

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

4° il periodo variabile dei suoni o della parola da trasmettere, che è quello che più interessa.

Come si vede si tratta di un meccanismo molto complicato, ma i risultati già ottenuti fanno sperare che presto esso possa rendere utili servigi nella pratica.

Chimica. — *Sopra un nuovo metodo di distruzione delle sostanze organiche nelle analisi tossicologiche.* Nota di O. GASPARI (1), presentata dal Corrispondente L. BALBIANO (2).

Fra tutti i procedimenti proposti per la distruzione delle sostanze organiche nelle analisi tossicologiche, i più hanno semplicemente un interesse storico, sia perchè non raggiungono che molto imperfettamente lo scopo, sia per le grandi precauzioni che bisogna avere.

I procedimenti finora più universalmente in uso sono quelli di Fresenius e Babo, e Marino-Zuco (3).

Il metodo di Fresenius e Babo in riassunto è il seguente: Gli organi vengono suddivisi meccanicamente, quindi impastati con acido cloridrico di data concentrazione, fino ad avere una poltiglia di giusta fluidità. Questa poltiglia vien posta su capsula di porcellana o in un pallone, che poi si scalda a bagno-maria, e di tempo in tempo vi si proiettano circa due grammi per volta di clorato di potassio. Allorchè il liquido è divenuto giallo, si può dire che l'operazione è terminata. Gl'inconvenienti che offre questo metodo, che per tanti anni ha tenuto incontrastato il primo posto, non son pochi. Tra i principali vanno annoverati i seguenti: alcuni metalli formano col cloro delle combinazioni volatili, quindi è facile aver delle perdite. Inoltre, se per evitare queste perdite ci serviamo di apparecchi chiusi, la schiuma che si forma a ogni nuova aggiunta di clorato di potassio può esser di grave inconveniente. Si metta poi che non è escluso il caso in cui si possano avere esplosioni, e che la quantità di sali che occorre aggiungere per avere l'ossidazione non è indifferente, e può nuocere al risultato dell'analisi.

Le modificazioni proposte al metodo di Fresenius e Babo per cercar di perfezionarlo, non han di molto avvantaggiato il processo stesso.

Il metodo di Marino-Zuco ha dato migliori risultati. Com'è noto, il Marino-Zuco ricopre la sostanza con acido nitrico in un pallone, e poi fa passare una corrente di biossido d'azoto. Quindi scalda e mantiene il liquido

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

(2) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. IV, fasc. 7°, 2° semestre 1888.

(3) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 49, S. 308.

all'ebollizione, facendolo di quando in quando raffreddare, poi tornando a scaldare. Allorchè dallo strato superficiale dei grassi non si svolgono più bollicine, fa passare attraverso il liquido una corrente d'ossigeno o d'aria per completare le combustione.

Ora, perchè un metodo nuovo possa sostituire quelli in uso, deve soddisfare a queste due condizioni:

- 1° Che i risultati siano più esatti.
- 2° Che sia per quanto più è possibile eliminata l'attenzione e le manualità dell'operatore, e limitato l'uso di reattivi.

Il metodo che io propongo soddisfa a entrambe queste condizioni, e nel miglior modo desiderabile; sia perchè dà risultati con errori compresi nei limiti di errori ordinari di analisi o quasi, sia perchè è di una semplicità straordinaria e non importa che l'uso dell'acido nitrico. E siccome l'ossidazione si compie per azione della corrente elettrica, l'apparecchio, una volta regolato, come tutti in genere gli apparecchi che funzionano coll'elettricità, non ha più bisogno di alcuna cura. Si opera nel seguente modo:

