ATTI

DELLA

SOCIETÀ DEI NATURALISTI

E MATEMATICI

DI MODENA

Vol. LXXVII

(XXIV della Serie VI)

MODENA

SOCIETÀ TIPOGRAFICA MODENESE
ANTICA TIPOGRAFIA SOLIANI

1946

10 CC

2010 and a sound of the land of

CONSIGLIO DI PRESIDENZA

PER IL BIENNIO 1946-1947

Presidente NEGODI prof. GIORGIO

Vicepresidenti | GALLITELLI prof. PAOLO

PIERUCCI prof. MARIANO

Segretario PASQUINI dott. DIEGO
Cassiere AGGAZZOTTI prof. ALBERTO

Archivista CHIOSSI dott. ELSA

COMITATO DI REDAZIONE DEGLI « ATTI »

IL PRESIDENTE

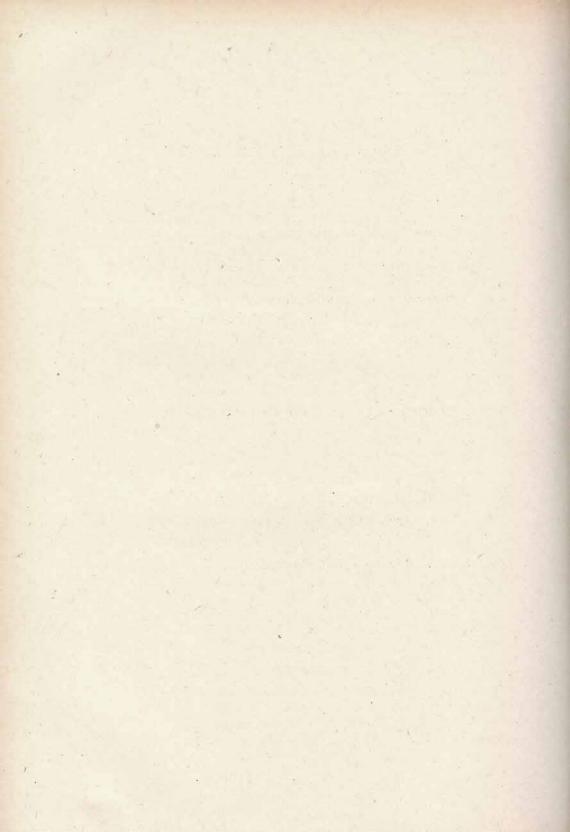
1 VICE-PRESIDENTI

AGOSTINELLI PROF. CATALDO

BERLINGOZZI PROF. SERGIO

MONTANARO-GALLITELLI PROF. EUGENIA

RODOLICO PROF. FRANCESCO



SOCI ORDINARI

1946

Accardi prof. Vincenzo Aggazzotti prof. Alberto Agostinelli prof. Cataldo Albani prof.ssa Dina Anelli prof. Mario Baccarani dott.ssa Maria Baccarani Pignedoli dott.ssa Valeria Balli prof. Antonio Balli prof. Ruggero Barbanti Silva prof. Luigi Bartole dott. Attilio Berlingozzi prof. Sergio Bertolani dott. Mario Bignardi prof. Carlo Bonacini dott. Cesare Bonacini dott.ssa Mafalda Brighenti Giulio Bruni dott. Giordano Bruzzi dott, Pietro Bulgarelli dott. Angelo Candeli dott.ssa Adele Carruccio prof. Ettore Cattaneo prof. Antonio Chiossi dott.ssa Elsa Ciferri prof. Raffaele Cimini dott.ssa Bruna Coppini dott. Dino Costa dott.ssa Angelina Cuoghi Costantini prof. Luigia Dalla Volta prof. Alessandro Dechigi prof. Melchiorre De Gaetani prof. Giovannino Della Casa dott. Aldo Della Valle ing. Luigi De Salis Rodolfo Di Bella dott. Luigi

Di Noia dott.ssa Raffaellina Draghetti prof. Alfonso Favaro prof Giuseppe Favilli prof. Giovanni Fontana dott. Ermete Forghieri dott. Luigi Frascaroli dott ssa Maria Galli prof. Giuseppe Gallitelli prof. Paolo Garilli prof. Domenico Giordani - Soika dott, Antonio Giovanardi dott.ssa Laura Goldoni dott. Gino Grazzini dott.ssa Maria Guareschi prof. Celso Lenzi prof. Mario Levi prof.ssa Angelina Levrini Mario Ligabue dott. Livio Magiera ing. Ubaldo Malavolti dott. Fernando Malvezzi ing. Francesco Mansuelli dott. Achille Marchetti-Bertolani dott.ssa Daria Mayr prof.ssa Giovanna Marchiò dott.ssa Rosanna Mengoli prof. Vittorio Molinari dott. Ugo Montanari - Girolami dott.ssa Laura Montanaro - Gallitelli prof. Eugenia Montessori dott. Pio Moscardini Carlo Munerati prof. Ottavio Murer prof. Antonio Musajo prof. Luigi Muzzioli prof. Leopoldo

Nardini dott. Giacomo Negodi prof. Giorgio Pagliani dott. Nino Pantanelli prof. Enrico Parisi prof. Ottavio Pasquini dott. Diego Piccagliani dott. Carlo Pierucci prof. Mariano Pignedoli prof. Antonio Ponzoni dott. Luigi Quartieri dott.ssa Clara Ramini dott.ssa Margherita Righi dott.ssa Luciana Rizzatti prof. Ennio Rodolico prof. Francesco Roncaglia prof. Gino Ruini dott. Carlo Sandonnini prof. Carlo Santoro prof.ssa Antonietta Serra prof. Giovanni Spada prof. Alberto Spadoni dott. Felice Tardini ing. dott. Lorenzo Tirelli prof. Mario Tognoli dott.ssa Umbertina Toni prof. Guido Trabucchi prof. Emilio Trenti dott, Federico Trombara dott. Carlo Turco dott. Enrico

Vaccari prof. Luigi
Vallisnieri prof. Ercole
Vandelli dott. Italo
Vergalli dott.ssa Maria
Veronesi dott.ssa Bice
Zamboni prof. Petronio
Zampighi ing. Antonio
Zannini prof. Prospero
Zannuccoli ing. Arnaldo
Zoboli dott. Luigi

Istituto di Botanica della Università di Modena

Istituto di Chimica farmaceutica della Università di Modena

Istituto di Chimica generale della Università di Modena

Istituto di Fisica della Università di Modena

Istituto di Geologia della Università di Modena

Istituto di Matematica della Università di Modena

Istituto di Mineralogia della Università di Modena

Istituto di Zoologia della Università di Modena

Istituto Tecnico « Jacopo Barozzi » di Modena

Liceo scientifico di Modena

PROCESSI VERBALI

DELLE ADUNANZE

Anno 1946

Adunanza del 9 febbraio 1946

Presidente: prof. Giorgio Negodi.

Sono presenti i soci: prof. L. Barbanti-Silva, dott. A. Bartole, dott. M. Bertolani, De Salis, dott.ssa R. Di Noia, prof. D. Garilli, ing. U. Magiera, dott. F. Malavolti, prof.ssa E. Montanaro Gallitelli, dott. D. Pasquini, dott. C. Piccagliani, prof. F. Rodolico, ing. M. Ruini, prof.ssa A. Santoro.

Il Presidente comunica che è in corso di distribuzione il volume degli « Atti]» sociali del 1945, e da notizia delle richieste fatte presso il Ministero, onde rendere possibile la ripresa dei cambi con l'estero.

A votifunanimi vengono nominati i seguenti nuovi soci: dott. Attilio Bartole (proposto dal prof. G. Negodi e dalla prof. E. Montanaro-Gallitelli); ing. dott Arnaldo Zannuccoli (proposto dal prof. G. Negodi e dal prof. D. Garilli).

Vengono in seguito fatte le seguenti comunicazioni scientifiche:

Negodi G., Specie critiche del gen. Plantago della Flora del modenese e reggiano.

Montanaro-Gallitelli E., Calabriano trasgressivo nel modenese.

Ruini C., Alcune nuove operazioni eseguite con il regolo.

Malavolti F., Nuove stazioni dell'età del bronzo: Fiorano Modenese (Modena) Pianderna (Scandiano di Reggio Emilia).

Piccagliani C., Un calcidoscopio da proiezione (con presentazione dell'apparecchio).

Adunanza del 14 febbraio 1946

Presidente: prof. Giorgio Negodi.

Sono presenti i soci: prof. S. Berlingozzi, dott. A. Bartole, dott.ssa A. Candeli, dott. A. Bulgarelli, dott. D. Coppini, prof. G. De Gaetani, prof. G. Favilli, prof. G. Galli, prof. D. Garilli, prof.ssa A. Levi, prof. M. Pierucci,

prof. F. Rodolico, prof. S. Spada, prof. E. Trabucchi, prof. D. Zamboni e numerosi invitati.

Aperta la seduta il Presidente dà la parola al prof. Luigi Musajo il quale svolge la sua relazione su: I composti chinolinici prodotti nel ricambio animale.

Adunanza del 16 maggio 1946

Presidente: prof. Giorgio Negodi.

Sono presenti i soci: prof. A. Balli, prof. L. Barbanti-Silva, dott. A. Bartole, prof. S. Berlingozzi, dott. M. Bertolani, dott.ssa D. Marchetti-Bertolani, dott.ssa A. Candeli, prof. A. Cattaneo, dott.ssa B. Cimini, prof. D. Garilli, prof. C. Guareschi, prof.ssa A. Levi, ing. U. Magiera, dott. F. Malavolti, C. Moscardini, prof. L. Musajo, dott. D. Pasquini, prof. A. Pignedoli, prof. M. Pierucci, dott.ssa M. Vergalli, dott.ssa B. Veronesi, ing. A. Zannuccoli.

Il Presidente commemora i soci scomparsi recentemente: il dott. Guido Corni già Governatore della Somalia e benemerito per i notevoli doni di collezioni naturalistiche fatti agli Istituti di Zoologia e di Botanica dell'Università di Modena, ed il prof. Leonida Tonelli illustre matematico dell'Ateneo pisano.

Con le consuete norme di statuto vengono nominati a voti unanimi i seguenti nuovi soci:

prof. Mario Lenzi (proposto dai prof. G. Negodi e prof. R. Balli), dott.ssa Maria Grazzini (proposta dai prof. Berlingozzi e prof. G. Negodi), prof. Giordano Bruni (proposto dal prof. M. Anelli e dal dott. C. Trombara), prof.ssa Dina Albani (proposta dal prof. Rodolico e dalla prof.ssa Montanaro-Gallitelli).

Il Presidente comunica che in seguito a sua richiesta il Ministero della Pubblica Istruzione ha concesso per il corrente anno un sussidio di lire 20000.

Tuttavia in conseguenza dell'aumento delle spese di stampa viene fissato che la quota sociale per l'anno 1946 sia portata a L. 100 per i soci ed a L. 200 per gli Istituti. Viene pure fissato che il numero delle pagine concesse gratuitamente agli Autori per il volume degli «Atti» del 1946 sia di sei.

Vengono in seguito fatte le seguenti comunicazioni scientifiche:

Berlingozzi S., Ricerche sugli aminoacidi rotatori. Nota IX.

Grazzini M., Ricerche cristallografiche e ottiche sulle d e l β asparagine (presentata dal prof. Berlingozzi in assenza dell'Autore).

Pignedoli A., Moti di un elettrone in un campo magnetico e in un campo elettrico sovrapposti, uniformi ed uniformemente rotanti intorno ad un asse.

Pignedoli A., Su i sistemi lagrangiani con forze dipendenti dalle accelerazioni.

Bartole A., Problemi di tecnica farmaceutica interessanti l'adrenalina: nuovo metodo di valutazione qualitativa dell'a., operando su cuore di rana reso ipodinamico per lungo funzionamento.

Viene riferito in merito a due note dell' A. apparse nei numeri 5-6 e 7 del Bollettino Chimico Farmaceutico, anno 1946.

Passate in rivista le più recenti acquisizioni sui fattori determinanti la ossidabilità delle soluzioni adrenaliniche e sui metodi proposti onde ovviare in tecnica farmaceutica a tale inconveniente, si pone in evidenza come tale fenomeno sensibile per l'arrossamento che le soluzioni stesse subiscono — sia dovuto alla funzione difenolica caratteristica della molecola dell'adrenalina nonchè degli altri adrenalino-simili.

I saggi di valutazione chimica dell'adrenalina si basano tutti su detto fenomeno e pertanto non possono portare a una esatta distinzione dell'ormone dai propri derivati sintetici (Corbasil, Veritolo, Simpatolo ecc.).

Ricerche condotte nel campo della chimica analitica qualitativa portano ad alcune necessarie rettifiche circa il limite di sensibilità delle reazioni proposte (Reaz. di Russmann, Ewins, Vulpian ecc.).

All'incontro si dimostra come il solo saggio farmacologico possa condurre a una esatta e sensibilissima valutazione della presenza dell'adrenalina anche nei confronti degli adrenalino-simili.

L'Autore ha studiato in particolare il metodo proposto dallo Schlossmann (Archiv. f. exp. Path. u. Pharm. 1927, vol. 121, pag. 160) consistente nella irrorazione del cuore isolato di rana, precedentemente intossicato con aconitina, con la soluzione di adrenalina in esame. Rileva come il metodo conduca a risultati incostanti sopratutto per il modo assai diverso con cui il cuore di rana reagisce di fronte all'adrenalina. Propone un nuovo metodo di valutazione consistente nello rendere ipodinamico il cuore di rana, anzichè previa intossicazione, sottoponendo questo a un lungo periodo di lavoro sotto irrorazione con Ringer che lo mantiene in vita. Così operando in condizioni che divengouo sempre più lontane da quelle fisiologiche col procedere del tempo, il cuore di rana arriva a dimostrare una sensibilità che è specifica per l'adrenalina.

Viene presentato un diagramma ove appare evidente l'azione esercitata dall'adrenalina su di un cuore di rana ipodinamico per lungo funzionamento, nei confronti col Veritolo (p. ossifenilisopropilammina) e col Simpatolo (p. ossifeniletanolmetilammina).

L'Autore riferisce quindi alcuni metodi da esso proposti onde consentire un sicuro impiego dell'adrenalina nella pratica farmaceutica, metodi atti a preservare l'ormone dall'ossidazione (associazione di adrenalina a Rongalite C - preparazione di compressine sterili per la preparazione estemporanea delle soluzioni ipodermiche, valendosi dell'associazione adrenalina-mannite-ac. borico).

Adunanza del 23 maggio 1946

Presidente prof. Giorgio Negodi.

Sono presenti i soci: prof. A. Aggazzotti, prof. A. Balli, prof. L. Barbanti-Silva, dott. M. Bertolani, dott.ssa B. Cimini, dott. L. Di Bella, prof. C. Guareschi, prof. M. Lenzi, prof.ssa A. Levi, M. Levrini, dott. F. Ma-

lavolti, ing. U. Magiera, prof.ssa E. Montanaro-Gallitelli, dott. D. Pasquini, prof. M. Pierucci, prof. A. Pignedoli, dott.ssa C. Quartieri, prof.ssa A. Santoro, ing. Zannuccoli.

È pure presente la dott.ssa Manfredi.

Con le consuete norme di statuto vengono nominati a voti unanimi i seguenti nuovi soci:

dott. Luigi Di Bella (proposto dal prof. Aggazzotti e dal prof. Negodi). dott.ssa Clara Quartieri (proposta dal prof. Negodi e dal prof. Guareschi), Mario Levrini (proposto dal prof. Guareschi e da C. Moscardini).

Vengono in seguito fatte le seguenti comunicazioni scientifiche:

- Balli A., Studio statistico sul numero delle cellule e sull'accrescimento delle ghiandole labiali di *Chironomus plumosus* e di *Telmaloscopus meridionalis*.
- Guareschi C., Il valore dei metodi statistici applicati alla ricerca biologica. (Un esempio di applicazione coi metodi statistici elaborati in modo elementare).
- Moscardini C., Contributo alla conoscenza dei Coccinellidi del Modenese e del Reggiano con la descrizione di una nuova aberrazione di *Thea vigintiduopunetata* L.
- Di Bella L., Sulle variazioni di colore degli antociani e sul loro possibile impiego come indicatori.
- ID. Osservazioni e considerazioni sulla determinazione del grado di dissociazione degli indicatori.
- In. Metodo semplice ed esatto sulla determinazione dell'« errore probabile da sali e da proteine » negli indicatori.

Infine l'ing. A. Zannuccoli presenta alcuni sviluppi di trigonometria piana.

Adunanza del 26 luglio 1946

Presidente prof. Giorgio Negodi.

Sono presenti i soci: prof L. Barbanti-Silva, dott. A. Bartole, prof. S. Berlingozzi, dott.ssa A. Candeli, dott. D. Coppini, dott. E. Fontana, prof. C. Guareschi, prof. L. Musajo, prof. M. Pierucci, prof.ssa A. Santoro, prof. A. Spada.

Vengono fatte le seguenti comunicazioni scientifiche:

Pignedoli A., Sull'applicabilità del metodo di Hamilton alla meccanica dei sistemi anolonomi (presentata dal Presidente in assenza dell'Autore). Pierucci M., L'effettivo valore dell'ipervolume dell'atomo cronotopico.

ID. Una immediata derivazione relativistica dell'equazione di Schrödinger dall'equazione di D'Alembert.

ID. Il principio di equiripartizione dell'energia e le lunghezze d'onda associate di De Broglie.

Musajo L. e Coppini D., Sintesi della 3-4 idrossichinolina.

Adunanza del 21 novembre 1946

Presidente prof. Giorgio Negodi.

Sono presenti i soci: prof. A. Balli, dott. M. Bertolaui, prof. E. Carruccio, dott.ssa R. Di Noia, prof. D. Garilii, prof.ssa A. Levi, ing. U. Magiera, prof.ssa E. Montanaro-Gallitelli, dott.ssa L. Montanari-Girolami, dott. D. Pasquini, dott.ssa M. Ramini, ing. C. Ruini, prof.ssa A. Santoro, prof. G. Serra, dott.ssa B. Veronesi, ing. A. Zampighi.

Il Presidente comunica che la locale Cassa di Risparmio ha concesso per quest'anno un sussidio straordinario di L. 10000, quale contributo per le spese della stampa degli « Atti », e che il Consiglio di Amministrazione della Università di Modena ha erogato per lo stesso scopo la somma di L. 5000.

A voti unanimi viene nominato nuovo socio la dott.ssa Margherita Ramini (proposta dal prof. A. Balli e dal dott. Bertolani).

Vengono in seguito fatte le seguenti comunicazioni scientifiche:

Negodi G., Distribuzione geografica e genesi delle forme del ciclo Juniperus communis L. (s. lat.).

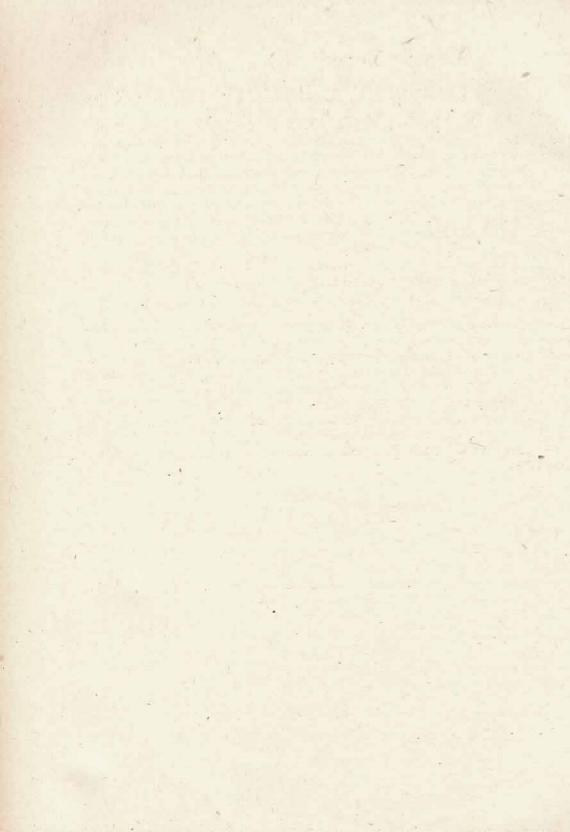
In. Sfarfallamento ritardato nella Saturnia pyri Schiff.

MAYR G., I campioni delle unità elettriche. — La tecnica delle misure (presentata dal Presidente in assenza dell'Autore).

RAMINI M., La serpentina di Rossena (Reggio Emilia).

Bertolani M., La neve rossa caduta nel gennaio 1946 nella zona dell'Abetone (Appennino tosco-emiliano).

Montanaro - Gallitelli E., Le due vie per lo studio sull'età e la facies delle Liguridi.



Specie critiche del gen. Plantago L. dell'Appennino modenese e reggiano

La presenza della *Plantago alpina* L. nei livelli più elevati dell'Appennino modenese, reggiano e settentrionale in genere, è tutt'ora controversa e le varie indicazioni che nel passato di essa sono state fatte in questo settore appenninico, si collegano spesso ad una reale difficoltà di sceverarla dalle specie affini, particolarmente quando, come avviene per le forme ipsofile, esse sono affette da un generale microfitismo, per cui gli organi in possesso dei caratteri differenziali quali le foglie, sono molto ridotti ed essi diventano perciò poco percepibili.

Il problema della presenza della Plantago alpina nell'Appennino modenese e reggiano si connette quindi con quello della possibilità di distinguerla dalle specie affini, che per questo settore sono: Pl. maritima L.; Pl. serpentina All.; Pl. carinata Schrad. (s. lat.). E l'affinità tra esse è pure dimostrata dal fatto che vi sono Autori (p. es. Fiori (1929) e Gregor J. W. (1939)) che le considerano altrettante sottospecie del ciclo collettivo della Pl. maritima L. (s. lat.) (= Pl. coeno-maritima L.).

Per l'Appennino modenese e reggiano furono indicate finora dai floristi le seguenti entità di questo gruppo: Pl. alpina L., Pl. maritima L. typica e la var. ciliata Koch e var. serpentina All. (Gibelli e Pirotta, Fl. Moden. e Reggiano 1882); Pl. maritima L. e Pl. serpentina All. (Casali, Flora di Reggio Em. 1899).

Nel mio lavoro sulla flora del M. Cimone (1941) avevo citato la Pl. alpina L. e sopratutto la Pl. serpentina All.

Nella mia recente « Flora delle Provincie di Modena e Reggio » (1944) avevo però messo in dubbio l'esistenza della *Pl. alpina* L., e fornito invece come sicura la *Pl. serpentina* All. e sue forme, ma date le incertezze avevo segnalato la necessità della revisione accurata di questo gruppo anche in base all'indagine anatomica del filloma, ciò che viene fatto in questa Nota.

Su questo argomento devo richiamarmi ad un mio precedente lavoro (1930) compiuto sulle specie del gen. *Plantago* appartenenti a questo gruppo, nel quale definii i caratteri anatomici delle foglie di esse.

In questo lavoro, data la difficoltà di distinguere le specie affini, ho cercato di definire i caratteri anatomici fogliari delle specie del gen. *Plantago* appartenenti alla sezione Biconvexae Boiss. tra cui furono esaminate le seguenti specie:

Pl. Coronopus L., Pl. crassifolia Forsk., Pl. maritima L. (s. s.), Pl. alpina L., Pl. serpentina All. (Vill.), Pl. subulata L. α (= Pl. carinata Schrad.), Pl. pungens Lap. (= Pl. subulata L. β), Pl. capitella Ram. in DC.

In definitiva a parte le varianti anatomiche, per il dettaglio delle quali rimando a detto lavoro, si dimostrano in possesso del tipo strutturale che ho distinto come normale le specie: Pl. Coronopus, Pl. crassifolia, Pl. maritima, Pl. alpina, Pl. serpentina, mentre presentano il tipo che per i suoi caratteri anatomici ho distinto come xeromorfo le specie: Pl. carinata Schrad. (= Pl. subulata L. α), Pl. pungens (= Pl. subulata L. β), e Pl. capitella.

Il tipo normale ed il tipo xeromorfo sono relativi alla struttura dei fasci fibrovascolari, particolarmente del mediano ed i due laterali che non mancano in nessuna specie.

Il tipo normale (cfr. Negodi, l. c, 1930 e tav. I) proprio alle specie a foglie molli non rigide e non pungenti, è contraddistinto da fasci fibrovascolari i quali in tutto il loro decorso nella foglia, eccetto alcuni millimetri sotto l'apice, sono sprovvisti di masse fibrose sclerificate e lignificate ventrali (rivolte cioè verso la parte superiore della foglia) in corrispondenza della zona xilematica esterna.

Nel tipo xeromorfo, proprio alle specie a foglie rigide e spesso pungenti (cfr. Negodi, l. c., 1930 e tav. 2) i fasci fibrovascolari già verso la metà della foglia nelle specie a foglie più rigide (tipo Pl. subulata L $\beta=Pl.$ pungens Lap.) o verso il terzo superiore nelle altre, quindi in ogni caso in parti molto distante dall'apice (anche 1-2 cm. dall'apice) sono rivestiti, in corrispondenza della parte xilematica esterna, quindi della parte rivolta verso la pagina superiore o ventrale della foglia, di potenti masse fibrose lignificate, a cui si deve in gran parte la rigidezza e spesso la pungenza delle foglie stesse.

Questo carattere anatomico da me constatato e controllato in piante provenienti dai punti più diversi dell'area di distribuzione geografica italiana ed extra-italiana, permette, anche per la facile reperibilità di esso, una buona distinzione dei due gruppi di specie.

Plantago carinata Schrad.

Tutte le forme da mè raccolte al M. Cimone ed al M. Rondinaio e tutti gli inserti appartenenti al gruppo di forme qui esaminate, provenienti da località modenesi, reggiane e regioni finitime, conservate nell'Erbario dell'Istituto Botanico di Modena e raccolte da precedenti ricercatori (Gibelli, Pirotta, Riva, Fiori, Vaccari etc.) hanno dimostrato all'esame anatomico da me compiuto, il tipo normale, ed appartengono perciò a specie del primo gruppo (che verrà esaminato più avanti), eccetto una, proveniente dai « prati alle falde del M. Succiso » raccolta (8-VII-1882) dal Pirotta e da questi inserita nell'Erbario dell'Istituto Botanico modenese col nome di Pl. maritima L. e come tale riportata nella Flora del modenese e reggiano di Gibelli e Pirotta (1882).

Ma questa forma non appartiene affatto alla Pl. maritima L., per avere le foglie (lunghe 4-5 cm.) strette, sottili, lineari, come la Pl. serpentina All ma assai più rigide, striate e glabre, che già dall'aspetto esteriore mi fecero sospettare essere la Pl. carinata Schrad.

L'esame anatomico dimostrò che le foglie posseggono nel terzo superiore la struttura fasciale decisamente xeromorfa e cioè determinata dal fatto che mentre il sistema meccanico non lignificato in contatto al floema si riduce progressivamente dal basso verso l'alto della foglia in tutti e tre i fasci e con precedenza, dal basso verso l'alto, in quelli laterali su quello mediano, si applicano alla parte superiore dei fasci xilematici delle masse fibrose che poi divengono progressivamente più rilevanti ed in seguito, provenienti dai tre fasci, si fondono tra loro all'apice.

Particolarità questa che non si manifesta nella metà e neppure nel terzo superiore della foglia delle specie: Pl. maritima, Pl. alpina e Pl. serpentina (alla quale questa specie si avvicina per l'aspetto morfologico fogliare) che invece mantengono il tipo normale (senza fibre ventrali) in questo settore e soltanto verso l'apice estremo ad uno o pochi millimetri da esso si manifestano le masse fibrose ventrali che dai tre fasci mediano e laterali confluiscono insieme.

La rigidezza della foglia della forma del M. Succiso, la sua carinatura, trova quindi un accordo anatomico che la fa rientrare indubbiamente nella *Pl. carinata* Schrad., con chè questa specie

non ancora segnalata per l'Appennino modenese e reggiano entra a far parte della Flora di queste provincie. Ulteriori ricerche dovranno essere compiute per stabilire se essa si trovi anche in altri settori montani e subalpini dell'Appennino modenese e reggiano.

Mancando invece sicuri caratteri differenziali anatomici tra Pl. maritima, Pl. serpentina e Pl. alpina, ma essendo questi esclusivamente morfologici e specialmente fogliari, la distinzione di queste specie non può essere fatta che in base ai caratteri esteriori. Per le forme riduzionali orofile in cui essi appaiono più contratti e difficilmente apprezzabili, la distinzione può essere facilitata mediante la coltura in pianura delle forme nane provenienti dai livelli subalpini e alpini, che permette di controllarle negli aspetti espansi che immediatamente da esse derivano in conseguenza delle mutate condizioni di vita.

Plantago alpina L.

La Plantago alpina L. è stata segnalata nella citata « Flora modenese e reggiana » di Gibelli e Pirotta nelle seguenti località:

« Falde del M. Cimone (Riva), Tre Potenze!, Al Libro Aperto, al Lago Scaffaiolo! Valle delle Pozze (Riva), Alpe di Cusna! Corno alle Scale, Boscolungo, Rondinaio (Caruel)».

Nell' Erbario dell' Istituto Botanico di Modena sono inseriti come Plantago alpina L. i seguenti esemplari per ognuno dei quali pongo la mia determinazione:

Lungo la Salita dell'Alpe Cusna (Reggio Em.) VI -1880 leg. Gibelli (che invece è Pl. serpentina All. a) typica).

Alpe delle Tre Potenze, VII-1877, leg. Gibelli (che è invece Pl. serpentina All. forma depauperata Bég.).

Valle delle Pozze (Fiumalbo), VI-1880, leg. Riva (che invece è Pl. serpentina All. forma depauperata Bég.).

Tutte queste forme per la strettezza delle foglie che sono lineari sottili trinervate e con i nervi equidistanti al margine, rientrano nella Pl. serpentina e quelle delle Tre Potenze e Valle delle Pozze sono soltanto forme riduzionali della stessa, già descritte per altri settori italiani dal Béguinot (1908) come forma depauperata Bég. La determinazione di queste forme riduzionali non offre difficoltà, e perciò le indicazioni corrispondenti nella « Flora modenese e reggiana » di Gibelli e Pirotta non sono sostenibili.

Per il M. Cimone ho riscontrato e raccolto (1940) nel cono superiore e presso la vetta, 3 forme diverse: Una forma (a) presenta foglie strettissime e piccole (lunghe 2 cm. e larghe 0,8 mm.) a tre nervi paralleli equidistanti, a struttura dei fasci normale e non xeromorfa, che rientra indubbiamente nella Pl. serpentina, forma depauperata Bég.

L'altra forma (b) presenta foglie pur esse strette ma un po' meno, lineari (lunghe 1,5 cm. e larghe 1 mm.) molli, a tre nervature di cui le laterali un po' più ravvicinate ai margini che nella forma (a). Questa forma è simile alla precedente (a) ed entrambe nel censimento floristico da me fatto per il M. Cimone (Negodi 1941) sono state ascritte a Pl. maritima L. subsp. serpentina All.

La terza forma (c) a foglie assai più larghe (lunghe 3 cm. e larghe 2,5-3 mm.) molli ed a struttura non xeromorfa presenta i nervi laterali che in alcune foglie basilari contratte sono leggermente ravvicinate ai margini, carattere questo di Pl. alpina e che nel prospetto floristico del M. Cimone ascrissi provvisoriamente alla Pl. alpina L.

Però le ulteriori osservazioni compiute su questa stessa forma trapiantata nell'Orto Botanico di Modena non permettono di confermare questa determinazione.

I ceppi delle tre forme raccolte presso la vetta del M. Cimone (m. 2100 circa) furono divisi per metà e mentre una fu conservata come esemplare d'erbario, l'altra metà di ognuna fu posta in vaso nell'Orto Botanico di Modena (m. 34 circa) e vissero per alcuni anni producendo nei vari periodi vegetativi foglie assai più grandi, dimostrando così sullo stesso ceppo l'attitudine a modificare la grandezza dell'apparato fillare e la lunghezza della spiga per azione dei fattori ambientali.

Dalle forme stenofille (a, b) si ottennero già alla primavera successiva al trapianto e maggiormente in quella del secondo anno (1942) delle foglie lunghe 6-7 cm., ma lineari strettissime (diam. 1 mm.) manifestando quindi in pieno i caratteri della tipica Pl. serpentina All. Dalla forma originariamente più latifillare (c) che fece sospettare essere, per il decorso dei fasci, una Pl. alpina, si ebbero in coltura foglie lunghe 5,5-6 cm. e larghe 2,5-3 mm. quindi più larghette degli altri tipi e più vicine alla facies originaria, che era pure relativamente platifillica, ma con le nervature laterali quasi equidistanti al nervo mediano ed al margine. Il confronto tra il decorso di questi fasci e quello di foglie appartenenti alla tipica Pl. alpina L. rappresentata da esemplari autentici delle Api in cui i due nervi laterali sono assai più vicini al margine che al nervo mediano (carattere questo che per la Pl. alpina L. era già stato

individuato dal Koch), non lascia dubbi che la forma (c) del M. Cimone non è che una forma a filloma leggermente più larghetto ma che rientra pienamente nella Pl. serpentina All.

Le stesse considerazioni valgono per le forme slanciate o contratte e pubifille o glabre decisamente stenofille da me raccolte al M. Rondinaio (1941) e rientranti nella Pl. serpentina rispettivamente come var. typica e forma depauperata Bég. per le forme a filloma glabro e glabrescente, e var. pubescens Neg. e forma reducta Neg. per le forme a filloma intensamente peloso, per le quali rimando al mio « Prospetto floristico delle Provincie di Modena e Reggio E. (1944).

Da questi dati devesi dedurre che tutte le forme da me raccolte al M. Cimone ed al M. Rondinaio e gli esemplari provenienti dall'Alpe delle Tre Potenze, Alpe di Cusna, Valle delle Pozze (ascritti da Gibelli e Pirotta alla Pl. alpina L.) rientrano invece nella Pl. serpentina All. e sue forme subordinate.

Da questi reperti si dovrebbe perciò escludere la Pl. alpina L. dalla flora dell'Appennino modenese e reggiano e ciò si accorda con quanto ho indiziato nel mio lavoro floristico sopra citato (1944) Ma anche le indicazioni di altre località ipsofile dell'Appennino centrale e meridionale, sedi secondo antichi Autori (Bertoloni) della Plantago alpina, sono altrettando dubbie e meritano di essere rivedute.

Plantago maritima L.

Nella « Flora modenese e reggiana » di Gibelli e Pirotta sono state indicate le seguenti località per la Pl. maritima L.:

« Nei prati dell'Alto Appennino assieme alla Pl. alpina; Tre Potenze, vertice del M. Cimone, Cupolino di Scaffaiolo, Corno alle Scale (sec. Bertoloni), Alpe di Succiso e la var. ciliata Koch ai prati del M. Cimone ».

Nell'Erbario dell'Istituto Botanico modenese vi sono i seguenti esemplari determinati come *Pl. maritima* L. i quali invece rispondono, in seguito a mio esame, alle specie indicate nelle rispettive parentesi:

Alpe delle Tre Potenze (App. Pistoiese) VII ·1877, leg. Gibelli (che è invece *Pl. serpentina* All.); Rupi alla Foce delle Radici ed Alpe di S. Pellegrino 1883 leg. A. Vaccari (che è invece *Pl. serpentina* All.); prati alle falde del M. Succiso, VII ·1882 leg. Pirotta

(è invece Pl. carinata Schrad.); Lago Baccio sotto il M. Rondinaio leg. Fiori (è una forma a foglie del diam. di 2 mm. e lunghe 6 cm. simile al tipo (c) della Pl. serpentina del M. Cimone); ad radices M. Cimone 1876 leg. Gibelli sub nomen Pl. maritima L. var. ciliata Koch) (è invece Pl. serpentina All.); prati alle falde del M. Cimone VI-1878 leg. Gibelli (è invece Pl. serpentina All., forma piuttosto robusta a foglie lunghe 7-8 cm. e larghe 2-2,5 mm.).

L'esame di questi inserti, di cui una buona parte fornirono la base per le indicazioni nella « Flora modenese e reggiana » dei due citati A.A., dimostra che a parte quello delle falde del M. Succiso (1882 leg. Pirotta) che rientra nella Pl. carinata Schrad. (sopra discussa), tutto il resto del materiale sopra indicato rientra nella Pl. serpentina All. per lo più tipicissima, a fillo molto stretto e sottile, molle, glabro od appena ciliolato al margine. Il filloma è un poco più largo nella forma del Lago Baccio ed in quelle dei prati alle falde del M. Cimone, che rappresentano quindi linee un poco più latifillari della stessa Pl. serpentina (come ho già rilevato per le forme da me raccolte al M. Cimone vi sono linee a filloma strettissimo ed altre un poco più largo) che hanno dato luogo alla possibilità da parte degli A.A. precedenti di considerarle come Pl. maritima L., ma che rientrano pur sempre nella serpentina avente un campo abbastanza esteso di variabilità del diametro fogliare trasverso (sec. Hegi da 2 a 5 mm.). Non escludo, che la Pl. maritima L. typica, ben distinta per la sua area nell' Europa dalle altre specie affini, ma in Italia interferente con quella della Pl. serpentina All. per la sua attitudine a spingersi anche nell'interno particolarmente nei terreni argillosi oltre ad essere presente nelle zone marittime costiere, possa, per il carattere dei fillomi, presentare forme di passaggio con la Pl. serpentina, per cui i limiti tra le due entità sistematiche sia in certi casi quasi impossibile di tracciare.

E non è da escludere che anche l'ibridismo, che è possibile tra le due entità, per dimostrata fertilità esistente tra di esse (1), possa avere, nelle aree intrecciate, favorito la formazione di forme intermedie. Tuttavia il materiale da me veduto, proveniente dall' Appennino modenese e reggiano e sopra indicato, rientra nella Pl. serpentina All.

⁽¹⁾ Gregor J. W., « New Phytologist », 38 pp. 293-322 (1939),

Plantago serpentina All.

Oltrechè nel materiale da me raccolto e sopra indicato e quello da me veduto negli Erbari e rettificato come sopra nella sua determinazione, vidi nell'Erbario dell'Istituto Botanico modenese i seguenti due inserti ascritti a Pl. serpentina dai relativi raccoglitori e che realmente appartengono a questa entità:

« Prati della Gabellina sopra Culagna (Reggio Em.) 1882 leg. Pirotta; falde del M. Cimone, nei prati (1879) leg. Riva».

Nella « Flora della Provincia di Bologna » del Cocconi (1883) sono pure indicate soltanto due specie di questo ciclo: *Pl. maritima* L. e *Pl. serpentina* All. (con esclusione della *Pl. alpina*), corredate con le indicazioni delle località.

Ma indubbiamente il Cocconi commise un errore di scambio nella chiave dicotomica della sua Flora, quando descrisse come Pl. maritima la specie a foglie strettissime in pianta di pochi centimetri di altezza e come Pl. serpentina quella a foglie più larghe e coriacee in pianta di 1-3 decimetri, in quanto alla prima si addicono piuttosto i caratteri della Pl. serpentina ed alla seconda quelli della Pl. maritima. Per cui anche le località ascritte alle due specie, è dubbio se siano reali o scambiate pure esse. Il problema dei rapporti tra queste due specie va controllato anche per il bolognese.

* *

In sostanza per quanto riguarda la Flora dell'Appennino modenese e reggiano, da i dati raccolti e dall'esame critico dei dati forniti dagli Autori precedenti dobbiamo escludere la Pl. alpina L., elemento ipsofilo centro-europeo distribuito nella Spagna, Pirenei, Giura, Alpi specialmente occidentali. È pure verosimile che essa manchi completamente in tutto il resto dell' Appennino. Largamente diffusa e predominante (con varie facies) è invece in questo settore la Pl. serpentina All., specie distribuita nelle Alpi occidentali, meridionali e nell'Appennino. Nel Reggiano (Alpi di Succiso) ho riscontrato pure la Pl. carinata Schrad, specie a distribuzione ampia che inchiude la Spagna (Pirenei), Francia meridionale ed occidentale, l'Italia settentrionale, le Alpi sud-orientali, la Penisola balcanica e l'Asia minore (Hegi) ad abito anatomico fillare xeromorfo e ben distinta dalla Pl. serpentina per questo carattere oltre che l'aspetto delle foglie. Questa specie non era finora stata segnalata in questa Provincia.

