



1865. GIOVANNI BIZIO: “DELL’INFLUENZA DELL’ORINA NEL MODIFICARE ALCUNE CHIMICHE REAZIONI”

Il chimico veneziano Giovanni Bizio (1823-1891), studiando nel 1865 iodio e bromo nelle urine di pazienti dell’ospedale di Venezia, riscontrò difficoltà nell’analisi del bromo con il metodo colorimetrico. Attribui il problema alla matrice urinaria e, dopo varie prove, individuò nella dialisi un metodo più affidabile.



Giovanni Bizio (1823-1891)

La VI Edizione degli Avogadro Colloquia, oggetto di questo numero de “La Chimica e l’Industria”, è stata dedicata al ruolo centrale delle scienze chimiche nel promuovere il progresso delle conoscenze e delle tecnologie volte alla tutela della salute. Tra i contributi che la chimica ha fornito in questo campo, nel passato e nel presente, non

può essere dimenticato lo sviluppo della chimica clinica, quel ramo della biochimica di laboratorio che si occupa dell’applicazione di tecniche analitiche chimico-strumentali per effettuare determinazioni diagnostiche. In questo articolo analizzerò in particolare uno scritto del chimico veneziano dell’Ottocento Giovanni Bizio, tra i pionieri di questo campo di ricerche.

Giovanni Bizio (Venezia 1823-1891), si laurea in Chimica all’Università di Padova nel 1847, è assistente alla cattedra di Storia Naturale e insegnante di Chimica nelle scuole pubbliche a Venezia. Nel 1858 frequenta per tre anni a Vienna il laboratorio del chimico Josef Redtenbacher (1810-1870), dove approfondisce le sue conoscenze di chimica analitica, in particolare della spettroscopia che, in quegli anni, viene applicata all’analisi chimica da Kirchhoff e Bunsen.

Nel 1863 in seno alla “Scuola pratica di Medicina”, istituita all’ospedale di Venezia, viene incaricato dell’esecuzione delle analisi “chimico-organiche”, richieste dai medici dei vari reparti, nell’apposito laboratorio dell’ospedale [1].

In questo contesto si occupa, in particolare, dell’analisi delle urine, matrice biologica piuttosto complessa per la chimica analitica dell’epoca. In questo settore dovrà anche occuparsi delle indagini per la ricerca del bromo e dello iodio nelle urine di pazienti in terapia con iodio e bromuro di potassio.

La tecnica per il riconoscimento del bromo e dello iodio, utilizzata all'epoca, consisteva nell'acidificare il campione di urina in esame con acido nitrico, aggiungere cloroformio, acqua di cloro e mescolare delicatamente. La presenza di bromo conferiva al cloroformio un colore giallo-bruno mentre lo iodio si palesava con una tinta rosso violacea [2, 3].

Su questo metodo di analisi Bizio dichiara che, nelle sue indagini effettuate sulle urine, la reazione non si manifesta aggiungendo al campione da analizzare la quantità di acqua di cloro usualmente indicata dalla metodica per soluzioni acquose ma utilizzandone

una notevole maggiore quantità. Per rilevare direttamente nell'urina il bromo “reso libero”, si avvale del cloroformio o del solfuro di carbonio [2].

Questi fatti, continua Bizio, non potevano che condurlo alle importanti ricerche di Armand Trusseau (1801-1867), cattedratico di terapia, farmacologia e clinica medica all'Hotel-Dieu, ed ancora di Victor Dumontpallier (1826-1899), di Jean Corvisart e di molti altri sull'azione scolorante delle urine sull'ioduro di amido, o ancora “sopra la forza loro di fissare l'iodio”, studi e ricerche che, continuate dal chimico e fisico Christian Schonbein (1799-1868), portarono a conoscere “non doversi quella forza al solo acido urico ed ai suoi sali ma al pimento altresì delle urine”. Potrebbe essere quindi la complessa matrice delle urine a determinare le difficoltà chimico-analitiche incontrate, fatto che stimola la sua attenzione. Decide perciò di approfondire il “fenomeno della matrice urinosa” che influisce sulle analisi chimiche del bromo e dello iodio nelle urine dei pazienti ricoverati.

Pubblica i risultati della sua ricerca “Dell'influenza dell'orina nel modificare alcune chimiche reazioni” nel 1865 negli “Annali di chimica applicati alla medicina” [4].

Inizia ricordando che, quanti avevano effettuato la ricerca dello iodio nelle urine, attestavano la “somma

facilità colla quale questo corpo in esse si riversa e si lascia scoprire”. Qualche problema si presenta invece più volte nell'indagare in alcune urine l'esistenza del bromo, quando la reazione si manifestava molto lievemente o addirittura non avveniva, anche in casi in cui avrebbe dovuto essere evidentissima trattandosi di campioni di urina di pazienti sottoposti a cure con elevate dosi giornaliere di bromuro di potassio. Ed ancora, quando la reazione si mostrava chiaramente, ciò non avveniva alla prima aggiunta dell'acqua di cloro al campione in esame ma solo dopo l'utilizzo di una notevole quantità.

Tra il modo di comportarsi dello iodio e quello del bromo, Bizio rileva ancora una differenza. Lo iodio quando si trova nelle urine può essere evidenziato per mezzo del cloro, come afferma anche Schönbein, mentre questo non avviene facilmente per il bromo.