La sostanza da sottoporre alla distruzione vien messa, allo stato in cui si trova, in un bicchiere a precipitazione abbastanza largo e alto (io ho usato bicchieri di cm. 20 di altezza e cm. 10 di diametro) e ricoperto di acido nitrico concentrato puro. Se la sostanza era stata in alcool, com'è il caso generale in cui si abbiano da analizzare le viscere sospette di avvelenamento, è bene scacciare per quanto è più possibile l'alcool, perchè l'acido nitrico in quelle condizioni agisce abbastanza violentemente e può far travasare il contenuto del bicchiere. Questo vien coperto da un grande vetro d'orologio, che porta due fori, a distanza di sei o sette centimetri fra di loro e posti simmetricamente. Per questi due fori passano due bacchette di vetro, all'estremità delle quali sono due lamine di platino, che servono da elettrodi. Naturalmente il filo che congiunge le lamine con l'esterno, passando nell'interno delle bacchette, dev'esser di platino, per impedire che, rompendosi quelle, un altro metallo venga a trovarsi in contatto dell'acido nitrico, e a inquinare quindi la sostanza da analizzare. Inoltre il filo deve essere di un certo spessore, acciocchè non si riscaldi molto al passaggio di una corrente d'intensità che può arrivare, volendo, fino a 8-10 Amp. Le lamine vanno piegate ad angolo retto con le bacchette, in modo che poi si trovino orizzontalmente e la loro forma e dimensione è varia. Io ho usato lamine quadrate, di cinque centimetri di lato. In caso eccezionale, si possono sostituire con un semplice filo a spirale. Si fissano le bacchette in modo che una lamina si trovi in fondo al recipiente, l'altra poco sotto la superficie dell'acido nitrico. È bene, prima di applicare la corrente elettrica, far subire alla sostanza un'ossidazione, facendola semplicemente stare in contatto dell'acido nitrico per delle ore e magari per qualche giorno, e ciò per evitare l'azione abbastanza violenta che si avrebbe se si applicasse subito la cor-

rente. Naturalmente, in casi d'urgenza, si procede subito, e allora la distruzione avviene rapidissima. Però in questo genere di analisi il tempo ha un valore molto relativo, quindi io consiglio di aspettare. La corrente di cui dobbiamo servirci dev'essere continua, altrimenti in corrente alternata un po' di platino passa in soluzione (1) e può alterare i risultati dell'analisi.

La direzione di essa è pressochè indifferente; però ho notato che per la distruzione dei grassi è più conveniente che il polo positivo si trovi superiormente, e quasi in contatto collo strato oleoso, che subito si forma alla superficie. L'intensità della corrente può variare da 2 a 10 Amp. e, com'è naturale, il tempo occorrente per la distruzione dipende, oltre che dalla quantità e natura della sostanza organica, anche dall'intensità di corrente. Però un'intensità media di 4-6 Amp. è quella che più si presta, evitando così un troppo riscaldamento dei fili di platino e del liquido. Perchè questo, appena incomincia il passaggio della corrente, si riscalda, e il calore agevola la distruzione. La forza elettromotrice è di 8 Volt.

Per quanto a me non sia mai accaduta una rottura del recipiente, nei numerosi casi in cui ho applicato il metodo, pure, per precauzione, è bene tener il bicchiere sopra una capsula di porcellana, acciocchè, specie in caso di perizia giudiziaria, rompendosi, non vada perduta l'analisi.

I fenomeni che si possono osservare al passaggio della corrente elettrica sono i seguenti:

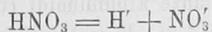
Il liquido si riscalda e alla superficie si formano quattro o cinque centimetri di schiuma; al polo negativo nessuno sviluppo di gas; al polo positivo un piccolo sviluppo. Il bicchiere si riempie di vapori nitrosi, ed è per questo che l'operazione va fatta in cappa chiusa, per impedire che i vapori stessi si spandano nell'ambiente. Poi la schiuma va man mano diminuendo, e alla superficie si forma uno strato oleoso. Il liquido, da giallo e denso che era, si fa sempre più di un color chiaro e trasparente, fino a diventar limpidissimo. Lo strato oleoso superficiale viene a poco a poco diminuendo fino a scomparire del tutto, insistendo, specie se si ha cura che l'anodo con una faccia sia quasi in contatto con esso. Del resto, questo straterello di grasso che a temperatura ordinaria è solido e bianchissimo, non influisce affatto sui risultati dall'analisi, perchè con acqua acidulata per acido nitrico si può avere un lavaggio completo, scaldando ogni volta e agitando, poi lasciando raffreddare e filtrando per decantazione. Allorchè lo strato oleoso è molto ridotto, e il liquido è diventato limpidissimo e azzurrognolo, l'operazione può dirsi compiuta. La durata di questa dipende, come ho detto, dalla quantità della sostanza, e dalla intensità di corrente. Può durare poche ore, come pure due o tre giorni e più, se si vuol insistere nella distruzione completa

