

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

tendenza, delle larve in metamorfosi, a non ultimare la fase iniziata. Con nuove osservazioni ho riscontrato che la disarmonia organica non solo si manifesta nelle larve nelle quali s'inizia la fuoruscita degli arti, ma si manifesta in fasi ancora precedenti; ho notato che la tiroide della larve nutrite con tiroide di mammiferi, e che hanno iniziato la fase di metamorfosi, si presenta poco voluminosa e con piccole vescicole, contenenti colloide: il debole sviluppo della tiroide innanzi ogni altra considerazione, è da mettersi in relazione con la debole massa raggiunta dagli animali nelle condizioni sperimentate. Ho poi ricordato alcune condizioni biologiche dell'accrescimento larvale e della metamorfosi degli Anfibi Anuri, e ho cercato di prospettare un rapido confronto con l'influenza chimico-biologica esercitata dalla tiroide: non è illogico il cercare di rintracciare da concomitanza di effetti la peculiare azione esercitata dalla somministrazione di tiroide di Mammiferi alle larve di Anfibi Anuri, che presentano un caratteristico ciclo biologico.

Chimica. — Sopra una nuova modificazione del metodo di Kjeldahl. Nota di L. MARINO e F. GONNELLI, presentata dal Socio R. NASINI.

In prosecuzione di una ricerca fatta da uno di noi ⁽¹⁾ su alcuni composti del protossido di vanadio, ci eravamo da qualche tempo proposti di vedere se le proprietà catalizzatrici degli ossidi di vanadio, ampiamente confermate ed estese da Rutter ⁽²⁾, potevano con vantaggio essere utilizzate nel processo Kjeldahl.

Avevamo già quasi ultimato il nostro studio, quando nel Pharmazeutische Zentralthalle, 1911, pag. 1121, apparve una breve notizia del dott. Oefele (New York, 328, E. 58) nella quale è detto che egli, usando come catalizzatore il pentossido di Vanadio, aveva ottenuto ottimi risultati.

Il dott. Oefele non diede però, a conferma di questa sua affermazione, alcuna tabella di valori, confrontabili con quelli da noi ottenuti; e siccome nelle condizioni in cui egli consiglia di operare, il trovato è sempre inferiore al valore teorico, così ci è sembrato allora conveniente ritardare la nostra pubblicazione, in attesa di qualche altra sua Nota più particolareggiata sull'argomento.

Essendo omai trascorsi due anni, crediamo di poter riferire sulle nostre esperienze le quali proverebbero che l'impiego di un tale ossido può essere praticamente consigliabile solo quando si opera nel modo da noi in seguito descritto.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Pisa.

⁽²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie, 32, 55.

Data la poca precisione delle indicazioni fornite dal dott. Oefele, riportiamo integralmente i periodi della brevissima Nota che ci riguardano.

« Da nun Vanadium das höchste bisher bekannte Vermögen zur Sauerstoffübertragung besitzt, so lag es nahe der zersetzenden Schwefelsäure an Stelle eines anderen metallischen Sauerstoffüberträgers eine kleine Spur Vanadiumpentoxyd beizugeben. Unter Umständen trat nun am Anfang ein leichtes Aufschäumen ein, so dass die anfängliche Erhitzung vorsichtig gesteigert werden musste.

« Danach trat aber die Klärung und aufhaltung der Lösung und Zersetzung der organischen Stoffe so rasch und glatt ein, und die Aufsaugung des Ammoniak bei der folgenden Destillation vollzog sich so rasch und glatt, dass ich für jedes Kjeldahl-Verfahren nur den Zusatz der nötigen Schwefelsäure und 1 Dezigramm Vanadiumpentoxyd zur betreffenden organischen Substanz empfehlen möchte ».

Come si vede, da questa breve notizia non risulta affatto in quali condizioni è conveniente di operare.

Senza enumerare le varie modificazioni apportate al processo Kjeldahl, perchè troppo note, ricordiamo soltanto che Rivière e Bailache⁽¹⁾ accennano di avere sperimentato con gli acidi vanadico e molibdico; e dicono di aver abbandonato il metodo, per la lunghezza del tempo necessario a completare l'ossidazione. A questa stessa conclusione si giunge con molte delle nostre esperienze: e certamente il dott. Oefele dev'essere stato tratto in inganno dalla presenza di qualche composto azotato presente in uno dei reattivi adoperati. Descriveremo perciò con qualche particolare il metodo da noi seguito.

