

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

si seguono molto bene le varie modificazioni che subisce la cromatina durante il periodo di maturazione sino alla comparsa del numero ridotto di cromosomi foggianti a tetrade (7 per ciascun nucleo).

Io credo che l'origine di tali spermatoцити sia da ricondursi non già a fusione cellulare, ma alla mancata divisione del citoplasma di uno spermatogonio nel quale però tutte le parti (cromatina compresa) si sono raddoppiate nel periodo di crescita, come se avesse dovuto intervenire una cariocinesi normale. Essenzialmente tali figure (osservate sia nell'ovogenesi, sia nella spermatogenesi di parecchie forme) debbono condurre alla formazione di uova e di spermatoцити giganti a doppia quantità, cioè, sia di protoplasma, sia di sostanza cromatica.

E nel caso della *Paludina vivipara* può avvenire che gli spermatoцити a due nuclei diano semplicemente origine, come nei casi suddetti, a spermatoцити giganti. Siccome però qualche figura aberrante della spermatogenesi oligopirenica, e più specialmente alcuni grossi spermatoцити di 1° ordine con moltissimi cromosomi (circa 50), ripartiti questi in 4 gruppi, potrebbero anche considerarsi come il risultato di divisione anormale da parte dei sopraddetti spermatoцити a due nuclei, così credo interessante seguirne l'evoluzione in tutte le particolarità.

Ciò che è certo si è che pur rimanendo molto a chiarire sull'origine e sullo svolgersi della spermatogenesi oligopirenica, sarebbe però molto interessante ricondurre almeno qualche figura di tale spermatogenesi atipica a delle cause puramente occasionali, e cioè inizialmente ad una mancata divisione completa e regolare di qualche spermatogonio.

Chimica. — *Vanadiltartrati*. Nota di G. A. BARBIERI ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

Nella classica Memoria di Berzelius ⁽³⁾ sul vanadio, pubblicata soltanto un anno dopo la scoperta ⁽⁴⁾ di questo elemento, sono descritti anche alcuni composti dell'ossido vanadico (ora biossido di vanadio) con acidi organici.

Sul tartrato di vanadile vi si trovano le seguenti notizie.

L'idrato del biossido di vanadio si scioglie, in presenza di acido tartarico, con colorazione azzurra. La soluzione, evaporata, dà una massa vitrea di un bleu chiaro, lentamente solubile nell'acqua a freddo, solubile nell'ammoniaca con intensa colorazione violetto-porpora. All'aria la soluzione ammoniacale, violetta, si decolora rapidamente, e si forma vanadato di ammonio.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale dell'Università di Ferrara.

⁽²⁾ Pervenuta il 2 luglio 1914.

⁽³⁾ Pogg. Ann. 22, 1 (1831).

⁽⁴⁾ Sefström, Pogg. Ann. 21, 43 (1830); Wöhler, Pogg. Ann. 21, 49 (1830).

Berzelius descrive anche un tartrato doppio di vanadile e potassio che ottiene facendo reagire l'acido vanadico col tartrato acido di potassio in soluzione. Anche le soluzioni del tartrato doppio sono azzurre: evaporate, lasciano un residuo amorfo, turchino; addizionate di ammoniaca, non danno alcun precipitato ma assumono *una magnifica colorazione violetto-porpora*.

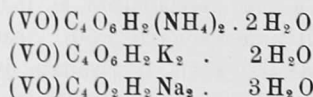
Dopo Berzelius, nessuno s'è più occupato del tartrato di vanadile.

Io ho ripreso lo studio di questo composto, coll'intento di chiarire la natura della reazione cromatica ch'esso dà con l'ammoniaca.

Ho constatato anzitutto che l'ammoniaca non è indispensabile perchè detta reazione avvenga.

Anche il carbonato di potassio e il carbonato di sodio producono, nelle soluzioni di tartrato di vanadile, la colorazione violetta.

