*, l'altra *protettiva della mucosa*.

La funzione masticatoria è evidente se si osserva la fig. 3, nella quale si nota che, mentre il margine dell' incisivo superiore anteriore è abraso po-