Per poter controllare l'esattezza dei risultati, abbiamo sempre per alcune sostanze eseguito la determinazione dell'azoto col metodo di Dumas, prendendo come valore teorico di riferimento la media di tre o quattro determinazioni; per altre ci siamo riferiti alla media ottenuta seguendo il metodo di Gunning. La disaggregazione si faceva nei soliti palloncini per metodo Kjeldahl, aggiungendo alla sostanza pesata la quantità di catalizzatore e poi 20 cc. di acido solforico concentrato. Come ossido catalizzatore adoperavamo il pentossido di Vanadio ottenuto per lenta calcinazione del metavanadato ammonico sino a completa eliminazione dell'ammoniaca. Si teneva conto del tempo a partire dal momento in cui cominciava lo sviluppo dei vapori di acido solforico, e la reazione si considerava finita quando il liquido aveva assunto una colorazione verde-smeraldo. La soluzione solforica, dopo raffreddamento, veniva versata in 100 cc. di acqua distillata contenuta nel pallone della distillazione, lavando poi ripetutamente con acqua il recipiente.

(¹) *Bullet. Soc. chim. de Paris*, 15, 806 (1896).

La distillazione può comodamente eseguirsi senza inconvenienti, adattando al pallone contenente il liquido da distillare un tappo a tre fori: nell'uno passa un imbuto a rubinetto per l'introduzione della soda necessaria; nell'altro giunge il tubo adduttore di un generatore di vapore che serve a facilitare l'ebollizione del liquido alcalino; nel terzo entra una delle solite bolle Stutzer congiunta al refrigerante, all'estremità del quale trovansi i tubi di assorbimento con acido solforico titolato.

Il secondo pallone addizionale, spesso impiegato per evitare gli spruzzi della soda, diviene superfluo, perchè il liquido bolle assai regolarmente, dato che rimane limpido o con tracce minime di precipitato.

Per giungere a dei risultati sicuri ci è sembrato opportuno di determinare innanzi tutto quale è la

Influenza del catalizzatore sulla distillazione dell'ammoniaca.

È noto che uno dei maggiori inconvenienti che presenta l'impiego dell'ossido di mercurio come catalizzatore, si è quello di formare delle combinazioni mercurio-ammoniacali le quali, secondo Viollet (1) non sarebbero completamente decomponibili con la soda neppure dopo aggiunta di solfuro di sodio.

Maquenne e Roux notarono che, nell'uso del solfuro di sodio, non solo si producono dei composti solforati volatili, fra i quali l'idrogeno solforato, che disturbano la titolazione, ma si precipita anche incompletamente il solfuro di mercurio, a causa della solubilità di quest'ultimo nei solfuri alcalini. Questo porterebbe a riformare nuovamente composti ammoniacali simili a quelli che ci si propone di distruggere. Bisognava perciò assicurarsi che, una volta avvenuta la completa trasformazione, tutto l'azoto poteva eliminarsi sotto forma di ammoniaca, qualunque si fosse la quantità del catalizzatore.

Adoprammo a questo scopo del solfato ammonico puro e dell'urea della Casa Merck ma di recente ricristallizzati. Si procedeva come d'ordinario, a fine di trovarsi sempre nelle stesse condizioni.

Nelle varie esperienze si variò la quantità di catalizzatore da gr. 1 a gr. 1.5, protraendo l'ebollizione da 3 a 4 ore. Si ebbero sempre valori assai vicini al teorico, come risulta da questi due esempi riportati.

gr. 1,3008 di solfato ammonico, dopo disgregazione e distillazione, consumarono di $H_2SO_4 N/1$ cc. 19.8 da cui si ha la corrispondente quantità di azoto = 0.2773. Cioè: trovato N % = 21.31; calcolato per $(NH_4)_2 SO_4$ = 21.20.

gr. 0.5084 di Urea convenientemente seccata, trattati nello stesso modo, consumarono di $H_2SO_4 N/1$ cc. 16.9 = gr. 0.237 di azoto, da cui si ha: trovato N % 46.61; calcol. per $CO(NH_2)_2$ 46.62.