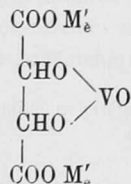
Inoltre io ho potuto isolare, da soluzioni di tartrato di vanadile rese alcaline con ammoniaca o con carbonato di potassio o carbonato di sodio, i seguenti composti:



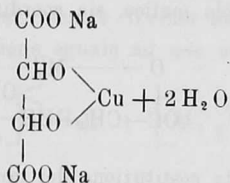
che si presentano in bei cristalli violetti e sono solubili in acqua, con colorazione violetta. Evidentemente, alla formazione di questi composti è da attribuire la reazione cromatica che si osserva quando si rendono alcaline le soluzioni di tartrato di vanadile.

Dai comuni sali di vanadile questi composti differiscono per il loro colore e per la loro stabilità rispetto agli alcali. Nelle loro soluzioni ha determinato il senso nel quale si sposta lo jone colorato durante il passaggio della corrente elettrica; e ho trovato che migra verso l'anodo.

Tutto ciò prova che il radicale VO non è, in questi composti, allo stato di catione, ma forma, col radicale tartarico, un anione complesso. Non si tratta di tartrati doppi di vanadile ma, sibbene, di vanadiltartrati. Siccome, per una molecola di acido tartarico, sono contenuti nei vanadiltartrati due equivalenti di potassio (o di ammonio o di sodio) e il radicale bivalente VO, è forza ammettere che quest'ultimo sostituisca l'idrogeno dei due ossidrilii alcoolici dell'acido tartarico, e bisogna attribuire ai vanadiltartrati la seguente formula di costituzione:



I vanaditartrati sono dunque perfettamente analoghi al cupritartrato di sodio descritto da F. Bullnheimer e E. Seitz ⁽¹⁾ e che ha la formula:

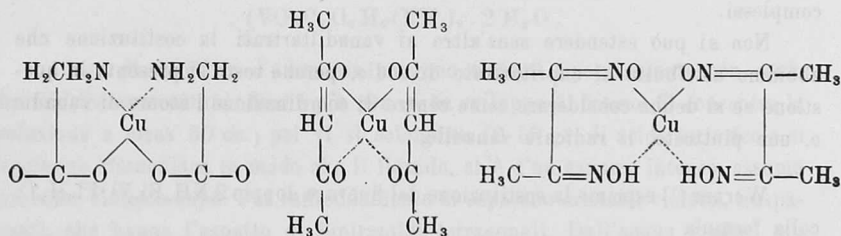


Resta ora da spiegare come mai il radicale VO che, anche cogli acidi forti, forma sali facilmente idrolizzabili, possa sostituire degli idrogeni alcoolici formando complessi stabili anche in soluzione alcalina.

Si conoscono molti altri composti che presentano una stabilità eccezionale, pur risultando dalla combinazione di metalli pesanti (Cu, Ni, Co, ecc.) con sostanze organiche a funzione acida estremamente debole, come la glicocola, l'acetilacetone, la diacetildiossima ecc.

La teoria della coordinazione ha dato un'interpretazione molto soddisfacente di tutti questi composti, ammettendo che in essi l'atomo metallico, oltre che combinato per valenza normale alla molecola organica nel punto dove sostituisce l'idrogeno, sia legato, per valenza secondaria, con un gruppo (NH₂, CO, NOH ecc.) contenuto nella molecola stessa.

Ad es., la costituzione dei composti che il rame forma colla glicocola ⁽²⁾, coll'acetilacetone ⁽³⁾ e con l'acetildiossima ⁽⁴⁾, è espressa dalle seguenti formule:



Analogamente Werner ⁽⁵⁾, per spiegare il fatto, osservato dal Tower, che la conducibilità dei sali dell'acido malico coi metalli pesanti è anor-

⁽¹⁾ Ber., 33, 817 (1900).

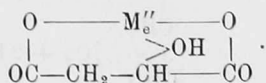
⁽²⁾ G. Bruni e C. Fornara, Rendiconti Accad. Lincei 1904, II, 26; H. Ley, Zeitschr. f. Elektr., 954 (1904).