(1) R. Ruer, *Ueber die elektrolytische Auflösung von Platin mittels Wechselströmen*. Zeitschrift f. phys. Chemie, XLIV, 81.

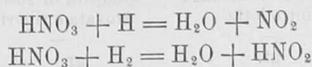
dei grassi. Però in tutto questo tempo l'operatore non deve mai occuparsi dell'apparecchio, salvo che per notare l'intensità della corrente (l'amperometro non va tenuto sotto la cappa!) e per aggiungere acido nitrico, qualora si fosse ridotto. Come si vede dunque le manualità e le precauzioni dell'operatore son ridotte al minimo desiderabile, giacchè l'apparecchio può funzionare anche di notte, senza alcun pericolo.

Una volta compiuta la distruzione, si separa per filtrazione a freddo il liquido dallo strato grasso, che vien lavato come ho detto precedentemente e le acque di lavaggio aggiunte alla soluzione, e con questa evaporate a bagno maria, su capsula di porcellana. Se prima di arrivare a secco lasciamo raffreddare, cristallizza una piccola quantità di sostanza organica ossidabilissima col calore, tanto che, evaporando, in massima parte si decompone. Questa sostanza è solubile in acqua e non influisce affatto sui risultati dell'analisi, e al gruppo dell'acido solfidrico precipitano solo tracce di sostanza organica. In ogni modo, se dopo evaporato per quanto più è possibile, si riprende con un po' d'acido nitrico e si risottopone la soluzione all'elettrolisi in un piccolo apparecchio, questa sostanza organica finisce col distruggersi del tutto, e si ha una soluzione perfettamente incolora, che non dà nessun precipitato con l'acido solfidrico.

Il metodo, in confronto di quello di Marino-Zuco, presenta un gran numero di vantaggi, sia per le manualità di gran lunga ridotte, sia per la distruzione più completa della sostanza organica e quindi maggior sicurezza nei risultati. Col metodo di Marino il biossido d'azoto s'introduce dall'esterno; col metodo elettrolitico la corrente elettrica scinde l'acido nitrico nel seguente modo:



Ora l'idrogeno non si svolge, ma agendo sull'acido nitrico lo può trasformare secondo le due equazioni:



dando così origine ad ipoazotite e ad acido nitroso.

Ma l'acido nitroso pare si decomponga in acqua e anidride nitrosa:

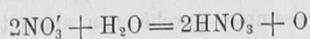


e quest'ultima ci dà, scomponendosi:

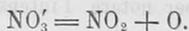


miscela eminentemente ossidante.

Inoltre l'anione NO_2' può dar luogo alle seguenti reazioni:



In questo caso si ripristina acido nitrico e si sviluppa ossigeno; oppure:



Come si vede dunque qui ossidi di azoto si formano nel liquido stesso, e la loro azione naturalmente è più energica. Inoltre col metodo di Marino, l'ossigeno è introdotto nella massa allo stato molecolare, e ha un potere ossidante quindi meno energico di quello ottenuto coll'elettrolisi, che si trova allo stato nascente e spiega la sua massima energia di combinazione. E che il solo ossigeno elettrolitico basterebbe per ossidare le sostanze albuminoidi, si dimostra sperimentalmente, sottoponendole all'azione dell'acido solforico concentrato e poi a una corrente di 5-7 Amp. Naturalmente l'azione è più lenta, perchè non vi concorrono tanti elementi ossidanti come per l'acido nitrico: e mentre con questo entrambi i poli, come abbiamo visto, agiscono da ossidanti, nel caso dell'acido solforico è il solo anodo che dà l'ossidazione.