(1) Bull. de la Soc. chim. de Paris, 1889, II, pag. 62.

Provando questi dati che il catalizzatore, qualunque si fosse la quantità presente, non ritiene affatto tracce di ammoniaca, cercammo di stabilire se in presenza di esso

Tutto l'azoto è trasformato in ammoniaca.

Impiegammo a questo scopo della limatura di corno e della lana nelle quali il contenuto in azoto era stato determinato col metodo di Dumas. Impiegando 1 gr. di pentossido di Vanadio e 25 cc. di acido solforico concentrato, si ebbero i valori riportati nella seguente

TABELLA 1^a.

SOSTANZE ANALIZZATE	N°/o METODO DUMAS	METODO DI KJELDAHL MODIFICATO			
		Sostanza pesata in gr.	H ₂ SO ₄ N/10 neutralizzato in cm ³	Durata ebollizione con H ₂ SO ₄ conc. in ore	N°/o trovato
Lana	14.36	0.7570	73.5	1.10'	13.59
Corno	14.95	0.5852	58.0	1.10'	13.87

Come si vede da questi dati e da numerosissime altre determinazioni eseguite, la decomposizione in tali condizioni non è completa neppure se la ebollizione venga prolungata per 4 o 5 ore. Abbiamo allora tentato di completare la distruzione delle sostanze stesse mediante una lenta corrente di ossigeno; ed ecco i risultati ottenuti:

TABELLA 2^a.

SOSTANZE ANALIZZATE	N°/o METODO DUMAS	METODO KJELDAHL MODIFICATO			
		Sostanza pesata in gr.	Acido N/10 neutralizzato in cm ³	Durata ebolliz. con H ₂ SO ₄ conc. in corrente di ossigeno in ore	N°/o trovato
Lana	14.36	0.5022	44.2	0.45'	12.32
		0.5000	46.5	0.45'	13.02
		0.5113	49.6	0.30'	13.58
		0.4391	40.4	0.30'	13.88
		0.5162	41.3	0.30'	11.20
		0.4021	37.8	0.30'	13.16
Corno	14.95	0.5133	46.2	0.40'	12.6
		0.4997	49.0	0.35'	13.72
		0.4935	48.9	0.20'	13.87
		0.4862	47.5	0.40'	13.67
		0.4805	47.1	0.30'	13.72
		0.6055	60.5	2.00'	13.98

Si vede chiaramente da questi dati che in presenza di un eccesso di ossigeno non solo non si accelera notevolmente la reazione, ma rimane anzi sempre una differenza in meno di circa l'1%, anche prolungando per parecchie ore il riscaldamento. Questa costanza nei risultati mostrerebbe che si originano dei prodotti organici di decomposizione che nelle condizioni indicate non si trasformano in ammoniaca. Tale nostro risultato contraddice a quanto afferma il dott. Oefele, per cui differendo le nostre esperienze soltanto nella quantità di Vanadio, abbiamo sperimentato anche con piccole quantità di catalizzatore, circa 1 decigrammo, conforme alle indicazioni della Nota su riportata. Servendoci di acido solforico ($d = 1.84$) della casa Erba si ebbero i valori riportati nella seguente

TABELLA 3^a.

SOSTANZE ANALIZZATE	N % METODO DUMAS	METODO KJELDAHL MODIFICATO			
		Sostanza pesata in gr.	Acido N/10 neutralizzato in cm ³	Durata ebollizione con H ₂ SO ₄ conc. in ore	N % trovato
Corno	14.95	0.6016	60.5	2.00'	14.07
		0.8303	79.8	—	13.45
		0.2043	20.2	—	13.84
		0.2962	29.7	—	14.03
		1.7712	165.0	—	13.04
Sangue (secco) .	13.83	0.7961	73.05	—	12.84
		0.6036	55.2	—	12.80