Le segnalazioni finora fatte per il modenese e reggiano per la Pl. maritima non reggono alla critica, esse rientrano nella Pl. serpentina o nella Pl. carinata. Anche gli esemplari più latifogliari non raggiungono i caratteri propri della Pl. maritima, ma sono al più forme leggermente più latifillari della Pl. serpentina. Per cui fino a nuove indagini la presenza della Pl. maritima nell'Appennino modenese e reggiano non può essere sicuramente ammessa. Il che non esclude che particolarmente nei settori submontani ed in qualche stazione argillosa essa possa prosperare anche in questo distretto, ma una indicazione sicura finora non è stata compiuta.

Il quadro delle specie di questo ciclo per l'Appennino modenese e reggiano è quindi così costituito:

Plantago serpentina All. α) typica, vetta del Cimone (Neg.!) Alpe di Cusna, Alpe delle Tre Potenze, Lago Baccio, falde del Cimone, prati della Gabellina (Reggio Em.) rupi alle Foci delle Radici, Alpi di S. Pellegrino.

forma depauperata Bég. vetta del Cimone (!) Alpe delle Tre Potenze; Valle delle Pozze (Fiumalbo)

var. pubescens Neg. n. var. (1944 nomen tantum): foliis pilosis, M. Rondinaio (Neg. !)

forma reducta Neg. n. f.: tota planta nana, foliis pilosis, M. Rondinaio (Neg.!).

Plantago carinata Schrad., prati alle falde del M. Succiso (Appennino reggiano).

Istituto Botanico della R. Università di Modena 10 gennaio 1946.

BIBLIOGRAFIA

- BERTOLONI A. Flora italica. Bononiae, 1833-1854.
- Casali C. Flora del Reggiano. Avellino, 1899.
- Cocconi G. Flora della Provincia di Bologna. Bologna, 1883.
- Fiori A. Nuova Flora Analitica d'Italia. Firenze (1923-1929).
- FIORI A., PAOLETTI G. e BÉGUINOT A. Flora Analitica d' Italia. Padova, 1896-1908.
- GIBELLI G. e PIROTTA R. Flora del modenese e reggiano. « Atti Soc. dei Natur. di Modena », ser. III, vol. I, pp. 29-216, 1882.
- Negodi G. Contributo alla conoscenza di un gruppo di specie del gen. Plantago appartenenti alla sez Biconvexae Boiss. « Nuovo Giorn. Bot. Ital. », n. ser. vol. XXXVI, pp. 1-23, 1930.
 - ID. Contributo alla Flora della Sardegna ed osservazioni sull' indigenato dell' Alyssum minutum Schlecht. in Italia « Nuovo Giorn. Bot. Ital. », n. ser. vol. XXXVIII, pp. 468-462, 1931.
 - ID. Studi sulla vegetazione dell' Appennino emiliano e della pianura adiacente Mem. IV. La Flora e la vegetazione del M. Cimone. « Arch. Bot. », vol, XVII, fasc. 3-4, 1941.
 - ID. Id. Mem. VII Aspetti della flora e della vegetazione del M. Rondinaio (m. 1964). « Atti Soc. dei Natur. e Matem. di Modena », vol. LXXIV, 1943.
 - ID. Flora delle Provincie di Modena e Reggio Emilia (Prospetto delle crittogame vascolari e delle fanerogame). « Atti Soc. dei Natur. e Matem. di Modena », vol. LXXV. p. 1-64, 1944.
- HEGI G. Illustrierte Flora von Mitteleuropa. Bd. VI, I Hälfte, pp. 189-193.

CARLO PICCAGLIANI

UN CALEIDOSCOPIO DA PROIEZIONE

Descrizione e risultati di un apparecchio che permette di proiettare su schermo le immagini caleidoscopiche

Il calcidoscopio di Brewster è una interessante applicazione della riflessione multipla degli specchi; applicazione sfruttata sia a scopo ricreativo, come pure in certi rami dell'industria ove esso rappresenta un apparecchio di grande utilità per i disegnatori, decoratori di ceramiche, stoffe, carte da parati ecc.

La forma consueta è quella, molto nota del resto, di un semplice tubo nell'interno del quale vengono fissati due specchi lunghi quanto il tubo stesso e formanti fra loro un certo angolo diedro.

Ad una estremità si pongono frammenti di celluloide o di vetro colorato, contenuti fra due lastrine di vetro che si trovano poco distanti una dall'altra Il tutto disposto come nella fig. 1

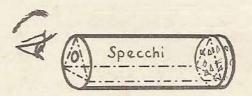


Fig. 1. — Il calcidoscopio come fu inventato da Brewster e come viene tuttora costruito.

All'altra estremità si pone l'occhio per osservare. Si osservano così delle meravigliose immagini colorate aventi una simmetria ed una regolarità perfette. E nulla più semplice per cambiarle, perchè è sufficiente la più piccola scossa impressa all'apparecchio onde tali immagini svaniscano per essere immediatamente sostituite da altre ugualmente belle e colorate.

L'unico appunto che si può muovere all'apparecchio è quello di prestarsi unicamente ad osservazioni individuali, ossia di esser visibile a una sola persona per volta. Questo inconveniente è assai grave quando occorrano delle visioni collettive, necessità questa che si verifica ad es. nelle lezioni scolastiche.

La realizzazione di un calcidoscopio per proiezione che possa servire quale apparecchio didattico, potrebbe quindi presentare un certo interesse, specie quando si osservi che gli apparecchi che hanno il grande merito di esser dilettevoli, sono quelli che attirano maggiormente l'attenzione degli allievi e di conseguenza posseggono la maggiore efficacia didattica.

Un apparecchio che risponda a tali requisiti non presenta nessuna difficoltà di costruzione.

L'apparecchio come è stato da me realizzato è rappresentato nella fig. 2. La sorgente luminosa è costituita da una lampada a incandescenza a bulbo smerigliato che fornisce una luce diffusa sensibilmente uniforme.

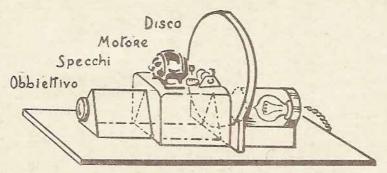


Fig. 2. — Disegno schematico del caleidoscopio da projezione per visioni pubbliche.

Davanti alla lampada è sistemato un disco girevole di vetro del diametro di circa em. 20. Questo disco è formato da due lastre di vetro poste a pochi mm. di distanza l'una dall'altra

Lo spazio compreso fra queste due lastre viene riempito di frammenti di vetro e celluloide colorati. L'orlo del disco viene chiuso da un anello di feltro.

Il disco viene posto in rotazione lenta mediante un motore elettrico ben visibile nelle figg. 2-3. Gli ingranaggi che si vedono accanto al motore servono a ridurre fortemente (nel rapporto da 250 a 1) la velocità di rotazione del motore che diversamente risulterebbe eccessiva.

Dopo il disco sono sistemati gli specchi formanti tra loro un certo angolo diedro, come nei comuni caleidoscopi.

L'angolo non deve essere nè troppo grande, nè troppo piccolo. Non troppo piccolo, perchè i due specchi darebbero luogo ad un soverchio numero di riflessioni e di conseguenza ad una immagine che in certe zone sarebbe troppo sbiadita ed indistinta. Non troppo grande, perchè allora l'immagine proiettata diventerebbe geometricamente troppo semplice e perderebbe molto della sua bellezza.

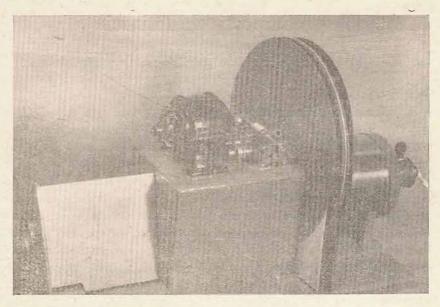


Fig. 3.

Per tali ragioni è stato scelto un angolo di 60 gradi come il più adatto. Dopo gli specchi è posto l'obbiettivo, costituito da una comune lente convergente.

RISULTATI

L'immagine proiettata, come si è detto è bellissima, a colori vivaci e continuamente cangianti. Il disegno cambia continuamente e non si ripete mai, essendo innumerevoli le posizioni che i frammenti colorati possono assumere nell'interno del disco.

Questo proiettore trasporta lo spettatore nel campo dell'irreale e del fantastico. I risultati sono dunque tali da compensare la spesa e la fatica fatte per costruirlo

Non si esclude naturalmente che il caleidoscopio in parola non possa servire per scopi pubblicitari, questa anzi dovrebbe esserne la principale applicazione. Questo apparecchio possiede infatti sugli altri apparecchi di pubblicità luminosa, il grande vantaggio di avere una fantasia inesauribile, perchè, come dicemmo, le immagini proiettate non si ripetono mai.

l composti chinolinici prodotti nel ricambio animale (*)

L'acido chinurenico.

Bisogna risalire fino a metà del secolo scorso per trovare la prima osservazione relativa a sostanze chinoliniche nel regno animale.

È infatti nel 1853 che Justus von Liebig (1) a proposito di ricerche sul contenuto di urea nelle urine dei cani isolava da queste piccole quantità di un acido fino allora sconosciuto che a ricordo dell'origine chiamava chinurenico. Qualche anno dopo, nel 1858, comunicava (2) che quantità più notevoli di questa sostanza si ottengono alimentando i cani con carne e grasso, quindi concentrando e acidificando le urine ottenute. Dopo lungo riposo si deposita l'ac. chinnrenico la cui prima formula di Liebig è $C_{16}H_2O_5N$ (C=6,0=8). Ma nel 1872 Schmiedeberg e Schultzen (3) in base a nuove analisi attribuiscono all'ac. chinurenico la formula C,0H14O6N2, Schneider più tardi C10H,O3N (4) e finalmente nel 1882 Krestschy (5) stabilisce che l'ac. chinurenico corrisponde a C10H2O2N e che si tratta di un ac. ossichinolin-carbonico. Per decarbossilazione dà infatti una ossichinolina, la chinurina, dalla quale come dall'ac. chinurenico stesso per riscaldamento con polvere di zinco si ottiene chinolina. La quantità di ac. chinurenico ottenuta da Kretschy da un cane di 34 kg che riceveva giornalmente 1 kg di carne, 70 gr di pane e 1 l di acqua era, dopo un mese di questa dieta, di gr. 0,8 di sostanza grezza per ogni 24 ore, ma nel primo mese di alimentazione il rendimento era molto più piccolo, circa gr 0,1 per giorno.

^(*) Relazione tenuta alla Società dei Naturalisti e Matematici di Modena nell'adunanza del 14 febbraio 1946.

⁽¹⁾ Ann., 86, 125 (1853).

⁽²⁾ Ann., 108, 354 (1858).

⁽³⁾ Ann., 164, 155 (1872).

⁽⁴⁾ Sitzungber. dcr k. k. Akad. Wiss. Wien, 59, 24.

⁽⁵⁾ Monatsh. 2, 57 (1882).

Le successive ricerche (6) sull'ac. chinurenico sono numerose, riguardano l'eliminazione di questa sostanza a diverse diete, l'isolamento, le reazioni di riconoscimento e i metodi di determinazione quantitativa fra i quali va ricordato quello di Capaldi usato ancora oggi (7). Ma perchè si chiarisca la costituzione di questa sostanza molti anni devono ancora passare.

Intanto nuove ricerche di Krestchy (8) mettono in evidenza che per ossidazione dell'ac. chinurenico e anche della chinurina con permanganato in ambiente alcalino si ottiene ac ossalil-antranilico chiamato per questa ragione ac. chinurico I; inoltre viene stabilita la posizione dell'ossidrile identificando la chinurine per 4-ossichinolina II (9)

ciò che porta a concludere che tanto l'ossidrile che il carbossile si trovano nel nucleo piridico della molecola dell'ac. chinurenico.

La costituzione sembro definitivamente chiarita con un lavoro di Camps del 1910 (10) che lo ritenne a causa del suo punto di fusione identico all'ac. 4-ossichinolin-3-carbonico III da lui preparato per sintesi dell'etere etilico dell'ac o amino-fenil-propiolico.

Ma nel 1914 questa formula veniva messa in dubbio poichè Annie Homer (11) osservava come dall'ac. chinurenico, per il quale Schiemdeberg aveva trovato p. f. 264°-266° e Kretschy 257°-258°,

⁽⁶⁾ Vedi Josephsohn, Inaug. Dissertation, Königsberg, 1898.

⁽⁷⁾ Z. physiol. Chem., 23, 92 (1897).

⁽⁸⁾ Monatsh., 4, 156 (1883); 5, 16 (1884).

⁽⁹⁾ Wenzel, Monatsh, 15, 462 (1894).

⁽¹⁰⁾ Ber., 34, 2703 (1901); Z. physiol., Chem., 33, 390 (1901).

⁽¹¹⁾ J. Biol. Chem., 17, 509 (1914).

quando venga ripetutamente purificato corrisponda p. f. più alto: 289°; il quale è lo stesso di quello dell'ac. 4-ossichinolin-2-carbonico IV pure preparato per sintesi di Camps. In base a ciò la Homer, che ha il merito di aver rimesso in discussione la questione, optava per la seconda formula con il carbossibile in posizione 2 anzichè 3. Le opinioni dei successivi ricercatori non sono concordi, i chimici fisiologi usano la nuova mentre altri chimici rimangono fedeli alla vecchia formula (12). Si deve la definitiva risoluzione del quesito ad Ernst Späth (13) il quale, innanzi tutto, fa giustamente osservare che il p. f. di acidi che fondono con svolgimento di anidride carbonica non può essere preso come criterio sicuro per l'identificazione di essi poichè viene influenzato dalla velocità del riscaldamento (tanto è vero che trova p. f. variabili tra 255° e 289° per lo stesso campione di ac. chinurenico) e soffre anche della forte influenza di quantità assai piccole di impurezze.

Ciò premesso egli prepara dall'ac. naturale l'ac. 4-cloro chinolin-carbonico V e da questo con idrogeno in presenza di palladio un ac. chinolin-carbonico che attraverso l'estere metilico e l'amide viene sicuramente riconosciuto per ac. chinolin-2-carbonico VI

Inoltre Späth confronta i derivati dell'ac. chinurenico naturale e li trova perfettamente identici con quelli dell'ac. 4-ossichinolin-2-carbonico di sintesi dimostrando così definitivamente questa formula.

È passato dunque moltissimo tempo fra la scoperta di Liebig dell'ac, chinurenico ed il chiarimento della sua costituzione, ma nel frattempo prima aucora che questa fosse messa a punto, un notevole risultato di ordine biologico veniva acquisito poichè nel 1904 Ellinger (14) scopriva che l'ac, chinurenico si forma nell'organismo

⁽¹²⁾ Vedi Niementowski e Suchada, J. prakt. Chem. 94, 199 (1916); Gabriel, Ber., 51, 1505 (1918).

⁽¹³⁾ Monatsh., 42, 93 (1921).

⁽¹⁴⁾ Ber., 37, 1801 (1904)

⁽¹⁵⁾ ELLINGER, Ber., 39, 2517 (1906).

del triptofano. Si pensò di basarsi su questa trasformazione biologica per portare un contributo alla discussa questione della posizione del carbossile cercando di interpretare la formazione dell'acchinurenico stesso e di trovare una conferma che il carbossile si
trova in posizione 3 per analogia alle note trasformazioni studiate
da Ciamician (16) e dalla sua scuola del nucleo del pirrolo in piridina, del nucleo dell'indolo in chinolina. Come per azione del cloroformio e potassa sull'indolo si ottiene 3-cloro-chinolina VII, così
secondo Ellinger, nell'organismo animale la catena laterale di tre
atomi di carbonio del triptofano diverrebbe dapprima di due atomi
ed uno di questi participerebhe poi alla chiusura dell'anello chinolinico

Questo non è che l'inizio dello studio del meccanismo con il quale dal triptofano si passa all'ac. chinurenico nell'organismo, poichè l'argomento ha interessato molti AA. e permane tutt'ora agli onori della ricerca. Nel 1920 infatti Ellinger e Matsuoka (17) somministrano ac. indolpiruvico ai conigli, trovano nelle urine piccole quantità di ac. chinurenico e interpetrano la formazione di quest'ultimo IV del triptofano VIII ammettendo che avvenga attraverso l'ac. indolpiruvico IX che a sua volta si trasformerebbe in ac. o-amino-benzoilpiruvico X.

$$CH_2 - CHNH_2 - COOH$$
 NH
 NH
 NH
 NH
 NH
 NH
 NH
 NH

⁽¹⁶⁾ Vedi Ciamician, Discorso, Ber., 37, 4231 (1904)

⁽¹⁷⁾ Z. physiol. Chem., 109, 259 (1920).

$$CO - CH_2 - CO - COOH$$
 $NH - COOH$
 $NH_2 CO - COOH$
 $NH_2 CO - COOH$

Altre considerazioni derivate da esperienze condotte sui conigli con Bz-3-metil-triptofano fanno invece ritenere a Robson (18) che nella formazione dell'ac. chinurenico IV venga interessato l'azoto amminico del triptofano e l'azoto pirrolico eliminato, possibilità d'altra parte già presa in considerazione da Ellinger (19) e anche da altri (20).

Prodotto intermedio sarebbe la benzoil-alanina XI

$$H_2N-CH-COOH$$
 CH_2
 CH_2
 CH_2
 OH
 OH
 OH
 OH

Sulla scía di queste esperienze altri composti indolici furono studiati da AA. americani (21) dal punto di vista della formazione «in vivo» dell'ac. chinurenico con i seguenti risultati:

Acido indolpropionico	_
Metilen-triptofano	
Benzoil-triptofano	_
Estere etilico del triptofano (cloridrato)	+
Ac. indol-acrilico	
Ac. 1-indol-lattico	-
Ac. d. l-indol-lattico (in picc. quant.)	+
<pre>» indolpiruvico (» » »)</pre>	+

⁽¹⁸⁾ J. Biol. Chem., 62, 495 (1924).

IV

⁽¹⁹⁾ Ber. 37, 1804 (1904).

⁽²⁰⁾ BARGER ed EWIN, Biochem. J. II, 58 (1917).

⁽²¹⁾ BERG, ROSE e MARVEL, J. Biol., Chem., 85, 207 (1930); BAUGUESS e BERG, J. Biol., Chem., 104, 675, 691 (1934).

Vedremo come questi schemi, tanto il primo di Ellinger e Matsuoka dell'ac. indolpiruvico che il secondo di Robson siano stati discussi e non confermati da Kotake e collaboratori che da più di un decennio vanno conducendo sulla biogenesi dell'ac. chinurenico una serie di [ricerche che prendono origine dall'isolamente di un altro derivato triptofanico: la chinurenina.

L'acido xanturenico.

Prima ancora che cominciassero sulla nuova sostanza le ricerche degli AA. giapponesi, una importante osservazione veniva fatta a Roma da S. Baglioni (22).

Studiando le modificazioni del ricambio prodotte da alimentazione con albume d'uovo nei ratti albini, egli trovava che questi animali sono capaci di resistere ad una protratta alimentazione per settimane e mesi consistente in solo albume d'uovo, pur presentando notevoli disturbi che si vanno aggravando col tempo e consistono specialmente in una iperfunzione epatica e renale, effetto di questa abnorme ingestione di alimenti proteici. Gli animali eliminano una grande quantità di urine, il quadruplo di quella eliminata dai ratti con alimentazione ordinaria e anche tripla, quadrupla del normale è la quantità di urea. Fatto saliente agli effetti delle ricerche che sono seguite e sulle quali io ho qui l'onore d'intrattenermi è l'osservazione che dopo 25 giorni circa dall'inizio di tale alimentazione compare nelle urine e si mantiene fino alla fine dell'esperienza un pigmento verde caratteristico. Galamini (23) sempre nell'istituto del Baglioni trovava successivamente che il « pigmento verde » compare prima se insieme con l'albume d'uovo si somministra alcool in dosi crescenti e compare anche con l'alimentazione di solo baccalà. La colorazione sparisce alcalinizzando o acidificando le urine e ricompare per neutralizzazione. Perrini (24) inoltre riscontrò che in queste diete iperproteiche la colorazione verde compare prima, presentando anche intensità maggiore, nelle urine dei ratti alimentati con fibrina che non in quelle di ratti alimentati con caseina od ovalbumina.

Sulle urine provenienti da ratti così alimentati io feci nel 1930 le prime osservazioni che si possono così riassumere (25): per ag-

⁽²²⁾ Boll. Soc. It. Biol. Sper. 5, 11, 978 (1927).

⁽²³⁾ Arch. Farm. Sper. Sc. Affini, 205 (1928).

⁽²⁴⁾ Boll. Acc. Pugliese, Rendiconti delle sedute 1930; Atti Accad. Lincei (6) 18, 520 (1933).

⁽²⁵⁾ Musajo, Boll. Accad. Pugliese Scienze, 4, I, (1930).

giunta di qualche goccia di soluzione diluita di solfato ferroso le urine debolmente o affatto verdi si colorano intensamente in verde ed in quelle già verdi la colorazione diventa più intensa. Anche questa colorazione, per così dire « artificiale », scompare per acidificazione o alcalinizzazione e ricompare neutralizzando. Le urine danno pure nettamente la reazione di Millon e cou ac. diazobenzolsolfonico alcalino si colorano intensamente in rosso. Successive indagini bibliografiche non mi consentirono di portare alcun contributo all'interpretazione dei fatti osservati e le ricerche furono rimandate. Ma qualche anno dopo, riuscii a chiarire le cose.

Per queste ricerche furono lavorate parecchie diecine di litri di urine ottenute alimentando ratti albini quasi esclusivamente con fibrina; dopo pochi giorni da tale alimentazione le urine, che sono ancora di colore presso a poco normale, cominciano a presentare positiva la reazione con solfato ferroso e vengono raccolte. Di grande utilità mi fu nei tentativi di estrazione questa reazione cromatica che mi permetteva di seguir nei vari trattamenti la sostanza sconosciuta. Isolai così un sale sodico C10 H6O4NNa responsabile di tutte le reazioni cromatiche osservate nelle urine. L'acido corrispondente C, H.O.N è un acido monocarbossilico, dà per distillazione con polvere di zinco in corrente di idrogeno chinolina, e per decarbossilazione una diossichinolina. È dunque un ac. diossichinolincarbonico, il secondo dei composti di questo tipo prodotto nel ricambio animale. È giallo e gialli sono i suoi sali e le loro soluzioni e per questa ragione e per la sua origine che ricorda quella dell'ac. chinurenico, lo chiamai acido xanturenico (26).

È di un certo interesse ricordare che la colorazione verde con il solfato ferroso che condusse all'isolamento di questa sostanza è sensibilissima (1:200000). Essa è data dal sale disodico: per osservarla bisogna portare l'ac. xanturenico in soluzione con piccole quantità di bicarbonato sodico e poi aggiungere solfato ferroso. Il sale monosodico dà solo debolmente questa reazione, mentre il sale disodico, le cui soluzioni sono molto più intensamente gialle, dà forte colorazione verde (27). Anche con cloruro ferrico si ottiene colorazione verde però meno netta che con il sale ferroso.

Il pigmento verde direttamente riscontrato nelle urine è dunque verosimilmente dovuta alla presenza contemporanea di ac. xantu-

⁽²⁶⁾ Musajo, Atti del IX Congresso Internazionale di Chimica pura ed applicata. Tomo V, Madrid, 1934.

⁽²⁷⁾ Musajo, Gazz. Chim. Ital., 67, 171 (1937).

renico e di sali di ferro. Chiancone a Bari (28) infatti osservò che tenendo i ratti alimentati con fibrina in gabbia con fondo costituito da reticelle nuove essi non davano più urine verdi. Ripetè l'esperienza in gabbie di vetro nelle quali metteva ratti alimentati con fibrina che da tempo presentavano urine fortemente pigmentate in verde, e la colorazione spariva; ritornava trasferendo gli animali in gabbie con fondo di ferro, poichè piccole quantità di questo passano incidentalmente in soluzione e reagiscono con l'ac. xanturenico. A conclusioni uguali erano anche arrivati precedentemente e per altra via Gallerani e Chiancone (29).

La costituzione dell'ac. xanturenico.

Per quanto riguarda la costituzione dell'ac. xanturenico, va subito detto che esso non corrisponde a nessuno degli acidi, anzi dei pochi acidi, diossichinolin-carbonici noti, fra i quali si può ricordare un altro naturale, il così detto β-acido (30) ottenuto nel 1912 dalla crusca di riso e molti anni dopo riconosciuto come ac. 2-6-diossichinolin-4-carbonico XII (31)

Va detto anche che è mancato un altro elemento favorevole nelle ricerche sulla costituzione dell'ac. xanturenico: la possibilità d'identificare i prodotti di demolizione. Mentre con l'ac. chinurenico, come abbiamo visto, si ha l'ac. chinurico od ossalil-antranilico per ossidazione e la 4-ossichinolina per decarbossilazione, con l'ac. xanturenico l'ossidazione procede molto oltre e non si ottiene nessun composto caratteristico e neanche per perdita di anidride carbonica si arriva ad un composto noto E poichè le indagini di indole analitica venivano limitate dallà difficoltà di lavorare con quantità sufficiente di sostanza pura, che può essere ottenuta solo disponendo

⁽²⁸⁾ Atti Acc., Lincei [6], 21, 287 (1935).

⁽²⁹⁾ Boll. Soc. It. Biol. Sper., 9, 733 (1934).

⁽³⁰⁾ SUZUKI, SHIMAMURA e ODAKE, Biochem. Z, 43, 89 (1912).

⁽³¹⁾ Sahashi, Biochem. Z., 189, 208 (1927).

di molti libri di urina di ratti opportunamente alimentati dalle quali si ricava un prodotto molto impuro e con rendimento assai basso, in un primo tempo si cercò di trovare la soluzione per via sintetica.

E anche in un primo tempo in considerazione di vari fatti, tra i quali analogia biologica con l'ac. chinurenico, reazione cromatica con il cloruro ferrico presentata dalla diossichinolina che si ottiene dall'ac. xanturenico che ricorda quella della pirocatechina, si pensò che una costituzione probabile fosse quella di ac. 3-4-diossichinolin-2-carbonico con il secondo ossidrile, cioè, in posizione orto rispetto a quello in posizione 4 dell'ac. chinurenico.

Sta di fatto che i risultati successivi non hanno confermato questa probabilità. Questa ipotesi però è stata utile come ipotesi di lavoro ed ha dato luogo ad alcune ricerche collaterali sulla preparazione di composti chinolinici 3-sostituiti (32) ricerche ispirate ad altri lavori italiani (33) su questo argomento, ed ha anche dato luogo alla preparazione di composti 4-5-diossichinolinici finora non noti (34).

Le esperienze di sintesi diedero tuttavia un risultato positivo agli effetti della costituzione dell'ac. xanturenico. Studiando le possibilità di introdurre un ossidrile nell'ac. chinurenico constatai che il prodotto che si ottiene per fusione alcalina in opportune condizioni dell'ac. chinurenico dà le relazioni cromatiche dell'ac. xanturenico. L'introduzione di un ossidrile per questa via non è nuova nella serie nelle chinoline e anche delle piridine. Così da mono-ossichinoline si possono ottenere diossi e triossichinoline, la 8-ossichinolina dà per fusione con potassa 2-8-diossichinolina e una triossichinolina, dall'ac. cinconinico inoltre si ottiene ac. 2-ossicinconinico (35). Per fusione alcalina dell'ac. chinurenico si formano tracce di ac. xanturenico; rendimenti relativamente migliori ma sempre bassi si hanno per fusione con potassa della 2-metil-4-ossichinolina ed è stato così che ho potuto preparare il primo ac. xan-

⁽³²⁾ Musajo, Gazz. Chim. Ital., 67, 222 (1937).

⁽³³⁾ Bargellini, Gazz. Chim. Ital. 53, 3 (1923); 53, 601 (1923); Berlin-GOZZI, Gazz. Chim, Ital., 53, 369 (1923).

⁽³⁴⁾ Musajo e Minchilli, Gazz. Chim. Ital., 70, 301 (1944).

⁽³⁵⁾ Ber. 12, 99 (1879); 16, 2152 (1883). Vedi anche Tschitschibabin, Ber. 56, 1879 (1932).

turenico di sintesi (36). In questa reazione la metil-ossichinolina subisce anche l'ossidazione della catena laterale, così come avviene per molti alchil-fenoli, alchil-pirroli, e alchil-indoli.

Si sa come gli omologhi del pirrolo e dell'indolo non diano per ossidazione con gli ossidanti ordinari gli ac. carbossilici corrispondenti e Ciamician e Zatti (37) descrivono infatti come questi ac. pirrol-carbonici e indol-carbonici si possono ottenere per fusione alcalina dei corrispondenti metil-derivati. Anche con la 2-metil-4-ossichinolina XIII che ossidata con permanganato dà ac. acetil-antranilico XIV, avviene qualche cosa di analogo.

$$OH$$
 $COOH$
 $NH-CO-CH_3$
 $NH-CO-CH_3$

La formazione dell'ac. xanturenico per fusione della 2-metil-4-ossichinolina non è una sintesi come si suol dire elegante, ha però contribuito a stabilire che l'ac. xanturenico deve considerarsi come un ac. 4-x-diossichinolin-2-carbonico e a circoscrivere così il problema.

Con la Dott. Minchilli mia collaboratrice, abbiamo potuto risolvere anche questo quesito, assegnare all'ac. xanturenico la costituzione di ac. 4-8-diossichinolin-2-carbonico XV e confermare pienamente questa costituzione con una nuova sintesi (38).

Abbiamo dapprima isolato dell'ac. xanturenico purissimo cosa non semplice perchè bisogna separarlo per sublimazione frazionata degli esteri metilici nel vuoto spinto (0,01 torr.) dall'ac. chinurenico che sempre l'accompagna.

Per azione dell'ossicloruro di fosforo sull'ac. xanturenico (50 mg.) ci fu possibile sostituire uno solo dei due ossidrilli con il cloro, ottenemmo cioè un ac. cloro-ossichinolin-2-carbonico XVI che per dealogenazione catalitica con idrogeno in presenza di carbone palladiato ci diede un ac. monoossichinolin-carbonico XVII.

⁽³⁶⁾ Musajo, Gazz. Chim. Ital., 67, 230 (1937).

⁽³⁷⁾ Gazz. Chim. Ital., 18, 386 (1888); Ber., 21, 1929 (1888),

⁽³⁸⁾ Musajo e Minchilli, Ber., 74, 1839 (1940).

Questo fu esterificato a scopo di purificazione, l'estere metilico saponificato e dall'ac. ottenuto per decarbossilazione arrivammo alla 8-ossichinolina XVIII che ci indicò così la cercata posizione del secondo ossidrile. Queste trasformazioni si possono ora così rappresentare:

La successiva sintesi ha dato, come ho detto, la conferma alla costituzione XV assegnata all'ac. xanturenico. Siamo partiti da o-anisidina XIX che per condensazione con ossalacetato di metile XX ci ha dato l'estere dimetilico dell'acido (2-metossifenilimino-)-succinico XXI (con o-amino fenolo la reazione non decorre in maniera lineare). Questo estere, la cui costituzione emerge con sicurezza dalle analisi che rivelano la presenza di 3 metossili, per riscaldamento a 240° fu trasmormato nell'estere metilico dell'ac. 4-ossi-8-metossi-chinolin-2-carbonico XXII dal quale ottenemmo l'ac. 4-8-diossi-chinolin-2-carbonico XV del tutto identico all'ac. xanturenico naturale, identità stabilita con ogni sicurezza anche dal confronto di numerosi derivati quali l'estere metilico, il dimetiletere-metilestere, la diossichinolina, la dimetossichinolina.

La chinurenina.

Chiarito anche questo punto della questione occorre per dare un quadro il più completo possibile di queste ricerche tornare alla chinurenina.

Nel 1925 Matsuola e Yoshimatsu (39) in seguito a somministrazioni di quantità notevoli di triptofano isolarono dalle urine dei conigli una nuova sostanza alla quale attribuirono la formula $\mathbf{C}_{13}\mathbf{H}_{14}\mathbf{O}_{3}\mathbf{N}_{2}$.

Qualche anno più tardi, nel 1931, Kotake e collaboratori nello stesso laboratorio di Osaka iniziavano su questa sostanza una serie di lavori; constatavamo (40) che se il triptofano viene somministrate a conigli alimentati normalmente esso si trasforma in ac. chinurenico, ma se il coniglio viene nutrito per molto tempo con riso brillato, forse perchè, dicono gli AA. giapponesi, i processi generali di ossidazione dell'organismo vengono affievoliti, la somministrazione di vari grammi di triptofano produce la eliminazione della sostanza isolata da Matsuoka e Yoshimatsu, alla quale Kotake e Iwao attribuiscono la formula $C_{11}H_{12}O_4N_2$, la costituzione XXIII ed il nome di chinurenina perchè trovano

$$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ -\text{C} = \text{CH} - \text{CHNH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$$

XXIII

che essa è la sostanza madre dell'ac. chinurenico dell'organismo.

La chinurenina è levogira, si presenta in fogliette bianche cristalline fodenti a 190° e può essere svelata con una reazione cromatica: riscaldandola per alcuni minuti all'ebollizione con soluzione di bicarbonato sodico e cloridrato di fenilidrazina, aggiungendo poi ac. solforico concentrato si ottiene colorazione azzurra (41). Altra reazione cromatica recentemente proposta ed utilizzata anche a scopi quantitativi per ricerche biologiche è basata sull'impiego della p-dimetilamino-benzaldeide, acqua ossigenata e butanolo (42).

⁽³⁹⁾ Z. physiol. Chem., 143, 206 (1925).

⁽⁴⁰⁾ KOTAKE e IWAO, Z. physiol. Chem., 195, 139 (1931).

⁽⁴¹⁾ KOTAKE e SHICHIRI, Z. physiol., Chem., 195, 158 (1931).

⁽⁴²⁾ OTANI, NISHINO e IMAI, Z. physiol., Chem., 270, 60 (1941).

La chinurenina trattata all'ebolizione con acqua di barite si scompone e dà ammoniaca, anidride carbonica, o-amino-acetofenone ed ac chinurenico (43), scaldata con soluzione di bicarbonato sodico al 2% per 1-2-ore dà ammoniaca, o-amino-acetofenone ed un sostanza giallo-arancio solubile in etere, probabilmente l'ac. o-aminobenzoilpiravico, la cui soluzione eterea per riposo lascia separare ac. chinurenico (44). Ma non solamente per riscaldamento in ambiente alcalino la chinurenina si trasforma in ac. chinurenico, anche nell'organismo animale come nei conigli dove la sua eliminazione con le urine è sempre legata ad una diminuzione dell'ac. chinurenico. La trasformazione avviene anche nel fegato sopravvivente di cane (45) e anche per azione di taluni microrganismi come l'Oidium lactis la Willia anomala (46). Il B. subtilis inoltre, del quale l'azione sul triptofano era in parte già nota, si sapeva cioè che dà luogo alla formazione di ac. antranilico (47), fu nuovamente studiato da questo punto di vista da Kotake e Otani (48) che isolarono con il subtilis ac, antranilico, ac, chinurenico e piccole quantità di chinurenina dal triptofano, e dalla chinurenina ac. antranilico e ac. chinurenico. Tutti questi fatti, hanno portato Kotake (49) ad interpretare il meccanismo della formazione «in vivo» dell'ac. chinurenico secondo lo schema qui indicato. Dal triptofano VIII si passerebbe all'α-ossindolo corrispondente cioè all'a-ossitriptofano XXIV, analogamente a quanto fu osservato da Ward (50) per l'ac. indolpropionico il quale subisce nell'organismo un ossidazione in posizione a e viene eliminato sotto forma di ac. α-ossi-indolpropionico, poi attraverso la chinurenina XXIII all'ac. o-amino benzoilpiruvico XXV e da questo all'ac. chinurenico IV. L'ac. aminobenzoil-piruvico sarebbe il punto di partenza dell'ossidazione più profonda che porta all'ac. antranilico XXVI ottenuto come si è visto per azione batterica sul triptofano e sulla chinurenina.

⁽⁴³⁾ KOTAKE e KIYOKAWA, Z. physiol. Chem., 195, 147 (1931).

⁽⁴⁴⁾ Kotake e Shichiri, Z. physiol. Chem., 195, 152 (1931).

⁽⁴⁵⁾ ICHIBARA, OTANI e TISYIMOTO, Z. physiol. Chem., 195, 179 (1931).

⁽⁴⁶⁾ Shichiri e Kiyokawa, Z. physiol. Chem., 195, 166 (1931).

⁽⁴⁷⁾ Sasaki, J. of. Biochem., 2, 251 (1923).

⁽⁴⁸⁾ Z. physiol. Chem., 214, 1 (1933).

⁽⁴⁹⁾ KOTAKE e OTANI, Z. physiol. Chem., 214, 1 (1933).

⁽⁵⁰⁾ Biochem. J. 17, 907 (1923),

Se l'o-amino-acetofenone che si ottiene dalla chinurenina in ambiente alcalino, si formi anch'esso nel ricambio del triptofano non è stato stabilito con sicurezza. L'o-amino-acetofenone somministrato come tale, viene nell'organismo in parte ossidato ad ac. antranilitico ed in parte ridotto ad o amino-fenil-metil-carbinolo, il quale ultimo si combina poi con l'ac. glucuronico (51).

La chinurenina che non è in grado di sostituire il triptofano nell'alimentazione nè agisce nella anemia sperimentale (52), avrebbe secondo Kotake, un ruolo anche nella biochimica vegetale; ad essa per es. sarebbe anche dovuta la formazione (53) del β-acido della crusca di riso o ac. 2-6-diossichinolin-4-carbonico al quale ho accennato più avanti. Il citato schema di trasformazioni indicherebbe

⁽⁵¹⁾ Z. physiol. Chem., 214, 25 (1933).

⁽⁵²⁾ IWAKURA, OTANI e TANIGUCHI, Z. physiol. Chem., 214, 22 (1933).

⁽⁵³⁾ Z. physiol. Chem., 214, 6 (1933).

inoltre la via di formazione di alcuni alcaloidi chinolinici, considerati come derivati del triptofano.

Sta di fatto che il nucleo 4-ossichinolinico dell'ac. chinurenico si incontra in vari alcaloidi così nella cusparina XXVII e nella galipina XXIII alcaloidi della corteccia di angustura (54), e anche nella dictamina XXIX e skimnianina XXX alcaloidi della Skimnia repens (55):

Riassumendo, i meccanismi di formazione proposti per interpretare la biogenesi dell'ac. chinurenico sono tre: quello di Ellinger e Matsuoka dell'ac. indolpiruvico, quello di Robson dell'eliminazione dell'azoto pirrolico e chiusura del nucleo chinolinico con la partecipazione dell'azoto amminico della catena laterale del triptofano ed infine questo ultimo di Kotake il quale in base ai suoi dati sperimentali muove varie critiche agli altri due schemi (56).

L'ac. indolpiruvico IX, dice, non può essere termine intermedio, infatti la sua somministrazione negli animali produce eliminazione di quantità di ac. chinurenico assai piccole in confronto con quelle ottenute con triptofano e chinurenina. Inoltre determinando il triptofano e la chinurenina nel sangue con i metodi sensibili studiati da suoi collaborazori (57) e segnendo così il destino dell'ac.

⁽⁵⁴⁾ SPÄTH e BRUNNER, Ber., 57, 1243 (1924); SPÄTH e EBERSTALLER, Ber., 57, 1687 (1924).

⁽⁵⁵⁾ Asahina, Ohta e Inubuse, Ber., 63, 2045 (1930); Asahina e Inubuse, Ber., 63, 2052 (1930).

⁽⁵⁶⁾ Kotake, Yoritaka e Otani, Z. physiol. Chem., 270, 68 (1941).