Però anche qui la distruzione è completa. Ma io non consiglio l'uso dell'acido solforico, oltre che per la sua azione meno rapida, per i seguenti inconvenienti, che si avrebbero: alcuni elementi, come ad esempio l'arsenico, darebbero in queste condizioni prodotti volatili, che quindi occorrerebbe raccogliere, mentre con l'acido nitrico tutti danno prodotti ossidati fissi. Inoltre con acido solforico le sostanze albuminoidi hanno più tendenza a spumeggiare, e dopo la decomposizione l'acido è molto più difficile a esser scacciato, in confronto dell'acido nitrico.

I risultati che si ottengono col metodo della distruzione elettrolitica sono veramente ottimi. Analisi quantitative di elementi diversissimi mescolati allo stato di soluzione nelle sostanze albuminoidi (uova, carne, ecc.) hanno dato risultati mai inferiori al 98,5 % di sostanza introdotta.

Riporto qui alcuni dati. Le quantità di carne variano dai 150 ai 500 gr.

	Quantità di sostanza introdotta	Quantità di sostanza trovata e riportata	Trovato %
	gr.	gr.	
As ₂ O ₃	0,0928	0,0921	99,25
"	0,068	0,0674	99,12
HgCl ₂	0,0986	0,0971	98,48
Ag	0,0621	0,0616	99,20
BaCl ₂ , 2H ₂ O .	0,1234	0,1216	98,55
PbNO ₃	0,2516	0,2492	99,05
ZnSO ₄ , 7H ₂ O	0,3128	0,3096	98,99
CuSO ₄ , 5H ₂ O	0,4168	0,4156	99,72

Inoltre altri vantaggi si hanno con l'applicazione di questo metodo. In presenza di rame, per esempio, purchè non siano traccie, il catodo prende

il colore caratteristico di questo metallo, riconoscibile così a una semplice ispezione degli elettrodi. Per il piombo all'anodo si ha formazione del biossido, di color pulce, anch'esso caratteristico. L'argento, se si trovasse in quantità superiore all'equivalente di cloro che sta nella sostanza organica, in queste condizioni darebbe un deposito nerastro al catodo, deposito che scomparirebbe al cessar della corrente. Ma l'argento sarebbe certamente svelato dalla formazione del cloruro, che annerisce alla luce, e che in parte si depositerebbe in fondo al bicchiere, e in parte si mescolerebbe al grasso, dandogli un color sporco caratteristico, che non scompare con il prolungamento della corrente elettrica, come sarebbe il caso se si trattasse di sostanze carboniose. Un deposito nerastro al catodo darebbero pure il nichel e il cobalto, deposito che ugualmente scompare al cessar della corrente. Il bario in parte sarebbe trasformato in solfato dall'acido solforico prodotti per ossidazione dello zolfo delle sostanze organiche, e si depositerebbe in fondo al bicchiere o anche sarebbe ritenuto dai grassi; ma data la sua discreta solubilità in acido nitrico concentrato, in buona parte si troverebbe nel residuo della soluzione nitrica evaporata. L'antimonio e lo stagno si trasformano rispettivamente in pentossido Sb_2O_5 , e biossido SnO_2 , entrambi insolubili in acido nitrico. Abbiamo così una separazione netta dell'antimonio e dello stagno dall'arsenico, che si viene a trovare sotto forma di acido arsenico, e perciò solubile. Non dobbiamo quindi ricorrere al metodo proposto da Meyer, di fondere cioè con carbonato e nitrato sodico i solfuri solubili in solfuro di ammonio, per separare i primi due dall'arsenico.