Permangono evidentemente ancora il medesimo errore analitico, oscillante intorno all'1%, senza poter notare alcuna diminuzione quando si aumenti la concentrazione dell'acido solforico. Riportiamo a conferma della nostra affermazione nella tabella IV alcuni dati ottenuti con acido solforico concentrato purissimo della Casa Merck e con circa gr. 0,1 di V₂O₅; e nella tabella V i risultati di un'altra serie di esperienze eseguite con acido solforico fumante (7% di SO₃). L'ebollizione si prolungava in ambedue i casi fino ad avere una soluzione verde-smeraldo, avendo cura però di eseguire in parallelo una nuova esperienza con egual quantità di sostanza e di acido solforico, allo scopo di assicurarci che i risultati non variavano quando la ebollizione continuava per un tempo doppio di quello riportato nella tabella.

TABELLA 4^a.

SOSTANZE ANALIZZATE	N°% METODO DUMAS	METODO KJELDAHL MODIFICATO			
		Sostanza pesata in gr.	Acido N/10 neutralizzato in cm ³	Durata ebollizione in ore	N°% trovato
Corno	14.95	0.3636	36.3	5.25'	13.97
		0.3766	36.8	4.20'	13.68
		0.3674	36.3	5.20'	13.84
Sangue (secco) .	13.83	0.3506	31.6	7.00'	12.61

TABELLA 5^a.

SOSTANZE ANALIZZATE	N°% METODO DUMAS	METODO KJELDAHL MODIFICATO			
		Sostanza pesata in gr.	Acido N/10 neutralizzato in cm ³	Durata ebolliz. con ac. solforico conc. (7 % SO ₂) in ore	N°% trovato
Corno	14.95	0.4178	41.6	—	13.93
		0.4828	48.0	—	13.91
		0.4066	40.5	1.50'	13.94
		0.5090	51.4	1.40'	14.13
		0.3786	36.9	1.50'	13.64
		0.4084	37.4	—	12.82
Sangue (secco) .	13.83	0.6219	58.1	—	13.07
		0.7086	67.0	4.45'	13.23
		0.4912	44.7	4.35'	12.74
" (altro cam- pione) .	14.36	0.3634	33.8	2.50'	13.02
		0.8869	85.9	4.00'	13.55
		0.3415	33.3	2.00'	13.65
Emulsina	13.24	0.8549	87.0	—	13.62
		0.6110	54.0	2.15'	12.37
Concime azotato	2.73	0.2765	23.4	1.30'	11.84
		2.0658	38.5	3.30'	2.60

Da queste e da numerose altre analisi eseguite e non riportate si può dunque concludere che il metodo, così come fu proposto da Oefele, non dà

risultati esatti, perchè indipendentemente dalla concentrazione dell'acido solforico, i composti che probabilmente si formano non vengono in tali condizioni trasformati in ammoniacca.

Per avere quindi dei risultati esatti abbiamo trovato assai conveniente aggiungere il pentossido di Vanadio all'acido solforico concentrato in presenza di solfato potassico. Allora non solo si accelera la trasformazione, ma i valori ottenuti si avvicinano ancor più a quelli ricavati applicando il semplice metodo Gunning e complelando poi l'ossidazione con permanganato in soluzione acquosa. Com'è noto per certe sostanze di difficile disaggregazione i valori che si hanno col metodo Gunning sono alquanto più bassi, cosicchè per avvicinarsi al valore teorico è necessaria l'aggiunta del permanganato. La presenza del pentossido di Vanadio renderebbe inutile quest'ultima operazione e, data la piccola quantità di precipitato, resterebbe facilitata l'eliminazione dell'ammoniacca. Valori esattissimi si hanno infatti come si può vedere dalla seguente tabella, quando si operi nel modo seguente: Circa 1 grammo di sostanza si scalda con 20-55 cc. di acido solforico concentrato, in presenza di 7 gr. di solfato potassico e gr. 0,2 di pentossido di Vanadio sino a che il colore della soluzione sia divenuto verde-smeraldo. Si aggiunge allora di nuovo circa gr. 0,2 di V_2O_5 e si continua a scaldare ancora per circa mezz'ora. Sulla soluzione, dopo raffreddamento, si opera nel modo solito servendosi del solito semplice dispositivo dianzi descritto. Ottenemmo così i risultati della seguente

TABELLA 6^a.