⁽⁵⁷⁾ Masayama e Itaghaki, Z. physiol. Chem, 270, 41 (1941); Otani, Nisino e Jmai, Z. physiol. Chem, 270, 70 (1941).

indolpiruvico iniettato si trova che esso viene in parte sintetizzato a triptofano e più oltre trasformato in chinurenina. La formazione dunque dell'ac. chinurenico dell'ac. indolpiruvico non avverrebbe direttamente ma al solito attraverso la chinurenina.

Per quanto riguarda lo schema di Bobson, nel quale termine intermedio sarebbe la benzoilalanina, Kotake et al. constatano che questa sostanza da essi sintetizzata non dà luogo alla formazione di ac. chinurenico nei conigli.

La letteratura sull'ac. chinurenico non si ferma qui. Altri lavori riguardano i rapporti con il d,l-triptofano e con il d-triptofano. Fin dal 1925 (58) era stato osservato che il d,l-triptofano forma nei conigli ed anche nel cane (59) molto meno ac. chinurenico che il l-triptofano, ed il fatto era stato interpretato ammettendo che il d-triptofano non si trasforma in ac. chinurenico nell'organismo. Più tardi viene infatti trovato che il d-triptofano non dà ac. chinurenico (60), la cui formazione avviene, dice Kotake (61), asimmetricamente, solo cioè il l-triptofano si trasforma nell'ac. ossichinolincarbonico.

La scissione chimica del d,l-triptofano nei suoi antipodi ottici era già stata fatta servendosi dell'acetiltriptofano (62) ma con rendimenti molto bassi.

Maima (63) sempre nel laboratorio di Kotake, approfitta dell'osservazione già nota, fatta precedentemente da Woods (64), che il d, l-triptofano viene attaccato dal colibacillo con formazione della metà dell'indolo che si ottiene dal l-triptofano, elabora un metodo semplice per ottenere con buon rendimento il d-triptofano appunto per seomposizione batterica del d,l-triptofano con il colibacillo.

Questo d-triptofano, non migliora l'anemia dei topi e dei conigli, viceversa agisce altrettanto bene quanto la forma levo nei

⁽⁵⁸⁾ Matsuoka, Takemura o Yoshimatsu, Z. physiol. Chem., 143, 199 (1925).

⁽⁵⁹⁾ Correl, Berg e Cowan, J. Biol. Chem., 123, 151 (1938).

⁽⁶⁰⁾ BAUGUESS e BERG, J. Biol. Chem., 104, 691 (1934); BERG, idem. 104, 373 (1934); vedi anche Kotake in *Annual Reviw of Biochemistry*, IV, 1935.

⁽⁶¹⁾ Kotake e Masayama, Z. physiol. Chem., 243, 237 (1936).

⁽⁶²⁾ Du Vigneaud, Sealok e Van Etten, J. Biol. Chem., 98, 565 (1933); Berg, idem. 100, 79 (1933).

⁽⁶³⁾ Z. physiol. Chem., 243, 250 (1936).

⁽⁶⁴⁾ Z. physiol. Chem., 495, 204 (1931).

ratti (65). Si sa che di alcuni amino acidi viene utilizzata negli organismi non solo la forma levo naturale, ma anche la destro non naturale, mentre in altri viene utilizzata solo la forma levo; il d-triptofano, secondo Kotake e Goto (65), verrebbe trasformato nell'organismo nella forma levo. Arrivano a questa conclusione sottoponendo il d-triptofano all'azione di fette di organi (fegato e rene) e determinando successivamente il 1-triptofano attraverso l'indolo che si ottiene per azione del colibacillo. Ho già ricordato prima che il coli attacca solo la forma levo. La stereo naturalizzazione, così essi chiamano questo passaggio, avrebbe luogo in misura differente per i diversi aminoacidi e per le diverse specie animali. Così il d-triptofano viene « naturalizzato » cospicuamente dai ratti mentre i topi lo utilizzano molto male forse perchè hanno un potere più lieve e più lento di stereo-naturalizzazione, potere che diviene molto più debole se sperimentato con tessuto epatico canceroso di ratto con tumore in stadio di sviluppo e non si osserva più se il tumore è già sviluppato (66). Termine di passaggio in questa trasformazione arebbe probabilmente il chetoacido cioè l'ac. indolpiruvico.

Ma per tornare all'ac. chinurenico ricorderemo ancora che anche l'abrina che è il 1-N-metiltriptofano XXXI e si trova nei semi di Abrus praecatorius (67)

dà luogo nei conigli alla formazione di ac. chinurenico e chinurenina forse perchè subisce dapprima una demetilazione a triptofano (68).

L'ac. chinurenico si elimina dopo somministrazione di triptofano oltre che con le urine anche con la bile e quando viene iniettato nei cani se ne ritrova fra quello eliminato con urine e quello

⁽⁶⁵⁾ KOTAKE e GOTO, Z. physiol. Chem., 248, 41 (1937).

⁽⁶⁶⁾ KOTAKE e GOTO, Z. physiol. Chem., 270, 48 (1941).

⁽⁶⁷⁾ Hoshino, Ann. 520, 31 (1935).

⁽⁶⁸⁾ CHIN-KYU-SUI, Z. physiol. Chem., 257, 12 (1932); vedi anche Fuji-KAWA, idem., 270, 58 (1941).

eliminato con la bile la maggior parte (64-95 %), quando invece è somministrato per os se ne rinviene molto meno (15-39 %) (69).

Anche la sua eliminazione in rapporto alla specie animale è stata studiata. Oltre agli animali già citati, eliminazione di ac. chinurenico dopo introduzione di triptofano fu osservata anche nell'uomo (con 10 gr. di triptofano somministrato peo os ad una donna di 51 anui fu riscontrato circa 1 gr. di ac. chinurenico nelle urine (70). Non si ha eliminazione nel gatto; nel pollo, è invece notevole nel ratto e nel topo, scarsa nella cavia (70).

Anche alcuni ospiti del Giardino Zoologico di New York sono stati presi in considerazione da questo punto di vista da Jakson (71) che ha fatto uno studio comparativo in specie differenti scelte in differenti famiglie di carnivori e trova taluni che lo eliminano tra i quali la jena, il lupo, la volpe e altri no, come l'orso, il leopardo, ecc.

Queste differenze trovano un certo riscontro in altre osservazioni fatte in questo campo sempre dalla scuola giapponese di Kotake a proposito di enzimi contenuti nel fegato di diversi animali che attaccano il triptofano e la chinurenina. Il gatto non elimina mai ac. chinurenico anche se riceve una quantità molto grande di triptofano, questo animale sembra cioè incapace di trasformare il triptofano in chinurenina e quindi in ac. chinurenico oppure la chinurenina formatasi subisce successivamente un destino diverso da quello che subisce nel coniglio. Effettivamente Kotake et al. (72) riscontrano che l'estratto di fegato di gatto attacca in breve tempo la chinurenina e la demolisce ad ac. antranilico, che non è un prodotto nuovo di queste demolizioni, poichè ho già ricordato che si ottiene per scomposizione batterica del triptofano ad opera B. subtilis e anche de B. pyocyanéus e del B. fluorérens (73). Questa particolare azione, che manifesta il fegato ed anche il rene del gatto, sarebbe dovuta ad un enzima dagli AA denominato chinureninasi il cui optium di azione si troverebbe a pH7.3. La trasformazione invece del triptofano in chinurenina sarebbe dovuta ad un altro enzima o sistema enzimatico la triptofano-pirrolasi chia-

⁽⁶⁹⁾ Correl, Berg e Cowan, J. Biol. Chem., 123, 151 (1938); vedi anche Котаке е Існінака, Z. physiol. Chem., 195, 171, (1931).

⁽⁷⁰⁾ ICHIHARA e GOTO, Z. physiol. Chem.; 243, 256 (1936); GORDON, KAUF-MANN e JACKSON, J. Biol. Chem., 113, 125 (1936).

⁽⁷¹⁾ J. Biol. Chem., 131, 469 (1939).

⁽⁷²⁾ KOTAKE e NAKAYAMA, Z. physiol. Chem., 270, 76 (1941).

⁽⁷³⁾ Vedi Kotake e Makayama, Z. physiol. Chem., 243, 240 (1936).

mata così da AA. della stessa scuola (74), con optimum a pH6,8 e anch'essa presente nel fegato dei vari animali. Ma mentre l'azione della triptofano-pirrolasi è notevole nel cane, nel coniglio, nel topo, quella della chinureninasi, cioè la formazione di ac. antranilico dalla chinurenina è molto forte, quasi quantitativa con l'estratto di fegato di gatto ed assai debole con l'estratto di fegato di coniglio presso il quale la chinurenina è trasformata principalmente in ac. chinurenico.

La formazione dell'ac. xanturenico.

La letteratura biologica sull'ac. xanturenico non è così vasta anche in relazione alla più giovane età di questo secondo ac. ossichinolin-carbonico, tuttavia alcune esperienze in questo campo sono state fatte ed è necessario che io le ricordi brevemente per completare questa esposizione. Proseguendo infatti in questa serie di ricerche alcuni anni fa sperimentai (75) la dieta iperpoteica di fibrina oltre che nei ratti albini, anche nei conigli e nei cani. I conigli impiegano qualche giorno prima di adattarsi all'alimentazione di fibrina, ma non resistono a lungo: dopo 4 5 giorni dal momento nel quale cominciano a consumare la dieta proteica nelle urine appaiono le relazioni cromatiche dell'ac. xanturenico.

Nei cani invece l'adattamento è variabile da animale ad animale, ma non è stato mai possibile, anche protraendo le esperienze per vari mesi, mettere in evidenza eliminazione di ac. xanturenico. Potei stabilire che nel ratto albino si ha eliminazione di ac. xanturenico, ac. chinurenico e chinurenina, nel coniglio ugualmente ac. chinurenico, ac. xanturenico e chinurenina, nel cane ac. chinurenico e chinurenina, ma non si forma ac. xanturenico.

Queste esperienze sarebbero certo state più interessanti se le conclusioni fossero state espresse quantitativamente, ma il metodo di dosaggio dell'ac. xanturenico non era stato messo ancora a punto, nè potevano servire i vecchi metodi di determinazione dell'ac. chinurenico, che avrebbero portato a pesare un miscuglio di due acidi. Solo la chinurenina fu determinata con un metodo dovuto sempre a Kotake (76) e basato sulla precipitazione della chinurenina con solfato mercurico e sulla determinazione dell'ammoniaca che si libera poi per riscaldamento con barite; i due acidi furono invece

⁽⁷⁴⁾ ITAGAKI e NAKAYAMA, Z. physiol. Chem., 270, 83 (1941); vedi anche Котаке e Masayama, idem. 248, 237 (1936).

⁽⁷⁵⁾ Musajo, Gazz. Chim. Ital. 67, 180 (1937).

⁽⁷⁶⁾ Kotake e Kawase, Z. physiol. Chem., 214, 6 (1933).

separati e isolati allo stato puro attraverso molte e laboriose cristallizzazioni, poichè allora non avevo ancora adottato la tecnica della sublimazione degli esteri metillici nel vuoto spinto.

La presenza contemporanea dei due acidi ossichinolinearbonici nelle urine degli animali citati mi portò a ricercare se anche l'ac. xanturenico avesse le stesse biogenesi dell'altro cioè dal triptofano attraverso la chinurenina ed eventualmente anche attraverso l'ac. chinurenico. Fu così che con Chiancone (77) istituemmo ricerche in questo senso e sperimentammo su ratti albini con triptofano, con chinurenina, con ac. chinurenico, somministrati per os e alimentando con gelatina, priva di triptofano, gli animali controllo. Tanto con triptofano che con chinurenina si hanno urine che danno le reazioni eromatiche dell'ac. xanturenico, ma non con la gelatina. Il minimo di triptofano da somministrare nei ratti è di circa gr. 0,15 pro die, con questa quantità la reazione con il solfato ferroso per l'ac. xanturenico compare in genere in 3ª-4ª giornata. Se si raddoppia la quantità di aminoacido, la colorazione verde aumenta di intensità, non solo, ma compare già nella seconda giornata di esperienza. Con chinurenina sono sufficienti dose inferiori; gr. 0,10 in una sol volta provocano subito la comparsa nelle urine di un ratto albino adulto del peso medio di 170-200 gr. nella positività della citata reazione con solfato ferroso. Ho accennato ad esperienze condotte anche con ac. chinurenico: si trattava di stabilire se eventualmente l'ac. xanturenico si formi nell'organismo per introduzione di un ossidrile nell'ac. chinurenico; trasformazioni di questo genere possono biologicamente compiersi e sono note, ma noi non abbiamo potuto mettere in evidenza negli animali trattati con ac. chinurenico, neanche tracce di ac. xanturenico. Sembrerebbe dunque che l'ac. xanturenico derivi anch'esso biologicamente dal triptofano attraverso la chinurenina e che l'ac. mono-ossichinolin-carbonico, il chinurenico, non costituisca termine di passaggio nella formazione dell'ac. diossichinolin-carbonico, lo xanturenico. Debbo però aggiungere che quando si cerca di isolare l'ac. xanturenico formatosi «in vivo» dal triptofano o dalla chinurenina, si isola prevalentemente ac. chinurenico e solamente quantità piccolissime di ac. xanturenico le quali sono tuttavia sufficienti a rendere positiva la reazione con il solfato ferroso che è sensibilissima; l'ac. xanturenico si forma cioè in quantità maggiore per alimentazione prolungata con proteine che contengono triptofano nella loro molecola, che non con tripto-

⁽⁷⁷⁾ Musajo e Chiancone, Archivio Scienze Biol., 22, 355 (1936).

fano puro. Ho accennato a questo particolare aspetto della questione perchè intendo ritornare sul problema della biogenesi dell'ac. xauturenico. Anche in altri animali (78) il triptofano determina comparsa della colorazione verde con il solfato ferroso nelle urine: nelle cavie (peso medio kg. 0,7) 0,20 gr. di triptofano sono senza effetto, 0.40 gr. nelle successive 24 ore danno reazione nettamente positiva. Nei conigli (peso medio kg. 2) alimentati normalmente, 0,50 gr. di triptofano non danno reazione positiva, 1 gr. somministrato 24 ore dopo determina positività della nota reazione. Lo stesso effetto si ottiene nei conigli, iniettando il triptofano per via sottocutanea ed anzi Chiancone (79) ha constatato che nei ratti albini introducendo il triptofano per via parentale sono sufficienti quantità minori di questo aminoacido per ottenere urine con reazione al solfato ferroso positiva. Anche nei topi il triptofano introdotto tanto per via orale che sottocutanea produce lo stesso effetto.

Chiancone (80) ha anche determinato la quantità minima di aminoacido che (per os) produce la positività della nota reazione dell'ac xanturenico. Tali dosi sono gr. 1,4/kg. per la cavia, gr. 1,5/kg. per ratti, gr. 2/kg. il topo. Nel cane invece alla dose di gr. 2/kg. non compare nelle urine ac. xanturenico, ma gli animali presentane una grave sintomatologia da intossicazione seguita in genere da morte (81).

È opportuno qui ricordare anche alcune esperienze fatte nell'uomo sopratutto per controllare alcuni dati della letteratura che potevano far sorgere il dubbio che in determinate condizioni si formi ac. xanturenico Nei lavori della scuola di Kotake si legge che la somministrazione di triptofano a pazienti affetti da tubercolosi polmonare provoca un forte aumento della diazoreazione nelle urine (82); con la chinurenina le urine emesse dopo cinque ore danno pure intensa la diazoreazione e presentano un colore giallo verdastro, esperienze che Sakata (82) ripetè su se stesso ingerendo gr. 1,5 di chinurenina. Si noti che questi caratteri, colore e diazoreazione, sono presentati dalle urine contenenti ac. xanturenico.

⁽⁷⁸⁾ Musaio e Chiancone, Gazz. Chim. Ilal., 67, 228 (1937).

⁽⁷⁹⁾ Boll. Soc. It. Biol. Sper., 11, 821 (1936).

⁽⁸⁰⁾ Boll. Soc. It. Biol. Sper., 14, 561 (1939).

⁽⁸¹⁾ CHIANCONE, Il problema alimentare, 1940.

⁽⁸²⁾ KOTAKE e SAKATA, Z. physiol. Chem., 195, 190 (1931).

Pertanto le esperienze furono ripetute da Chiancone (83) somministramdo ad un giovane affetto da tubercolosi polmonare bilaterale gr. 3 di triptofano in una sol volta, e ad un altro giovane di 26 anni sano gr. 1,5 di chinurenina. Non fu mai rinvenuto ac. xanturenico.

Che il ricambio del triptofano subisca presso i tisici qualche disturbo è opinione espressa dai ricercatori giapponesi (84) i quali con il loro metodo sensibile di ricerca della chinurenina hanno trovato che 5 su 19 pazienti ai quali avevano dato gr. 0,5 di triptofano presentavano eliminazione di chinurenina, ciò che non succede nei soggetti normali anche con 3 gr. di triptofano.

Ancora una sostanza è stata da me isolata dalle urine degli animali tenuti a dieta di fibrina ed è l'indirubina XXXII (85).

$$C_6H_4$$
 $C = C$
 C_6H_4
 $C = C$
 $C = C$
 C_6H_4
 $C = C$
 $C = C$

Il toluolo aggiunto a scopo conservativo a queste urine, dopo un certo tempo di contatto presenta colorazione rossa. Questo avviene nel caso degli animali che eliminano ac. xanturenico, cioè i ratti ed i conigli; con i cani che sottoposti alla stessa dieta non danno eliminazione di ac. xanturenico, non si osserva questo fenomeno.

In quell'epoca l'analisi cromatografica era già gonfia dei successi raccolti nei vari campi dolla chimica organica naturalistica ed io studiai con questo mezzo la sostanza rossa contenuta nell'estratto toluenico. Adoperai una colonna di ossido di alluminio attivo ed isolai da una ventina di litri di urine alcuni mg di indirubina purissima.

La chinurenina e i geni.

Alcuni anni fa questo capitolo delle biotrasformazioni del triptofano si è innestato a quello interessantissimo dei geni. Nella *Drosophila melanogaster*, il moscerino dell'aceto, famoso per le analisi genetiche che su di esso sono state fatte, la razza mutata vermiglia (con geni v e cn +) e la razza cinabro (con geni v + e cn) hanno

⁽⁸³⁾ Boll. It. Soc. Biol. Sper., 10, 578 (1935).

⁽⁸⁴⁾ OTANI, MISHINO e IMAI, Z. physiol. Chem., 270, 60 (1941).

⁽⁸⁵⁾ Musajo, Gazz. Chim. Ital, 67, 235 (1937).

occhi chiari mentre la forma selvatica (con geni v+ e cn+) ha occhi rosso bruni. Nella *Ephestia kühniella* la forma selvatica è fortemente pigmentata, ma c'è una forma mutata (nella quale il gene a+ si trasforma in a) che è più pallida e con occhi rosso chiari (86).

Orbene Butenandt, Weidel e Becher (87) hanno trovato che la chinurenina in queste forme ad occhi chiari provoca una più intensa pigmentazione: nella *Ephestia* gli occhi di crisalidi della razza a, normalmente rosso-arancio chiari, divengono color bruno-caffè ed un analogo comportamento si osserva nella *Drosophila*.

Alla scoperta di questa azione della chinurenina si è arrivati sperimentando con un altro insetto la Calliphora erytrocephala (88) le cui crisalidi danno un estratto che nelle suddette forme mutate provoca la pigmentazione. Purificando questo estratto, si è arrivati ad una frazione molto attiva la quale per riscaldamento con alcali diluiti, perde la sua attività e svolge odore di gelsomino che ricorda l'o-aminoacetofenone. Ho già avuto occasione di ricordare come questa sostanza si ottenga appunto dalla chinurenina in ambiente debolmente alcalino. Inoltre Tatum (89) ha osservato che taluni batteri danno in presenza di triptofano una sostanza che possiede l'azione fisiologica di v+-ormone cioè la capacità di provocare la pigmentazione degli occhi della Drosophila. Allo stesso risultato è giunto Butenandt per azione del noto Corynebacterium mediolanum sul triptofano. Le proprietà chimiche e fisiologiche della sostanza formatasi per azione batterica sono identiche a quelle della sostanza contenuta nell'estratto di Calliphora erytrocephala. Di qui a sperimentare con la chinurenina il passo è stato breve. Così è venuta in luce questa sua importante proprietà. -

Butenandt ha continuato con gli stessi collaboratori (90) ad occuparsi dell'argomento e, ricordano come nello schema di Kotake (vedi più avanti) il passaggio dal triptofano alla chinurenina avverrebbe attraverso l'ipotetico \alpha-ossitriptofano XXIV, è riuscito a sperimentare

⁽⁸⁶⁾ Vedi Becker, Naturwiss, 26, 433 (1938).

⁽⁸⁷⁾ Naturwiss, 28, 63 (1940).

⁽⁸⁸⁾ Khouvine ed Ephrussi C. R. Soc. Biol., 124, 885 (1937); vedi anche Tatum e Beadle, J. gen. physiol., 22, 239 (1938).

⁽⁸⁹⁾ Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A., 25, 486 (1939).

⁽⁹⁰⁾ BUTENANDT, WEIDEL e BECKER, Naturwiss, 28, 447 (1940).

anche con questa sostanza fino a poco tempo fà non nota perchè è stata isolata solo nel 1940 da Wieland e Witkop (91) tra i prodotti di idrolisi della falloidina: 2 mg. di questo prezioso aminoacido donati da Wieland hanno permesso di stabilire che il l- α -ossitriptofano dimostra la stessa azione fisiologica della chinurenina rispetto alla Drosophila ed alla Ephestia, ma quantitativamente più debole. Butenandt ha portato così una conferma alle vedute di Kotake circa la trasformazione del triptofano in chinurenina, ma non ha confermato la formula XXIII della chinurenina data dal giapponese. Butenandt trova all'analisi $C_{10}H_{12}N_2O_3$ invece di $C_{11}H_{12}N_2O_4$ e ritiene che la struttura sia quella di ac. o-aminofenacil-aminoacetico XXXIII (92)

COOH
$$-C = CH - CH - COOH$$

$$NH_2$$

$$NH_2$$

$$XXIII$$

$$NH_2$$

$$XXXIII$$

$$XXXIII$$

$$XXXIII$$

Kotake (93) obietta che questa non corrisponde alla sua chinurenina, ma è possibile che sia un derivato della chinurenina stessa formatosi nell'organismo. Successivamente però, Butenant (94) ha comunicato una sintesi del composto XXXIII realizzato nella maniera seguente:

⁽⁹¹⁾ Ann. 543, 171 (1940).

⁽⁹²⁾ Z. angev. Chem., 54, 89 (1941).

⁽⁹³⁾ Z. physiol. Chem., 270, 69 (1941).

⁽⁹⁴⁾ BUTENANDT, WEIDEL e Von Derjegin, Naturwiss, 30, 51 (1941).

La sostanza sintetica ottenuta da Butenandt è perfettamente identica, astrazion fatta dal suo carattere racemico, alla chinurenina naturale. Concordano lo spettro d'assorbimento, le reazioni cromatiche ed anche l'attività fisiologica perchè il composto ottenuto agisce nella stessa maniera colorando gli occhi della *v* · *Drophila* e della *a* · *Ephestia*. La chinurenina o acido lo-aminofenacilaminoacetico è stata preparata per sintesi nella stessa maniera e contemporaneamente anche da Mazza e Migliardi (95) che l'hanno sdoppiata negli antipodi. Essa serve al gene per la costruzione del pigmento: 1 γ di chinurenina introdotta nel corpo di crisalidi di *a* · *Ephestia* determina la formazione di 0,55 γ dl pigmento.

Era naturale che chi scrive fosse interessato a conoscere se anche l'acido xauturenico avesse come la chinurenina azione nella formazione di questi pigmenti. Le esperienze furono fatte dal Butenandt al quale furono inviate piccole quantità di acido xauturenico e del suo etere metilico. Il Butenandt eseguì subito le prove e nell'estate 1942 (96) comunicò che entrambe le sostanze in ripetute esperienze si erano dimostrate completamente inattive sia come sostanze v⁺ che come sostanze cn⁺. In queste esperienze l'acido xauturenico si comporta come l'acido chinurenico.

L'acido xauturenico e la Vitamina B.

Per ultimare questa rassegna occorre aggiungere che in questi ultimi tempi sono state messe in evidenza relazioni fra l'acido xauturenico e la vitamina B_{ϵ} .

Dalla letteratura americana recentemente esaminatà, è risultato che Lepkovsky e Nielsen (97) hanno riferito come uno studente nei laboratori dell' Università di California si accorgesse casualmente che le urine di ratti carenti di piridoxina (vit. B₆) presentavano

⁽⁹⁵⁾ Medicina e Biologia, I, 51 (1941).

⁽⁹⁶⁾ Lettera dell'8 Settembre 1942.

⁽⁹⁷⁾ J. Biol. Chem., 144, 135, (1942).

un colore verde quando i ratti erano conservati in gabbia di ferro, altrimenti la colorazione poteva essere ottenuta per aggiunta di solfato ferrico ammonico Somministrando piridoxina agli animali questi fatti non si verificavano più.

In un tuccessivo lavoro Lepkovsky, Roboz e Haagen-Smit (98) dopo un attento esame della letteratura spiegano tutti i fenomeni osservati isolando dalle urine dei ratti a dieta priva di pirodoxina l'acido xauturenico che analizzano insieme ai suoi derivati confermando le esperienze ricordate in questa relazione

Si iniziano così le ricerche sulle relazioni fra Vitamina B₆, triptofano e ricambio proteico che danno luogo a numerosi lavori (99) molti dei quali orientati nello stesso indirizzo di quelli già eseguiti nei nostri laboratori. Dall'insieme dei dati raccolti si può dire, come recentemente ha osservato Chiancone (100), che una funzione della piridoxina sarebbe quelia di regolare il metabolismo del triptofano per una via che impedisca la formazione di una apprezzabile quantità di acido xauturenico.

Le ricerche continuano, anche in alcune cliniche per quanto riguarda eventuali applicazioni alla fisiopatologia umana, e non è da escludersi che, condotte nelle varie direzioni, possano portare a qualche nuovo interessante risultato

⁽⁹⁸⁾ J. Biol. Chem., 149, 195, (1943).

⁽⁹⁹⁾ Wintrobe, et al., Bull. John Hopkins Hosp., 72, 1, (1943). MILLER e Baumann, J. Biol. Chem., 157, 551, (1945): Reid, Lepkovsky, Bonner e Tatum, idem, 155, 299, (1944). Axelrod, Morgan e Lepkovsky, idem, 160, 155, (1945). Miller e Baumann, idem, 159, 173, (1945). Sarma, Proc. Soc. Exp. Patol. Med., 58, 140, (1945),

⁽¹⁰⁰⁾ Esperienze inedite, comunicazione privata all' A.

ANTONIO PIGNEDOLI

Moto di un elettrone in un campo magnetico e in un campo elettrico sovrapposti, uniformi ed uniformemente rotanti intorno ad un asse

Mentre il problema del moto di un elettrone in un campo magnetico e in un campo elettrico sovrapposti, uniformi e fissi è stato da tempo risolto (1), non altrettanto mi risulta possa dirsi del problema del moto di un tale elettrone in un campo magnetico e in un campo elettrico sovrapposti, uniformi ed uniformemente rotanti intorno a un asse. Nel presente lavoro, mi occupo di quest'ultimo problema e ne raggiungo, mediante quadrature, la soluzione completa. Con riferimento ad una terna sinistrorsa di assi cartesiani Oxyz, di versori i, j, k, uniformemente rotante intorno all'asse z con la stessa velocità angolare di rotazione ω (costante) dei due campi, sia P(x,y,z) l'elettrone di carica e e massa m, sia H=rot u il vettore che rappresenta il campo magnetico egrad U il vettore che rappresenta il campo elettrico sovrapposto. L'equazione del moto dell'elettrone risulta:

(1)
$$m \frac{d^{2} P}{dt^{2}} = e v \wedge \text{rot } u + \text{grad } U.$$

Per quanto riguarda, poi, la velocità e l'accelerazione, dalla formula P - O = x i + y j + z k, si ha:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{v} &= \frac{dP}{dt} = (\dot{x} - \omega y) \, \boldsymbol{i} + (\dot{y} + \omega x) \, \boldsymbol{j} + \dot{z} \, \boldsymbol{k} \,, \\ \\ \boldsymbol{a} &= \frac{d^2P}{dt^2} = (\ddot{x} - 2\omega \dot{y} - \omega^2 x) \, \boldsymbol{i} + (\ddot{y} + 2\omega \dot{x} - \omega^2 y) \, \boldsymbol{j} + \ddot{z} \, \boldsymbol{k} \,; \end{aligned}$$

⁽¹⁾ Vedi, ad es.: Appell, Traité de Mécanique rationnelle, vol. I, Cap. X, n.º 221.

e, sostituendo nella (1), dopo aver posto $u = u_1 i + u_2 j + u_3 k$, si ottengono le seguenti equazioni scalari:

$$(I) \begin{cases} \mu \left(\ddot{x} - 2\omega \dot{y} - \omega^{2} x \right) = \\ = \left[(\dot{y} + \omega x) \left(\frac{\partial u_{z}}{\partial x} - \frac{\partial u_{1}}{\partial y} \right) - \dot{z} \left(\frac{\partial u_{z}}{\partial z} - \frac{\partial u_{3}}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial U}{\partial x} , \\ \mu \left(\ddot{y} + 2\omega \dot{x} - \omega^{2} y \right) = \\ = \left[\dot{z} \left(\frac{\partial u_{3}}{\partial y} - \frac{\partial u_{2}}{\partial z} \right) - (\dot{x} - \omega y) \left(\frac{\partial u_{z}}{\partial x} - \frac{\partial u_{1}}{\partial y} \right) \right] + \frac{\partial U}{\partial y} , \\ \mu \ddot{z} = \left[(\dot{x} - \omega y) \left(\frac{\partial u_{1}}{\partial z} - \frac{\partial u_{3}}{\partial x} \right) - \right. \\ \left. - (\dot{y} + \omega x) \left(\frac{\partial u_{3}}{\partial y} - \frac{\partial u_{2}}{\partial z} \right) \right] + \frac{\partial U}{\partial z} ; \end{cases}$$

che sono le equazioni del moto di un elettrone in un campo magnetico ed elettrico sovrapposti, uniformi ed uniformemente rotanti intorno all'asse delle z ed ove $\mu=\frac{m}{e}$. Scelto l'asse Ox parallelo ad H, si può scrivere:

$$H = H \cdot i = \text{rot} (Hyk)$$
, $(H = \text{costante})$,

dunque:

$$u = Hyk$$
; $u_1 = u_2 = 0$; $u_3 = Hy$.

Supposto il campo elettrico E parallelo al piano x, y, poniamo:

$$E = E_x i + E_y j ,$$

con E_x ed E_y costanti, quindi il potenziale U di questo campo elettrico sarà

$$U=E_x\cdot x+E_y\cdot y.$$

In questo caso, le equazioni (1) diventano

$$\left\{egin{aligned} \mu\left(\ddot{x}-2\,\omega\dot{y}-\omega^2\,x
ight)&=E_x\ \mu\left(\ddot{y}+2\,\omega\dot{x}-\omega^2\,y
ight)&=H\dot{z}+E_y\ \mu\ddot{z}&=-H\left(\dot{y}+\omega\,x
ight) \end{aligned}
ight.$$

da cui, posto $\frac{E_x}{\mu}=p\;,\; \frac{E_y}{\mu}=q\;,\; \frac{H}{\mu}=r\;$, si ha:

(11)
$$\begin{cases} \ddot{x} - 2\omega \dot{y} - \omega^2 x = p, \\ \ddot{y} + 2\omega \dot{x} - \omega^2 y = r\dot{z} + q, \\ \ddot{z} + r\dot{y} + r\omega x = 0. \end{cases}$$

Moltiplicando la prima per r, la terza per ω e sommando, si ottiene:

$$r\left(\ddot{x}-2\omega\dot{y}-p\right)+\omega\left(\ddot{z}+r\dot{y}\right)=0\;,$$

cioè, integrando, si ha:

$$y = \frac{r\dot{x} + \omega\dot{z} - prt - c_1}{\omega r} ,$$

e, sostituendo nella seconda delle equazioni (II):

$$\ddot{y} + \omega \dot{x} - \frac{\omega^2 + r^2}{r} \dot{z} = q - \frac{\omega c_1}{r} - \omega p t$$

e, integrando:

$$(\beta) \ \dot{y} + \omega x - \frac{\omega^2 + r^2}{r} z = \left(q - \frac{\omega c_1}{r}\right) t - \frac{1}{2} \omega p t^2 + c_2.$$

Dalla (β) si ricava:

$$\dot{y} + \omega x = \frac{\omega^2 + r^2}{r} z + \left(q - \frac{\omega c_1}{r} \right) t - \frac{1}{2} \omega p t^2 + c_2$$

e, sostituendo nella prima e nella terza delle (II) si ottiene con facili passaggi:

$$\begin{vmatrix} \ddot{x} + \omega^2 x - \frac{2\omega}{r} (\omega^2 + r^2) z = \\ = 2\omega \left[\left(q - \frac{\omega \sigma_1}{r} \right) t - \frac{1}{2} \omega p t^2 + c_2 \right] + p ,$$

$$\ddot{z} + (\omega^2 + r^2) z = r \left[\frac{1}{2} \omega p t^2 - \left(q - \frac{\omega \sigma_1}{r} \right) t - c_2 \right]$$

La seconda di queste si integra subito e si ha:

$$z = C\cos\left(\Omega t + \gamma_0
ight) + rac{r}{\Omega^2} \left[rac{1}{2}\omega p t^2 - \left(q - rac{\omega c_1}{r}
ight)t - c_2 - rac{\omega p}{\Omega^2}
ight]$$
 ,

dove $\Omega^2 = \omega^2 + r^2$ e C e γ_s sono costanti di integrazione. Ricavato z, si ha:

$$\ddot{x} + \omega^2 x = \frac{2 \omega \Omega^2}{r} C \cos \left(\Omega t + \gamma_0\right) + p \frac{r^2 - \omega^2}{\Omega^2},$$

da cui:

$$x = A \cos \left(\omega t + \alpha_{\scriptscriptstyle 0}\right) - \frac{2\omega \Omega^{\scriptscriptstyle 2}}{r^{\scriptscriptstyle 3}} C \cos \left(\Omega t + \gamma_{\scriptscriptstyle 0}\right) + \frac{p\left(r^{\scriptscriptstyle 2} - \omega^{\scriptscriptstyle 1}\right)}{\omega^{\scriptscriptstyle 2} \Omega^{\scriptscriptstyle 2}}.$$

Noti & e z in funzione di t, la (a) fornisce y. Si ottiene infatti

Il problema considerato è, così, completamente risolto. Per quanto riguarda l'aspetto geometrico del moto, dalle equazioni parametriche ottenute appare evidente che il moto stesso si può considerare come moto risultante del moto di tre punti P_1 , P_2 , P_3 , le cui equazioni parametriche sono:

$$\begin{split} x_1 &= A \, \cos \left(\, \omega \, t \, + \, \alpha_0 \, \right) \, , \, y_1 = - \, A \, \sin \left(\, \omega \, t \, + \, \alpha_0 \, \right) \, , \, z_1 = 0 \, ; \\ x_2 &= - \, \frac{2 \, \omega \, \Omega^2}{r^3} \, \, C \, \cos \left(\, \Omega \, t \, + \, \gamma_0 \, \right) \, , \, y_2 = \Omega \, \frac{2 \, \omega^2 \, + \, r^2}{r^2} \, \, C \, \sin \left(\Omega t \, + \, \gamma_0 \right) \, ; \\ z_2 &= \, C \, \cos \left(\Omega \, t \, + \, \gamma_0 \right) \, ; \\ x_3 &= \frac{p \, \left(r^2 \, - \, \omega^2 \right)}{\omega^2 \, \Omega^2} \, , \, \, y_3 = - \, \frac{1}{\omega \, \Omega^2} \left[\, r^2 \, p \, t \, + \, q \, \omega \, + \, c_1 \, r \, \right] \, , \\ z_3 &= \frac{r}{\Omega^2} \left[\, \frac{1}{2} \, \omega \, p \, t^2 \, - \left(\, q \, - \, \frac{\omega \, c_1}{r} \right) t \, - c_2 \, - \, \frac{\omega \, p}{\Omega^2} \, \right] \, . \end{split}$$

Cioè P_1 descrive una circonferenza in un piano xy; P_3 descrive una parabola in un piano yz; P_2 descrive la curva di equazioni parametriche:

$$x_2=\hbar\cos\left(\Omega t+\gamma_0\right)$$
 , $y_2=k\sin\left(\Omega t+\gamma_0\right)$, $z_2=l\cos\left(\Omega t+\gamma_0\right)$,

la quale è l'ellisse intersezione dell'ellissoide

$$rac{1}{4}\left(rac{x}{h}+rac{z}{l}
ight)^2+rac{y^2}{k^2}=1$$
 col piano $rac{x}{h}-rac{z}{l}=0$,

passante per l'asse y; h, k ed l sono date da:

$$h = -\frac{2\omega\Omega^2C}{r^3}$$
 , $k = C\Omega\frac{2\omega^2 + r^2}{r^3}$, $l = C$.

È opportuno rilevare che, essendo $H \rightleftharpoons 0$, risulta r=0 e quindi, le due costanti di frequenza Ω ed ω sono diverse fra loro; quindi non può esservi sincronismo fra i punti P_1 e P_3 .

Su possibili applicazioni fisiche del problema ora risolto, mi riservo di ritornare in una Nota successiva.

Modena, Istituto matematico della R. Università 14 maggio 1946.

Ricerche sugli aminoacidi rotatori

Nota IX

In una comunicazione apparsa alcuni anni or sono (1) furono descritte alcune particolarità molto significative a proposito del comportamento delle due β , asparagine enantiomorfe; e furono anche discussi i risultati sperimentali ottenuti dallo studio comparativo dei due isomeri; studio che è continuato pure in mezzo a notevoli difficoltà inerenti allo stato di guerra. Nel rendere noti, oggi, alcuni altri resultati ritengo necessario ricordare succintamente le conclusioni scaturite dalle prime indagini descritte nella sopra citata pubblicazione.

Le β asparagine enantiomorfe monoidrate corrispondono alla formula

$$\begin{array}{c} {\rm CO \cdot NH_2} \\ {\rm CH_2} \\ {\rm H - C - NH_2} \\ {\rm COOH} \end{array} + {\rm H_2O}$$

Esse non danno, per diretta unione, il composto racemico; ed anche la sintesi conduce ad un conglomerato costituito da cristalli enantiomorfi separabili meccanicamente (2).

Per contro, le acil asparagine di BERLINGOZZI (3)

⁽¹⁾ Berlingozzi e Garilli, questi Atti 73, 155 (1942).

⁽²⁾ Cfr. Piutti, «Gazz. Chim. Ital.», 16, 275 (1886); 17, 127, 186; 18-460; 27, I, 147.

⁽³⁾ Berlingozzi, « Atti Accad. Lincei » [6], 7, I, 1037 (1928): Berlin, gozzi e Carobbi, « Gazz. Chim. Ital. », 60, 573 (1930).

ottenute acilando separatamente i due isomeri, dettero per diretta unione le corrispondenti forme racemiche.

Le due asparagine monoidrate mostrano proprietà fisiche e chimiche identiche, ad eccezione della tensione di vapore e del pH, per le quali proprietà esiste un netto divario, come hanno dimostrato le ricerche di BERLINGOZZI e collaboratori.

In base a queste resultanze ci si domandò logicamente:

- 1) Le due asparagine monoidrate rotatorie sono, oppur no, da considerarsi antipodi ottici?
- 2) Ammettendo vero il principio, comunemente accettato, della completa identità, negli antipodi, di tutte le proprietà non dipendenti dall'orientamento strutturale, sarà forse da attribuire alla molecola d'acqua di cristallizzazione delle due asparagine (eventualmente orientata in modo differente nei due composti) la causa per cui esse differiscono e non sono da considerarsi, in senso stretto, antipodi ottici?

È ovvio che, accettando il principio della identità per le proprietà degli antipodi, non è possibile considerare come tali le due \(\beta\). asparagine rotatorie in quanto esse differiscono pel pH e per la tensione di vapore, proprietà non dipendenti dall'orientamento.