⁽³⁾ A. Werner, Ber. 34, 2584 (1901).

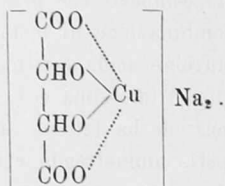
⁽⁴⁾ L. Tschugaeff, Z. f. anorg. Chem. 46, 157 (1905).

⁽⁵⁾ Neuere Anschauungen anorg. Chem. III ediz. (1913). 243.

malmente minore di quella dei sali dell'acido malico con metalli alcalino-terrosi, ammette che, nei primi, l'atomo metallico, oltrechè combinato coi due carbossili dell'acido malico, sia coordinato coll'ossidrile com'è espresso dalla formula:



A me pare che la costituzione dei tartrati complessi si possa facilmente interpretare ammettendo in essi la disposizione inversa di quella ammessa per i sali dell'acido malico. Così, ad esempio, nel cupritartrato di sodio si può ammettere che il rame legato all'ossigeno degli ossidrili alcoolici per valenza normale sia legato anche ai due carbossili per valenza secondaria

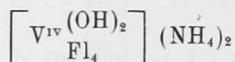


In altre parole, il radicale tartarico $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$ avrebbe un valore di coordinazione uguale a quattro; e il cupritartrato sarebbe un composto del tipo del cloruro doppio $[\text{CuCl}_4]\text{K}_2$.

Che un atomo metallico possa essere legato, mediante una valenza secondaria, al carbossile, è provato dall'esistenza di molti acetati doppi e ossalati complessi.

Non si può estendere senz'altro ai vanadiltartrati la costituzione che abbiamo attribuita al cupritartrato di sodio, perchè tosto si presenta la questione se si debba considerare come centro di coordinazione l'atomo di vanadio o, non piuttosto, il radicale vanadile.

Werner ^{iv}(¹) esprime la costituzione del fluoruro doppio $2\text{NH}_4\text{Fl.VOFl}_2\text{H}_2\text{O}$ colla formula

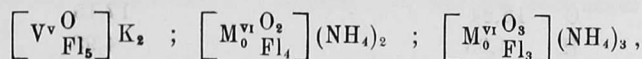


nella quale il centro di coordinazione è l'atomo di vanadio col numero di coordinazione uguale a sei. Tale interpretazione non serve per il fluoruro doppio di vanadile e potassio $\left[\text{V}^{\text{iv}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{Fl}_4 \end{array} \right] \text{K}_2$ e per l'acetilacetionato (²) di vanadile $\text{OV}^{\text{iv}} \ll (\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, che sono composti anidri.

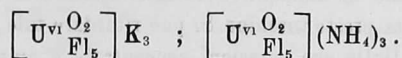
(¹) Neuere Anschauungen anorg. Chem., III ediz., 171.

(²) G. T. Morgan, H. Webster Moss., Journ. Chem. Soc. London, 103, 78 (1913).

Per mantenere uguale a sei il numero di coordinazione del vanadio in questi composti, bisognerebbe attribuire all'ossigeno del radicale vanadile un valore di coordinazione eguale a *due*, mentre Werner attribuisce, di regola, all'ossigeno un valore di coordinazione eguale ad *uno* come nei composti:



e soltanto in qualche caso un valore *minore di uno* come nei composti



Come si vede, l'applicazione del numero di coordinazione all'interpretazione dei sali dei radicali metallici ossigenati presenta qualche difficoltà.

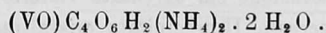
Ciò venne riconosciuto dallo stesso Miolati (1).

A mio parere, nei vanadiltartrati si potrebbe forse ammettere come centro di coordinazione il radicale VO, attribuendo ad esso, come al rame, un numero di coordinazione uguale a quattro.

Mi riservo di tornare su questo argomento, riferendo, in prossime Note, sui salicilati complessi di vanadile, osmile, titanile e uranile.

PARTE SPERIMENTALE.

Vanadiltartrato di ammonio.