SOSTANZE ANALIZZATE	METODO GUNNING (con aggiunta di $KMnO_4$, soluzione acquosa)		METODO GUNNING da noi modificato ($K_2SO_4 + V_2O_5$)			
	N°/o trovato	Durata ebolliz. in ore	Sostanza pesata in gr.	Durata ebollizione in ore	H_2SO_4 N/10 consumato in cm^3	N°/o trovato
Sangue (secco)	14.18	4.45'	0.7542	4.0'	76.2	14.15
			0.7359	4.0'	75.2	14.30
Lana	15.05	4.30'	0.7058	3.40'	75.3	14.93
			0.9175	3.40'	98.1	14.96
Corno	15.77	5.50'	0.7536	5.0'	84.6	15.71
Emulsina . . .	13.24	5.0'	0.8803	4.0'	82.6	13.30
"	13.24	5.0'	1.0117	4.0'	94.9	13.17

Riassumendo da quanto è stato detto risulta che:

1°) Il metodo, così come fu proposto da Oefele conduce a risultati inesatti nell'N°/o, differendo i valori trovati dal teorico di circa l'1°/o.

2°) Seguendo la modificazione da noi proposta si hanno risultati esatti quando si fa bollire la sostanza organica (circa 1 gr.) con 20 cc. di acido solforico concentrato in presenza di circa 7 gr. di solfato potassico e gr. 0,2 di V_2O_5 fino ad ottenere una soluzione verde smeraldo. Essa può vantaggiosamente impiegarsi in tutti quei casi in cui la modificazione di Gunning non è sufficiente per trasformare tutto l'azoto in ammoniacca.

Chimica. — *Sui borati*: sistema $BaO \cdot B^2O^3 \cdot H^2O$ a 30° . Nota I di U. SBORGI, presentata dal Socio R. NASINI (1).

In continuazione delle ricerche sulla composizione dei borati coi metodi descritti in Note precedenti (2), riferisco qui i risultati ottenuti nello studio del sistema BaO , B^2O^3 , H^2O a 30° .

I borati di bario preparati per via umida, che sono stati descritti fin qui, sono i seguenti:

	Molecole $BaO \cdot B^2O^3 \cdot H^2O$	BaO %	B^2O^3 %	H^2O %	
I	1-1-2	59.125	26.988	13.887	Atterberg (3)
II	1-1-4	51.914	23.694	24.392	"
III	1-1-5	48.930	22.332	28.738	Ditte (4)
IV	1-1-10	38.007	17.347	44.646	Laurent (5)
V	1-1-x	—	—	—	Berzelius
VI	2-3-3	53.740	36.792	9.468	Atterberg
VII	2-3-7	47.725	32.667	19.608	"
VIII	3-5-6	50.11	38.12	11.77	H. Rose (6)
IX	1-2-2	46.617	42.553	10.830	Gmelin
X	1-2-5	39.998	36.510	23.492	Berzelius
XI	1-2-x	—	—	—	Thénard
XII	1-4-12	23.61	43.106	33.284	Tünnermann
					Ditte (7)

Precipitati delle formule 1-3-6, 3-4-21, 3-8-41 ottenuti il primo da Atterberg, gli altri due da Laurent (8), furono riguardati come miscugli di vari borati.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Pisa.

(2) Rend. Acc. Lincei, vol. XXI, pag. 855 e vol. XXII, pagg. 90, 636, 715, 798.

(3) Oefvers. af K. Vetensk. Akad. Förlh 1874.

(4) Ann. Chim. Phys. [5] 30, (1833) 253; e Compt. rend., 96 (1883) 706.

(5) Compt. chim., 1850, 33; Ann. 76, 263; J. B. 1850, 256.

(6) Pogg. 87, 1; J. B. 1852, 314.

(7) Ann. Chim. Phys. [5] 30, (1833) 253; e Compt. rend., 96 (1883), 706.

(8) Confr. per questi e gli altri composti citati: Gmelin-Kraut's-Handbuch der anorg. Chemie (Sieb. Aufl.) Band, II, Abt. 2, 96 e seg.