Quanto alla seconda domanda appariva invero molto significativo il fatto della diversa tensione di vapore e del diverso andamento della disidratazione. Infatti, se la molecola d'acqua di cristallizzazione viene perduta nei due composti a temperatura diversa, è logico pensare che essa si trovi diversamente assunta nei cristalli delle due forme; le quali, pertanto, non sarebbero da considerarsi antipodi. Conseguentemente fu rilevato lo speciale interesse che avrebbe avuto lo studio delle asparagine anidrificate agli effetti della possibilità, o meno, di ottenere il racemico dalla loro diretta unione. Ma tale studio non fu possibile in quanto le asparagine anidre non si sciolgono in alcun solvente ad eccezione dell'acqua; e d'altronde la loro instabilità al riscaldamento non ne permise l'analisi termica. Comunque, anche per le asparagine anidre che, com'è noto, riassumono acqua per dare le primitive forme idrate, non apparirebbe strettamente logica la qualifica di antipodi: infatti per esse dovremmo sempre considerare una diversa tendenza ad assumere la molecola d'acqua per dar luogo appunto alle forme idrate.

Pertanto, questo strano comportamento delle β. asparagine, pur non autorizzando conclusioni sicure e definitive, fà ritenere molto verosimile che le due sostanze non siano veri e propri antipodi ottici come fin qui si era generalmente ammesso; ciò a meno che non si voglia addirittura riportare in discussione il principio della identità degli antipodi ottici.

A questo proposito appare opportuno ricordare che tale principio, emesso in primo tempo ed accettato senza contrasti, fu in seguito combattuto sopratutto da Jungfleisch sulla base di dati sperimentali riguardanti la solubilità dei tartrati sodico-ammonici, lo sdoppiamento della coniina e del racemolattato di zinco e ammonio. ed altri casi ancora. E restò memorabile, al riguardo, la vivace polemica fra Jungfleisch e Pasteur che sostenne energicamente il suddetto principio d'identità. Più tardi altri dati sulla separazione del racemato sodico-ammonico dalle sue soluzioni, forniti da KIP-PING e POPE, dettero luogo a nuovi dubbi; ed anche più recentemente altri autori hanno rese note nuove esperienze sopra varie proprietà degli antipodi provocando ulteriori incertezze. In realtà è assai difficile valutare esattamente il significato delle differenze constatate finora nelle proprietà degli antipodi, in quanto tali differenze rientrano nell'ordine di grandezza delle inevitabili inesattezze sperimentali o, comunque, non se ne distaccano nettamente In definitiva il principio d'identità delle proprietà non dipendenti dall'orientamento appare ancora oggi accettabile (4).

Ora, sempre a proposito di questo principio, quali considerazioni si possono fare partendo dai fatti segnalati da Berlingozzi e collaboratori sul diverso comportamento delle due asparagine?

È evidente che, trattandosi di un principio basato sui cardini della logica oltre che sopra una larga messe di resultati sperimentali, è indispensabile adottare la massima prudenza nel procedere verso le possibili conclusioni. È fu proprio questa una delle principali ragioni per cui le prime constatazioni di Berlingozzi sul diverso comportamento delle asparagine monoidrate al riscaldamento, pur risalendo al 1929, sono state rese note solo nel 1942 (5) dopo

⁽⁴⁾ Sull'argomento ved. Berthelot e Jungfleisch, Traité de Chim. org., 2 vol., Ch. Dunod, Paris 1904; Jungfleisch, Bull., [2], 41, 222 (1884); J. pharm. Chim., [5]. 15, 48 (1887); C.r.. 139, 203 (1904); 140, 719; 142, 637; Pasteur, Bull., [2], 41, 217 (1884); Kipping e Pope, J. Chem. Soc., 95, 103 (1909); Delépine, Bull., [4], 21, 130, (1917); Purdie e Walker, J. Chem. Soc., 63, 1144 (1893); 67, 616 (1895); Campbell e Garrow, Trans. Faraday Soc., 26, 565 (1930); Bull., [4], 50, 244 (1931); Kortüm, Ber., 64, 1506 (1931); Campbell, Nature, 124, 792 (1929); Journ. Am. Chem. Soc., 53, 1661 (1931); Kortüm, Ber., 64, 2476 (1931).

⁽⁵⁾ Cfr. Berlingozzi e Garilli, 1. cit

ripetute accurate esecuzioni sperimentali che sono state possibili soltanto negli ultimi anni.

Dichiaro subito che non ho affatto intenzione di escludere a priori nessuna eventualità, e che soltanto i resultati di esperienze esaurienti e la loro giusta interpretazione potranno condurre a conclusioni definitive. Tuttavia mi sembra che il diverso comportamento delle asparagine, comunemente qualificate antipodi ottici, non autorizzi senz'altro ad infirmare il principio generale che attribuisce agli antipodi ottici le stesse proprietà non dipendenti dall'orientamento. Come più volte ho avuto occasione di rilevare, il comportamento anomalo delle asparagine monoidrate fa piuttosto pensare che esse presentino qualche lieve differenza strutturale per la quale non si possano più qualificare antipodi ottici come si era fatto fino ad oggi. Ma anche questa eventualità è da considerarsi con prudenza. Secondo le comuni ammissioni, le asparagine appartengono a quel gruppo di sostanze a struttura dissimetrica incapaci di fornire il composto racemico per unione dei due antipodi; la quale da luogo soltanto ad un miscuglio equimolecolare delle due forme attive indicato con la denominazione di conglomerato delle forme attive stesse (6). Il fenomeno, che forse ha una estensione maggiore di quanto non gli venga generalmente attribuita, è stato accertato per un numero limitato di sostanze e costituisce ciò che si chiama sdoppiamento spontaneo (7). Il suo meccanismo riposa, secondo A. SCACCHI (8) sul fatto che, alla temperatura dello sdoppiamento, il

⁽⁶⁾ I sistemi otticamente inattivi derivanti dall'unione degli antipodi, e che sussistono allo stato solido, si distinguono comunemente in tre tipi diversi: il conglomerato, miscuglio equimolecolare di cristalli dei due antipodi; il racemico o racemato, composto molecolare degli antipodi stessi; i cristalli misti pseudoracemici, soluzioni solide delle due forme attive senza combinazione chimica.

⁽⁷⁾ Ved. Mitscherlich, C. r., 19, 720 (1844); Pasteur, Oevres, Masson, Paris 1922; Piutti, I. cit; Erlenmeyer, Ber., 30, 1531 (1897); Körner e Menozzi, «Atti Accad. Lincei» [5], 2, II, 369 (1894); «Gazz. Chim. Ital.», 24, I, 383 (1894); Fischer, Ber., 25, 1027 (1892); Zelinsky, Ber., 24, 4006 (1891); Jaeger, «Rec. Trav. Chim. P. B.», 38, 250 (1919); Jaeger e Blumendal, «Z. anorg. allg. Ch.», 175, 211 (1928); Godchot e Vièles, Bull., [4], 51, 589 (1932); Delépine, Trall. Chim. org., Grignard, Masson, Paris 1935, I, 935; Bruzeau, C. r., 196, 122 (1933); Böseken e Felix, Ber., 61, 787 (1928); Darmois e Périn, C. r., 176, 391 (1923); Bull., [4], 35, 353 (1924); Duschinsky, «Chem. Zentr., 1934, I, 2929; 1937, I, 350; Vièles, C. r., 198; 2102 (1934)

^{(8) «} Rend. Accad. Sc. Napoli », 4, 250 (1865).

conglomerato è meno solubile del composto racemico. Ed a sostegno di questa ammissione serve opportunamente l'esempio del racemato sodico-ammonico, che si separa dalle soluzioni acquose come vero racemico al di sopra di 27°, mentre a temperature più basse si separa il conglomerato. In generale nei casi di sdoppiamento spontaneo la fase stabile nelle ordinarie condizioni non è il composto racemico, bensì il conglomerato; e pertanto il composto racemico non è conosciuto (9). Questo è appunto il caso delle due asparagine. Le quali, peraltro, come ho dimostrato nelle mie precedenti ricerche, differiscono per alcune loro proprietà.

A questo punto sorge spontanea la domanda: La diversità (indubbiamente tenue) appurata in alcune proprietà delle asparagine è caratteristica soltanto di questi due composti l'Oppure tale comportamento anomalo si estende in generale a quelle sostanze otticamente attive non suscettibili di fornire il racemico l'

Per quanto mi consta, nessun caso del genere era stato segnalato finora in questa speciale categoria di antipodi. Non mi risulta, comunque, che sia stato eseguito uno studio intenzionalmente approfondito sulle loro proprietà; ciò che appare di grande interesse specialmente per quanto riguarda i tartrati sodico-ammonici enantiomorfi che, come ho ricordato, danno per diretta unione tanto il racemico quanto il conglomerato, i cui rispettivi campi d'esistenza hanno il limite comune alla temperatura di 27°. Mi riserbo d'iniziare al più presto indagini sopra questo argomento. Ed intanto credo opportuno riferire nella presente nota i resultati di altre esperienze inerenti allo studio del comportamento delle asparagine rotatorie.

La letteratura sulle proprietà della l'asparagina è molto abbondante, mentre è alquanto scarsa quella relativa alla d'asparagina; ciò naturalmente, a causa della difficoltà di preparare sensibili quantità di quest'ultimo prodotto allo stato puro. Mi limiterò a riassumere le notizie sopra le proprietà studiate in entrambi gli isomeri.

Il potere rotatorio fu riconosciuto praticamente uguale e di

⁽⁹⁾ Secondo Van't Hoff, lo sdoppiamento spontaneo è comparabile alla formazione dei sali doppi: esiste una temperatura di transizione, al di sopra e al di sotto della quale il racemico oppure il conglomerato rappresentano la fase stabile. (Cfr. specialm. Van't Hoff e Deventer, « Z. physik. Ch. », 1, 173 (1887); Landríeu, Bull., [4], 31, 1217 (1922).

segno contrario (10); lo studio cristallografico (11) portò ad assegnare i due composti al sistema rombico e, poichè si trattava di composti rotatori, essi furono assegnati alla classe bisfenoidica. Il sapore è nettamente dolce nella d asparagina mentre la 1. asparagina è insipida (12). Tali differenze rientrano nel quadro di quelle presentate normalmente dagli antipodi, trattandosi di proprietà dipendenti dall'orientamento.

Per ciò che si riferisce alla solubilità in acqua, parve in principio che le due sostanze presentassero sensibili differenze (13); ma, successivamente, determinazioni molto accurate dimostrarono una solubilità identica (14) Anche le determinazioni della densità, che in primo tempo avevano forniti resultati diversi, furono ripetute più accuratamente, e risultarono densità praticamente uguali per i due isomeri (15). Si constatarono pure uguali il potere rifrangente e dispersivo in soluzione acquosa (16) ed il potere assorbente nell'ultravioletto (17). Per la dispersione rotatoria in soluzione acquosa non si rilevarono differenze salvo il senso delle rotazioni (18).

Le prime differenze nel comportamento delle \(\xi\). asparagine monoidrate, per ciò che concerne proprietà non dipendenti dall'orientamento, furono rese note, come è stato detto, da Berlingozzi e collaboratori (19) e riguardano l'andamento della disidratazione ed il pH. Si tratta di differenze lievi ma apprezzabili, la cui constatazione m'indusse a continuare lo studio approfondito dei due composti.

Sono in corso le esperienze sulla titolazione potenziometrica e

⁽¹⁰⁾ Piutti, « Gazz. Chim. Ital. », 16, 276; 17, 182 (1887).

⁽¹¹⁾ Pasteur, «A. Ch. », [3], 31, 72; Groth, «Ann. d. Physik », 135, 651; Grattarola, «Gazz. Chim. Ital. », 16, 276; 17, 183 (1887); Ber., 19, 1691 (1886); Z, Kr., 20, 618 (1892); La Valle, «Gazz. Chim. Ital. », 17, 176, 230 (1887); Scacchi, «Gazz. Chim. Ital. », 27, I, 148 (1897); Ber., 29, 2071 (1896). Groth, Ch. Kr., 3, 278; Hankel e Lindenberg, Z. Kr., 27, 516 (1899); Popow, Z. Kr., 32, 503 (1904); Freundler, C. r., 125, 657 (1897).

⁽¹²⁾ Cfr. PASTEUR, C. r., 103, 138 (1886).

⁽¹³⁾ PIUTTI, l. cit.

⁽¹⁴⁾ Erlenmeyer, « Bioch. Zeitschrift, **52**, 469 (1913) Berlingozzi e Garilli, 1. cit.

⁽¹⁵⁾ Piutti, « Gazz. Chim. Ital. », 18, 477 (1888); 34, II, 43 (1904).

⁽¹⁶⁾ Pagliarulo, « Nuovo Cimento », 3, 87 (1926).

⁽¹⁷⁾ Magini, « Atti Accad. Lincei », [5], 12, II, 298 (1904).

⁽¹⁸⁾ Pagliarulo, l. cit.

⁽¹⁹⁾ Berlingozzi e Garilli, l. cit.

sulla determinazione del punto isoelettrico; e spero di essere presto in grado di riferire in merito.

Intanto ritengo utile comunicare oggi i risultati di alcune indagini che, dietro mia richiesta, sono state eseguite recentemente nell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Firenze, e pertanto mi è gradita occasione di rivolgere ali'illustre collega prof. G. Ca-ROBBI, direttore del predetto Istituto, i miei sentiti ringraziamenti per l'amichevole interessamento che ha voluto accordare a questi miei studi accogliendo cordialmente la mia richiesta ed affidando le ricerche stesse alla dott. Maria Grazzini che riferirà sull'argomento in una comunicazione a parte. Come conclusione delle sue ricerche cristallografiche ed ottiche la dott. Grazzini fà notare quanto segue:

- 1. « Le misure cristallografiche nei cristalli della d. e della l. asparagina hanno rivelato differenze che, rientrando nell'ordine di grandezza degli errori di osservazione, non possono rappresentare alcunchè di significativo. Altrettanto si può affermare a proposito dei resultati delle determinazioni del peso specifico e dell'indice di rifrazione.
- 2. Invece, la determinazione diretta dell'angolo degli assi ottici nell'olio, usando sezioni normali alla bisettrice acuta, hanno portato a valori di $2V_{\gamma}$ che, per tutti i colori, sono resultati nei cristalli di d.asparagina differenti da quelli dei cristalli di 1.asparagina; e precisamente la media di numerose misure, sia pure oscillanti intorno al mezzo grado, hanno dato costantemente per i cristalli della forma levogira valori dell'angolo degli assi ottici maggiori che pei cristalli della forma destrogira, come appare dalla seguente tabella:

d.asparagina

lim	iti delle misure	N	media	
	2Ha		2На	$2\nabla_{\Upsilon}$
luce rossa	90°28′ — 91°6′	9	90°52′	86°16′
» gialla	90°34′ — 91°8′	10	90°46′	86°10′
» verde	91°6′ — 91°52′	10	91°30′	87°—

1. asparagina

		limiti delle misure	N	media	
	4.15	2Ha		2На	$2V_{\gamma}$
luce	rossa	91°15′ - 91°59′	10	91°36′	87°6′
»	gialla	91°— — 91°46′	30	91º20'	86°42′
>>	verde	91°30′ - 92°30′	10	91°57′	87°22′ (20)

Ciò indica una differenza strutturale fra i due composti che non sembra in accordo con quanto si è potuto constatare fin qui negli antipodi ottici ».

Tali conclusioni, dunque, aggiungono altri interessanti particolari al comportamento, diciamo così, anomalo delle due β . asparagine rotatorie.

Modena, Istituto di Chimica generale dell' Università.

⁽²⁰⁾ Per le luci impiegate si ha: $\lambda = 656~\mu\mu$ (rosso), $\lambda = 589~\mu\mu$ (sodio), $\lambda = 503~\mu\mu$ (verde).

Ricerche cristallografiche e ottiche sulle d. e l. β asparagine (*)

Le due 3 asparagine enantiomorfe monoidrate

sono state da molti anni oggetto di ricerche chimiche, cristallografiche e ottiche.

Se ne sono occupati MILLER (1), KOPP (2), PASTEUR (3, 10, 27), SCHRAUF (4), DES CLOIZEAUX (5), LANG (6), BERNHARDI (7), GROTH (8, 26), RAMMELSBERG (9), JUNGFLEISCH (11, 14), PIUTTI (12, 16, 17, 18, 25), GRATTAROLA (13, 22), LA VALLE (15), BRUGNATELLI (19), KORNER (20), ARTINI (21), POPOFF (23), SCACCHI (24), BERLINGOZZI (28). Esse sono state assegnate alla classe rombica bisfenoidica e le costanti cristallografiche accettate da coloro che più recentemente si sono occupati dell'argomento sono quelle di MILLER

$$a:b:c=0.4737:1:0.8327$$

L'assegnazione delle \(\beta \) asparagine ad una classe priva di centro di simmetria \(\beta \) stata la conseguenza del constatato potere rotatorio, in soluzione, dei due isomeri. Potere rotatorio uguale e di segno contrario come risulta dalle misure di PIUTTI (12, 17). Alcune figure di corrosione sono state fatte da POPOFF (23).

In questi ultimi tempi le ricerche del prof. BERLINGOZZI e collaboratori (28) hanno mostrato che alcune proprietà fisiche dei due

^(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze, diretto dal prof. G. Carobbi.

isomeri non sono identiche e in particolare è stata trovata una differenza della tensione di vapore e del Ph fra le due asparagine enantiomorfe; mentre accettando il principio di PASTEUR (3), sulla identità delle proprietà degli antipodi ottici, principio ribadito e universalmente accettato dopo la famosa polemica fra Jungfleisch (11, 14) e lo stesso PASTEUR (3, 10), non si sarebbero dovute trovare differenze fra le proprietà fisiche e chimiche della d. e della l. asparagina

Berlingozzi ha supposto che la diversità di tensione di vapore possa esser dovuta ad un diverso orientamento della molecola di H₂O nei due antipodi, e se ciò fosse ulteriormente dimostrato acquisterebbe grande importanza perchè modificherebbe le nostre cognizioni generali sulle proprietà degli antipodi ottici e sulla loro struttura cristallina.

Pertanto era opportuno un esame dettagliato delle proprietà cristallografiche e fisiche della d. e della l. asparagina. Questo esame ha condotto a constatare una lieve diversità tra le proprietà dei due antipodi e in particolare un'apprezzabile differenza nel valore dell'angolo degli assi ottici fra i cristalli della d. e della l. asparagina per tutti i colori.

MISURE CRISTALLOGRAFICHE

Asparagina destrogira. — Nei cristalli da me esaminati erano presenti le seguenti forme semplici:

riunite nelle seguenti combinazioni:

Predominano sempre il prisma $\{021\}$ e il pinacoide $\{001\}$ ed i cristalli sono allungati secondo l'asse delle x. Le loro dimensioni si aggirano intorno a cm. 0,7 secondo l'asse delle x, cm. 0,5 secondo l'asse delle y e cm. 0,4 secondo l'asse delle z.

Le misure angolari mi hanno portato ai risultati riassunti nella seguente tabella:

Angoli	Limiti delle misure	N.	Media	Calcolato
(110) * (110)	50°.12′ — 50°.55′	16	50°.30′	50°.42′
(021) * (001)	58°. — 59°.13′	15	58°.32'	59°.1′
111) ^ (001)	62°.34 — 63°.18°	14	63°.1′	62°.47′
021, * (110)	67°.51′ - 69°.59	36	68° 28'	68°.33'
(021 ^ (111)	55°.33′ — 55°.58′	11	55°.47′	55°.49′
(110) * (111)	55°.22' - 55°.47'	10	55°.29'	55°.42′
(021) * (021)	61°.46′ — 62°.40′	8	61°-50′	61°.58′

I valori calcolati sono dedotti dalle costanti di MILLER.

Asparagina levogira. — Nei cristalli esaminati erano presenti le seguenti forme semplici:

riunite nelle seguenti combinazioni:

Nell'asparagina l. predominano i prismi |021| e |011| e il pinacoide |001|; i cristalli sono allungati secondo l'asse delle x. Le loro dimensioni si aggirono intorno a cm. 1,5 secondo l'asse delle x, a cm. 0.95 secondo l'asse delle y, cm. 0,50 secondo l'asse delle z.

Le misure angolari sono riunite nella seguente tabella.

Angoli	Limiti delle misu	ire N.	Media	Calcolato
(110) * (110)	50°.43′ — 50°.4	4' 2	50°.43′	50°.42′
(021) * (001)	57°.42′ - 59°.1	7	58° 38'	59°.1′
(011) * (001)	39°,33′ — 40° 2	6	39° 54′	39°.47′
(111) * (001)	62"19" 62° 5	3' 3	62° 41′	62°.47′
(021) ^ (110)	68° 29′ - 68°.4	7' 10	68° 35′	68°.33°
(021) * (111)	55°.10′ — 55°.5	9' 12	55° 48′	55°.49′
(111) (011)	53°.21′ — 53°.2	26' 4	53° 24′	53%.27
(021) ^ (011)	170.14' - 180.1	4' 5	17°.48′	19°.14′
(110) ^ (011)	73°.57′ — 74°.9	Y 4	74°.4′	74°.6′
(110) ^ (111)	55°.25′ — 55°.4	9	55° 34'	55°,42′

Per la d. asparagina GRATTAROLA (13) ha trovato le seguenti forme semplici: \[\frac{110}{110} \], \[\left\ 001 \], \[\left\ 011 \], \[\left\ 021 \], \[\left\ 101 \], \[\left\ 053 \], \[\left\ 111 \], \[\left\ 100 \], \[\left\ 010 \], \[\left\ 001 \], \[\left\ 011 \], \[\left\ 010 \], \[\left\ 010 \], \[\left\ 011 \], \[\left\ 010 \], \[\left\ 010 \], \[\left\ 011 \], \[\left\ 010 \], \[\left\ 010 \], \[\left\ 033 \].

MILLER (1) per la l. asparagina ha osservato le seguenti forme semplici: |110|, |001|, |021|, |011|, PASTEUR (3) ha determinato per la prima volta le forme $|1\overline{1}1|$ e |010|; Groth (8, 26) trovò |021|, |110|, |001|, $|1\overline{1}1|$, Popoff (23) trovò la nuova forma |102|, Grattarola (22) osservò le forme |110|, |011|, |021|, |001|, $|1\overline{1}1|$ e in più |101| e |307|.

GROTH trovò come frequentissima la forma | 021 | sempre predominante, | 110 | , | 001 | e | 111 | secondarie.

L'habitus dei cristalli è stato descritto in particolare solo da GRATTAROLA (22) e risulta che la d. e la l. asparagina banno habitus assai vario, ma generalmente non allungato secondo l'asse delle x; anzi i cristalli hanno un aspetto un po'tozzo. Nel mio caso i cristalli tanto della d. asparagina quanto della l. asparagina sono più o meno allungati secondo l'asse delle x e predominano le forme \[\left\ 001 \right\ , \left\ 021 \right\ , mentre il bisfenoide può mancare specialmente nelle destrogire.

L'osservazione delle forme semplici finora trovate, sia della destra sia della levo asparagina, permette di notare che le forme $\{102\}$ e $\{307\}$ non sono mai state trovate nella d. aspararagina, mentre le forme $\{087\}$, $\{053\}$, $\{100\}$ non sono mai state osservate nella l. asparagina.

PESO SPECIFICO E PROPRIETÀ OTTICHE

PIUTTI (18) ha trovato in un primo tempo un peso specifico diverso fra la l. e la d. asparagina e precisamente 1,548 per la l. asparagina e 1,528 per la d. asparagina. In un secondo tempo ha rifatto il peso specifico che è risultato uguale nei due isomeri, infatti alla temperatura di 14,8 ha trovato 1,5434 per l. e 1,5433 per la d.; Rudorff per la l. asparagina ha trovato 1,552.

Ho ripetuto la determinazione usando il metodo dell'immersione

con un miscuglio di bromoformio e benzolo ed ho trovato i seguenti valori:

destra	sinistra	temperatura
1,544	1,543	10°
1,540	1,539	12°

Le differenze di 0,001 rientrano negli errori sperimentali e non possono servire a dimostrare una diversità tra i due antipodi.

Ho trovato nell'Istituto alcuni dei vecchi cristalli usati dal GRATTAROLA nel 1886 e ne ho determinato il peso specifico; i risultati sono però assai strani:

destra	sinistra	temperatura
1,541	1,527	100

e bisogna pensare che abbiano subito delle alterazioni.

Le determinazioni degli indici di rifrazione e dell'angolo degli assi ottici fatte dai vari autori, sono riunite nella seguente tabella:

Autore	α	З	* * *	2 V calcolate da α,β,γ	2 Ha
GRATTAROLA	1,54742 Na 1,5496 Na	1,57990 Na 1,5800 Na	1,61875 Na 1,6200 Na	86° 48'34" Na 82° 23' Na 87° 31' Li	94,54' 94,28' 95,21' 93,50' 94,26' 95,13' 95,18 re
GRATTAROLA	1,546 1,5438 1,5458 rosso	1,577 1,5752 rosso 1,5778	1,616 1,6139 1,6176 1,6194	85°20′ 85° 5′ 85°55′ / rosso B	95,40′
	1,549 1,5476 1,5489 giallo	1,581 1,5800 giallo 1,5829	1,619 1,6190 1 6251 1,6277	86°58′ 86°15′ 86°38′) giallo D	
	1,5513 verde	1,5845 1,6342 verde	1,6238 1,6296 1,6342 verde	87° 8′ verde E	
	1,5542 azzurro	1,5943 azzurro 1,5795 Na	1,6372 azzurr 1,6384 azzurr 1,6185 Na	89°51' azzurro	
V. v. Lang					94,19' 1 94,50' § 95,34'
A. Schrauf	1,5438 B 1,5476 D 1,5513 E 1,5659 H	1,5752 B 1,5800 D 1,5845 E 1,6019 H	1,6139 B 1,6190 D 1,6238 E 1,6422 H	85,55′ B 86,38′ D 87, 8′ E 89,17′ H	
DES CLOIZEAUX	1,546 rosso 1,549 giallo	1,577 rosso 1,581 giallo	1,616 rosso 1,619 giallo	85°,20′ rosso 86°58′ giallo	94,24' 94,56' 95, 6'

2 Ha	2 Ho	2 V calcolato da Ha e β	2 V calcolato da Ha e Ho	Aspar. destrogira
94,54' 94,28' 95,21' 93,50' 94,26' 95,13' 95,18 rosso	101,34' 102,30' 102,21'15" Na 102,9' 103,10' 102,21' 102,53'		86° 52′ 2″ Na 86° 25′ 5″ Li 86° 58′ Na	Aspar. levogira
95,40′ Na		87,10° Na	86° 8′ rosso 86°30′ rosso 86,28′ giallo	
			86,42′ (azzur	
94,19' rosso 94,50' giallo 95,34' verde				
94,24' rosso 94,56' giallo + 95, 6' azzur.	103,28′ rosso 103,14′ giallo 102,50′ azzur.	86, 1' ros. 86,15' ros. 86,21' gial.	86, 8' rosso 86,28' giallo 86,42' azzur.	
	94,54′ 94,28′ 93,50′ 94,26′ 95,13′ 95,18 rosso 95,40′ Na 94,19′ rosso 94,50′ giallo 95,34′ verde 94,24′ rosso 94,56′ giallo	94,54′ 94,28′ Na 101,34′ 102,30′ 102,21′ 15″ 102,9′ 103,10′ 102,21′ 102,53′ Li 95,13′ 95,18 rosso 94,40′ Na 94,24′ rosso 94,50′ giallo 95,34′ verde 94,24′ rosso 103,28′ rosso 103,14′ giallo 102,50′ azzur.	94,54' Na 102,30' Na 102,30' 102,21'15' Na 102,21' 103,10' 102,21' 102,53	2 Ha 2 Ho da Ha e β da Ha e Ho

Gli indici di rifrazione sono stati da me determinati col metodo dell'immersione usando un miscuglio di monobromonaftalina e di olio di vasellina. Dai cristalli sono state tagliate due sezioni una parallela al piano α β e una parallela al piano β γ ; in conseguenza l'indice β è stato misurato due volte

I valori trovati sono i seguenti:

Indici rifrazione	destra		sinistra	
		luce		luce
oc	1,548	gialla	1,546	gialla
β	1,581	»	1,581	»
γ	1,619	»	1,6205))

L'orientazione ottica è la seguente:

$$\alpha = x; \beta = y; \gamma = z.$$

È stato usato il filtro giallo corrispondente a 589 µµ.

La misura diretta dell'angolo degli assi ottici, usando sezioni normali alla bisettrice acuta, è stata fatta col cristallo immerso nell'olio di cedro; ho calcolato 2∇ da Ha, β e n (1) ed anche dagli indici di rifrazione.

I valori ottenuti sono riuniti nelle seguenti tabelle (2)):

ASPARAGINA DESTROGIRA

Limiti	delle misure	N.	Media 2 Ha	2 V da Ha, β, n	2 V da α,β,γ
Luce rossa	90,28' - 91,6'	9	90,52	86,16	
» gialla	90,34' - 91,8'	1.0	90,46′	86,10'	85,58
» verde	91,6' - 91,52'	10	91,30'	87°	

ASPARAGINA LEVOGIRA

Limiti o	lelle misure	N.	Media 2 Ha	2 V da Ha, β, e n	2 V α,β,γ
	91,15' — 91,59' 91° — 91,46'	10	91,36' 91,20'	87,6' 86,42'	86,56'
	91,30' - 92,30'	10	91,57	87,22	00,00

(1) Aspar. d.
$$n = 1,517 \text{ rosso}$$
 Aspar. l. $n = 1,519 \text{ rosso}$ $n = 1,517 \text{ giallo}$ $n = 1,519 \text{ yerde}$ $n = 1,519 \text{ verde}$

(2) $\lambda = 589 \mu\mu$ giallo $\lambda = 503 \mu\mu$ verde $\lambda = 656 \mu\mu$ rosso.

Dalle mie determinazioni si rileva una netta diversità per tutti i colori, fra l'angolo degli assi ottici della d. e quello della l. asparagina; il fatto che la diversità è costante e nello stesso senso per tutti i colori mi pare possa dimostrare che non si tratta di errori sperimentali. Questa differenza può essere aggiunta alle altre diversità fra le proprietà fisiche dei due antipodi ottici già rilevate dal prof. Berlingozzi.

Firenze - Maggio 1946.

BIBLIOGRAFIA

- MILLER « Philos. Magaz. », 6, 105, Londra 1835.
- 2. KOPP Einleit. in der Krystall. 1º Auf, 312, 1849.
- 3. Pasteur « Ann. chim. phys. », 31, 71, 1851.
- Schrauf A. Sitz. d. Wien Ak, XLII, 140, 1860.
- DES CLOIZEAUX Nour. rech. sur les propr. optiques des cristaux, 1867.
- 6. Lang V. Sitz. d. Wien Ak, XXX, 116.
- 7. BERNHARDI « Ann. Pharm. », 12, 58.
- 8. Groth Poggendorffs Ann. d. Phys. 135, 651, 1868.
- 9. RAMMELSBERG Hand. d. kryst, phys. Chemie II, 182, 1882.
- 10. PASTEUR Bull. [2], 41, 217, 1884.
- 11. JUNGFLEISCH Bull. [2], 41, 222, 1884.
- Piutti Una nuova specie di asparagina, «Orosi» IX, fasc. 6, Sassari 1886.
- Grattarola Forma cristallina e caratteri ottici dell'asparagina d. di Piutti, «Atti Soc. Tosc. Scienze Nat.», VIII. fasc. 2, Pisa 1886.
- 14. JUNGFLEISCH J. pharm. chim. [5] 15, 48, 1887.
- 15. LA VALLE « Gazz. Chim. Ital. », 1887.
- Piurri «Gazz. chim. Ital.», XXVII, I, 147, 1887.
- In. Sintesi e costituzione delle asparagine, Tipografia Azuni, Sassari 1888.
- 18. ID. « Gazz. chim. Ital. », vol. XVIII, 460, 1888.
- Brugnatelli « Atti R. Acc. Lincei », Roma, 1888; « Zeitschrift. f. Kryst. », 19, 318.
- 20. Korner u. Menozzi « Gazz. chim. Ital. », XIX 429, 1889.
- 21. Artini « Giorn. min. e crist. », 1890; « Zeitschr. f. Kryst. », 20, 609.
- Grattarola Studio cristallografico e ottico delle 3 Asparagine, «Atti Soc. Tosc. Scienze Nat.», XI. 1890.
- 23. Popoff « Compt. rend. Soc. d. Natur. », Mosca 1897, N.º 9, 12.
- 24. Scacchi « Gazz. chim. ital. », XXVII, 1, 148, 1897.
- 25. PIUTTI « Gazz. chim. ital. », XXXIV, II, 43, 1904.
- 26. Groth « Chemische Krystallographie », III Teil, 278, 1910.
- 27. Pasteur « Oeuvres », Paris, Masson, 1922.
- 28. Berlingozzi e Garilli « Atti Soc. Nat. Matem. Modena », 73, 1942.

Sulle variazioni di colore degli antociani e sul loro impiego come indicatori ()

1.º - L'infinita policromia dei fiori e di altre parti delle piante è dovuta a numerose classi di pigmenti, quali gli antociani, le antoxantine, i catecoli, le clorofille, i carotinoidi. Nella determinazione del colore dei fiori una parte preponderante l'hanno le antocianine, alle quali abbiamo dedicato l'attuale studio. Il numero relativamente esiguo di antocianine rispetto all'estrema varietà del colore dei fiori, nonchè la formazione di certi colori nei fiori, che le antocianine presentano in vitro solo in condizioni incompatibili con l'esistenza delle piante e non riscontrabili in esse, rendono ancora in parte oscura la genesi del colore dei fiori Tra i fattori più importanti capaci di modificare il colore dei fiori abbiamo: 1) la coesistenza di pigmenti appartenenti a classi differenti, quali antoxantine, carotinoidi e clorofille (1); 2) la presenza di copigmenti o sostanze capaci di modificare in maniera più o meno specifica il colore degli antociani e che appartengono ai flavoni e flavonoli, ac. tannico e derivati (48, 29, 16); 3) la reazione del mezzo nel quale si trovano disciolti gli autociani (14); 4) la presenza di Fe nelle cellule vegetali (30); 5) lo stato molecolardisperso, cristallino o colloidale (30). I pigmenti differenti qualora esistano nel medesimo tessuto agiscono in maniera additiva e così forse pure alcuni copigmenti, quando non hanno stretta specificità (16). Anche a seconda dello stato di dispersione, aggregazione o adsorbimento a colloidi il colore degli antociani può variare. Allo stato cristallino (sferocristalli) (9) hanno un colore generalmente più cupo che allo stato di dispersione moleco-

⁽¹⁾ Ringrazio vivamente il Dott. Dino Coppini, Assistente nell'Istituto di Chimica Farmaceutica, per il suo valido e disinteressato concorso nell'allestimento del materiale sperimentale e strumentale. Sono vivamente spiacente che per ragioni sue personali estrinseche dalla volontà di entrambi, abbia dovuto interrompere la sua valida collaborazione nell'esecuzione del presente lavoro.

^(*) Dall'Istituto di Fisiologia dell'Università di Modena diretto dal prof. A. Aggazzotti.

lare e nella medesima cellula in fasi funzionali e periodi differenti si può passare da uno stato all'altro (18) e pure a quello di adsorbimento su colloidi, che possono anche essere rappresentati da polisaccaridi (30) o tannini (9) o pectine (9).

Nel presente studio abbiamo avuto agio di approfondire e di chiarire parzialmente altre cause di variazione del colore dei fiori.

Il cambiamento di colore degli antociani col variare della reazione del mezzo costituì l'argomento delle prime indagini chimiche sulla classe di sostanze. R. BOYLE e N. GREW (47) descrissero primi il fenomeno, che fu osservato e studiato in seguito da largo stuolo di ricercatori. Chevallier e Payen & Chevallier ne proposero l'impiego come indicatori mediante cartine imbevute nelle tinture dei fiori o l'aggiunta diretta della tintura ai liquidi in esame. Anche Pellagri, Sacher e Harrow ne suggerirono l'uso come indicatori. Pratt e Swartout misurarono i limiti di pH di soluzioni tamponi, entro cui virava il colore di estratti di vegetali diversi. Buxton & Darbishire distinsero gli antociani in 2 gruppi: gruppo rosso, con colori dal rosso (pH 3) al rosso-scuro (alcalino); gruppo blu, con colori dal rosso al violetto e al verde. ROBERTSON & Robinson (26) suggerirono lo studio colorimetrico degli antociani in soluzione tampone fosfati, ac. fenilacetico, ac. borico, NaOH da 3,2 a 11. quale indice aggiuntivo per l'identificazione dei vari antociani Smith, estraendo fiori di specie diversa con tamponi fosfato e confrontando i colori ottenuti con quelli di un altro indicatore (pantina) cercò in tal modo di determinare il pH del succo cellulare.

Le proposte e gli studi anzidetti, se hanno attirato l'attenzione sull'eventuale impiego degli antociani come indicatori, non ne hanno tuttavia stabilito le caratteristiche fondamentali che si esigono da un colorante per proporne l'impiego come indicatore. Infatti non basta che una sostanza vari di colore col modificarsi della reazione del mezzo perchè possa trovare impiego utile come indicatore; è necessario che essa soddisfi a particolari condizioni e segua determinate leggi. Scopo del presente lavoro è appunto anche quello di saggiare l'eventuale utilizzazione pratica come indicatori degli antociani. Lo studio ci ha condotto a risultati limitatamente positivi e ci ha portato ad acquisizioni che ci sembrano di un interesse generale sia per la classe degli antociani, come per quella più generale e numerosa degli indicatori.

2º Estratti. — Si sono adoperati petali di corolle fresche di Papaver Rhoeas L. selvatico, nei quali si aveva cura di tagliare in antecedenza la base ed il picciolo del petalo, che mostra un colore rosso-violetto ed ha un aspetto carnoso e succulento, ovvero anche nerastro lucido, con un alone bianco splendente, che circonda il margine libero della zona nera. L'estrazione si è fatta per semplice immersione in etanolo o metanolo ca. 95% che in capo a poche ore e sempre più intensameute nei giorni successivi si colora in rosso rubino. Il colore si è dimostrato abbastanza stabile. La soluzione alcoolica veniva adoperata come tale previa filtrazione attraverso carta da filtro. Jonesco (21) aveva ammesso la presenza di antocianine nelle corolle di Papaver Rhoeas, riportando l'eventuale presenza di antocianidine all'idrolisi acida. In un successivo lavoro (13) elenca in un'antocianina, un'antocianidina ed un pigmento giallo (?) le sostanze coloranti di Papaver Rhoeas. Wilstatter & Weil avevano estratto dai petali di Papaver Rhoeas (49) la mecocianina, che Grove, Imbuse & Robinson hanno identificato per sintesi con un 3-bioside della cianidina. Il reperto sarebbe convalidato da quello di SCHMID & HUBER (38) che hanno riscontrato nel Papaver Rhoeas un antociano solubile in alcool, risultante dell'aglucone cianidina e di due molecole di glucoso. Ora i diglucosidi della cianidina sono o 3-5 dimonosidi oppure 3-biosidi (32). Per le indagini di WILSTATTER & WEIL e per quelle di GROVE & Coll. (49, 8) credo si possa ritenere accertata l'identificazione del diglucoside cianidinico di SCHMID & HUBER (38) nella mecocianina. E perciò anche la nostra sostanza colorante avrebbe dovuto identificarsi nella mecocianina. Che effettivamente si trattasse di un diglucoside e non di un monoside o di un aglucone era dimostrato dal fatto che l'alcool amilico (iso) non estraeva l'antociano (Prova di EVEREST), mentre invece lo estraeva da una soluzione acquosa dopo breve idrolisi con H2SO, 15-20% all'ebollizione. La ragione del passaggio sarebbe dovuta ad uno stato di differente aggregazione degli antociani nei due solventi: esse sarebbero appaiate in soluzione cloridrica, allo stato di molecole semplici invece in alcool isoamilico (17). Il residuo solido ottenuto fu di gr. 0,06211º/o. Con NaOH il colore rosso passa al blu, e, se il pH supera 12, al verde (blu + giallo). Per l'interpretazione ed il significato di questo viraggio rimandiamo a (47, 6) ed alla discussione dei risultati. Facciamo pertanto rilevare per ora che il viraggio rivela la presenza di un -OH in 4' (2). Il colore blu rimaneva apparentemente inalterato fino anche 8 giorni dopo l'aggiunta della NaOH, per quanto effettivamente abbiamo potuto constatare al fotometro che per intensità il colore si uniformava già dopo 24 h, anche se il pH del liquido andaya da 8 a 11, 9. Dopo lungo periodo di tempo si aveva la graduale decolorazione del liquido per formazione di leucoantocianine (36), decolorazione che sarebbe caratteristica dei composti piril-3-ossisostituiti (24). Per aggiunta di una goccia di soluzione diluita di FeCl, alla soluzione alcoolica della sostanza colorata compare immediatamente un colore blu, che dura immutato anche parecchi giorni. Se ne desume da ciò che l'antociano deve avere almeno due -OH contigui, di cui uno in 3'(6, 15, 28). Il legame glucosidico in 3 era confermato oltre che dalla ripartizione fra soluzione cloridrica ed alcool isoamilico anche dalla colorazione con Na-acetato, violetta prima, blu dopo idrolisi con H.SO. (41). Una soluzione acquosa di Na, CO3 colora in blu-porpora stabilmente una soluzione acquosa di estratto alcoolico. Per alcalinizzazione con NaOH il colore vira al blu, come si è detto, e si ripristina di nuovo il color rosso per acidificazione, anche se si è spinto il pH fino a 11 per parecchie ore (prova di ossidazione (33). Si son dovuti aggiungere in media 4,5 voll. di benzolo alla soluzione in alcool isoamilico per far «ritornare» il colore nella soluzione cloridrica Il colore veniva assunto dal «reagente della cianidina» (1 vol. cicloesanolo, 5 voll. toluolo) ed anche in parte da alcool isoamilico se si saturava in antecedenza la soluzione con NaCl (34, 33).