Procederemo dunque nel modo seguente :

La soluzione nitrica con le acque di lavaggio vien evaporata, per quanto è possibile, a bagno-maria, su capsula di porcellana, e poi il residuo, sia o no completamente solubile, è ripreso con acido nitrico (da 30 a 50 cm³) e risottoposto all'elettrolisi in un piccolo apparecchio. Ciò ha due scopi:

1. Finir di distruggere il residuo di sostanza organica.
2. Presentarci in modo più netto alcuni dei fenomeni accennati.

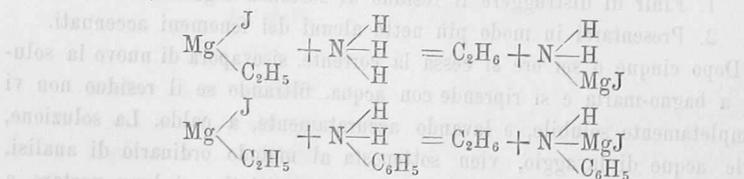
Dopo cinque o sei ore si cessa la corrente, si evapora di nuovo la soluzione a bagno-maria e si riprende con acqua, filtrando se il residuo non vi è completamente solubile, e lavando accuratamente, a caldo. La soluzione, con le acque di lavaggio, vien sottoposta al metodo ordinario di analisi, notando che, se si vuol fare un dosamento quantitativo, è bene portare a volume il liquido e conservarne una parte aliquota. Il residuo insolubile, se c'è, unito al filtro, viene essiccato completamente col grasso, insieme col quale possono essere rimasti l'anidride stannica, il pentossido d'antimonio, il cloruro d'argento, e i solfati insolubili. Si prepara intanto un miscuglio di quattro parti di nitro e una di carbonato sodico anidro, e con questo si fa dei grassi, residui e filtri una miscela granulosa, che poi vien proiettata a pezzettini in un crogiuolo di porcellana sufficientemente grande, in cui c'è

un po' di nitro fuso. Le piccole masse bruciano con fenomeni luminosi e fondono con effervescenza. Quando tutta la massa è stata con questo procedimento bruciata e fusa, si mantiene in tale stato per un certo tempo, dopo di che si lascia raffreddare. Quindi si pone il crogiuolo, non completamente freddo però, in una capsula di porcellana, in cui sia dell'acqua fredda. Il crogiuolo si rompe (la rottura, anche operando in altro modo è quasi sempre inevitabile) e la massa lentamente si discioglie. Si filtra e si tratta con acqua fino ad asportare tutta la parte solubile. Sul filtrato si fa passare allora una corrente di anidride carbonica (o si aggiunge del bicarbonato sodico) per precipitare lo stagno, lo zinco e l'alluminio che si fossero potuti sciogliere nell'idrato sodico formatosi; si rifultra, e il precipitato si unisce all'altro residuo. Sul filtrato, se il lavaggio dei grassi fu compiuto con cura, non ci saranno nemmeno tracce d'arsenico, nè di cromo, i soli elementi tossici, che in queste condizioni potrebbero trovarvisi, l'antimonio essendo sotto forma di piroantimoniato di sodio insolubile, e gli altri tossici tutti o sotto forma metallica, o di carbonati, o di ossidi.

Sul residuo insolubile in acqua si procede alla ricerca analitica col metodo ordinario.

Chimica. — *Combinazione dei composti organo-magnesiacci misti con le basi piridiche e chinoleiche.* Nota di BERNARDO ODDO (1), presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Lo studio delle basi sulle combinazioni organo-magnesiache miste è stato limitato all'ammoniaca e ad alcune amine primarie e secondarie: esse eliminano un atomo d'idrogeno per rigenerare il carburo corrispondente all'ioduro alcoolico impiegato, sostituendo al suo posto il radicale — MgJ monovalente (2):



Con la monometilanilina si ha ancora formazione di etano; la dimetil-anilina invece non reagisce, analogamente al comportamento coi zincoalchili studiato da Gal (3).

(1) Estratto dalla parte sperimentale della tesi di laurea in Chimica generale. Istituto di chimica generale della R. Università di Cagliari.

(2) Bull. Soc. chim. de Paris, s. 3^a, 29, 314-315.

(3) Bull. Soc. chim. de Paris, t. 39, p. 582.