10 gr. di vanadato d'ammonio vengono trattati ripetutamente con acido bromidrico concentrato; finchè più non si ha sviluppo di bromo. Si concentra la soluzione a circa 30 cc.; poi vi si sciolgono 12-15 gr. di acido tartarico e si aggiunge ammoniaca in modo che il liquido, ch'è d'un azzurro intenso, assuma un color violetto-cupo. Per raffreddamento si separano cristalli violetti, trasparenti, che hanno l'aspetto di bipiramidi tetragonali. Dall'acqua madre, per aggiunta di un po' di alcool, precipita una polvere cristallina violetta che ha la stessa composizione dei cristalli prima separatasi.

In questo composto, e anche nei seguenti, il vanadio venne dosato per via volumetrica con permanganato, previa calcinazione della sostanza, soluzione del residuo in acido solforico diluito, riduzione del vanadio pentavalente a vanadio tetravalente con una corrente di anidride solforosa, ed eliminazione dell'eccesso di SO₂ coll'ebollizione.

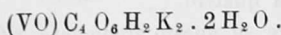
(1) Rendiconti Acc. Lincei, 11, 376 (1997).

L'analisi del vanaditartrato di ammonio diede i seguenti risultati:

	calcolato per	trovato
	(VO) C ₄ O ₆ H ₂ (NH ₄) . 2 H ₂ O	
V	17,89	18,03
C	16,84	17,15
H	4,95	4,98
N	9,84	9,94

Il vanaditartrato di ammonio si scioglie facilmente nell'acqua. La soluzione violetta, diventa presto turchina. Si può ritardare tale alterazione aggiungendo ammoniacca. Dalle sue soluzioni concentrate e ammoniacali preparate a caldo, il vanaditartrato di ammonio, per raffreddamento, cristallizza inalterato, ma con scarso rendimento. Anche allo stato solido non si conserva per molto tempo. A poco a poco i cristalli diventano opachi, e si agglomerano in una massa molle, solubile in acqua, con colorazione bruna.

Vanaditartrato di potassio.

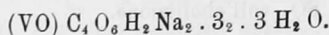


Gr. 5 di anidride vanadica, preparata per calcinazione del vanadato d'ammonio, vengono sciolti in acido bromidrico, e si fa bollire fino a scomparsa dei vapori di bromo. Nella soluzione, concentrata a bagno maria, si sciogliono 15 gr. di acido tartarico, poi si aggiunge a poco a poco carbonato potassico in sostanza, finchè il colore della soluzione sia diventato violetto; e infine si aggiunge alcool, non in grande eccesso. Il precipitato cristallino violetto che si separa, viene ridisciolti in acqua a caldo e riprecipitato con alcool.

Si ripete questa operazione due o tre volte in modo che il precipitato cristallino più non contenga cloruro e bromuro potassico. Invece dell'alcool, si può adoperare una soluzione concentrata di carbonato potassico, nella quale il vanaditartrato di potassio è insolubile.

	calcolato per	trovato
	(VO) C ₄ O ₆ H ₂ K ₂ . 2 H ₂ O	
V	15,12	15,07
C	14,24	14,72
H	1,79	2,01

Vanaditartrato di sodio.



È meno solubile degli altri vanaditartrati, e perciò si ottiene più facilmente.

Gr. 2,5 di anidride vanadica vengono trasformati in bromuro di vanadile per azione dell'acido bromidrico in soluzione a caldo; poi si aggiungono gr. 8 di acido tartarico, e infine carbonato sodico in sostanza sino a reazione nettamente alcalina. Dopo raffreddamento, si sprema alla pompa la polvere cristallina violetta che si è formata, e si lava con poca acqua e poi con alcool.

Dalle acque madri, per aggiunta di un po' di alcool, cristallizza lentamente una nuova porzione del prodotto.

calcolato per	trovato
(VO)C ₄ O ₆ H ₂ Na ₂ · 3H ₂ O	
V 16,30	16,37
C 15,34	15,80
H 2,57	2,79
Na 14,70	14,33

E. M.