Tutte le prove sopra eseguite ci portano ad ammettere la presenza di un diglucoside della cianidina nel nostro estratto alcoolico, diglucoside che potrebbe essere la mecocianina o la cianina (32) Per quanto si è sopra detto si dovrebbe trattare della mecocianina, il che viene convalidato dall'intenso colore blu della sostanza in zona alcalina (7), Le curve di assorbimento ottenute corrispondono a quelle degli antociani (6). Essendosi adoperato come liquido di estrazione etanolo e metanolo, siccome i petali non erano stati prima triturati o macerati, per cui veniva rispettata al massimo l'integrità delle cellule vegetali e solo poche delle sostanze in esse contenute avrebbero potuto passare nell'alcool, siccome infine prima dell'estrazione veniva tagliato via il picciolo del petalo, che, per avere colori differenti, avrebbe potuto contenere pigmenti diversi, crediamo che il pigmento estratto sia solo o in assoluta prevalenza mecocianina. D'altra parte R. Scott Moncrieff (42) afferma categoricamente che « most wild types, with the exception of Papaver Rhoeas, contain anthoxanthin ».

Le nostre determinazioni sono state eseguite con luci monocromatiche, filtrate attraverso i filtri S del fotometro graduale di Pulfrich, per cui l'eventuale presenza di altri pigmenti, data anche l'assoluta preponderanza della mecocianina, non avrebbe potuto esercitare che un'influenza trascurabilissima sui risultati. In alcune serie di esperienze abbiamo infine eseguito confronti fra misure fotometriche e colorimetriche, ed esse collimano in maniera confortevole, convalidando con ciò la supposizione che, se degli altri pigmenti sono passati nell'alcool oltre alla mecocianina, essi debbono trovarsi in quantità talmente esigua da essere in ogni caso incapaci di esercitare influenza di sorta sui risultati. Per quanto riguarda altre eventuali sostanze passate nell'alcool e che avrebbero potuto influenzare i risultati facciamo rilevare che nei nostri esperimenti abbiamo adoperato al massimo 40 gocce di estratto alcoolico per 10 ml. di liquido, una quantità cioè inferiore al 10 %. Ed in questa % le i sali, gli xilani, ecc., anche per la loro scarsa o nulla solubilità in alcool non avrebbero del pari potuto interferire apprezzabilmente sui nostri risultati.

Ci crediamo perciò fondatamente autorizzati ad ascrivere alla mecocianina i risultati nostri. Data poi la scarsa differenza nelle colorazioni fra mecocianina e cianina i risultati crediamo che con le dovute limitazioni potrebbero estendersi alla cianidina ed in parte anche a tutti gli antociani e alle antocianidine.

3º Cenno generale sui metodi adoperati. - La concentrazione Hionica si determinò con potenziometro a valvola bigriglia, con resistenza di griglia di 1013 Ohm, per cui la corrente derivata dal sistema era assolutamente trascurabile e con ciò anche trascurabile diveniva l'eventualità di una polarizzazione di esso. L'apparecchio funzionava come strumento di zero; l'amperometro aveva una sensibilità di 1×10^{-6} Ampère per 1° di derivazione ed assumeva la sua posizione di equilibrio in qualche secondo. Lo spostamento dell' indice era ingrandito da un cannocchiale. La sensibilità dell'apparecchio permetteva di misurare f. e. m. fino a 3.10-5 Volta. Le caratteristiche dell'apparecchio ei permisero di giungere con buona approssimazione alla determinazione della terza cifra decimale del pH. Si tenne evidentemente conto della temperatura e della pressione atmosferica, apportando le dovute correzioni. Si adoperò l'elettrodo ad U di MICHAELIS. L'apparecchio e tutto il sistema delle sorgenti di f.e.m. venivano tarati prima di ogni serie di letture con la pila campione WHEATSTONE e con altra pila al cadmio costruita da noi, e, parallelamente, le letture venivano confrontate con quelle ottenute con soluzioni tampone a vario pH. La concentrazione della sostanza colorante si mantenne costante per ogni serie di ricerche. Si trascurò il fattore K_{λ} contemplato dalla legge di BEER: $-\log T_{\lambda} = K_{\lambda}$ lc, avendo eseguito le misure fotometriche sempre alla medesima funghezza d'onda col medesimo filtro spettrale (S-50). In alcuni casi si eseguirono anche delle misure colorimetriche col colorimetro di DUBOSCQ, le quali, come si disse, furono in confortante accordo con quelle fotometriche. Per quanto riguarda altri particolari di tecnica riferiremo nell'esposizione dei risultati singoli.

K.102 1300 1200 1100 1000 900 800 700 600 500 400 200 100 500 570 Fig. 1.

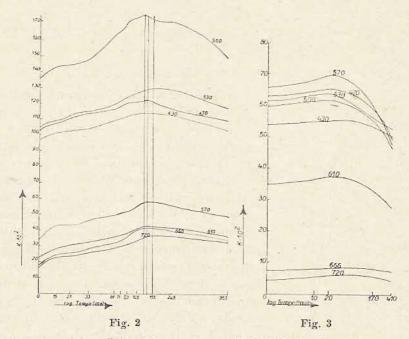
Curve approssimative di assorbimento isoidriche da pH 1 a pH 11. Le cifre sulle ascisse, anche nelle Figg. successive, rappresentano le lunghezze d'onda (Fibri S), in corrispondenza delle quali furono eseguite le letture. Le soluzioni tampone per pH 1 e 2 furono di HCl e KCl 0,2 M, per pH da 3 a 8 di ac. citrico 0,1 M e HNa₉PO₄ 0,2 M, per pH 9 di HCl 0, 1 M e borace 0,05 M, per pH 10 e 11 di NaOH 0,1 M, e borace 0,05 M.

RISULTATI SPERIMENTALI

1º Curve di assorbimento isoldriche o Isobatme. - Si è seguito l'assorbimento - a parità di concentrazione c e di spessore l - allo stesso pH in funzione della lunghezza d'onda e, per la medesima lunghezza d'onda e lo stesso pH, in funzione del tempo. L'annessa Fig. 1 rappresenta le curve di assorbimento isoidriche da pH 1 a 11 in soluzioni tampone varie Si vede come il coefficiente di estinzione sposti il suo massimo verso il rosso con l'innalzarsi del pH. passando da ca. 500 mp in zona acida a ca. 570 mp in zona alcalina (pH 8 - 11). Un punto isobestico non si può dire che esista, in quanto non c'è un punto o tratto delle curve comune a tutte. Un tratto comune a tutte le curve

esiste da pH 3 a pH 11 (compresi) e si trova vicino a 720 mp. Ciò potrebbe interpretarsi nel senso che solo entro questi limiti di pH vi sono due stati della mecocianina in relazione col pH e che a pH 1 e 2 la mecocianina si trovi sotto altri stati. Avremo occasione di ribadire, chiarire e ampliare ciò meglio in seguito.

Il coefficiente di estinzione, a parità di condizioni, varia in funzione del tempo (Figg. 2 e 3) secondo modalità differenti in zona acida o alcalina.

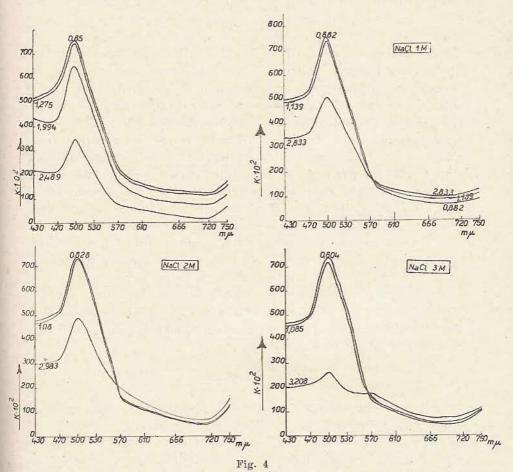


Variazione dei coefficienti di estinzione a pH 1 e 11 in funzione del tempo. Le due Figg. sono su scale differenti. I numeri in corrispondenza delle singole curve si riferiscono alle lunghezze d'onda. Le curve della Fig. 2 sono state eseguite a pH 1 (soluzione tampone H Cl - K Cl 0,2 M); le curve della Fig. 3 a pH 11 (soluzione tampone borace 0,05 M - NaOH 0,1 M).

Esso aumenta dapprima per diminuire in seguito, più rapidamente in zona alcalina che acida. A pH 11 già dopo ca. 170 min il coeff. d'est. si abbassa al di sotto dei valori iniziali. A pH 1, nei limiti di tempo delle nostre ricerche non si è mai osservato invece un abbassamento al disotto dei valori iniziali. Siccome le dette variazioni sono approssimativamente parallele, alle varie lunghezze d'onda, e non mostrano d'altra parte delle brusche deviazioni, se ne desume che delle letture di trasparenza con soluzioni di mecocianina possono avere valore comparativo anche parecchio tempo dopo che sono state ottenute, e con maggior attendibilità in zona acida che in zona alcalina.

I sali (NaCl) modificano la curva d'assorbimento in quanto: a) accrescono il coeff. est. K; b) col crescere della lunghezza d'onda

e del pH fanno diminuire il coeff. est. relativamente meno, in modo che fra 530 e 570 mµ le curve isoidriche s'incrociano (fig. 4).



Influenza dei sali neutri sulle curve di assorbimento isoidriche. Le curve in alto a sinistra sono state ottenute in H Cl e sono riportate a scopo comparativo; le altre in soluzione NaCl 1-2 e 3 M. I numeri in corrispondenza di ogni curva si riferiscono al pH.

2º Studio della mecocianina come indicatore. — È noto da tempo che gli antociani cambiano il loro colore col variare della reazione del mezzo. La mecocianina in ambiente acido prende un colore rosso, con una lieve fluorescenza violetta, molto più appariscente in soluzione di ac. acetico, una colorazione blu-violetta intensa invece in ambiente alcalino. Fra pH 4 e 7 il colore non è più apprezzabilmente percepito ed a pH ≡ 6, in assenza di sali, la

mecocianina è quasi incolore. Perciò dall'acido all'alcalino la mecocianina passa dal rosso al violetto attraverso uno stato pressochè incolore. Il colore blu o violetto nell'alcalino si attenua col tempo e già dopo 48 h tende ad assumere un'intensità costante, che non si altera più neanche dopo diversi giorni e che è all'incirca la medesima qualunque sia il pH da 8 a 11. A pH > 11.9 il colore diventa blu-scuro e l'aspetto torbido: dopo pochi minuti il colore passa al verde e la soluzione ridiventa limpida, col tempo il color verde sbiadisce sempre più per passare al verde-giallo prima al giallochiaro dopo. Tutto il processo di trasformazione a pH > 12 impiega circa 15 min. L'acidificazione (pH = 12) a questo punto può fare ritornare il color rosso, con una intensità tuttavia che sembra inferiore a quella di partenza. Se si acidifica invece dopo qualche tempo o appare un colore roseo appena percettibile ovvero permane inalterato il color giallo chiaro. L'eventuale uso della mecocianina come indicatore nell'alcalino sarebbe già, perciò solo, limitato a pH 11.9.

In ambiente acido il colore è molto più stabile e le variazioni di colore col tempo sono molto più lente e di minore entità; perciò in questa zona le possibilità d'impiego della mecocianina come indicatore potrebbero essere molto più fondate. Una prima condizione per l'impiego della mecocianina come indicatore sarebbe l'applicabilità ad essa della relazione fondamentale che lega il pH al «grado di dissociazione» a:

$$pH = pK + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$
 (1)

Siceome non sappiamo se la «dissociazione» consista in una dissociazione in senso acido o basico con parallele variazioni di colore, dato dallo ione o dallo ionogeno, (teoria di OSTWALD), ovvero in una trasformazione in tautomeri differentemente colorati parleremo così d'ora in avanti di «grado di dissociazione apparente». a è stato determinato mediante il fotometro di Pulffrich, applicando la legge di LAMBERT. Le letture sono state eseguite in corrispondenza del massimo d'assorbimento (500 mp) e si è adoperata la formula:

$$\alpha = \frac{l_m c_m k_i}{l_x c_x k_i} \cdot \frac{\log T_x}{\log T_m} \qquad (2)$$

dove l, c, k, e T, indicano rispettivamente la lunghezza della vaschetta, la concentrazione della sostanza, una costante relativa alla lunghezza d'onda alla quale si fa la misura e la trasparenza in $^{0}|_{0}$ o rapporto $^{0}|_{0}$ le fra luce emergente E e luce incidente I. Gli indici

m ed x sono relativi nel nostro caso a due stati differentemente colorati della mecocianina. Siccome lm, cm, ki si sono mantenuti uguali rispettivamente a lx, cx, ki per cui il rapporto dei loro prodotti = 1, così abbiamo determinato α dal semplice rapporto $\frac{\log T_x}{\log T_m}$ Se nella (2) è noto a ad un determinato pH, basta moltiplicare $\frac{\log T_x}{T_x}$ ottenuto ad un altro pH per avere questo per il rapporto $\frac{\log T_x}{\log T_m}$ il nuovo α a quest'ultimo pH. Se invece non è noto α allo stato m, rapporto $\frac{\log T_x}{\log T_w}$ ei darà soltanto una misura relativa, ei dirà cioè soltanto secondo quale numero è multiplo ax di am. Per conoscere perciò am si deve abbassare od innalzare il pH, fintantochè il coeff. est. non vari più. A questo punto si deve ritenere che am sia O ovvero 1. che rappresentano i valori estremi che può assumere a, e che significano che in corrispondenza di essi la sostanza sia niente o totalmente «dissociata», oppure che si trovi tutta sotto forma x od m.

Una volta conosciuto α è facile calcolare il pK sec. la (1) Il pH l'abbiamo fatto variare con l'aggiunta di HCl, H₂SO₄, ac. citrico, ed il risultato fu piuttosto sorprendente, in quanto mise in evidenza una variazione del pK, cioè di una costante, col variare del pH. La variazione si ebbe in tutti i casi e procedeva nel medesimo senso di una variazione del pH.

Le letture potenziometriche potevano eseguirsi con buona approssimazione fino alla terza cifra decimale; ne venivano fatte una prima e due dopo (delle quali una prima ed una dopo la lettura al fotometro) l'aggiunta della soluzione alcoolica della mecocianina. E siccome la mecocianina faceva variare il pH e non sempre nel medesimo senso, nè ugualmente per la medesima entità, si tenne conto delle due ultime letture eseguite che furono quasi sempre coincidenti, dopo l'aggiunta della mecocianina. La temperatura si mantenne rigorosamente costante per ogni serie di esperienze. Le letture al fotometro furono praticate sempre con la medesima vaschetta ed ogni lettura riportata rappresenta la media di 10 letture consecutive, ognuna non discordante dall'altra di massima per più di $\pm 1^{\circ}/_{\circ}$.

Per tutte le anzidette ragioni non credo possa mettersi in dubbio l'effettiva consistenza dei risultati ottenuti, che consistono, ripeto, nel curioso reperto della variabilità di pK. Già per questo solo fatto se ne potrebbe desumere che la mecocianina se ne discosta dagli altri indicatori.

Nelle due Tabelle seguenti diamo appunto un saggio delle variazioni del pK in funzione del pH, in due serie di esperienze eseguite la prima con HCl, la seconda con ac. citrico a tre mesi di distanza l'una dall'altra. Le due Tabelle mostrano che il pK cresce col crescere del pH anche se non nella medesima misura. Ma le due grandezze non risultano l'una (pH) funzione lineare dell'altra,

TABELLA I
(HCl)

pН	D %	$-\frac{\log E}{\log I} = K$	α	pК
1,053	16,64	. 7788		-
1,321	16,53	. 7821	-	_
1,37	16,55	. 7815	_	
1,59	25,08	. 6012	0,23	2,11
1,8	25,35	. 5958	0,24	2,25
2,00	26,66	. 5739	0,26	2,43
2,168	26,97	. 5694	0,27	2,60
2,65	36,68	. 4357	0,44	2,8
2,897	43,69	. 36	0,54	2,73
2,902	44,28	. 3595	0,542	2,83
3,2	52,5	. 28	0,64	2,95
3,5	65,66	. 1827	0,77	2,99
3,647	68,42	. 1645	0,79	3,07
3,74	79.1	. 1015	0,87	2,91
4,12	90,8	. 042	0,956	2,88

TABELLA II (Ac. citrico)

рН	D %	$-\frac{\log E}{\log I} = K$	α	pK
2,08	12,66	. 8974	0,264	2,525
3,345	16,16	. 7918	0,299	2,715
2,567	18,81	. 7258	0,327	2,88
2,63	20,06	. 6988	0,339	2,92
3,1	28,93	. 5391	0,44	3,27
3,26	32,66	. 4861	0,488	3,29
3,75	43,8	. 3593	0,66	3,57
4,00	48,3	. 3162	0,75	3,523
4,3	52,30	. 2824	0,84	3,50
4,54	54,45	. 2635	0,90	3,59
4,9	56,42	. 248	0,952	3,61
5,21	57,97	. 2372	1,000	-

bensì curvilinea (parabolica) e soddisfano alla relazione generale seguente:

$$-apH^2 + bpH = pK$$
 (3)

nella quale a e b sono due coefficienti, che nel caso in esame presentano valori leggermente differenti (0,17 e 0,25 per a; 1,56 e 1,72 per b) per l'ac. citrico e per l'HCl. Non sappiamo se le differenze riscontrate siano riferibili alla natura dell'acido ovvero alle modificazioni subite dalla mecocianina col trascorrere del tempo. Quello che interessa particolarmente ci sembra essere per ora il tipo di di relazione che lega il pH al pK.

La relazione (3) è stata calcolata nel modo seguente: anzitutto la relazione non poteva essere rettilinea, in quanto la retta, calcolata col metodo dei minimi quadrati, toccava solo gli estremi valori ottenuti sperimentalmente, quasi fosse tangente ad una curva ideale che raccogliesse i luoghi di massima probabilità. L'angolo formato dalle tangenti alla curva nei vari punti del suo decorso sarebbe dato dal rapporto $\frac{pH}{pK}$. Questo rapporto si è dimostrato ora essere una funzione lineare del pH. Una volta stabilito ciò riusciva perciò facile l'esecuzione del calcolo pratico: infatti se pH e pK sono legati dalla relazione seguente:

$$pK = u pH$$
 (a)

dove

$$u = f(pH)$$

sostituendo in (a) si ottiene:

$$pK = f(pH). pH$$
 (b)

per cui basta conoscere f(pH) per calcolare pK. Siccome:

$$u = tg \alpha = -0.17 pH + 1.56 per l'ac. citrico $-0.25 pH + 1.72 per l'HCl$$$

sostituendo in (a) si avrà:

per l'ac. citrico
$$pK = -0.17 pH^2 + 1.56 pH$$
 (3a)
per l'HCl $pK = -0.25 pH^2 + 1.72 pH$ (3b)

Mediante le due formule suddette si sono ottenute le due curve della fig. 5.

Poichè allo stesso pH si ha il medesimo pK si possono sommare membro a membro la (1) e la (3):

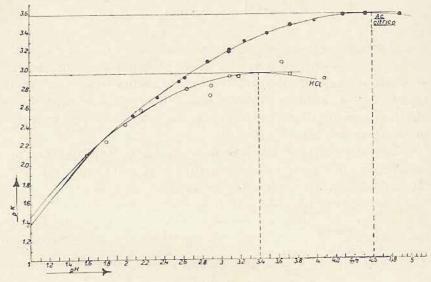


Fig. 5

Variazione di pK in funzione di pH. Le due curve sono state tracciate secondo le formule (3a) e (3b).

$$pH = pK + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} +$$

$$-a pH^{2} + bpH = pK$$

$$-a pH^{2} + (b + 1) pH = 2pK + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$
(4)

Portando tutti i termini nel 1º membro, considerando pK e log $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ come termini noti e risolvendo rispetto a pH si ottiene:

$$pH = \frac{-(b+1) \pm \sqrt{(b+1)^2 - 8a pK - 4a \log \frac{\alpha}{1-\alpha}}}{-2a}$$
 (5)

La relazione (4) mette in rapporto pH, pK ed α .

Sostituendo nella (3) a pK il valore di esso ricavato dalla (1) si ottiene:

$$-apH^2 + (b-1)pH + log \frac{\alpha}{1-\alpha} = 0$$
 (6)

che lega il pH con il grado di dissociazione apparente.

Risolvendo rispetto a pH si ha:

$$pH = \frac{1 - b \pm \sqrt{(b - 1)^{2} + 4a \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}}}{-2a}$$
 (7)

Mediante questa relazione si può calcolare α dal pH e viceversa il pH da α; e siccome α si può a sua volta determinare con uno dei tanti metodi noti — fotometrici, spettrofotometrici, colorimetrici, ecc. — anche il pH si può determinare coi medesimi metodi, mediante l'impiego della mecocianina, alla quale perciò potrebbe competere il ruolo di indicatore.

Perchè i valori di pH della (5) siano reali è necessario che:

$$(b+1)^2 - 8a pK - 4a log \frac{\alpha}{1-\alpha} \ge 0$$

ovvero:

$$2pK + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \leq \frac{(b+1)^2}{4a}$$

L'espressione ci mette in condizione di poter calcolare i limiti dei valori di a per i corrispondenti valori assegnati a pK.

Per
$$\alpha = 0.5$$

$$pK \leq \frac{(b+1)^2}{8a}$$

che ci dà il massimo valore che può assumere pK per $\alpha=0.5$. Perchè i valori di pH dalla (7) siano reali è necessario che:

$$(\,b-1)^{\imath}\,+\,4a\,\log]\frac{\alpha}{1-\alpha}\geq 0\ \ \textrm{cioè}\ \ \log\frac{\alpha}{1-\alpha}\,\geq -\,\frac{(\,b-1\,)^{\imath}}{4a}$$

Sostituendo a b ed a i valori per essi trovati nella (3a) e (3b) si ha:

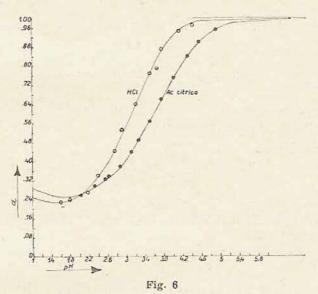
$$\alpha \le 0.74 \tag{8}$$

Il che significa che valori reali di pH secondo l'espressione (7) si possono ottenere solo quando il grado di dissociazione apparente non supera il 74% in ac. citrico, il 77% in HCl·

Se la mecocianina si comportasse come un acido o base debole, il cui ione (o ionogeno) fosse associato al colore il suo grado di dissociazione si modificherebbe allora col variare entro certi limiti del pH sec. la relazione (1). E la curva di dissociazione o curva del residuo di dissociazione avrebbe l'andamento di una S Le medesime conclusioni varrebbero qualora il colore fosse associato

ad un tautomero e dipendesse perciò da equilibri dinamici tautomerici le cui costanti di dissociazione fossero funzione del pH; solo che in quest'ultimo casò invece di parlare di «costante di dissociazione» sarebbe più opportuno parlare di «costante di affinità totale» (ACREE) o di «costante di dissociazione apparente» (Novees) (40).

Nel nostro caso abbiamo visto che il grado di dissociazione apparente dipende dal pH secondo la (4) o la (6), nella quale ultima non figura il pK. Le «curve di dissociazione» della mecocianina in funzione del pH, calcolate secondo la (6), nella quale ad a e b si sostituiscono i coefficienti noti trovati per l'ac. citrico e l'HCl, sono rappresentate nella seguente fig. 6:



Curva di dissociazione apparente della mecocianina in HCl ed ac. citrico.

Anche queste curve hanno una forma ad S. Si differenziano da quelle ottenibili con la (1) perche per $\alpha=0$, pH non tende asintoticamente a $-\infty$ parallelamente all'ascissa. Per pH < 1,6 le due curve tendono nuovamente a sollevarsi e siccome appare assurda tale possibilità ed è contraria inoltre ai risultati sperimentali non resta che fissare a pH 1,6 il limite inferiore di validità della (6). Non è improbabile, come avremo occasione di discutere in seguito che per pH < 1,6 la carva di dissociazione apparente segua la (1).

L'aggiunta di sali neutri (NaCl) abbiamo visto che modifica le curve di assorbimento isoidriche (fig. 4). Abbiamo perciò seguito pK e α in funzione di pH in soluzioni variamente concentrate di NaCl - 0,1 - 0,4 - 1,0 M. Come dimostrano le figg 7 e 8 tratte dalle Tabb. III, IV e V le curve si modificano col variare della concentrazione di NaCl, nel senso soprattutto che ad un medesimo pH il pK cresce col crescere della concentrazione di NaCl.

TABELLA III (NaCl 0,1 M)

рН	D %	K	α	pK
1,61	13,29	. 8763		
2,769	15,34	. 8142	0,07	3.888
3,154	15,91	. 7987	0,089	4,167
3,293	15,99	. 7963	0,092	4,289
4,430	21,74	. 6632	0,244	4,921
5,475	35,95	. 4445	0,493	5,487
6,019	48,85	. 3112	0,645	5,76

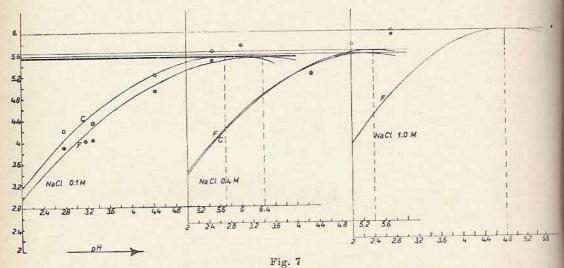
TABELLA IV (Na Cl 0,4 M)

pН	D %	K	α	pK
1,505	11,78	. 9288		
2,581	11,07	. 9562		
3,004	11,73	. 9308	_	-
3,087	11,12	. 9542		le tur
4,269	14,84	. 8288	0,121	5,13
5,19	20,07	. 684	0,275	5,61
5,727	26,01	. 5848	0,38	5,94

TABELLA V (Na Cl 1,0 M)

pН	D %	K	α	pK
1,583	7,92	1,101		
2,854	10,84	. 9654	- A	-
3,293	10,64	. 9734	_	_
3,744	10,72	. 9702	Contract of the last of	
5,169	16,06	. 7942	0,171	5,855
5,846	22,96	. 6428	0,337	6,14

Siccome d'altra parte lo sviluppo in lunghezza delle curve, per la ragione sopradetta diminuisce col crescere della concentrazione ne risulta che il massimo della curva si ha ad un pH tanto più basso quanto più elevata è la concentrazione di NaCl. L'influenza del NaCl risalta poi pienamente ove si confrontino le curve delle figg. 5 e 6 con quelle delle figg. 7 e 8 e qualche cifra

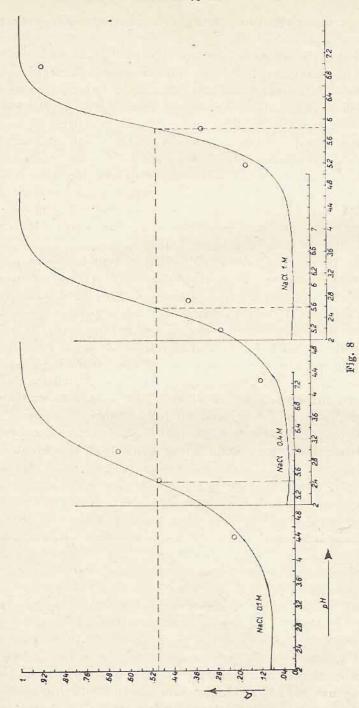


Variazioni di pK in funzione di pH in presenza di NaCl 0,1 — 0,4 — 1,00 M. Le lettere F e C si riferiscono alle curve ottenute con le letture al fotometro (♠) ed al colorimetro (○), le quali ultime non sono riportate nelle Tabelle.

varrà a chiarire ed illustrare meglio l'influenza del NaCl. Così mentre a pH = 2 il pK in HCl è di 2,44, allo stesso pH in presenza di NaCl 0,1 — 0,4 — 1,0 M il pK è invece di 2,96 — 3,43 — 3,92. L'ac. citrico per l'ampio sviluppo della sua curva e per l'alto valore del suo massimo si avvicina alla soluzione di NaCl + HCl; per i valori che il pK assume in esso ai bassi pH si avvicina invece di più alle soluzioni di H Cl.

Interessante risulta anche il raffronto fra il grado di dissociazione apparente ed il pH. Le curve relative hanno sempre la forma ad S; però mentre ad es. la dissociazione apparente del 50 $^{9}/_{0}$ si ha ad un pH di 2,87 in H Cl, essa si ha ad un pH di 5,43 - 5,58 - 5,84 - in presenza di NaCl 0,1 - 0,4 - 1,0 M. In ac. citrico la mecocianina è apparentemente dissociata del 50 $^{9}/_{0}$ a pH = 3,28, valore medio fra quello di HCl e quello di NaCl + HCl.

L'influenza del NaCl potrebbe interpretarsi nel senso che esso ostacola fortemente la dissociazione apparente della mecocianina ed



Curve di dissociazione apparente della mecocianina in presenza di NaCl 0,1 - 0,4 - 1,0 M

in grado tanto maggiore quanto più concentrata è la sua soluzione.

Dato il forte scarto del grado di dissociazione apparente in presenza di sali l'uso della mecocianina come indicatore acidobasico sarebbe, più che limitato, escluso. Basti infatti pensare che a parità di concentrazione di mecocianina mentre in H Cl si misurerebbe un pH di 2,87 in Na Cl 0,1 a 1,0 M si misurerebbe un pH da 5,43 a 5,84 di quasi il doppio cioè. Altra limitazione nell'impiego della mecocianina come indicatore è data dalla variabilità riscontrata nel suo grado di dissociazione (e quindi nell'intensità del colore che è in grado di sviluppare) in rapporto con la natura dell'acido. Per quest'ultima ragione l'impiego come indicatore necessiterebbe della conoscenza preventiva della natura dell'acido e della curva di dissociazione della mecocianina in esso.

Per indagare sulla natura acida o basica della mecocianina, che nel contempo avrebbe potuto illuminarci sul colore dello ione e dello ionogeno, anche per evitare l'errore da sali, che abbiamo visto essere tanto forte, abbiamo preferito ad una titolazione potenziometrica la semplice tecnica seguente: si misurava cioè il pH di una soluzione prima e dopo l'aggiunta di una quantità fissa di mecocianina in soluzione alcoolica o in polvere, ottenuta per evaporazione dell'alcool a temperatura ambiente e si rapportava la variazione del pH (Δ pH) al pH stesso della soluzione. La variazione si riteneva come positiva quando il pH cresceva (comportamento come base), negativa invece quando diminuiva (comportamento come acido). Dall'esame della curva della fig. 9 si vede che la

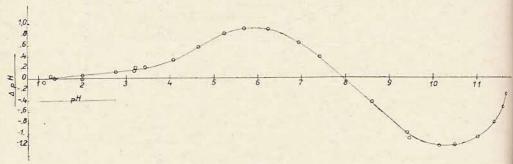


Fig. 9 Comportamento della mecocianina ai vari pH.

mecocianina si comporta come un anfolita: è un acido in ambiente alcalino, è una base in ambiente acido e ad un pH fra 7 e 8 ovvero 1 la mecocianina non è dissociata nè come acido nè come base

ovvero le sue valenze acide equivalgono quelle basiche. Il Na Cl riduce fortemente la basicità della mecocianina in ambiente acido.

DISCUSSIONE

I fatti più salienti rilevati in precedenza sono: 1) La variazione del pK in funzione del pH; 2) la correlazione secondo la (6) fra « grado di dissociazione apparente » e α ; 3) il comportamento anfotero della mecocianina.

pK, è noto, non rappresenta che log $\frac{1}{K}$, cioè il logaritmo decimale della costante di associazione. Siccome abbiamo visto che in zona acida la mecocianina si comporta come base, possiamo chiamare, come d'altra parte si ritenne in un primo tempo (6), con COH lo ionogeno, la cui costante di dissociazione dipenderebbe allora dal rapporto:

$$\frac{[\text{O}\cdot]\times[\text{OH}']}{[\text{COH}]} \tag{10}$$

Se il nostro pK dipendesse dalla (10) esso sarebbe allora un p K_b e risponderebbe a:

$$\log \frac{[\mathrm{COH}\,]}{[\mathrm{C}^{,}] + [\mathrm{OH}^{,}]} \ .$$

Poichè il color rosso della mecocianina ha la massima intensità alle forti acidità, dove dovrebbe esistere solo lo ionogeno, e si attenua fino a scomparire a pH > 5, al quale si dovrebbe avere la massima dissociazione alcalina, il colore dovrebbe essere legato allo ionogeno COH, mentre lo ione C. dovrebbe essere incolore. Ma in tal caso la curva di dissociazione apparente (fig. 6) dovrebbe essere parallela a quella della fig. 9, contrariamente al risultato sperimentale. Mentre la mecocianina presenta la minima saturazione rossa a pH = 4,6, al quale essa dovrebbe essere « dissociata » per il 99 %, la curva della fig. 9 (che chiameremo «curva di dissociazione potenziometrica») fa rilevare che la massima dissociazione come base avviene ad un pH = 6. Inoltre se per la mecocianina fosse valida la (10) anche la (1) dovrebbe allora avere anche validità e allora pK avrebbe dovuto essere costante e non variare in funzione del pH. Bisogna quindi ammettere o che non sia valida la (10) o che essa non rappresenti l'unico equilibrio. Che la mecocianina in acidi si comporti come base è un fatto noto da lungo tempo e risulta ancora chiaro dalla curva riportata nella fig. 9. Saremo perciò inclini a pensare che la (10) non rappresenti l'unico equilibrio. Abbiamo visto che

da pH 4,6 in su il colore della mecocianina in H Cl non si modifica praticamente più e che già a pH 4,6 si dovrebbe avere una dissociazione del 99 %. La «curva di dissociazione potenziometrica» dimostra invece un ulteriore aumento della «forza» basica fino a pH = 6. Tutto ciò dimostra che la variazione di colore se ha rapporti con la dissociazione basica non è tuttavia a questa direttamente ricollegabile, bensì attraverso un probabile composto, in equilibrio tautomerico con lo ionogeno. Ciò sarebbe ancora corroborato dall'esame delle curve di assorbimento isoidriche che mancano di un tratto o punto isobestico, il che indicherebbe che non sono più due i componenti del sistema. In favore di un equilibrio tautomerico starebbe ancora «l'effetto sali»: il NaCl abbiamo visto che sposta fortemente verso l'alcalino infatti la dissociazione e nel contempo ostacola la dissociazione alcalina della mecocianina.

Per la formulazione di equilibri tautomerici non si può non tener conto delle strutture in risonanza degli antociani (11). Secondo questa teoria non è la struttura oxonica o « carbonica », che spetta unicamente alle antocianine; il loro « normal state corresponds to resonance among them all » (19). Le strutture prevedibili sarebbero le seguenti:

Sviluppando una teoria quanto-meccanica del colore Pauling (20) ha avanzato l'ipotesi che l'intensità e l'altezza del colore dipendono per gli antociani (ed anche per gli altri coloranti) dalla risonanza della carica positiva da un atomo all'altro nell'ambito della molecola. Tale risonanza è in previsione possibile per le forme II-VI le quali perciò dovrebbero essere le responsabili del colore rosso della mecocianina in zona alcalina. Esse forme dovrebbero essere a loro volta in equilibrio con le forme I, le quali ci danno ragione delle proprietà basiche della mecocianina. E tutto ciò s'inquadra perfettamente nei nostri reperti sperimentali, che già da soli ci avevano portato a prevedere l'esistenza di un tautomero neutro colorato in equilibrio con un tautomero incolore alcalino. La forma basica ha una struttura ossonica, con Ossigeno «tetravalente» con un solo doppietto elettronico solitario e perciò stesso come se fosse depositario di una carica elettrica positiva. La ragione del comportamento basico della struttura benzopirilica è forse da ricercarsi nella capacità d'interferire nella dissociazione degli acidi. Nel caso dell' HCl si ha:

$$\frac{[H\cdot]\cdot[Cl']}{[H\ Cl]} = K_a \qquad (11)$$

Per il cloruro della struttura benzopirilica si avrà:

$$\frac{[\mathrm{Bp}\,\cdot]\,\,[\mathrm{Cl}']}{[\mathrm{Bp}\,\,\mathrm{Cl}]} = \,\mathrm{K}_{\mathrm{b}} \qquad (11\,\mathrm{a})$$

nella quale con Bp si è indicata la struttura benzopirilica.

Moltiplicando membro a membro, invertendo e prendendo i logaritmi decimali si avrà:

$$pH = pK_a + log \frac{[\text{Cl'}]}{[\text{H Cl}]} + pK_b + log \frac{[\text{Cl'}]}{[\text{Bp Cl}]} + log \left[\text{Bp·}\right]$$

Sviluppando i logaritmi dei rapporti avremo:

$$pH = pK_a + pK_b + log \frac{[Cl']^2}{[H \ Cl]} + log \frac{[Bp \cdot]}{[Bp \ Cl]}$$

Mettendo: $pK_a + pK_b = K$

si avrà:

$$pH = K + log \frac{[Cl']^2}{[H Cl]} + log \frac{[Bp^*]}{[Bp Cl]}$$
(12)

Siccome K è una costante e $\log \frac{[Cl']^2}{[HCl]}$ si può considerare

dipendente dall'acido, si può dire che la mecocianina interviene sul pH attraverso il log decimale del rapporto fra la concentrazione dello ione e dello ionogeno della sua struttura benzopirilica.

Poichè le forme I possono facilmente e reversibilmente passare nelle II-VI è molto probabile che i due gruppi di forme siano in equilibrio; equilibrio che dovrebbe spostarsi a favore delle forme II-VI ai pH bassi, ai quali dovrebbe predominare lo ionogeno delle strutture benzopiriliche, a favore delle forme I invece ai pH alti, nei quali per le strutture benzopiriliche dovrebbe predominare lo ione. A pH \cong 1 dovrebbero esistere solo le forme II-VI, a pH \cong 6 invece solo le forme I. Ciò perchè a pH \cong 1 le proprietà basiche sono nulle e massime invece a pH \cong 6. È perciò probabile che in equilibrio con le forme II-VI sia soltanto lo ionogeno delle forme I.