La certezza che i fatti si svolgano come egli ipotizza, continua Bizio, deriva dai numerosi studi ed esperienze chimico-analitiche che egli ha effettuato sulle urine patologiche. Ad ulteriore conferma, dopo il vaglio di diverse teorie per spiegare teoricamente il fenomeno, passa ad un riscontro pratico con la classica prova di confronto.

In due “tubi da saggio” pone un'identica quantità di bromuro di potassio che scioglie in uno con acqua distillata e nell'altro con un uguale volume di urina di un soggetto che non assume farmaci. In ambedue aggiunge il solfuro di carbonio e quindi l'acqua di cloro. Nella provetta con il bromuro sciolto nell'acqua la reazione del bromo si manifesta “brillantissima” già all'aggiunta della prime gocce di acqua di cloro. La soluzione del sale di bromo nell'urina si comporta invece in maniera del tutto diversa: richiede una maggiore quantità di cloro prima di ottenere il solfuro di carbonio solo lievemente tinto di giallo.

Se la forza di separazione dell'acido urico e di altri componenti dell'urina può fare scomparire lo iodio





libero, aggiunge Bizio, sarà necessario, per il bromo, aggiungere *“una qualche modificazione più profonda, un’azione diretta del bromo sopra alcuna delle materie organiche contenute nell’urina, sì che il cloro non più vale in appresso a disgiungerlo”* [4]. Chiarisce questa argomentazione con un esperimento. Indaga se altre sostanze presenti nell’urina, oltre a quelle già accennate, potessero avere influenza nel far svanire gli *“aloidi”* in essa resi liberi. Sceglie fra queste sostanze *“la più rilevante fra esse, l’urea”* ed inizia esaminando lo iodio. In due provette scioglie eguali quantità di ioduro di potassio, in una con acqua distillata, nell’altra con una soluzione acquosa di urea. Sottoposte alla reazione con acqua di cloro e cloroformio non trova evidenti differenze nel colore delle due soluzioni. Lo iodio quindi non veniva influenzato dall’urea.

Esegue allora la stessa prassi con una soluzione di bromuro di potassio: la provetta con solvente acqua distillata trattata con il cloroformio si colora di un *“magnifico rosso ranciato”* [4], mentre in quella in cui è sciolta l’urea appare semplicemente una debole tinta giallastra anche con un eccesso di cloro. A maggiore prova aggiunge alcuni cristalli di urea alla provetta con il cloroformio già tinto di rosso: *“svanì ad un tratto ogni forza di coloramento del quale non rimase che un languido giallo”* [4].

Riporta altre difficoltà nelle ricerche del bromo e dello iodio non ultima quella di saggi effettuati su campioni concentrati per evaporazione nei quali osserva che le complicazioni aumentano *“per il coloramento stesso che va ad assumere il liquido addensato”* [4].

Valutate tutte queste circostanze, continua Bizio, non resta che approfondire la ricerca di un metodo che permetta di evitare i lunghi processi di separazione delle varie sostanze in uso nella chimica analitica dell’epoca in modo da rilevare rapidamente la presenza del bromo nell’urina, anche se presente in minima quantità.

Rivolge quindi il suo interesse ai metodi analitici effettuabili con la dialisi e con l’osmosi e, dalle sue prove, può affermare *“comprovata l’utilità della dialisi applicata alla ricerca del bromo nelle urine. E qui, senza più dilungarmi, riferirò uno sperimento di confronto, il quale verrà a rafforzare il profitto che in tale ricerca si può trarre dall’applicazione della dialisi”* [4].

In un campione di urina di un degente dell’ospedale di Venezia in trattamento con bromuro di potassio esegue la ricerca del bromo con il metodo fino allora utilizzato con acqua di cloro e cloroformio senza ottenere alcun indizio della presenza del bromo.

Pone allora, per 18 ore, 100 millilitri (ml) dello stesso campione nel dializzatore, evapora il liquido di diffusione sul quale ricerca il bromo con il consueto metodo del cloroformio: *“Mi bisognò molta acqua di cloro prima che il bromo si manifestasse, ma con tutto ciò arrivai ad avere il cloroformio tinto di giallo intenso”* [4].

Tratta ancora 500 ml della stessa urina non dializzata con la consueta metodica. Il cloroformio si colora in giallo *“ma ben più languido che nel primo caso”*. Osserva quindi che dai 100 ml di urina esaminati con il metodo della dialisi rileva una reazione più palese che dai 500 millilitri rilevati con acqua di cloro e cloroformio.

“Da tutto ciò”, conclude Bizio, “ritengo comprovata l’utilità della dialisi applicata alla ricerca del bromo nelle urine” [4].

Ringraziamenti

Desidero ringraziare il prof. Franco Calascibetta per l’integrazione all’articolo nella parte introduttiva.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Dall’Olio, *Personaggi della Chimica Clinica Italiana dell’Ottocento*, Caleidoscopio Letterario, Ed. Medical Systems. Genova, 2000.
- [2] R. Supino, *Chimica Clinica*, Hoepli, Milano, 1902.
- [3] A.E. Raggio-Guarnaschelli, D. Gigante, *Analisi Cliniche. Il pensiero scientifico*, Roma, 1961.
- [4] G. Bizio, *Annali di Chimica applicati alla Medicina*, 1865, **41**(6).

1865. Giovanni Bizio: *“On the influence of urine in modifying some chemical reactions”*

The Venetian chemist Giovanni Bizio (1823-1891), while studying iodine and bromine in the urine of patients at the Venice hospital in 1865, encountered difficulties in bromine analysis using the colorimetric method. He attributed the problem to the urine matrix and, after several tests, identified dialysis as a more reliable analytical method.