Il Na Cl, che sposta verso i pH alti la «dissociazione» della mecocianina, dovrebbe intervenire in detto equilibrio spostandolo fortemente a favore delle forme neutre. Responsabili dello spostamento sono forse sia il Na come il Cl': il primo per la sua carica elettrica positiva respingendo il catione benzopirilico, il secondo attraverso la (12) aumentando la concentrazione del Cl'.

Chiamando con C_i la mecocianina incolore, con C_c quella colorata delle forme II-VI, l'equilibrio fra queste e le forme I sarebbe il seguente:

$$C_c \stackrel{\longleftarrow}{\longrightarrow} C_i f(cH)$$
 (13)

dove con C_i f(cH) si vuol esprimere il concetto della variabilità della concentrazione della forma C_i in funzione del pH. Il 1° e 2° membro della (13) rappresentano già la risultante di vari equilibri. Ad equilibrio stabilito della (13) si avrà:

$$\frac{[C_i]}{[C_c]} f(cH) = K_t$$
 (14)

Mettendo: $\alpha = C_0$ per cui sarà anche $1 - \alpha = C_i$ si avrà invertendo e prendendo i logaritmi:

$$\log \frac{\alpha}{1-\alpha} + f(pH) = pK_t \qquad (15)$$

che si può mettere a raffronto con la (1).

Se pK varia in funzione di pH ciò significa che sec. la (1) le variazioni di pH non sono perfettamente compensate da variazioni corrispondenti di log $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ e che le differenze fra i valori trovati

di $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ e quelli che invece avrebbe dovuto avere secondo la (1) sono una funzione di pH. Poichè per $\alpha=0.5$ $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}=0$

per cui la (1) diventa: pH = pK, si può definire il pK come quel pH al quale l'indicatore è dissociato (o tautomerizzato) per il 50 % Se per la mecocianina il pK varia ciò significherebbe che la mecocianina sarebbe dissociata per il 50% a pH differenti, e siccome ciò non avrebbe senso, si potrebbbe allora pensare che la mecocianina si trasformasse in uno dei tanti tautomeri in risonanza, ognuno dei quali avrebbe una dissociazione apparente del 50 % a vario pH. Ma ad ogni scarto per quanto piccolo di pH corrisponde un nuovo pK per cui dovrebbero essere infiniti i tautomeri in risonanza della mecocianina. E siccome anche ciò è impossibile non resta che ammettere un continuo «assestamento» dell'equilibrio fra le forme che abbiamo chiamato Ci e Cc in modo che la quantità loro complessiva ai vari pH non sia = 1, ma vari. E ciò non può aversi se non ammettendo che alcune delle forme in risonanza non abbiano influenza sull'equilibrio (13), e solo altre, che chiameremo «attive», partecipino invece attivamente all'equilibrio (13). Ciò potrebbe esprimersi brevemente dicendo che la somma delle concentrazioni dei due componenti del sistema in equilibrio vari col variare del pH. Perciò solo alcune delle forme conglobate nei simboli Ci e Ce sono attive, contribuiscono cioè nella determinazione dell'equilibrio (13). Qualche dato numerico tratto dalla Tabella II vale a chiarire il presente concetto più che altre parole: in ac. citrico a pH = 4,3 il pK è 3,58; il che significa che le due forme in equilibrio sono in uguale concentrazione a pH = 3,58. A quest'ultimo pH il pK dovrebbe essere anch' esso di 3,58 ed invece si trova uguale a 3,4. Ora se si mettono = 100 tutte le molecole colorate ed incolori a pH 4,3, a questo pH 84 sono le molecole incolori, 16 quelle colorate: per quanto si è detto sopra a pH 3,58 le molecole colorate ed incolori dovrebbero essere uguali per numero fra di loro, cioè 50 ciascuno, ed invece si trova che ve ne sono 60 incolori e 40 colorate, cioè si trovano nel rapporto:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}.$$
 (16)

La differenza fra i valori trovati e quelli calcolati, secondo la interpretazione data sopra, sarebbe dovuta al fatto che sono entrate a «far parte» dell'equilibrio altre forme «attive», che le 100 molecole «attive» a pH 4,3 sono passate a 125 a pH 3,58. Infatti sostituendo nella (16) a 1 1,25 si ottiene per $\alpha=0.5$:

$$\frac{0,50}{1,25-0,50} = \frac{0,50}{0,75} = \frac{2}{3} \tag{17}$$

un rapporto cioè identico a quello della (16).

Secondo questa interpretazione perciò la mecocianina seguirebbe in effetti fedelmente la (1) e solo in apparenza se ne discosterebbe, in quanto altri equilibri vengono a turbare l'equilibrio del sistema (13). La combinazione di questi equilibri porta alle (5) e (6). La variazione di pK è perciò solo apparente e pure parzialmente apparente è la variazione di α in funzione del pH secondo la (6).

Le forme che possono turbare l'equilibrio (13), oltre che dalle II-VI (zona acida) è probabile derivino anche dalle seguenti, che verisimilmente sono anch'esse in equilibrio con le I e sulle quali avremo occasione di ritornare fra breve.

Dall'esempio numerico portato sopra e tratto da dati sperimentali si è visto infatti che con l'abbassarsi del pH aumenta il numero delle molecole «attive» le quali è probabile traggano origine da forme al di fuori di quelle dell'equilibrio (13) e che potrebbero appunto identificarsi con le VII-VIII. In conseguenza i valori di a e di pK, che si avvicinano di più a quelli calcolabili con la (1) dovrebbero essere quelli trovati ai pH più bassi, in corrispondenza dei quali è proprio presumibile che altre forme oltre le I-VI non ne esistano. Nè sembra a priori verisimile, data la notevole rassomiglianza strutturale, che alcune delle I o delle II-VI entrino a far parte ed altre no nell'equilibrio. Le curve ottenute con la (3) e la

(6) dovrebbero perciò avere una limitazione ai pH bassi, come infatti abbiamo già avuto occasione di far rilevare e come effettivamente viene dimostrato dal contrasto fra la curva della fig. 6, ottenuta con la (6) ed i risultati sperimentali. Infatti mentre l'esperimento dimostra che α diminuisce col decrescere del pH, secondo la (6) invece da pH 1,6 in giù α aumenta. Per ciò stesso il limite inferiore di validità della (6) si può fissare a pH 1,6 e corrispondentemente si potrebbe dedurre che da questo pH indietro potrebbe avere validità la (1), il cui limite superiore di validità sarebbe perciò dato da pH 1,6.

Le forme VII e VIII dovrebbero essere collegate col colore « più alto» (blu, azzurro) presentato dalle antocianine. Il loro carattere acido è dato dai gruppi fenolici, ed è rinforzato dalla carica positiva degli ossigeni, portanti un solo doppietto elettronico solitario, la quale scaccia perciò il protone (I9). Nella curva della fig. 9 si vede appunto che la massima acidità la mecocianina la presenta a pH \cong 10. A pH più elevati, ai quali l'acidità tende a ridursi, la mecocianina si trasforma probabilmente nelle forme IX e X, dalle quali infine a pH 12 prendono origine la leucoantocianina (36,35) e successivamente ac. protocatechico e fluoroglucina.

Non abbiamo approfondito ed estese le ricerche sul comportamento della mecocianina nella zona alcalina in quanto con l'invecchiarsi della soluzione alcoolica il suo comportamento cromatico può modificarsi radicalmente, come dimostrano le due Tabelle VI e VII eseguite a 3 mesi di distanza l'una dall'altra. Perciò i dati ottenuti non avrebbero dato affidamento veruno di certezza.

Т	A	В	E	Ъ	L	A	V	1

рН	D %	K	α	pK
6,8	43,2	. 365	0,335	7,1
9,136	16,7	. 777	0,713	8,74
9,329	16,4	. 785	0,718	8,92
11,905	8,1	1,092	7	_
12,845	8,2	1,086	-	
13,53	8,1	1,092	1 2 2 3	-

TABELLA VII
(Risultati conseguiti con la medesima soluzione a tre mesi di distanza)

рН	D %	K	α	pK
7,163	45,93	. 337	0,455	7,086
7,828	66,55	. 1775	0,978	6,176
8,158	70,73	. 15	-	_
8,349	70,23	. 153		_
9,275	70,54	. 152	= -	_
11,569	69,42	. 158	- 1	_

La sostanziale differenza di comportamento della mecocianina in soluzione alcolica con l'invecchiamento della soluzione può essere eliminata per «neutralizzazione» con NaOH o per essiccamento della sua soluzione alcoolica alla temperatura ambiente. Gli esperimenti riportati nelle seguenti due Tabelle VIII e IX sono stati eseguiti gli uni sopra la soluzione neutralizzata qualche giorno prima (Tabella VIII), gli altri sopra polvere della sostanza, ottenuta per essiccamento della soluzione alcoolica a temperatura ambiente, anche qualche giorno prima ed a breve intervallo di tempo, entrambi le serie di esperimenti, da quelli della Tabella VII.

TABELLA VIII

pН	D %	K	α	pK
6,59	26,59	. 5753	0,684	6,924
7,88	19,42	. 7116	0,846	7,14
12,369	14,42	. 8414	_	_

TABELLAIX

pН	D %	K	α	pK
5,408	49,96	. 3012		_
6,175	45,1	. 346	0,13	7,0
6,455	41,56	. 3817	0,22	7,005
7,87	29,16	. 5356	0,44	7,975
9,28	22,8	. 642	0,53	9,23
9,595	18,66	. 7292	0,59	9,437

Quello che malgrado l'instabililà della sostanza si può rilevare in zona alcalina è una variazione anche qui del pK, probabilmente secondo una funzione altrettanto ben determinabile come in zona acida. Non abbiamo ricavato la funzione in conseguenza dell'instabilità, l'insicurezza e la scarsità dei dati.

Crediamo tuttavia da quanto osservato poter fare le seguenti deduzioni:

- 1) É probabile che anche in zona alcalina lo spostamento del pK col pH sia in relazione «all'immissione» di altre molecole nell'equilibrio fra le forme colorate e quelle incolori.
- 2) Siccome il colore s'intensifica da pH 6 a pH 12 mentre la massima acidità la mecocianina la presenta a pH 10, non si può pensare all'identità del cromogeneo con lo ione (o lo ionogeno) e ammettere che le variazioni di colore siano solo relative alla dissociazione ionica di un acido, il cui ionogeno sia incolore e lo ione invece colorato. Con tutta probabilità siamo anche qui in presenza di un equilibrio complesso fra forme tautomere da una parte, ioni e ionogeni dall'altra.

Non è improbabile che le forme in risonanza IX e X siano le responsabili del colore in zona alcalina, in quanto in esse la carica elettrica positiva può oscillare fra gli atomi di C 1' e 5' e queste siano le forme prevalenti nell'estremo alcalino, dove si viene ad avere la minima acidità, e siano a loro volta in equilibrio con le forme VII-VIII, responsabili delle proprietà acide, le quali infine sarebbero a loro volta in equilibrio con le strutture benzopiriliche (forme Ia, b, c).

Anche in zona alcalina non è improbabile che ai più bassi pH si abbia un equilibrio semplice e che perciò a questi pH abbia validità la (1), come è dimostrato dal fatto (v. Tab. IX) che il pK da pH 6,17 a 6,45 praticamente non vari, mentre per uno scarto di pH quasi uguale (da 9,28 a 9,59) il pK si porti da 9,23 a 9,43.

CONCLUSIONI

Le variazioni di colore degli antociani in rapporto alla reazione del mezzo sono note da lungo tempo. Non è sopra di esse che abbiamo voluto soffermarci quanto sulle particolarità, sulle leggi sulle espressioni algebriche che governano e regolano i detti cambiamenti di colore, nonchè sullo studio delle forme o strutture che ad ogni zona di pH e quindi ad ogni colore competono. Sono emerse così delle nozioni, che non credo inutili sia per la conoscenza delle proprietà chimico-fisiche degli antociani, sia per lo studio generale degli indicatori, come infine per il ruolo e l'importanza biologica degli antociani.

È probabile infatti che altri indicatori seguano il comportamento della mecocianina e che il loro studio sistematico, sulla traccia di quello da noi condotto, possa portare all'amplificazione di quell'angusta serie di indicatori elaborata da Clark e da Sö-RENSEN e possa portare a più ampie e particolari e insospettate possibilità d'impiego pratico comodo e preciso per un numero notevole di altri indicatori scartati finora. I risultati del presente lavoro potrebbero poi costituire punto di partenza per lo studio dell'intimo meccanismo d'azione dell' « errore da sali » e forse anche dell' « errore da proteine » degli indicatori. L'enorme influeuza dei sali neutrissul colore della mecocianina messa in evidenza da noi, annulla infine la validità di tutte le proposte d'impiego degli antociani come indicatori acido-basici, sin qui avanzate senza criterio e serietà, e tutte le deduzioni circa la determinazione del pH del succo cellulare attraverso il colore dei vegetali stessi o di estratti in soluzioni saline di esse.

L'influenza dei sali sul colore dei vegetali contenenti antociani dev'essere considerevole. Essa consiste nel « fissare » un colore mantenendolo anche a pH compatibili con la vita cellulare ed in corrispondenza dei quali, in assenza dei sali, gli antociani in qualsivoglia alta quantità sarebbero pressocchè incolori. L'ineguale distribuzione dei sali nella cellula, in corrispondenza di organuli e di membrane, potrebbe già di per se sola portare a modificazioni del colore già nell'ambito della stessa cellula. Certo che non è questo l'unico fattore di colorazione degli antociani nella cellula vegetale; esso è uno dei tanti, ma non credo dei meno importanti (42). Esso andrebbe ad aggiungersi agli altri effetti biochimici influenzanti il colore dei vegetali e costituenti altrettanti caratteri mendeliani ereditari, indipendenti ed interagenti.

Il nostro studio ci ha permesso di rilevare la possibilità d'impiego della mecocianina per la determinazione del pH acido entro determinati limiti e, nel caso che si conosca la natura dell'acido, in assenza di sali. Le limitazioni d'impiego sono numerose, ma i risultati sono esatti e l'uso economico.

Dal punto di vista biologico la larga diffusione degli antociani nei fiori frutta e molte altre parti di vegetali, la loro stretta parentela chimica con i catecoli e le antoxantine (flavoni, flavonoli, flavanoni, isoflavoni), delle quali dovrebbe far parte il fattore P (= fattore permeabilità), la possibilità intravista, ammessa ma non ancora comprovata in vivo di far parte di sistemi redox credo giustifichino già di per sè sole il lavoro, che può contribuire a chiarire qualche punto dei problemi sopra esposti.

In vitro gli antociani si riducono reversibilmente in catecoli con Zn—ac acetico e in via fitochimica. Non si è riusciti invece a realizzare il processo opposto. Ragione per cui Reichel & Burkart credono che le piante o dispongono di un sistema redox sconosciuto ovvero che gli antociani siano in esse formate direttamente senza lo stadio delle antoxantine. Non è improbabile che solo qualcuna delle forme in risonanza sia in equilibrio redox con le antoxantine e che perciò solo dall'apparenza di un colore nelle piante possa desumersi la presenza e la localizzazione di un processo redox, con formazione di antocianine dalle antoxantine. Crediamo che su questa via possa essere avviato l'importante annoso problema. Non è poi escluso che in certe zone del pH (e perciò con certi colori) le relative forme in risonanza tendono a ridursi, in altre zone invece ad ossidarsi.

RIASSUNTO

- 1) Le curve d'assorbimento approssimative della mecocianina mostrano un netto massimo sui 500 m μ, da pH 1 a 5, un altro massimo spostato verso il rosso a m μ 570 da pH 8 in su. A pH > 12 la mecocianina viene in pochi minuti scissa in fluoroglucina e acido protocatechico, donde la comparsa del colore verde (blu + giallo) prima, giallo chiaro dopo a scissione avvenuta. I sali (NaCI) modificano le curve d'assorbimento.
- 2) I cambiamenti di colore della mecocianina col pH non seguono l'espressione fondamentale: pH = pK + $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$, ma un'altra generale:

$$- \operatorname{apH^2} + (b-1) \operatorname{pH} = - \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Il pK varia in funzione del pH secondo l'espressione generale:

$$pK = -a pH^2 + b pH$$

La ragione della variazione viene riportata all'immissione di nuove forme « attive » negli equilibri che stabiliscono le dette relazioni. Il limite inferiore di validità dell'espressioni di cui sopra è a pH 1,6; il limite superiore pare vari con la natura dell'acido ed è compreso fra pH 4 e 5. Da pH 1,6 in giù ha forse validità l'espressione (1).

3) Ad ogni zona di pH corrisponde probabilmente una struttura (od un insieme di strutture in equilibrio). È altresi probabile che non alle forme acide (in mezzo alcalino) o alcaline (in mezzo acido) spetti il colore, bensì a forme neutre in equilibrio con queste. Le proprietà basiche della struttura benzopirilica sono riportabili alla carica elettrica positiva della medesima in corrispondenza dell'O oxonico, che probabilmente riduce il grado di dissociazione o il coefficiente di attività dell'acido. Le proprietà alcaline sono invece riferibili alle strutture chinoniche, il cui O

elettropositivo scaccia il protone. Il Na Cl ostacola, tanto più quanto più è concentrato, la formazione di strutture benzopiriliche, dai cromogeni rossi, spostando fortemente verso i pH elevati il grado di dissociazione apparente.

RÉSUMÉ

- 1) Les courbes d'absorption de la mécocyanine montrent un maximum approximative à 500 m μ à un pH de 1 à 5, et un autre maximum déplacé vers le rouge, qu'on distingue bien à un pH 8. A pH > 12 la mécocyanine vient rapidement détruite en donnant lieu à la phluoroglucine et à l'ac. pyrocathechique, en même temps que le couleur vire au vert (bleu + jaune) et ensuite au jaune. Les sels (NaCl) modifient les courbes d'absorption.
- 2) Les changements de couleur de la mécocyanine par le pH ne suivent pas la loi génerale: pH = pK + $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ mais l'expression suivante:

$$- a pH^2 + (b - 1) pH = - log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

pK varie en fonction du pH sélon l'expression génerale:

$$pK = -a pH^2 + b pH$$

On rapporte la cause de cette variation à l'introduction de nouvelles formes « actives » dans les équilibres, qui sont à base des rélations ici données.

Les limites de validité des expressions vont de pH 1,6 à pH 4-5. Au dessous de pH 1,6 c'est, peut être, l'expression pH = pK + $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ qui a validité

3) On peut assigner à la mécocyanine une structure pour chaque zone de pH. Il est probable que le couleur provient non de formes acides (en milieu alcalin) ou des formes alcalines (en milieu acide) mais bien des structures neutres en équilibre avec les prémiers. La charge électrique positive de l'O de la structure benzopyrilique est responsive des proprietés basiques; les structures chinöides au contraire des proprietés acides. Na Cl semble s'opposer à la formation des structures benzopyriliques.

SUMMARY

- 1) Mecocyanin exhibits two absorption maximums in the visible: towards 500 m μ from pH 1 to 5, towards 570 m μ at pH > 8. At pH > 12 mecocyanin undergoes dissolution within a few minutes, phluoroglucine and pyrocathechic acid taking in the meantime place and the colour becoming green and then yellow. Salts, such as Na Cl, change the absorption curves.
- 2) Man cannot estimate mecocyanin colour variation from the pH fonction by the general relationship: $pH = pK + \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$; the following

relationships have been found: $-a pH^2 + (b-1) pH = -\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ and $pK = -a pH^2 + b pH$, which relate pH to α and pK.

pK variation has been interpreted as being due to intervention or displacement of molecules, which are capable to influence equilibria states. Validity ranges of the given relationships go from pH 1,6 to 4 - 5. Under pH 1,6 relationship pH = pK + $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$ may have full value

3) Some structures of mecocyanin, in resonance among them, can be assigned to every pH zone. Mecocyanin red colour in acid solution, where mecocyanin exhibits alkaline properties, and mecocyanin violet colour in alkaline solution, where mecocyanin exhibits acid properties, are probably not directly responsible of colour itself. Other structures than cathions (benzopyrilium) or anions (chinoids) are probably responsible of mecocyanin colours. Neutral salts, as Na CI, inhibit the formation of benzopyrilium structures.

ZUSAMMENFASSUNG

1) Die Absorptionskurve von Mecocyanin zeigt einen Berg in säuren Medium zu 500 m μ (pH 1 - 5), und einen Berg in alkaline Medium zu 570 m μ (pH > 8).

Mecocyanin ist plötzlich gespalten in Phluoroglucin und Protocathechinsäure bei pH > 12. Die Farbe bekommt grüne und dann gelbe. Na Cl verändert die Absorptionskurve.

2) Mecocyaninfarbenumschlage ist eine pH Funktion, nach der klassische Formel:

$$pH = pK + \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

wenn pH < 1,6 ist. $-\alpha$ und pK sind beide Funktionen von pH nach den Formeln: $-\alpha$ pH² + (b - 1) pH = $-\log\frac{\alpha}{1-\alpha}$ und pK = $-\alpha$ pH² + b pH wenn $4 \div 5 > \text{pH} > 1,6$ ist.

Die Abwechselung von pH ist wahrscheinlich zu schreiben zu Molekelnzahlverwechselung zu, die die Gleichgewichtslage bedingen.

3) Man kann schreiben eine bestimmte Molekülbau zu jeder pH Zone zu. Die röten Mecocyaninmolekülgestälten, die alkaline Eigenschaften besitzen, und die weilchenblauen Mecocyaninmolekülgestälten, die säure Eigenschaften besitzen, sind nicht wahrscheinlich unmittelbar verantwortlich für Farben, wohl aber andere Molekülgestälten, die in Gleichgewicht mit den ersten sind. Neutralsalzen, so wie Na Cl, hindern die Bildung von Benzopyriliumgestalten.

BIBLIOGRAFIA

(1) Bergman E.: 1933, Erg. Physiol., 35, 158.

(2) BUCH J. S. and HEILBRON J. M.: 1924, J. chem. Soc., 123, 2521.
 (3) BUXTON B. H. and DARBISHIRE F. W.: 1929, J. Genet., 21, 71.

(4) CHEVALLIER A.: 1820, J. Pharmacie, 6, 177.

(5) CLARK W. M.: The determination of hydrogen ions., III Ed., Baillière, Tyndall & Cx, London, 1928.

(6) Dekker J.: Die Anthocyane. Da Houben J.: Die Methoden der organischen Chemie, B. III, III Ed., G. Thieme, Leipzig, 1930, pagg. 1009-59.

(7) Fonseca E. L. and. R. Robinson: 1931, J. chem. Soc., 2730.

(8) GROVE K. E., MOTOTARO IMBUSE and R. ROBINSON: 1934, J. chem. Soc., 1698. (9) GUILLIERMOND A.: 1933 e 1934, Rév. gén. Bot., 45 e 46, 158, 258, 307, 379, 455, 508, 596, 683 e 50, 89.

(10) HARROW B.: 1930 II, Science (N. Y.) 486.

(11) HILL D. W.: 1936, Chem. Rev., 19, 27. (12) Jonesco St.: 1921, C. R. hébd. d. séanc. Acad. Sc., 173, 426. (13) Jonesco St.: 1922, C. R. hébd. d. séanc. Acad. Sc., 174, 1635.

(14) KARRER P., R. WIDMER, A. H. HELFENSTEIN, W. HÜRLIMAN, O. NIEVERGELT und P. TH. Monsarrat: 1927, Helv. Chim. Acta, 10, 729.

(15) KARRER P. und A. HELFENSTEIN: 1932, Ann. Rev. Biochem., 1, 550.

(16) LAWRENCE W. J. C.: 1932, 1, Nature (London), 834. (17) LEVY F. and ROBINSON R.: 1931, J. chem. Soc., 2715.

(18) NOACK K.: 1922, Z. Bot., 14, 1.

(19) PAULING L.: 1939, Fortschritte d. Chem. org. Naturstoffe, 3, 218.

(20) PAULING L.: 1939, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 25. (21) PAYEN A. et CHEVALLIER A.: 1822, J. Pharmacie, 8, 483.

- (22) PELLAGRI G.: 1876, Gazz. Chim. It., 6, 35.
 (23) PRATT D. B. and SWARTOUT H. D.: 1930, 1, Science (N. Y.), 486. (24) Pratt D. B. and R. Robinson: 1923, J. chem. Soc., 123-4, 745.
- (25) REICHEL L. and W. BURKART: 1938, Lieb. A., 536, 164. (26) ROBERTSON A. and R. ROBINSON: 1929, Biochem. J., 29, 35. (27) ROBERTSON A. and R. ROBINSON: 1926, J. chem. Soc., 1951.
- (28) ROBERTSON A. and R. ROBINSON: 1926, J. chem. Soc., 1951.
- (29) Robinson G. M. and Robinson R.: 1932, Biochem. J., 26, 1647. (30) Robinson G. M.: 1939, J. amer. chem. Soc., 61, 1606.
- (32) ROBINSON G. M. and ROBINSON R..: 1931, Biochem. J., 25, 1637. (33) ROBINSON G. M. and ROBINSON R..: 1933, Biochem. J., 27, 206.
- (34) Robinson G. M., and R. Robinson: 1932, Biochem. J., 26, 1647. (35) ROBINSON G. M., and R. ROBINSON: 1933, Biochem. J., 27, 206.

(36) ROSENHEIM O.: 1920, Biochem. J., 14, 178. (37) SACHER J. F.: 1910, Chem. Z., 34, 1333.

(38) SCHMID L. und R. HUBER: 1930, Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math. - Naturwiss Kl., 1049.

(39) SCHMID L. und R. HUBER: 1931, Monath., 57, 383.

(40) Schon S. H.: 1927, Helv. Chim. Acta, 10, 907. (41) Scott-Moncrieff R.: 1930, Biochem. J., 24, 753.

(42) Scott-Moncrieff R.: 1939, Erg. Enzymfschg., 8, 277. (43) SMITH E. P.: 1933, Protoplasma, 18, 112.

(44) SÖRENSEN S. P. L.: 1912, Erg. Physiol., 12, 393. (45) TASAKI T.: 1927, Acta Phytochimica, 3, 1.(46) Weber F.: 1936, Protoplasma, 26, 100.

- (47) Wheldle M.: The anthocyanin pigments of plants. Cambridge University Press, 1916, pagg. 318.
- (48) Wilstätter R. und R. Zöllinger: 1916, Lieb. A., 412, 195 e 1915, Lieb. A., 408, 147 (insieme con la Mallison).

(49) WILSTÄTTER R. und F. J. WEIL: 1916, Lieb. A., 412, 182.

CARLO MOSCARDINI

Contributo alla conoscenza dei "Coccinellidi," del modenese e del reggiano con la descrizione di una nuova aberrazione di *Thea vigintiduopunctata* L. (*)

Tra il 1877 ed il 1882 tre A.A. — F. Piccioli (Bull. Soc. Ent. Ital. 1877) V. Ragazzi (Ann. Soc. Nat. Modena, vol. I, 1878) e A. Carruccio (Rend. Soc. Nat. Modena, vol. I, 1882) — pubblicarono alcune note sui Coccinellidi del modenese e del reggiano. Solamente 17 specie furono elencate (2 dal Piccioli, 14 dal Ragazzi e 1 dal Carruccio), ed alcune di queste, conservate ancora nel nostro Museo, sono risultate di errata determinazione.

È solamente dopo oltre un decennio di raccolte da me effettuate che mi appresto a darne un nuovo elenco nel quale figurano 23 generi, 27 specie e 55 varietà o aberrazioni. 16 di queste aberrazioni che non risultano ancora citate per la nostra regione saranno contrassegnate con asterisco. Viene descritta inoltre una aberrazione, risultata finora non descritta, della Thea vigintiduopunctata L.

Porgo un ringraziamento al Dott. Felice Capra di Genova per essermi stato di aiuto nell'appianare alcune incertezze sulla determinazione e per essermi stato largo di consigli in questo studio. Ringrazio pure il Prof. Celso Guareschi per avermi procurato copioso materiale della zona di S. Michele dei Mucchetti (Sassuolo).

Le seguenti specie citate nel lavoro di Ragazzi vanno corrette come segue:

Coccinella mutabilis? (non citata da alcun A. e non trovata in collezione).

- » bipunctata L. Adalia bipunctata Lin.
- » marginepunctata Mar. (non trovata in collezione; probabilmente è l'Harmonia marginepunctaja L. citata dal Reitter per l'Europa.
- » impuslulata L. (non trovata in collezione; probabilmente si riferisce alla Synharmonia conglobata var. impustulata L. citata però solo per Trentino-Ven. Trid. Lomb. Sard. Nap.).

^(*) Dall' Istituto di Zoologia dell' Università di Modena, diretto dal Prof. Celso Guareschi.

Coccinella 14-punctata F. - Prophylaea 14-punctata Lin.

- 16-guttata L. Halyzia 16-guttata Lin.
- » 22-punctata L. Thea 22-punctata Lin.
- » Bis-septempunctata L. Calvia 14-guttata Lin.

Chilocorus renipustulatus Scr. (non trovata in collezione, ma non essendo mai stata citata per la nostra regione probabilmente si riferisce alla bipustulata L.

Epilachna globosa Schneid. (non citata da alcun A. e non trovata in collezione; probabilmente si riferisce all' Ep. argus Pourc.)

COCCINELLIDAE

EPILACHNINAE

Epilachna Redt.

Argus Four. - Ventasso (raccolta dal prof. Fiori A.).

Subcoccinella Huber, Guérin.

24-punctata L. - Modena - S. Michele - S. Valentino.

- ab. quadrinotata Fabr. S. Michele-S. Valentino.
- » meridionalis Molsch. Modena S. Michele S. Valentino Prignano.
- » 25-punctata D. Ros. Modena S. Michele M. Gibbio S. Valentino.
- » biundulata D. Beffa S. Michele.

Subfam. Coccinellinae

Trib. Coccidulini

Coccidula Sthep.

rufa Herbst. - Modena.

Trib. Seymnini.

Pullus Muls.

auritus Thunb. — Modena · S. Michele. suturalis Thunb. — M. Gibbio. Haemorrhoidalis Herbst. — Modena.

Scymnus Kug.

frontalis Fabr. — Modena - M. Gibbio - PrIgnano - S. Valentino. interruptus Goeze — Modena - M. Gibbio. rubromaculatus* Goeze — Modena.

Nephus Mils. -

guadrimaculatus Hbst. - Modena - Valestra.

Stethorus Weise.

punctillus Weise - Modena.

Trib. Hippodamini

Adonia Muls.

variegata Goeze - Modena - Sassuolo - Mussina.

- ab. constellata Laich. Modena S. Michele Piandellagotti S. Valentino.
- » angulosa Weise Modena.
- » negletta Weise Modena.
- » biconstellata * Sajo Modena.
- » 9-punctata Schr. Modena.
- » carpini Goeze Modena S Michele Levizzano S. Valentino.
- » velox Weise Modena.
- » undecimpunctata Schr M. Gibbio.

var. Portae D. Beffa - Mussina.

Anisosticta Dup.

novemdecimpunctata L.

ab. pallida Rossi - Albareto.

Semiadalia Crotch.

undecimnotata Schnd. - Modena · S. Michele.

- ab. 9-punctata Fourcr. Modena S. Michele.
- » cardui Brahm. Modena.
- » fulvimana Motsch. Modena.
- » Schafferi * Weise Modena.

Trib Coccinellini

Aphidecta Weise.

obliterata L. - Vignola.

Adalia Muls.

bipunctata L. - Modena - S. Michele.

- ab. quadrimaculata Scop. Modena S. Michele Mussina.
- » sexpustulata L Modena Mussina.
- » hastata * Oliv. Modena.
- » semirubra Weise Modena.
- » interpunctata * Hav. Modena.
- var. inaequalis Weise S. Michele.

 decempunctata L. —
- var. 10-pustulata L. Vignola.

Coccinella Linné.

septempunctata L. - Modenese e Reggiano.

quinquepunctata L. - Modena - S. Michele - S. Valentino.

var. Rossi* Weise — Modena · M. Gibbio.

14-pustulata L. - Modena - S. Michele - M. Gibbio.

Synharmonia Gangl.

lyncea Oliv. - Modena.

- var. pineti Weise Modena. conglobata Lin.
- ab. Regi * Sic. Modena.
 - » rosea* Deg. Modena.
- » gemella Herbst. Modena.
- » meridionalis G. Müll. Modena S. Michele.
- » Heydeni Lem. Modena.

Harmonia Muls.

quadripunctata Pont.

- ab. pudica * Mad. Modena.
- » pinastri Weise Modena.
- » 16-punctata Fabr. Modena M. Gibbio.
- » abieticola * Weise Modena.

Trib. Halyziini

Thea Muls.

22-punctata L. - Modena - S. Michele - S. Valentino - Mussina.

- ab. signifera * Weise Modena.
- » lateripunctata Weise S. Michele S. Valentino.
- » mutinensis * Mosc. nuova aberrazione Modena (vedi descrizione a pag. 7).

Vibidia Muls.

12-guttata Poda - Modena - Mussina.

Calvia Muls.

15-guttata Fabr. - Modena - Reggiolo.

Myrrha Muls.

octodecimguttata L.

var. silvicola Weise - M. Gibbio.

Prophilaea Muls.

14-punctata L. - Modena - Albareto - S. Michele - S. Valentino.

- ab. pedemontana * D. Beffa Modena.
- » Beffae Mader. Modena.
- » 12-pustulata Pont. Modena.
- » conglobata Weise Modena S. Michele.
- » Frivaldskyi Weise Modena.
- » leopardina Weise Modena.
- var. perlata Weise Modena S. Michele.
- ab. palustris Waltl. S. Valentino.
- » moravica * Walt. Castelfranco E.
- » angularis Sajo S. Valentino.
- » parapunctata * Scop. S. Valentino.
- » suturalis * Weise Modena.

ab bifasciata Fleisch. - Modena.

» fasciata Fleisch. S. Michele.

Trib. Chilocorini

Chilocorus Leach.

bipustulatus L. - Modena - S. Michele - M. Gibbio.

Exocomus Redt.

flavipes Thumb. — Appennino modenese. quadripustulatus L. — Modena.

ab. fioralis Molsch. — Modena.

Platinaspis Redt.

luteorubra Goeze - Modena.

Nuova aberrazione della

Thea vigintiduopunctata L.

È caratterizzata oltre che dalla fusione dei punti 4+5, dalla fusione dei punti 3+7, formando con la fusione di questi due ultimi una linea longitudinale ben marcata.

ab. mutinensis Mosc.

Hab. dintorni di Modena.

RIASSUNTO

Nel riprendere dopo oltre sessanta anni lo studio della fauna modenese e reggiana iniziata nell'Istituto di Zoologia di Modena per opera di A. Carruccio, l'A. presenta l'elenco completo dei Coccinellidi finora raccolti nelle provincie di Modena e Reggio Emilia, descrivendo una nuova aberrazione, aggiungendo molte specie e correggendo alcuni errori di cui erano incorsi i precedenti AA.

BIBLIOGRAFIA

Capra F. — Note sui Coccinellidi, « Mem. Soc. Ent. It. », 1944, Genova.

ID. — Appunti sopra alcuni Coccinellidi Paleartici. « Ann. Museo Civico Stor. Nat. », Genova 1924.

Luigioni P. - I Coleotteri d'Italia. «Catalogo», Roma 1929.

MULSANT M. E. - Coccinellides. Paris 1866.

PORTA A. - Fauna Coleopterorum Italica. Vol. III, Piacenza 1929.

Reitter E. - Catalogus Coleopterorum Europae. Mödling 1891.

Schatzmayr A. — Appunti Coleotterologici IX. « Natura ». Milano 1943.

Sui sistemi lagrangiani con forze dipendenti dalle accelerazioni

Nota importante.

Per la lettura del presente lavoro, fare attenzione bene alle T diritte e alle T inclinate, così dicasi per le U diritte e le U inclinate.

Introduzione.

Nel presente lavoro considero innanzitutto i sistemi lagrangiani con vincoli variabili col tempo, soggetti a forze dipendenti dalle accelerazioni.

Ammessa l'esistenza del potenziale cinetico, le componenti lagrangiane delle forze risultano funzioni lineari delle accelerazioni e quadratiche delle velocità. Nel caso, poi, di vincoli indipendenti dal tempo, supposto che m coordinate siano ignorabili, come conseguenza dell'esistenza dell'integrale dei momenti, dimostro che il sistema dato si riduce ad un nuovo sistema lagrangiano equivalente ad un sistema olonomo con n-m gradi di libertà e con vincoli indipendenti dal tempo Determino quindi le condizioni per cui le forze del sistema ridotto siano conservative.

I risultati ottenuti li applico, infine, al caso particolare, di notevole interesse fisico, che riguarda il moto relativo di due elettroni che si attraggono con la legge di Weber, secondo la quale la forza di attrazione dipende, appunto, dall'accelerazione radiale ed ammette il potenziale cinetico.

In questo caso, il problema viene ricondotto alle quadrature, assegnando l'equazione della traiettoria relativa che è prossima ad un'orbita Kepleriana, nonchè l'equazione del tempo.

§ 1. - Prendiamo in considerazione, col solito significato dei simboli, le equazioni lagrangiane

(1)
$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_r} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_r} = Q_r \quad , \quad (r = 1, 2, 3, \dots, n).$$

Supponiamo che esista il potenziale cinetico L=T+V con

(2)
$$V = U + \sum_{1}^{n} {}_{s} U_{s} q_{s} + \frac{1}{2} \sum_{1}^{n} {}_{st} U_{st} \dot{q}_{s} \dot{q}_{t}$$
, $= (U_{st} U_{ts})$

$$U = U(q_1, \ldots, q_n, t)$$
, $U_s = U_s(q_1, \ldots, q_n, t)$, $U_{st} = U_{st}(q_1, \ldots, q_n, t)$.

Il sistema di equazioni (1) si trasforma, allora, nel seguente:

(1')
$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_r}\right) - \frac{\partial T}{\partial q_r} = \frac{\partial V}{\partial q_r} - \frac{d}{dt} \frac{\partial V}{\partial \dot{q}_r}, \quad (r = 1, 2, 3, ..., n).$$

Deve essere, dunque:

$$Q_r = rac{\partial \ V}{\partial \ q_r} - rac{d}{d \ t} \left(rac{\partial \ V}{d \ \dot{q}_r}
ight) \quad , \quad (r=1\,,2\,,3\,,\ldots,n\,). \ ^{(1)}$$

Nel caso che i vincoli siano dipendenti dal tempo, si ricava:

$$(3) \ Q_r = \frac{\partial \ U}{\partial q_r} + \sum_s \left(\frac{\partial \ U_s}{\partial \ q_r} - \frac{\partial \ U_r}{\partial q_s} \right) \dot{q}_s + \frac{1}{2} \sum_{st} \left(\frac{\partial \ U_{st}}{\partial \ q_r} - \frac{\partial \ U_{rs}}{\partial \ q_t} \right) \dot{q}_s \ \dot{q}_t - \frac{\partial \ U_r}{\partial \ t} - \sum_s \frac{\partial \ U_{rs}}{\partial \ t} \dot{q}_s - \sum_s \ U_{rs} \ \ddot{q}_s$$

Le componenti lagrangiane delle forze sono, dunque, funzioni lineari delle accelerazioni e quadratiche delle velocità, e quando sono di questa forma, esiste il potenziale cinetico L.

Supponiamo, ora, che, i vincoli siano indipendenti dal tempo, cioè le quantità a_{rs} , U, U_s , U_{st} dipendano soltando dalle q; supponiamo, inoltre di trovarci nel caso di ignorabilità di m coordinate lagrangiane $q_1, q_2, q_3, \ldots, q_m$ (m < n). Allora, tenuta presente la:

(4)
$$L = T + V = \frac{1}{2} \sum_{1}^{n} r_{s} a_{rs} \dot{q}_{r} \dot{q}_{s} + U + \frac{1}{2} \sum_{s} t U_{s} \dot{q}_{s} \dot{q}_{t} + \frac{1}{2} \sum_{s} t U_{s} \dot{q}_{s} \dot{q}_{t}$$

si ha:

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, (i = 1, 2, 3, ..., m),$$

e sussistono gli integrali dei momenti cinetici

$$(5) \; \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} + U_i + \sum_{1 s}^n U_{si} \, \dot{q}_s = \alpha_i \, (\, \text{costante}) \, , \, (i=1\,,2\,,3\,,...\,,n).$$

che si possono scrivere:

(6)
$$\sum_{1}^{m} (a_{ij} + U_{ij}) \dot{q}_{j} + \sum_{m+1}^{n} (a_{is} + U_{is}) \dot{q}_{s} + U_{i} = \alpha_{i},$$

$$(i = 1, 2, 3, ..., m).$$

⁽¹⁾ Vedi Whittaker, Analytical Dynamics, Cap. II, n. 31, pag. 44.

Supponiamo che il determinante delle $||a_{ij} + U_{ij}||$, (i,j = 1,2,...,m) sia diverso da zero e indichiamo con $\Phi^{ij} = \Phi^{ji}$ l'elemento reciproco di $a_{ij} + U_{ij}$ in tale determinante; si ricava:

(7)
$$\dot{q}_i = \sum_{1}^{m} j (\alpha_j - U_j - \lambda_j) \Phi^{ij}, (i = 1, 2, ..., m),$$

dove si è posto

$$\lambda_j = \sum_{m+1}^m (a_{js} + U_{js}) \dot{q}_s$$
, $(j = 1, 2, \ldots, m)$.

Poniamo, ora

(8)
$$T = T + S = \frac{1}{2} \sum_{st} (a_{st} + U_{st}) \dot{q}_s \dot{q}_t = \frac{1}{2} \sum_{j=st}^{n} b_{st} \dot{q}_s \dot{q}_t$$

dove $b_{st} = b_{ts} = a_{st} + U_{st}$ e separiamo in T i termini quadratici in \dot{q}_i , (i = 1, 2, ..., m); i termini bilineari nelle \dot{q}_i , (i = 1, 2, ..., m) e nelle \dot{q}_h , (h = m + 1, ..., m) e i termini quadratici nelle \dot{q}_h , (h = m + 1, ..., m).

Possiamo scrivere:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}' + \mathbf{B} + \mathbf{T}^*$$

eon T' =
$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{m} j b_{ij} \dot{q}_{i} \dot{q}_{j}$$
; $B = \sum_{i=1}^{m} \sum_{m=1}^{n} b_{ih} \dot{q}_{i} \dot{q}_{h}$;

$$T^* = \frac{1}{2} \sum_{m+1}^{n} b_{rs} \dot{q}_r \dot{q}_s$$
.

In virtù della (7) e tenendo presente che

(10)
$$\sum_{1}^{m} b_{ij} \Phi^{j\nu} = \begin{cases} 0 \text{ per } i \neq \nu \\ 1 \text{ per } i = \nu \end{cases}$$

si ricava

(11)
$$\mathbf{T}' = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{m} q^{ij} \left(\alpha_i - \overline{U}_i - \lambda_i \right) \left(\alpha_j - \overline{U}_j - \lambda_j \right)$$
, e ponendo

$$\mathbf{T}_{0}^{\prime}=rac{1}{2}\sum\limits_{1}^{m}_{ij}\;\Phi^{ij}\;\left(lpha_{i}-U_{i}
ight)\left(lpha_{j}-U_{j}
ight)\,,$$

(12)
$$\mathbf{T}_{1} = \sum_{i}^{m} ij \; \Phi^{ij} \; \lambda_{i} \; (\alpha_{j} - U_{j}) \; .$$

$$\mathbf{T'}_{2} = \frac{1}{2} \sum_{j=ij}^{m} \Phi^{ij} \lambda_{i} \lambda_{j}$$
;

risulta:

(13)
$$T' = T'_{0} - T'_{1} + T'_{2}$$

Analogamente si ha:

(14)
$$B = \sum_{1}^{m} \lambda_{i} \dot{q}_{i} = \sum_{1}^{m} i_{j} \lambda_{i} (\alpha_{j} - U_{j} - \lambda_{j}) \Phi^{ij} = \mathbf{T}'_{1} - 2\mathbf{T}'_{2}$$
.

Ne segne:

(15)
$$L = T + V = \mathbf{T} + \sum_{i=1}^{m} i U_i \Phi^{ij} (\alpha_j - U_j - \lambda_j) + \sum_{m=1}^{n} U_h \dot{q}_h + U$$

e, per la funzione lagrangiana ridotta $L^* = L - \sum\limits_{i}^{m} i \; lpha_i \; \dot{q}_i$:

(16)
$$L^* = T^* + T'_1 - T'_0 - T'_2 + \sum_{m+1}^n U_h \dot{q_h} + U.$$

Osserviamo che T* e T'₂ sono funzioni omogenee di secondo grado nelle q_{m+1}, \ldots, q_n , T'₁ è omogenea di secondo grado nelle stesse q_{m+1}, \ldots, q_n e T'₀ è una funzione omogenea di grado zero. Si deduce, in ogni caso, per la funzione caratteristica H^* del sistema langrangiano ridotto:

(17)
$$H^* = T^* + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{m} \Phi^{ij} (\alpha_i - U_i) (\alpha_j - U_j) - \frac{1}{2} \sum_{ij}^{m} \Phi^{ij} \lambda_i \lambda_j U.$$

Ponendo ora:

(18)
$$\Theta_2 = \frac{1}{2} \sum_{m+1}^{n} (b_{rs} + \sum_{j=1}^{m} ij \Phi^{ij} b_{ir} b_{js}) \dot{q}_r \dot{q}_s$$

(19)
$$\Theta_1 = \mathbf{T'}_1 + \sum_{m+1}^{n} U_h \, \dot{q}_h = \sum_{m+1}^{n} \left[U_h + \sum_{1}^{m} ij \, \Phi^{ij} \left(\alpha_j - U_{-} \right) b_{ih} \right] \dot{q}_h = \sum_{h=1}^{m} U_h \, \dot{q}_h ,$$

(20)
$$U = U - T_0 = U - \frac{1}{2} \sum_{1ij}^{m} \Phi^{ij} (\alpha_i - U_i) (\alpha_j - U_j)$$
,

si ha:

$$L^* = \Theta_{\scriptscriptstyle 2} + \Theta_{\scriptscriptstyle 1} + \mathbb{U} \quad \mathrm{ed} \quad H^* = \Theta_{\scriptscriptstyle 2} - \mathbb{U}_{\scriptscriptstyle 1} \,.$$

Le equazioni del moto del sistema lagrangiano ridotto

(22)
$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L^*}{\partial \dot{q}_h}\right) - \left(\frac{\partial L^*}{\partial q_h}\right) = 0$$
 , $(h = m+1, ..., n)$,

diventano, allora:

(23)
$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \Theta_{z}}{\partial \dot{q}_{h}} \right) - \frac{\partial \Theta_{z}}{\partial q_{h}} = \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial q_{h}} + \sum_{m=1}^{m} \frac{\partial \mathbf{U}_{r}}{\partial q_{h}} \dot{q}_{r} - \frac{d\mathbf{U}_{h}}{dt} , \quad (h = m + 1, \dots, n) .$$

I secondi membri di tali equazioni sono funzioni lineari nelle $\dot{q}_{m+1},\ldots,\dot{q}_n$ e, perciò, il sistema lagrangiano ridotto è equivalente ad un sistema olonomo con n-m gradi di libertà, a vincoli indipendenti dal tempo, con forza viva Θ_2 e soggetto a forze di componenti lagrangiane

$$(24) Q_h^* = \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial q_h} + \sum_{m+1}^n \left(\frac{\partial \mathbf{U}_r}{\partial q_h} - \frac{\partial \mathbf{U}_h}{\partial q_r} \right) \dot{q_r}, (h \quad m+1, ..., n),$$

le quali sono lineari nelle velocità.

Osserviamo che la L^* non contiene esplicitamente il tempo e, perciò, sussiste l'integrale dell'energia $H^* = \Theta_2 - \mathbf{U} = \text{costante}$.

Se si vuole che il sistema lagrangiano ridotto corrisponda ad un sistema olonomo con n-m gradi di libertà, con vincoli indipendenti dal tempo e soggetto a forze conservative, basta porre $\Theta_1=0$; basta porre, cioè, $U_h=0$, $(h=m+1,\ldots,n)$; allora, la forza viva del sistema ridotto risulta uguale a Θ_2 e il potenziale delle forze risulta

(25)
$$\mathbf{U} = \mathbf{U} - \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{m} \Phi^{ij} \left(\alpha_i - \mathbf{U}_i \right) \left(\alpha_j - \mathbf{U}_j \right) .$$

Le condizioni $U_h = 0$ sono, in forma esplicita:

(26)
$$U_h + \sum_{i=1}^{m} i_j \Phi^{ij} (\alpha_j - U_j) b_{ih} = 0, (h = m+1, ..., n).$$

Per l'arbitrarietà delle aj, deve essere, separatamente

(27)
$$\sum_{1}^{m} i_{j} \Phi^{ij} \alpha_{i} b_{ih} = 0 ; \qquad (27') \mathbf{U}_{h} - \sum_{1}^{m} i_{j} \Phi^{ij} \mathbf{U}_{j} b_{ih} = 0 (h = m + 1, ..., n) .$$

Siccome, poi, le Φ^{ij} non possono essere tutte nulle, la condizione (27) richiede che sia

$$(28) b_{ih} = a_{ih} + U_{ih} = 0, (i = 1, 2, ..., m; h = m + 1, ..., n).$$

Dopo di ciò, la condizione (27') diventa:

(29)
$$U_h = 0$$
 , $(h = m + 1, ..., n)$

Quando queste condizioni sono soddisfatte, le λ_i risultano tutte nulle (i = 1, 2, ..., m) e quindi:

$$\begin{split} \mathbf{T'_1} &= \mathbf{0} \ , \ \mathbf{T'_2} &= \mathbf{0} \ ; \ \mathbf{T'} = \mathbf{T'_0} \ , \ B = \mathbf{0} \ ; \ \mathbf{T} = \mathbf{T^*} + \mathbf{T'_0} \ , \\ \boldsymbol{\Theta_2} &= \mathbf{T^*} \ ; \ L^* = \mathbf{T^*} - \mathbf{T'_0} + \ \boldsymbol{U} = \mathbf{T^*} + \mathbf{U} \ ; \ \mathbf{U} = \ \boldsymbol{U} - \mathbf{T'_0} \ . \end{split}$$

Il sistema considerato si riduce, dunque, ad un sistema olonomo con n-m gradi di libertà, dotato di forza viva \mathbf{T}^* e soggetto a forze dipendenti dal potenziale

$$\mathbf{U} = U - \frac{1}{2} \sum_{1}^{m} ij \, \Phi^{ij} \left(\alpha_i - \mathbf{U}_i \right) \, \left(\alpha_j - \mathbf{U}_j \right) \, .$$

§ 2. - Un caso particolare di notevole interesse fisico al quale sono applicabili i risultati precedentemente stabiliti, è quello del moto relativo di due elettroni P e P' di masse m ed m' e cariche e ed e', rispettivamente, che si attraggono mutamente, con la legge elettrodinamica di Weber (1). Le equazioni del moto assoluto dei due elettroni P e P' sono:

(30)
$$m \frac{d^2 P}{dt^2} = - \frac{e e'}{r'} \left[1 - \frac{\dot{r}^2 - 2 r \ddot{r}}{c^2} \right] (P - P') ,$$

(31)
$$m' \frac{d^2 P'}{dt} = \frac{e e'}{r^3} \left[1 - \frac{\dot{r}^2 - 2 r \ddot{r}}{e^2} \right] (P - P'),$$

dove r è la distanza PP' e c la velocità critica. Ne segue, posto $ee'\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{m'}\right)=\mu$, l'equazione vettoriale del moto relativo dei due elettroni:

(32)
$$\frac{d^2(P-P')}{dt^2} = -\frac{\mu}{r^3} \left[1 - \frac{\dot{r}^2 - 2r\ddot{r}}{c^2} \right] (P-P') ,$$

⁽¹⁾ Vedi: W. Weber, Annalen der Physik, Band. LXXIII, 1848, pag. 193; Whittaker, Analytical Dynamics, Cambridge - University Press, 1927, pag. 44, n. 31.

da cui risulta che la forza di mutua attrazione dipende, oltre che dalla velocità radiale, anche dalla accelerazione radiale.

La (32) mostra subito che il moto relativo dei due elettroni considerati è centrale. Assumiamo, allora, il piano del moto come piano xy con l'origine in P' e riferiamo P a coordinate polari r e θ . Sussiste l'integrale delle aree:

$$r^* \dot{\theta} = \gamma .$$

Essendo, poi, le componenti lagrangiane delle forze

$$\begin{split} Q_r &= \overline{F} \times \frac{\Im \left(P - P' \right)}{\Im r} = -\frac{\mu}{r^2} \left(1 - \frac{\dot{r}^2 - 2r\ddot{r}}{\sigma^2} \right), \\ Q_\theta &= \overline{F} \times \frac{\Im \left(P - P' \right)}{\Im \theta} = 0 , \end{split}$$

si hanno le equazioni lagrangiane del moto:

(34)
$$\begin{cases} \ddot{r} - r \dot{b}^2 = -\frac{\mu}{r^2} \left(1 - \frac{\dot{r}^2 - 2r\ddot{r}}{c^2} \right), \\ \frac{d}{dt} \left(r^2 \dot{b} \right) = 0. \end{cases}$$

Il potenziale cinetico L = T + V, è della forma:

(35)
$$L = T + V = \frac{1}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2) + \frac{\mu}{r} + \lambda (r) \dot{r}^2$$
;

la prima delle equazioni lagrangiane del moto si scriverà:

(36)
$$\ddot{r} - r \dot{\theta}^2 = -\frac{\mu}{r^2} - \frac{d\lambda}{dr} \dot{r}^2 - 2\lambda \ddot{r}.$$

Per confronto tra la (36) e la prima delle (34), si ricava:

Poichè la funzione L non contiene esplicitamente il tempo, sussiste l'integrale dell'energia

(39)
$$H = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} \dot{r} + \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} \dot{\theta} - L = \frac{1}{2} \left(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 \right) + \frac{\mu}{\sigma^2} \frac{\dot{r}^2}{r} - \frac{\mu}{r} = h$$
 (costante).

Tenendo, poi, presente l'integrale delle aree ed eliminando $\dot{ heta}=rac{\gamma}{r^2},$ si ricava, con facili passaggi

(40)
$$\frac{1}{2} \left(\dot{r}^2 + \frac{\gamma^2}{r^2} \right) + \frac{\mu}{c^2} \frac{\dot{r}^2}{r} - \frac{\mu}{r} = h$$

da cui .

(41)
$$t - t_o = \int \frac{dr}{2 h + \frac{2 \mu}{r} - \frac{\gamma^2}{r^2}} dr + \frac{2 \mu}{r^2} \cdot \frac{1}{r}$$

Essendo, poi $\dot{r}=\frac{d\,r}{d\,\theta}\,\dot{\theta}=-\,\gamma\,\frac{d\,\frac{1}{r}}{d\,\theta},\,\mathrm{dalla}\,(40)\,\mathrm{si}\,\,\mathrm{ha},\,\mathrm{dopo}\,\,\mathrm{aver}$ posto $\frac{1}{r}-\frac{\mu}{\gamma^2}=\dot{\xi},\,\frac{2\,\mu}{\sigma^2}=\varepsilon\,\,\mathrm{e}\,\frac{2\,\hbar}{\gamma^2}+\frac{\mu^2}{\gamma^4}=\dot{\xi}_o\,,\,\,\mathrm{l'\,equazione}\,\,\,\mathrm{del\,la}$ traiettoria:

(42)
$$\left(\frac{d\xi}{d\theta}\right)^2 + \xi^2 + \varepsilon \left(\frac{\mu}{\gamma^2} + \xi\right) \left(\frac{d\xi}{d\theta}\right)^2 = \xi_0^2 \text{ (costante)}.$$

Da questa si ricava:

$$\left(\frac{d\,\xi}{d\,\theta}\right)^2 = \frac{\xi_o^2 - \xi^2}{1 + \varepsilon \left(\frac{\mu}{\gamma^2} + \xi\right)}$$
.

Supponendo che, inizialmente, il raggio vettore \boldsymbol{r} sia crescente

con θ , e, quindi $\frac{d\frac{1}{r}}{d\theta} = \frac{d\xi}{d\theta} < 0$, si deduce

$$\frac{d\,\xi}{d\,\theta} = -\sqrt{\frac{\xi_0^2 - \xi^2}{1 + \varepsilon \left(\frac{\mu}{\gamma^2} + \xi\right)}}$$

che si integra con quadrature ellittiche, separando le variabili ξ , θ . Poichè ε è una quantità molto piccola, trascurando i termini di ordine soperiore al primo in ε , possiamo scrivere

(43)
$$\frac{d\xi}{d\theta} = -\sqrt{\xi_0^2 - \xi^2} \left[1 - \frac{1}{2} \varepsilon \left(\frac{\mu}{\gamma^2} + \xi \right) \right],$$

il cui integrale si trova facilmente ponendo

$$\xi = \xi_0 \left[\cos \left(\theta - \theta_0 \right) + \eta \right]$$

con η quantità dello stesso ordine di ε . Sostituendo e trascurando i termini di ordine superiore al primo in ε ed η , si ha, per la determinazione di η , l'equazione

$$\frac{d\,\eta}{d\,\theta} = \eta \, \frac{\cos\,\left(\theta\,-\,\theta_{\rm o}\right)}{\sin\,\left(\theta\,-\,\theta_{\rm o}\right)} + \frac{1}{2}\,\epsilon \sin\,\left(\theta\,-\,\theta_{\rm o}\right) \left[\,\frac{\mu}{\gamma^2} + \xi_{\rm o}\cos\,(\theta\,-\,\theta_{\rm o})\,\right],$$

la quale si può scrivere

$$\frac{d}{d\theta}\left(\frac{\eta}{\mathrm{sen}\,(\theta-\theta_{\mathrm{o}})}\right) = \frac{1}{2}\,\varepsilon\left[\frac{\mu}{\gamma^{2}} + \xi_{\mathrm{o}}\cos\left(\theta-\theta_{\mathrm{o}}\right)\right],$$

da cui

(45)
$$\eta = \frac{1}{2} \epsilon \operatorname{sen} (\theta - \theta_{\bullet}) \left[\frac{\mu}{\gamma^2} \theta + \xi_{\bullet} \operatorname{sen} (\theta - \theta_{\bullet}) \right]$$

e, quindi, infine:

(46)
$$\frac{1}{r} = \frac{\mu}{\gamma^2} + \xi = \frac{\mu}{\gamma^2} + \xi_0 \cos(\theta - \theta_0) + \frac{\epsilon \xi_0}{2} \sin(\theta - \theta_0).$$
$$\cdot \left[\frac{\mu}{\gamma^2} \theta + \xi_0 \sin(\theta - \theta_0) \right]$$

che è l'equazione della traiettoria del moto relativo di un elettrone rispetto all'altro. Per $\varepsilon=0$, essa si riduce alla

$$\frac{1}{r} = \frac{\mu}{\gamma^2} + \xi_0 \cos (\theta - \theta_0)$$

che, in coordinate polari, è l'equazione di una ellisse di parametro $p=rac{\gamma^2}{\mu}$ e di eccentricità e=p ξ_{*} ,

Con la stessa approssimazione, la (41) porge

$$t-t_{o} = \int \frac{r \, dr}{\sqrt{2 h r^{2} + 2 \mu r - \gamma^{2}}} + \frac{1}{2} \varepsilon \int \frac{dr}{\sqrt{2 h r^{2} + 2 \mu r - \gamma^{2}}}$$

e, posto
$$-\frac{\mu}{2h} = a$$
, $-\frac{\gamma^2}{2h} = a^2 (1 - e^2)$,

dove a è il semiasse maggiore ed e l'eccentricità dell'ellisse (46'), e assumendo come limite inferiore degli integrali $r_1 = a (1 - e)$, si ottiene

$$\begin{split} t - t_0 = & \frac{1}{\sqrt{-2\,h}} \int_{r_1}^r \frac{r\,d\,r}{\sqrt{-a^2\,e^2 - (a-r)^2}} \, + \, \frac{1}{2} \, \frac{\varepsilon}{\sqrt{-2\,h}} \, \cdot \\ & \cdot \int_{r_1}^r \frac{d\,r}{\sqrt{-a^2\,e^2 - (a-r)^2}} \, , \end{split}$$

e, posto ancora $r = a(1 - e \cos u)$, si ha, infine:

$$t - t_o = \frac{a}{\sqrt{-2h}} (u - e \operatorname{sen} u) + \frac{\varepsilon}{2\sqrt{-2h}} u$$

che fornisce il tempo nel moto relativo considerato.

Per $\varepsilon = 0$, essa si riduce alla nota formula di Keplero. Il problema in questione è così completamente risolto.

Modena, Istituto matematico dell'Università, 9 giugno 1946

Sfarfallamento ritardato nella Saturnia pyri Schiff.

In una mia precedente breve nota (1) avevo dato notizia della comparsa di forme ad ali rattrappite nella Saturnia pyri, e cio sia partendo da una larva liberamente vissuta, sia in allevamento ottenuto partendo da uova deposte da una femmina ad ali normali fecondata da un maschio pure ad ali normali.

Ho ivi segnalato che (a parte due larve che non filarono il bozzolo completo: una non filò affatto e l'altra filò solo fili sparpagliati), in questo allevamento si ottennero 23 bozzoli (luglio 1944), dai quali nel maggio successivo (1945) sfarfallarono 17 farfalle e precisamente 11 & e 6 \(\mathbb{Q} \), di cui 4 (3 \(\mathbb{O} \) e 1 \(\mathbb{Q} \)) presentarono le ali rattrappite, una ali seminormali e le altre ali normali.

Considerando anche la farfalla che sorse dalla crisalide rimasta nuda per mancata filatura del bozzolo da parte del bruco e che origino una farfalla (\mathfrak{P}) ad ali rattrappite, si ebbero quindi in questo lotto originato da uova deposte nel maggio 1944, 18 farfalle (11 \mathfrak{F} e 7 \mathfrak{P}) di cui 12 ad ali normali, una ad ali seminormali e 5 ad ali rattrappite, pari a circa $^3/_4$ normali e $^1/_4$ ad ali rattrappite.

Le ricerche sull'ulteriore destino di questo carattere aberrante non poterono però essere proseguite, per l'impossibilità dell'accoppiamento sia tra forme normali, sia tra forme normali ed anomale, che tra forme anomale, dato che in cattività le farfalle di questa specie non si accoppiarono.

Quello però che in questa nota intendo porre in evidenza è che su i 23 bozzoli ottenuti nel 1944 soltanto 17 diedero le farfalle nel maggio dell'anno successivo (1945), mentre gli altri 6 bozzoli che erano coevi, allora non sfarfallarono.

Che però le crisalidi non fossero morte nell'interno del bozzolo, come si sarebbe potuto sospettare, lo dimostro sino d'allora l'ispezione delle crisalidi ottenuta mediante il taglio longitudinale del bozzolo. Anzi le crisalidi in essi contenute erano ben turgide e

⁽¹⁾ NEGODI G., Anomalie alari nella Saturnia pyri Schiff. « Atti Soc dei Natur. e Matem. di Modena », ser. VI, vol. LXXVI, pp. 156-159, 1945.

vitali e rispondevano con il caratteristico movimento dei segmenti addominali a leggere compressioni.

Tutte e 6 le crisalidi passarono come tali un'altro anno ed erano vive alla fine del maggio successivo (1946). Lo sfarfallamento ebbe inizio ai primi di giugno e scalarmente duro tutto il giugno, avvenne quindi con un anno e circa un mese di ritardo sulle altre coeve, in quanto lo sfarfallamento di queste avvenne nel maggio (1945) e si concluse dentro detto mese.

Da questi 6 bozzoli (crisalidi) sfarfallarono entro il giugno 1946, 5 farfalle di cui 4 Q ed 1 J. Il maschio fu normale ad ali distese e delle quattro femmine 2 furono ad ali normali ed una ad ali decisamente rattrappite, una ebbe le ali quasi completamente distese ma leggermente grinzose ai margini (seminormale). Ne per gli altri caratteri ne per la grandezza vi furono differenze tra queste farfalle tardive e quelle della stessa origine, nate l'anno prima.

La sesta crisalide presentò pure essa la caratteristica distensione dei segmenti addominali che precede lo sfarfallamento e sino alla metà di luglio (1946) reagiva ancora alla compressione. Tuttavia da questa crisalide non sfarfallò l'insetto adulto e nella seconda quindicina dello stesso mese si disseccò, pure dimostrando, all'ispezione, il torace, gli arti e le ali ormai costituiti da adulto. In complesso questa crisalide visse come tale due anni e quasi due mesi, giunse quasi a termine nei processi interni di trasformazione in adulto, ma non riuscì a giungere allo sfarfallamento. Di essa non potei definire con esattezza il sesso.

Anche con le farfalle tardive ottenute al secondo anno non mi riuscì di ottenere l'accoppiamento sia tra normali che tra normali e anomali.

Notai inoltre che talora farfalle femmine avevano già deposto alcune uova vergini, da cui non schiusero i bacolini, già nel guscio della crisalide, prima quindi di uscire dall'involuero della stessa e di distendere le ali.

Il fatto singolare dimostrato da questo allevamento iniziato dalle uova deposte da una farfalla normale ad ali distese e fecondata da un maschio pure normale, liberamente vissuti, è che, se in genere lo sfarfallamento avviene dopo un anno dalla filatura del bozzolo e relativo incrisalidamento del bruco, si possono però manifestare dei casi di persistenza assai notevole della vitalità delle crisalidi, anche nell'ambito della stessa discendenza (ovatura) per cui lo sfarfallamento può avvenire anche dopo oltre due anni dalla filatura del bozzolo e dall'incrisalidamento.

È inoltre significativo che lo sfarfallamento ritardato non avviene disordinatamente durante il secondo anno ma alla fine di questo ed in un epoca che, nel caso qui considerato, è bensì un poco in ritardo con il periodo normale di sfarfallamento (mese di giugno invece che nel mese di maggio come di consueto) ma che rientra nelle grandi linee nel periodo in cui le farfalle nate dai normali processi di sfarfallamento sono presenti.

Si può quindi affermare che se per ragioni intrinseche la crisalide non sfarfalla in tempo utile alla fine del primo anno, lo sfarfallamento non avviene che alla fine del secondo anno, con un ritmo quindi che corrisponde a quello del primo anno, e ciò anche se durante il secondo anno le condizioni termiche sono favorevoli (come nel nostro caso in cui le crisalidi furono tenute durante tutto l'inverno in stanza riscaldata). Detti sfarfallamenti ritardati, ma a ritmo annuale, non mi consta sieno stati finora segnalati in questa specie.

Per quanto il logorio metabolico in questo raddoppiamento eccezionale della durata della vita della crisalide non debba essere indifferente, pure i caratteri morfologici in genere e la statura degli adulti sfarfallati alla fine del secondo anno di vita crisalidale non differiscono visibilmente da quelli degli individui sfarfallati alla fine del primo anno di vita crisalidale.

Anche il numero delle forme ad ali rattrappite non si può dire sia aumentato in questi individui tardivi. dacchè su 5 individui si ebbero 3 normali 1 ad ali rattrappite ed 1 ad ali quasi normali.

Considerando tutta la discendenza, quindi sia gli individui sfarfallati al primo anno (11 σ e 7 \circ) che quelli al secondo anno (4 \circ e 1 σ), su 23 farfalle nate vive si ebbero 11 \circ e 12 σ , proporzione dei sessi quindi decisamente equilibrata, particolarmente se si considera il non forte numero di individui ottenuti dalla coppia iniziale. È da notare il prevalere di femmine nello sfarfallamento ritardato ed il prevalere dei maschi in quello normale del 1.º anno.

Per quanto concerne il numero delle forme ad ali rattrappite e normali nell'intera discendenza, del I° e II° anno assieme, si ebbero 15 normali 2 seminormali e 6 ad ali decisamente rattrappite, pari quindi a circa 26 % di individui ad ali decisamente rattrappite sul lotto complessivo.

Sul significato di questa anomalia vedasi la mia nota precedente sull'argomento. Istituto Botanico di Modena, 30 luglio 1946.

GIOVANNA MAYR

I Campioni delle unità elettriche La tecnica delle misure

IPARTE

Abbiamo visto a proposito delle unità elettriche e magnetiche (1) che, a traverso la seconda metà del secolo scorso e l'inizio di questo secolo, si proposero diverse unità e si incontrarono difficoltà a determinare campioni delle medesime, perchè non si era in grado di fare misure assolute con sufficiente precisione, quindi si preferivano misure relative.

Si riferiscono qui i diversi valori dei rapporti fra i campioni e la relativa unità assoluta (ottenuti misurando i campioni stessi in unità assolute) e si riassumono brevemente i vari metodi seguiti per fare le misure assolute.

A 1) Misura assoluta di resistenze (unità ass. e m. di resistenza).

Nei primi tempi — fino al 1884 — si cercò di esprimere l'unità Siemens (S. E.) e l'unità B. A. in unità assolute, deducendo in seguito, da questi valori, la lunghezza della colonna tipo di mercurio (c. t.) corrispondente all'ohm assoluto.

Si tratta di misure che servirono di base per la determinazione dell'ohm legale, stabilito dall'apposita Commissione nel 1884 e rappresentato dal campione di una colonna tipo di mercurio lunga em 106 (1).

Ecco le più notevoli misure, in ordine di tempo:

Determinazione dell'unità B. A da parte della British Assoc. (2) = = cm. 104,83 c. t. (1863-64)

" di Lorenz (3) dell'unità mercurio = = 0,9337 unità assol. (espresse in $\frac{\text{quadr}}{\text{sec}}$) (1873)

" di Kohlrausch (4)

\[
\begin{align*}
1 \text{ S. E.} = 0,9717 & \frac{\text{quadr}}{\text{sec}} \\
1 \text{ B. A.} = 1,04935 \text{ S. E.}
\end{align*}

A queste seguirono altre misure fatte da Kohlrausch nel 1888 (13) il quale calcolò 1 B. A. = 1,0489 S. E.; 1 S. E. = 0,9406 ohm; c. t. = cm. 106,405; misure che, unitamente a molte altre fatte con la collaborazione di scienziati quali Helmholtz, Rowland, Mascart, ecc. prepararono gli elementi per la definizione dell'ohm internazionale espresso dal campione di cm 106,300 colonna tipo di mercurio in cui, anzichè la sezione, è prefissata la massa, stabilito quale unità di resistenza dal Congresso di Chicago del 1893.

Iu seguito, vennero preparati ancora campioni di resistenza di mercurio (14), eseguite ulteriori determinazioni dell'ohm (15) e, in seguito alla diffusione dei campioni di manganina, vennero fatti con frequenza ancor maggiore confronti fra campioni (16).

Dopo il 1910, tenendo fisso l'ohm campione dato dalla colonna tipo di mercurio della lunghezza di cm 106,800, le determinazioni dell'ohm teorico servirono esclusivamente a stabilire il rapporto fra ohm internazionale e ohm teorico.

Nel 1914 Smith, nel Nat Phys Lab of Eugland ebbe 1,00052 ± 0,00004 (17); nel 1920 Grüneisen e Giebe nella Phys Thechn Reichsanstalt ebbero 1,00051 (18) (valore questo confermato dalla American Institution of Electrical Eugineers (19) e in base al quale si deduce che l'ohm assoluto sarebbe rappresentato da una colonna

tipo di mercurio lunga cm 106,245). Le più recenti determinazioni fatte nel 1931-32 nei grandi laboratori nazionali di Washington, Londra Teddington, Berlin Charlottenburg e Tokyo danno per tale rapporto il valore:

$$\frac{\text{ohm int}}{\text{ohm teor}} = 1,00045 \pm 0,00002$$
 (20).

A2) Metodi seguiti per le misure assolute di resistenza.

- 1) Un metodo semplice venne indicato da LIPPMANN (21) e consiste nel ricavare la misura assoluta della resistenza da quella della f. e. m. e esistente ai serrafili (e misurata col metodo di opposizione) e da quella della intensità di corrente i valutata in unità e. m. (misurata con una bussola delle tangenti).
- 2) Una serie di metodi di determinazione assoluta dell'ohm (di cui alcuni indicati dal Lippmann (22)) si fonda sulla valutazione della resistenza in base alla intensità della corrente generata in un circuito per induzione.
- Un modo di procedere consiste nell'usare due spirali coassiali, inviare in una di esse (circuito primario) una corrente nota e misurare la corrente indotta nell'altra spirale (circuito secondario) che si ha interrompendo bruscamente la primaria.

Naturalmente si deve tener conto delle costanti da cui dipende l'intensità della corrente indotta, ricordando all'uopo gli studi di Kirchhoff. Tale metodo venne seguito da Rowland, Glazebrook, Mascart.

- Un altro modo, dovuto a Wilhelm Weber e usato dal Wiedemann consiste nel far ruotare di 180° in un piano verticale perpendicolare a quello del meridiano magnetico un circuito induttore di data area collegato col moltiplicatore di un galvanometro. L'intensità della corrente che si genera è inversamente proporzionale alla resistenza del circuito.
- Si può far oscillare un quadro chiuso in c. circuito entro un campo magnetico; le correnti indotte ne smorzano il movimento oscillatorio il cui decremento logaritmico è funzione della resistenza del quadro. Analogamente si può far oscillare un ago magnetico al centro di un quadro moltiplicatore fisso e osservare le vibrazioni quando il moltiplicatore è oppur no chiuso in [c. circuito. Tal modo di procedere fu seguito da Kohlrausch, Dorn, Wild.

Si possono però avere altri metodi (fra cui quello del telaio rotante) fondati sulla produzione di f. e. m. indotte.

3) Metodo di Lorenz (3). — Consiste nell'equilibrare una differenza di potenziale esistente agli estremi del conduttore di cui si vuol valutare la resistenza T mediante una f. e. m. indotta graduabile.

Lorenz inseriva nel circuito di una pila una spirale (entro cui aveva il campo H dovuto alla corrente) e la resistenza l'.

Entro la spirale un disco di rame, posto perpendicolarmente al campo H, veniva posto in rotazione e contemporaneamene stabiliva un secondo circuito costituito collegando un estremo della l' con un galvanometro e l'altro estremo con l'orlo del disco il cui centro veniva collegato allo stesso galvanometro.

Determinava il valore della velocità di rotazione del disco pel quale non passava corrente nel galvanometro. La f. e. m. indotta e corrispondente era quella che eguagliava la differenza di potenziale Γ_i esistente agli estremi di Γ . Dai valori di e ed i ricavava Γ .

Anche Lippman ricorse a questo metodo, modificato nel senso che la f. e. m. indotta e veniva provocata dalla rotazione di un quadro entro un avvolgimento percorso dalla stessa corrente passante a traverso la resistenza T da misurare. La velocità di rotazione veniva aumentata finchè la f. e. m. indotta (considerata nel momento di massimo valore) poteva equilibrare la differenza di potenziele T i.

4) Metodo di Roiti (23) consiste nel ricorrere ad un circuito inducente, alimentato dalla corrente di una Daniell opportunamente interrotta, e a un circuito indotto le cui correnti vengon mandate ad un galvanometro di cui si determinano tanto le deviazioni dovute alle correnti indotte quanto quelle dovute ad una derivazione dell'inducente.

Dall'intensità della corrente indotta che percorre la resistenza da misurare Y si deduce il valore di Y.

5) Metodo di Joule consiste nel determinare la resistenza Y in base al calore sviluppato dalla corrente. Questo metodo fu usato da qualche autore (24), ma raramente perchè non sufficientemente preciso in quanto presenta l'inconveniente di presupporre la conoscenza precisa dell'equivalente dinamico del calore. Si preferisce seguire il procedimento inverso ed usare il metodo elettrico per determinare l'equivalente dinamico del calore (25).

BIBLIOGRAFIA

- (1) Mayr G Le unità elettriche e magnetiche, « Atti Soc. Nat. e Mat. di Modena », vol. LXXI, pag. 249 (1940).
- (2) « British Assoc. Reports », 1863, pag. 111-176; 1864, pag. 350.
- (3) LORENZ L « Pogg. Annalen », 1873, vol. 149, pag. 251.
- (4) Kohlrausch. « Philos. Mag. », 1874, vol. 47, pag. 294 e 342; « Annalen Erg. », Bd. VI, pag. 1.
- (5) ROWLAND. « Am. J. of Sciences & Arts », 1878, pag. 281-325-430; « Journ. de Phys. », 1879, vol. VIII, pag. 246.
- (6) LORD RAYLEIGH & MRS SIDGWICK. « Philos. Mag. », 1882, vol. 14, pag. 329
 - ID. « Philos. Trans. », 1883, vol. 174, pag. 173 e 295.
- (7) GLAZEBROOK & SARGENT. « Proc. Roy. Soc. », 1882, vol. 34, pag. 86.

 ID. « Philos. Trans. », 1883, vol. 174, pag. 223.
- (8) Dorn. « Wied Annalen », 1882, vol. 17, pag. 773.
- (9) WIEDEMANN. « E. T. Zeits. », 1882, vol. 3, pag. 260; « Abh. Akad. Wiss. », Berlin 1884, III, pag. 1-75.
- (10) WILD, « Annalen », 1884, vol. 23, pag. 665.
- (11) MASCART. Résumé d'expériences sur la détermination de l'ohm. Paris, Gauthier Villars, 1884.
- (12) Roiti. « Atti Accad. Torino », 1882, vol. 17, p. 588; 1884, vol. 19, p. 643.
- (13) Kohlrausch. « Annalen der Phys. », 1888, vol. 35, pag. 700.
- (14) Jäger W. « Abh. der Phys. Techn. Reichsanstalt », 1895, vol. 2, pag. 379.
 ID. & Kahle. » » » 1900, vol. 3, pag. 95.
 ID. & Diesselhorst. » » 1904, vol. 4, pag. 115 e 1905, pag. 193.
- (15) SMITH. « Philos Trans », 1905, vol. 104, pag. 57.
 WOLFF · SHOEMAKER BRIGGS. « Bull. of the Bur · of Standards », Washington, 1915, vol. 12, pag. 375.
- (16) MAYR G. « Rend. Ist. Lombardo », 1923, vol. 56, pag. 727.
- (17) Smith. « Philos. Trans », 1914, vol. 214, pag. 27-118.
- (18) Grüneisen u. Giebe « Annalen der Phys », 1920, vol. 63, pag. 179.
- (19) CRITTENDEN E. C. « Present statut of international el. units Detroit Convention », June 1927.
- (20) Lombardi. « Rend. Lincei », 1933, vol. 17, pag. 342.
- (21) LIPPMANN. «C. R. Acad. Sc. », 93, pag. 713 (1881).
- (22) ID. » » 95, pag. 1154 e 1348 (1882).
- (23) ROTTI. « Atti Acc. Torino », 1882, vol. 17, p. 588 1884, vol. 19, p. 643.
- (24) LIPPMANN. « C. R. Acad. Sc. », 95, pag. 634 (1882).
- (25) Jäger-Steinwehr. «Annalen Phys.», 1921, vol. 64, pag. 305.

NUOVE STAZIONI DELL'ETÀ DEL BRONZO Fiorano Modenese (Modena) Pianderna (Scandiano di Reggio Emilia)

(Seconda nota preliminare)

Nel 1943 diedi un rapido cenno intorno ad alcune nuove stazioni enee emiliane (1). Ora sono in grado di aggiungere alla serie qualche altro abitato coevo recentemente scoperto.

Fiorano Modenese.

Coordinate geografiche della stazione: long. 1°38'25"; latit. 44°32'18".

Un'accetta enea a margini rialzati si rinvenne erratica alle Fornaci Carani di Fiorano Modenesc (2). A distanza di qualche anno un'osservazione fortunata mi permette di annunciare la scoperta di una stazione dell'età del bronzo sotto l'attuale paese di Fiorano.

Nel pomeriggie del 28 aprile 1944, durante la terza campagna di scavi alle Fornaci Carani (3), notai alcuni tipici frammenti di ceramica enea lungo la scarpata di uno scarico che dal margine della Via Giarola Vecchia si protende nella parte già sfruttata della grande cava ad oriente delle fornaci. Stupito per la presenza di questi materiali insoliti, chiesi informazioni circa la loro provenienza. Alcuni giorni prima era stato effettuato in paese un note-

⁽¹⁾ MALAVOLTI F, Nuove stazioni enee emiliane, « Studi Etruschi », XVII-1943; pp. 447-54. Le stazioni sono: Pavignane di Rivara (S. Felice sul Panaro), la Tesa (Mirandola), Pescale II (Prignano sul Secchia) in prov. di Modena; Farneto II (S. Lazzare di Savena) in prov. di Bologna.

⁽²⁾ Malavolti F., in « Atti Soc. Toscana di Sc. Nat. » Processi Verbali, L., n.º 5, pp. 109-115, Pisa, 1941.

⁽³⁾ Si veda: Malavolti F, Una stazione ed un sepolereto eneolitici alle Fornaci Carani di Fiorano Modenese, «Atti Soc. Natural. e Matem. di Modena», LXXV-1944, pp. 142-163, tavv. I-IV. Tre campagne di scavi, effettuate negli anni 1941-42 e 1944, portavano alla scoperta di numerosi pozzetti e fondi di capanne eneolitici (strato IV) nonchè di tre tombe coeve di fanciulli.

vole sterro ed il cavaticcio, contenente cocci ed ossami, veniva utilizzato per il riempimento delle cave. Un immediato sopraluogo, ripetuto il successivo 6 maggio, mi consente di riportare alcune notizie in via del tutto preliminare.

Lo stabile di proprietà Ravazzini è situato in Va Vittorio Veneto (strada Sassuolo-Maranello) n. 78, nell'angolo S.O. dell'incrocio con le vie della Giarola Vecchia e del Santuario. Nel cortile, ad O. del fabbricato, erano stati costruiti dei serbatoi sotterranei in cemento armato per uso enologico. Essendo ormai terminati i lavori, non potei che raccogliere le concordanti informazioni degli sterratori e dei proprietari.

Lo sterro, a forma di L, profondo m. 4, ha interessato una superficie di m° 84 sezionando, dall'alto al basso, cm. 30 di terreno di riporto, ciottoli e rottami di laterizi, cm. 20 di argilla gialliccia, poi, su tutta l'area scavata, un banco di terra nerastra dello spessore di circa m. 2, indi, fino al fondo, argilla olocenica gialliccia sterile. Il quaternario non è stato raggiunto.

Il potente banco di origine antropica, sebbene prevalentemente nerastro, non presentava colore uniforme a tutti i livelli. Conteneva numeroso cocciame, ossa di bruti, molti ciottoli e ciottoloni, con particolare addensamento presso l'angolo meridionale dello sterro, dove pare inoltre che il terreno archeologico accennasse ad approfondirsi nel vergine.

Tra i materiali dello scarico alle Cave Carani ho roccolto una cinquantina di pezzi, alcuni dei quali ancora impigliati in zolle di terra cinerognola (1).

Prevale la ceramica rozza: pezzi di giare e di orci troncoconici con orli lisci o intaccati, ornati a cordoni applicati. Due residui parietali presentano, subito sotto l'orlo, dal lato iuterno, un cordone. Altro frammento appartenne a recipiente con cordoni multipli disposti a festoni congiungenti le prese o le anse (V. Coppi F., Monografia ed Iconografia della Terramara di Gorzano, vol. II, tav. LVII, 2, Modena 1874),

I cocci di medio impasto sono riferibili ad orci troncoconici ornati di segmenti di cordoni verticali (Coppi F., op. cit., tav. LXII, 2. — LAVIOSA ZAMBOTTI P., in Studi Etruschi, XI, 1937, tav. I, 1, 2); a ciotole munite di tesa orizzontale (Coppi F., op. cit., tav. LXII, 1); a capeduncole carenate (Coppi F., op. cit., tav. XVII, 2);

Mi attengo alla terminologia usata da Pia Laviosa Zambotti nel lavoro La civiltà enea della Valle Padana, ecc. «St. Etruschi», XI-1927.

a poculi troncoconici con gola lievissima subito sotto il labbro (LA-VIOSA LAMBOTTI F., op. cit., p. 29). Infine un singolo frammento denuncia la presenza di un recipiente globoso o biconico con bocca relativamente stretta circondata da tre larghe solcature parallele.

Alla varietà fine si accostano due soli residui di capeduncole.

Due pezzi di battuto concotto, qualche pezzetto di arenaria arrossata dal fuoco e due schegge di cattiva selce completano il modesto repertorio.

L'assenza del metallo ed ancor più quella dell'ansa cornuta sono, con tutta probabilità, casuali ed imputabili alle circostanze nelle quali si svolsero le mie ricerche.

Scarse induzioni sono possibili sul tipo dell'abitato. La posizione nell'alta pianura, al piede del colle, è nettamente sfavorevole all'ipotesi di una stazione su pali, mentre il constatato addensamento di materiali dove il terreno archeologico sembra approfondirsi nel vergine rende plausibile l'esistenza di capanne superficiali o leggermente incavate.

L'ubicazione al di sotto dell'attuale paese costituisce un ostacolo insuperabile per lo scavo estensivo. Non sarà difficile invece, mediante limitati saggi e trivellazioni negli orti e nei cortili vicini, stabilire i limiti e la stratigrafia della stazione la quale, dato il forte spessore del terreno archeologico (1), potrebbe rivelarsi di notevole grandezza.

Con gli stessi mezzi potranno esser chiariti gl'indubbi rapporti esistenti tra il nuovo abitato eneo e il complesso stratigrafico rilevato alle cave Carani (2), situate a circa 700 m a N. del paese. Le più vicine stazioni coeve sono a N.E. (Km. 3, 3) Cappuccina di di Formigine, ad O.-S.O Ponte Nuovo di Sassuolo (Km. 3, 2), ad E.-S.E. Gorzano (Km. 6, 1). La notevole distanza esistente tra Gorzano e Fiorano fa pensare a qualche altra stazione intermedia, suffragata d'altra parte da indizi, esistente allo sbocco nel piano dei torrenti Grizzaga e Fossa di Spezzano.

Pianderna.

Coordinate geografiche della stazione: long. 1°47'12"; latit. 44°34'38".

Il 19 ottobre 1945, eseguendo, insieme al prof. Celso Guareschi, ricerche speleologiche sui gessi messiniani in destra del T. Tresi-

Soltanto nel limitato sterro Ravazzini la cubatura del terreno archeologico scavato si può calcolare intorno a m³ 170.

⁽²⁾ MALAVOLTI F., in « Atti Soc. Natur. Matem. di Modena » cit., LXXV-1944, pp. 148-9, 157-8, tavv. 1-II.

naro (Com. Scandiano, fraz. Cà de' Caroli), m'imbattei in una nuova minuscola stazione dell'età enea.

Il versante, tra la località Pianderna e il torrente, è costituito da spuntoni di gesso cristallino avvolti da frane e scoscendimenti delle sovrincombenti argille scagliose di M. dell'Evangelo. Su uno di questi spuntoni, denominato «al Bsoun» (1), notai, sul chiaro terreno argilloso di disfacimento della roccia, due macchie nerastre a cavaliere della selletta che separa le due sommità dell'elevazione. Dal terreno zappato di fresco emergevano cocci, residui carboniosi e ossami. Descrivo partitamente i materiali raccolti fra le zolle nelle due aree durante i sopraluoghi alle date 19 e 23 ott. 45, 6 ott. 46, indicando come I quella meridionale, come II la settentrionale.

Area 1. - Tondeggiante, diam. m. 4 circa; in leggero pendio verso Sud.

Materiali: alcuni frammenti dei soliti orci rozzi a cordoni applicati, anse ad anello, orli lisci o intaccati. Residui di ciotole troncoconiche, carenate, liscie od ornate a segmenti di cordoni o con triplice larga solcatura sotto l'orlo, rappresentano la ceramica media a cui pure appartiene un'ansa ad anello verticale modestamente elevata sull'orlo. Due falangi di cervo. Parte di un ciottolo di selce toccato dal fuoco e mezzo macinello di calcare.

Area II. - Informe, allungata dalla selletta giù per il forte pendio a Nord; dilavata e attraversata da un solco di deflusso delle acque piovane. Complessivamente non più vasta dell'area I da cui dista m. 1,50.

Materiali: cocci di rozzo e medio impasto di scarso significato; residuo di ansa cornuta con estremità modellata a bottone. Schegge indeterminabili d'osso, una conchiglia di Limnaea sp.

Grosso coltello di calcare silicifero, frammento di arenaria arrossata dal fuoco, ciottoletto discoidale levigatissimo di selce.

Le aree a terreno archeologico son forse relitti di due capanne delle quali soltanto la prima, meno danneggiata dalle zappature e risparmiata, per la minor pendenza, da un intenso dilavamento, invoglia ad uno scavo razionale. Può essere che la stazione avesse estensione maggiore ma che varie cause abbiano concorso a ridurla alle attuali meschine proporzioni. Le due sommità vicine, elevate

⁽¹⁾ È posto 160 m. ad O-SO della casa colonica a quota 244 (propr. Ettore del Monti). Si vede la tavoletta dell'I. G. M. Viano, 86 IV-S.E.

di qualche metro sulla selletta, entrambe a quota 245 circa, mostrano il gesso nudo, con poca terra biancastra nei solchi carsici e, qua, e là, per pochi centimetri, nelle ineguaglianze della roccia. Circa m. 15 a valle e a N. dell'area II, esiste una dolina a piatto, coltimata, e, nel versante settentrionale della sommità più vicina al monte, un piccolo sistema di cunicoli ostruiti da abbondante terriccio sciolto. L'una e gli altri sono da esplorare archeologicamente. Tutto attorno allo spuntone, escluso il lato verso il Tresinaro, le argille scagliose, mobili e franose nella stagione piovosa, possono aver distrutto gli eventuali relitti. Il colore, localmente nerastro, delle argille stesse, ostacola non poco, la ricerca.

Le più vicine stazioni enee sono Jano a N.-N O. (Km. 1,5) sulla riva opposta del T Tresinaro; a N.E. Arceto (Km. 6,3); ad E. l'Alta di S. Lorenzo (1) (Km. 7,5).

⁽¹⁾ La Laviosa Zambotti, nella Carta archeol. delle stazioni enee emiliane ad occidente del Reno (Mem. R. Istit. Lombardo di Sc. e Lett., Clas. di Sc. Morali, XXIV-1939), indica coi nn. 62, 63 e 66 rispettivamente il Deposito di Scandiano, il Deposito di Salvaterra-S. Lorenzo e la Stazione di S. Ruffino.

Il Deposito di Scandiano (p. 367) non è mai esistito e solo si conserva nel Museo Archeologico di Parma una serie eterogenea di materiali con l'indicazione Scandiano, indubbiamente provenienti dal territorio circostante. Tra essi sono oggetti eneolitici, enei ed un'ascia dell'età del ferro (Strobel P., Avanzi preromani raccolti nelle terremare e palafitte dell'Emilia, 1863, fasc. I, p. 10, tav. IV, 38).

Il Deposito di Salvaterra-S. Lorenzo (p. 367) è ricordato fra le stazioni incerte di cui non si conservano materiali. Durante un recente sopraluogo ho potuto raccogliere scarsi ma significativi oggetti, nonchè esatte informazioni, che permettono con tutta tranquillità di attribuire all'età enea la stazione alla quale dev'essere dato il nome più esatto di Alta di S. Lorenzo.

La Stazione di S. Ruffino (p. 368), scoperta dal Ferretti nel 1875, è documentata da uno strato di terriccio nerissimo, a m. 2 di profondità, contenente carboni, ceramica grossolana, ossami e cinque tra accette e scalpelli in pietre verdi levigate Nulla giustifica l'attribuzione all'età del bronzo mentre, nonostante le indicazioni piuttosto vaghe, mi par più lecito riconoscervi un abitato neo-eneolitico.

La neve rossa caduta nel gennaio 1946 sulla zona dell'Abetone (Appennino Tosco-Emiliano)

Nel gennaio 1946 apparve sulla stampa modenese una notizia riguardante la caduta di neve rossa, fenomeno meteorologico verificatosi nella zona dell' Abetone (Appennino Tosco-Emiliano). Poco dopo alcuni soci del C. A. I. di Modena potevano anch'essi osservare in una gita sciistica, l'esistenza di due strati di neve colorata in rosso giallastro, formatisi a intervallo di tempo: l'inferiore costituito da una striscia limitata alla zona del valico, il superiore, assai più esteso, comprendente i monti circostanti. Essi raccolsero campioni dell'uno e dell'altro strato e li consegnarono al prof. Celso Guareschi, che gentilmente me li passò in esame.

Benchè molto sia stato scritto negli anni passati da chimici, meteorologi e mineralogisti su fenomeni consimili, sia in Italia che all'estero, ho ritenuto non inutile eseguire alcune osservazioni microscopiche e chimiche su questo materiale. Si trattava di 400 grammi di acqua torbida e giallastra, con esile deposito al fondo di minuta fanghiglia, proveniente dalla fusione della neve dello strato superiore e 200 grammi proveniente dallo strato inferiore con gli stessi caratteri.

Fatta evaporare lentamente l'acqua, ho raccolto il sedimento e l'ho osservato al microscopio in sospensione acquosa e in balsamo del Canadà. Le polveri, sia del campione dello strato superiore, sia di quello inferiore, presentano numerosissimi ed eterogenei avanzi organici, probabilmente sollevati dalla bufera (al vicino osservatorio del M. Cimone furono notate nel giorno della caduta raffiche di oltre 110 Km. O.) e ridepositati con la neve. Si tratta di spoglie di rotiferi e tardigradi, articoli di artropodi, fibre vegetali, frammenti di briofite. Frammisti a questi vi sono granuli minutissimi tondeggianti di 3-5 \(\pi \) di diametro, rossastri e spesso aggregati tra loro; tali granuli per la loro piccolezza non sono determinabili nemmeno per quel che riguarda le proprietà ottiche fondamentali.

Sono però sufficienti per farci vedere che il colore della neve dell'Abetone è impartito da sostanze minerali e non da microrganismi come il Protococcus pluvialis, segnalato fra gli altri da Tacchini, Maccagno e Riccò (1), quale elemento colorante assai diffuso in fenomeni di questo tipo. Nei vetrini preparati in sospensione acquosa, lasciando evaporare, si possono vedere cubettini isotropi attribuibili a NaCl; cristalli simili già ebbero occasione di osservare il Clerici (2) ed il D'Achiardi 3) nelle polveri rosse cadute nel 1901. Nessun altro componente mineralogico è individuabile, compreso il ferro nativo, ricercato anche per via magnetica.

Sul campione dello strato superiore ho effettuato un'analisi chimica quantitativa, ma per lo scarso materiale del quale potevo disporre i risultati ottenuti sono puramente indicativi. Per la stessa ragione non mi è stato possibile compiere altre ricerche chimiche.

SiO ₂	8,5
Al_2O_3	12,9
Fe_2O_3	10,1
CaO	18,0
MgO	4,3
Na ₂ O	2,7
K ₂ O	1,1
H ₂ O - 110°	2,0
Perd. per arrov.	39,0
	98,6

Risulta evidente la fortissima perdita per arroventamento dovuta, per la massima parte, agli abbondanti avanzi organici mescolati alla polvere. La bassa percentuale di SiO, e l'alta di CaO farebbero escludere un'origine lateritica africana o da sabbie desertiche tipiche; d'altra parte l'ossido di calcio in forte proporzione non lascia identificare la polvere in esame neppure con le cosidette « terre rosse », a meno che non si tratti di una terra rossa ancora

⁽¹⁾ P. TACCHINI, I. MACCAGNO, A. RICCÔ, Sulle polveri meteoriche di scirocco raccolte in Italia e segnatamente in Sicilia. « Ann. d. R. Uff. Centr. di Meteorologia e Geofisica », II, I, 1879.

⁽²⁾ E. CLERICI, Sulle polveri sciroccali cadute in Italia nel marzo 1901. « Boll. Soc. Geol. Ital. », XX, 1901.

⁽³⁾ N. Passerini e D'Achiardi, Sopra la pioggia melmosa (pioggia di sangue) caduta in Firenze la sera del 10 marzo 1901. « Atti R. Acc. dei Georgofili », XXIV, Firenze, 1901.

in via di decalcificazione (1). Quanto agli alcali, il sodio, almeno in parte, appare legato al suo cloruro, rivelato dalle indagini ottiche; la sua presenza, notata, come ho già detto, anche da altri autori, si spiega pensando che i materiali abbiano attraversato zone marine o salmastre, dove, come è roto, la salsedine tende a depositarsi su quanto di solido capita nel suo raggio di azione.

Per una più esatta valutazione del fenomeno, sarebbe stato opportuno aggiungere alle osservazioni fatte sui materiali trasportati, un quadro esatto dei venti nei giorni di caduta della neve rossa. Purtroppo notevoli difficoltà si sono opposte a una raccolta completa ed esauriente degli elementi meteorologici. Inoltre non mi è stato possibile conoscere con precisione la data della prima nevicata rossa. La seconda, che ha interessato una zona più vasta, è avvenuta, secondo quanto ho appreso dalla stazione meteorologica del M. Cimone, nella nottata del 18 e nella giornata del 19 gennaio 1946. Ecco la situazione del vento a terra nei giorni 17, 18 e 19 gennaio per l'osservatorio della zona (M. Cimone m. 2163) e per osservatori disposti a diversi punti cardinali rispetto a quello.

M.	CIMONE	Modena	Bologna	PARMA	FIRENZE	GENOVA
17 geni	nalo					
ore 8	E raff.	O deb.	NO mod.	Calma	N q. forte	NE b. tesa
ore 14	E »	O »	NO »))	NE » »	NE v. teso
ore 19	-	O teso	NO forte	»	N forte	N b. forte
18 gen1	nalo .				4	
ore 8	S raff.	O teso	NO deb.	Calma	N deb.	NE v. forte
ore 14	ESE »	N deb.	NO »	E deb.	N »	NE » »
ore 19	ESE »	E »	NO »	Calma	N »	NE b. forte
19 gen1	alo					
ore 8	SE raff.	E teso	SE cal.	Calma	SO deb	N v. forte
ore 14	SE »	O forte	SE »))	SO »	NE v. mod.
ore 19	O »	O teso	NO »	»	SO »	NE b. legg.

⁽¹⁾ Ecco come esempio l'analisi di uno di questi terreni, raccolto sulla Maiella e riportato da C. Segrè nel suo lavoro: Considerazioni sulla decalcificazione dal punto di vista geognostico e mineralogico. « Boll. Soc. Geol. Ital. », XLI, 1922:

 SiO_2 18,62, Al_2O_3 14,12 , Fe_2O_3 1,24 , $CaCO_3$ 64,93 = 98,91

Aggiungo, in mancanza di dati anemometrici, alcune osservazioni sulla direzione delle nubi in quota

-	Mo	DENA	GENOVA	FIRENZE
17 gennaio	nembo	uniforme	Е	NNE
18 gennaio	»	»	NE SE	SSO
19 gennaio	»	»	E NE	S

Dalle tabelle si ricava una predominanza a bassa quota di venti del 1.º quadrante nel pomeriggio del giorno 18, ossia immediatamente prima della precipitazione, e una predominanza in quota (dati del Monte Cimone ed osservazioni compiute sulla direzione delle nubi dagli osservatori) di venti meridionali, ancor più accentuatasi nella mattinata del 19.

泰 泰

Ho già ricordato che le « precipitazioni rosse » possono essere riunite in due gruppi, quelle colorate per agenti biologici e quelle colorate da sostanze minerali. Queste ultime, alle quali appartiene la neve rossa dell'Abetone, sono state oggetto anche in Italia di ricerche sperimentali e di considerazioni dirette a stabilire la provenienza dei materiali. I più ritengono trattarsi di sabbie desertiche africane portate dallo scirocco: Padre Secchi, 1864; Tacchini, Maccagno e Riccò 1879; Clerici, Flores, Palmieri 1901; Martinozzi 1933. In contrasto a quanto affermava Padre Secchi, il Ponzi prospettava nella stessa occasione la possibilità che l'origine delle polveri dovesse ricercarsi nella regione subappennina. Natura meteorica e cosmica era quella assegnata a questi materiali da Tissandier e Silvestri 1880) e da Casali e Padoa (1901); mentre Ehremberg e Nordenskiöld supponevano l'esistenza di un anello di polveri sospese a grande altezza, originatosi per la rotazione terrestre nella zona degli Alisei. Dal canto suo il Passerini, d'accordo con G. D'Achiardi (1901), escludeva tutte le altre ipotesi, compresa quella che vedeva nelle polveri in questione delle ceneri vulcaniche, e, sulla scorta di dati chimici, mineralogici e meteorologici, assegnava ad esse nn'origine ciclonica (1).

⁽¹⁾ P. TACCHINI, I. MACCAGNO, A. RICCÒ, op. cit.; E. CLERICI, op. cit.; E. FLORES, Proggia di Sabbia. « Boll. di Mat. e Scienze Nat. di Bologna »,

La disparità delle opinioni, anche relativamente alla stessa cadnta, è indizio delle difficoltà che il problema comporta, difficoltà accresciuta dal fatto, sul quale mi sembra che gli autori non insistano quanto si converrebbe, della selezione che normalmente avviene lungo il percorso a seguito di precipitazioni frazionate. Dell'importanza di questo fattore abbiamo avuto di recente in Italia un esempio quanto mai significativo Infatti nel 1901 in occasione di fenomeno analogo a quello dell'Abetone, ma di portata assai più vasta (1) si osservò che a Napoli erano ben distinguibili i componenti mineralogici, così pure a Roma, benchè quivi di dimensioni minori, mentre a Bologna non cadde che polvere impalpabile (2). E di conseguenza le analisi che furono allora fatte sul materiale caduto rispettivamente a Firenze e a Roma diedero i risultati che, riportati a 100, sono riuniti nella seguente tabella (3).

II, 1901; P. Palmieri, I pulviscoli tellurici e cosmici e le sabbie africane, « Rend. Acc. Scienze fis. mat. di Napoli », VII, 1901; L. Martinozzi, La caduta della sabbia del giorno 2 maggio in Roma. « Atti Soc. Nat. e Mat, di Modena », LXIV, 1933; E. Ponzi, Sopra una pioggia di sabbia caduta presso Roma nella notte dal 21 al 22 febbraio 1864. « Acc. Pont. Nuovi Lincei », XVII. 1864; G. Tissandier, Sur l'existence de corpuscules ferrugineux et magnétiques dans les poussières atmospheriques. « Comptes rendus », LXXXI, 1875, O. Silvestri, Sopra un pulviscolo meteorico contenente abbondante quantità di ferro metallico, piovuto a Catania la notte dal 29 al 30 marzo 1880. « Atti R. Acc. Lincei », IV, 1880; A. Casali, M. Padoa. La pioggia di sangue. « Resto del Carlino », Bologna 15-16 apr. 1901; A. E. Nordenskiöld, Ueber den grossen Staubfall i Schweden und angrerzenden Ländern am 3 Mai 1882. « Meteor. Zeit. », Wien, 1894. N. Passerini e G. D'Achiardi, op, cit.

⁽¹⁾ G. HELLMANN e W. MEINARDUS, nella memoria Der grosse Staubfall vom 9 bis 12 marz 1901 in Nordafrika, Süd und Mitteleuropa (« Abb. d. Kön. Preuss. Meteorologischen Inst. «, II) stabilirono un percorso di circa 4000 Km. effettuato dalle polveri, che furono segnalate come estremo nord presso Kostroma e Perm (Russia), e calcolarono una quantità di materiale caduto pari a 1800000 tonn. (Cfr. E Clerici, op. cit.).

⁽²⁾ E. Clerici, op cit.; Id., Ancora sulle polveri sciroccali e sulle pallottole dei tufi vulcanici. « Boll. Soc Geol. Ital. », XXII, 1903.

⁽³⁾ E. CLERICI (Sulle polveri, ecc., cit.), oltre agli elementi riportati nell'analisi, afferma di aver determinato per via chimica qualitativa o cristallograficamente NaCl, CaSO₄, 2H₂O, Mn, Ti, Cu, H₃PO₄, H₂S e forse Sb.

	FIRENZE 1901	Roma 1901
SiO ₂	48,97	65,07
Al_2O_3	26,13	11,03
Fe ₂ O ₃	7,74	11,45
CaO	13,79	7,80
MgO	1,66	253
Na ₂ O	0,64	
K ₂ O	1,13	150
CO ₂		4,65
	100,00	100,00

Tutto questo fa comprendere come, anche nel caso dell'Abetone, la polvere caduta non rappresenti il materiale originario, ma ne sia semplicemente una porzione distale dovuta alle precedenti cadute di materiali più grandi e più pesanti. Neppure la profonda differenza chimica tra le polveri scese in Italia nel 1901 e nel 1946 potrebbe farci escludere, in via d'ipotesi, che il materiale originario avesse nei due casi composizione molto simile (1).

Quanto alla provenienza, la direzione del vento locale e in quota, indurrebbe a ritenerla meridionale (2), come del resto è stato ammesso per tutti i fenomeni simili avvenuti in Italia. Tuttavia, considerando nel loro complesso le ricerche dei precedenti autori, mi sembra che un'esclusiva origine da sabbie africane sia fortemente dubbia, e per la presenza spesso accertata di avanzi organici (dia-

⁽¹⁾ Queste considerazioni, se da un lato tolgono valore a singole indagini locali, come queste da me compiute nel caso dell'Abetone, accrescono l'importanza di ricerche sistematiche. Sarebbe perciò molto utile che gli Istituti scientifici disponessero le cose in modo da poter raccogliere all'occorrenza campioni in molti luoghi, e che questi venissero poi studiati con uniformità di metodi per facilitare i confronti.

⁽²⁾ Neppure la direzione del vento può sempre fornire un'indicazione molto precisa: è stato verificato che durante i fenomeni di pioggie melmose e colorate predominano i venti del 2° e 3° quadrante, il chè indicherebbe una origine meridionale, ma si è visto anche, seguendo precipitazioni a catena, che il percorso può effettuare circuiti a largo raggio e il materiale giungero a terra da una direzione ben diversa da quella del luogo di provenienza. Il Plumandon riferisce che la pioggia di fango, discesa copiosissima su alcune regioni della Francia meridionale il 17 ottobre 1846, aveva compiuto un percorso che dalla Guiana, da dove era giunta la prima segnalazione, passava agli Stati Uniti e alle Azzorre prima di raggiungere l'Europa. (Cfr. N. Passerini e G. D'Achiardi, op. cit.).

tomee), e per la notevole percentuale del calcio sotto forma di carbonato, e per la grande varietà ed eterogeneità dei materiali trovati (1), che lasciano supporre trattarsi di intime mescolanze di polveri appartenenti a terreni e rocce diversi e di svariatissime zone subtropicali e temperate, probabilmente sollevate a grande altezza da bufere cicloniche e convogliate da correnti dell'atmosfera verso più alte latitudini. Terreni rossi o giallastri li troviamo infatti, per restare nel vecchio continente, non solo nell'Africa settentrionale, ma anche in moltissime zone costiere del Mediterraneo (Istria, Dalmazia, Abruzzo, Francia meridionale) sottoposte a forte insolazione e degradazione e a forti venti.

In questo quadro mi pare possa rientrare il caso da me studiato; la polvere rossa dell'Abetone perciò, pur non potendo escludere in via assoluta un'origine dalle terre rosse balcaniche o abruzzesi appare verosimilmente una porzione di un miscuglio eterogeneo costituito da materiali di origine vasta e varia, ma prevalentemente subtropicale e temperata, selezionatasi col trasporto.

Istituto di Mineralogia dell' Università di Modena.

Novembre 1946.

⁽¹⁾ Il Clerici (Sulle polveri ecc., cit.) diede come sicuri quarzo, feldispato, calcite, magnetite, pirosseno, anfibolo, biotite, ematite, rutilo, zircone, tormalina, e, come probabili, granato, staurolite, apatite. G. D'A-CHIARDI (op. cit.): quarzo, feldispato, sostanza vetrosa, pirosseno, anfibolo, peridoto, muscovite, biotite, zircone, rutilo, clorite, tormalina, ematite, limonite, magnetite o ilmenite o cromite, vesuviana, calcite o dolomite, salgemma e, con qualche dubbio, granato e apatite.

MARGHERITA RAMINI

La serpentina di Rossena (Reggio Emilia) (*)

Sulla strada che da Ciano d'Enza porta alla storica rupe di Canossa si trova Rossena: imponenti bancate diabasiche rosse e verdastre circondate dalle brulle argille scagliose caratterizzano questo luogo arido e pittoresco, dominato dall'antico castello posto sulla rupe più alta e dalla diruta torre della Guardiola. Associati al diabase, come normalmente accade nella formazione ofiolitica appenninica, vi sono granito, eufotide e serpentina. I primi due, nel luogo detto Campotrera, appoggiano sulla roccia diabasica; la serpentina invece è sottostante alla formazione, ed affiora, oltre che nelle incisioni torrentizie, alla sua periferia (1). Abbiamo affioramenti serpentinosi 500 metri a N. O. di Rossena, nel Rio Viticello nel Rio Vico, nella valle del Cerezzola e lungo la strada carrozzabile Ciano - Canossa, dove la roccia è sfruttata da una recente cava. La serpentina è spesso assai alterata e fratturata e numerosi sono i minerali di alterazione che l'accompagnano.

Fin dal 1888 il Ricciardi prese in esame la formazione dal punto di vista petrografico (2); il suo lavoro comprende lo studio del diabase e l'analisi della « serpentina diallagica », raccolta in luogo non ben precisato. Alcuni valori dei percenti analitici dati da questo autore, diversi dal normale, e la mancanza di uno studio ottico sulle serpentine reggiane in generale, e su quelle di Rossena in particolare, mi hanno indotto, dietro suggerimento del prof. Rodolico, ad effettuare lo studio ottico e chimico della serpentina di questa formazione.

I campioni sono stati prelevati dal dott. Bertolani nella cava situata lungo la strada carrozzabile. Essi si presentano sufficientemente freschi, di color nero verdastro, con evidenti cristalli di pirosseno della lunghezza di circa un centimetro. In sezione sottile

^(*) Dall'Istituto di Mineralogia dell'Università di Modena diretto dal prof. Francesco Rodolico — dicembre 1946.

⁽¹⁾ M. Anelli, I dintorni di Rossena. « Boll. Soc. geol. It. », XLI, 1922.

⁽²⁾ L. RICCIARDI, Sulle rocce vulcaniche di Rossena. « Atti Soc. it Sc. nat. », XXXI, 1888.

si distinguono: olivina, serpentino, enstatite, diallagio, e, in quantità minore: orneblenda, eromite, magnetite, limonite, talco e calcite. Tali componenti dimostrano trattarsi di serpentina lherzolitica.

L'olivina, quantitativamente subordinata agli altri componenti principali, è in via di alterazione; si presenta in granuli circondati da serpentino ricco di magnetite microgranulare. Ampiamente diffuso è il serpentino, specialmente nella sua varietà antigorite. Abbondante pure è l'enstatite in grandi lamine incolori, biancastre o giallognole a uicol incrociati, con piani di sfaldatura netti ed estinzione ondulata. Il pirosseno monoclino invece è diallagio in lamine non molto espanse; l'angolo massimo di estinzione è risultato:

$$c: \gamma = 43^{\circ}48'$$
.

Nel diallagio si notano anche inclusioni fusiformi, a volte di notevoli dimensioni, situate tra i piani di pseudosfaldatura; sono state già segnalate in altre serpentine appenniniche e alpine.

L'orneblenda, fortemente pleocroica e di tipo basaltico, è assai più diffusa che nelle serpentine parmensi studiate dal Bertolani (1), come ho potuto verificare mediante confronto con sezioni di queste ultime. Scarsa la cromite, normalmente diffusa la magnetite, poche le lamine iridescenti di talco e le pennellature limonitiche; quanto mai scarsa, e di evidente origine secondaria, la calcite.

L'analisi chimica è stata eseguita, nello stesso Istituto dove ho compiuto le mie ricerche, dalla dott. Beniamina Silingardi; riporto i risultati (I), a fianco di quelli trovati dal Riceiardi (II):

	1	11
SiO ₂	38,38	40,44
TiO.	0,07	
Al ₂ O ₃	4,28	3,02
Cr_2O_3	0,19	30.00
Fe ₂ O ₃	4,58	4,00
FeO	2,22	5, 83
MnO	Ass.	1,71
NiO .	0,15	_
CaO	1,20	2,16
MgO	36,18	29,55
Na ₂ O	0,24	
K_2O	0,14	_
H_2O —	0,22	13.52
H ₂ O +	12,50	10,02
S	0,02	_
P2O5		tracce
	100,37	100,52
9.1		

⁽¹⁾ M. Bertolani, Contributo alla conoscenza della formazione ofiolitica appenninica: le serpentine dell' Appennino Parmense. « Atti Soc. nat, e mat. di Modena », LXXV, 1944.

Come si vede, i percenti trovati dalla Silingardi rientrano nella normale composizione di questo tipo di rocce, che presentano sempre limiti di variabilità assai ristretti, mentre altrettanto non si può dire per quelli del Ricciardi, e in special modo per quel che riguarda MnO, che nelle analisi di altri autori, o non è stato riscontrato, o ha raggiunto il valore massimo di 0,32 %; per MgO invece è riportato un 29,55 % che rappresenterebbe un minimo mai raggiunto in rocce di questo tipo. Anomalo, benchè in grado minore, appare anche il dato della silice. La Silingardi ha inoltre cercato i valori di TiO₂, Cr₂O₃, NiO, Na₂O, K₂O, S, importanti per le serpentine, mentre ha tralasciato, perchè costantemente non dosabile in queste rocce, P₂O₃ (1).

Riporto per confronto le analisi delle seguenti serpentine appenniche: I-Rossena, Reggio Emilia (anal. Silingardi); II-Villa Minozzo, Reggio Emilia (anal. Gallitelli); III-Sassomorello, Modena (anal. Gallitelli); IV-Monte Prizera, Parma (anal. Bertolani).

	I	ıı	Ш	IV
SiO ₂	38,38	38,44	38,28	38,76
TiO ₂	0,07	tr. min.	1276	tr. min.
Al ₂ O ₃	4,28	4,20	1,08	2,61
Cr ₂ O ₃	0,19	0,16	0,13	2,20
Fe ₂ O ₃	4,58	2.74	6,79	4,34
Feo	2,22	4,81	3,23	5,17
MnO	ass.	0,08	0,15	tr.
NiO	0,15	0,10	0,14	0,28
CaO	1,20	5,00	1,40	1,50
MgO	36,18	34,04	36,35	35,48
Na ₂ O	0,24	0,33	0,22	0,33
K ₂ O	0,14	0,22	0,07	0,19
H,O —	0,22	0,56	0,83	0,56
H ₂ O +	12,50	10,01	12,04	11,12
S	0,02	-5		0,05
	100,37	100,69	100,76	100,54

⁽¹⁾ TiO₂ è stato dosate colorimetricamente, cosí come Cr₂O₃; NiO come nicheldimetilgliossima; FeO col metodo Pratt,

Riporto pure le formule magmatiche delle precedenti analisi calcolate col metodo del Niggli:

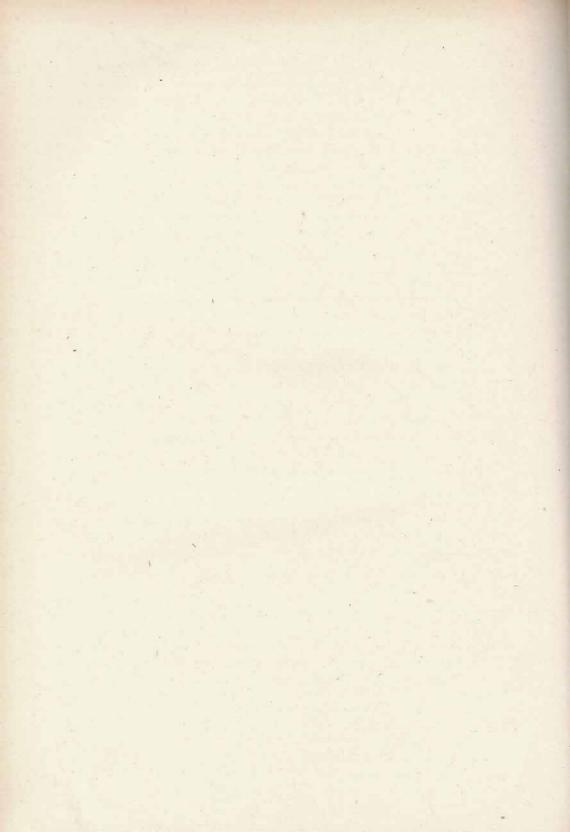
	si	al	fm	c	alc	k	mg	c/fm
1	60,95	4,19	93,33	2,00	0,48	0 30	0,90	0,021
II	58,67	3,84	\$7,36	8,16	0,64	0,26	0,88	0,090
Ш	59	1,09	96,21	2,31	0,39	0,16	0,87	0,024
IV	61,88	2,42	94,51	2,43	0,64	0,28	0,89	0,026

Confrontando con le altre serpentine appenniniche si riscontra un'analogia spiccata con quelle modenesi, studiate dal Gallitelli (1) e con quelle parmensi, studiate dal Bertolani (2); la qual cosa è messa nella più chiara evidenza dal confronto delle analisi. Unica cosa da notare nella serpentina di Rossena è un'abbondanza, direi quasi eccezionale, di orneblenda, che, pure essendo in cristalli di di piccole dimensioni, compare costantemente in più di un esemplare nel campo del microscopio; non ho veduto invece iperstene. Si ritrova pure la nota differenza con le serpentine alpine, che, pur avendo una composiziona chimica assai vicina, annoverano la presenza del pirosseno monoclino augite, spesso in quantità maggiore del diallagio, che è invece nelle serpentine appenniniche l'unico pirosseno monoclino sinora segnalato.

Concludendo la serpeutina di Rossena, in base ai dati dell'analisi ottica e chimica, rientra nel grande quadro delle serpentine appenniniche, che dalla Riviera di Levante si estendono tra le argille seagliose in tutto l'Appennino tosco-emiliano, costituenti principali e quanto mai diffusi della caratteristica ed enigmatica formazione ofiolitica.

⁽¹⁾ P. GALITELLI, Ricerche microscopiche e chimiche sulle serpentine dell' Appennino Modenese. « Period. Min. », I, 1931. L'autore riporta anche l'analisi di una serpentina reggiana: quella di Villa Minozzo.

⁽²⁾ M. BERTOLANI, op. cit.



INDICE DEL VOLUME LXXVII

Presidenza per il biennio 1946-1947	ag.	111
Elenco Soci ordinari))	v
Processi verbali delle Adunanze	»	VII
Giorgio Negodi — Specie critiche del gen. Plantago L. dell'Ap-		199
pennino modenese e reggiano))	1
Carlo Piccagliani — Un caleidoscopio da proiezione	»	11
Luigi Musajo — I composti chinolinici prodotti nel ricambio ani-		24.4
male))	14
Antonio Pignedoli - Moto di un elettrone in un campo magne- tico e in un campo elettrico sovrapposti, uniformi ed uni-		
formemente rotanti intorno ad un asse))	40
Sergio Berlingozzi — Ricerche sugli aminoacidi rotatori))	45
Maria Grazzini — Ricerche cristallografiche e ottiche sulle d . e		
l. β asparagine	>>	53
Luigi Di Bella — Sulle variazioni di colore degli antociani e sul		
loro impiego come indicatori	3)	62
Carlo Moscardini — Contributo alla conoscenza dei « Coccinel-		
lidi » del modenese e del reggiano con la descrizione di una		
nuova aberrazione di Thea vigintiduopunctata L	>>	95
Antonio Pignedoli — Sui sistemi lagrangiani con forze dipen-		
denti dalle accelerazioni	»	100
Giorgio Negodi - Sfarfallamento ritardato nella Saturnia pyri		
Schiff	>)	110
GIOVANNA MAYR — I Campioni delle unità elettriche — La tecnica		
delle misure (I parte)))	113
Fernando Malavolti — Nuove stazioni dell'età del bronzo —		
Fiorano Modenese (Modena) Pianderna (Scandiano di Reg-		
gio Emilia)))	118
Mario Bertolani — La neve rossa caduta nel gennaio 1946 sulla		
zona dell'Abetone (Appennino tosco-emiliano)))	123
Magherita Ramini — La serpentina di Rossena (Reggio Emilia)))	130

Finito di stampare il 30 Dicembre 1946