

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCCXVI.

1919

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1919

Chimica fisiologica. — *Dispositivo per la determinazione volumetrica di piccole quantità di anidride carbonica, spostandola dai liquidi, mediante una forte corrente di aria, a temperatura e pressione ordinarie* <sup>(1)</sup>. Nota di A. COSTANTINO, presentata dal Corrisp. V. ADUCCO <sup>(2)</sup>.

Il dosaggio dell'anidride carbonica libera e combinata, mediante la fissazione di essa con una soluzione titolata di idrato di bario e la successiva titolazione dell'eccesso di barite con un acido, rende, per la sua semplicità ed esattezza, non pochi servizi nel campo della chimica analitica e particolarmente nelle ricerche di biochimica.

Il metodo tuttavia richiede alle volte condizioni, specialmente per i liquidi di origine animale, che rendono poco spedita tale determinazione.

Nella determinazione globale dell'anidride carbonica libera e combinata, contenuta nei liquidi, occorre operare in ambiente acido e a temperatura fra i 70°-80° C. Di più, affinché la soluzione di barite possa trattenere totalmente l'CO<sub>2</sub>, bisogna che la corrente di aria, da cui questa è spostata, sia lentissima (circa 1800 cc. all'ora) e passi attraverso un lungo strato di soluzione di barite.

Nelle esperienze del Pettenkofer riscontriamo appunto l'uso di tubi speciali lunghi un metro. O. Warburg <sup>(3)</sup> sostituì ai tubi di Pettenkofer una bevuta alla Volhard a due bolle. Essendo lo strato di barite inferiore a quello usato dal Pettenkofer, l'autore consiglia di riscaldare, verso i 60°-70° C., il recipiente ad assorbimento dell'CO<sub>2</sub>. Anche con tale variante la corrente di aria deve essere lenta e, data la lentezza, il pallone, ove si svolge dai liquidi l'CO<sub>2</sub>, deve essere riscaldato fra i 70°-80° C.

Non solo, ma per il dosaggio di piccole quantità di CO<sub>2</sub>, occorre che il recipiente ad assorbimento, contenente la barite, non ceda al liquido riscaldato fra i 60°-70° C., alcali o acidi. L'A. consiglia l'uso di recipienti di vetro di Iena o di quarzo.

A lato di tali dispositivi ne sono descritti nella letteratura altri, che permettono di fare una rarefazione di aria nel sistema a sviluppo e ad assorbimento dell'CO<sub>2</sub>. In tal caso si può portare il liquido in esame ad ebol-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di fisiologia della R. Università di Pisa, luglio 1919.

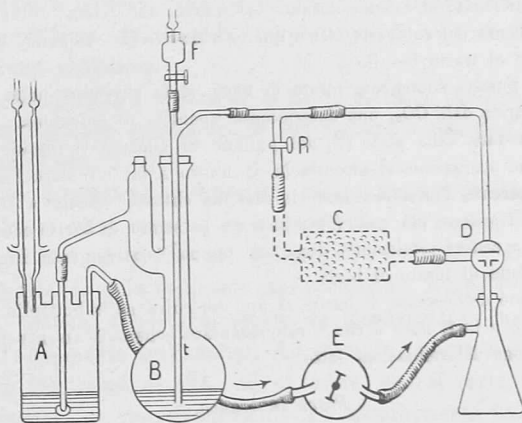
<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 30 luglio 1919.

<sup>(3)</sup> Warburg, *Massanalytische Bestimmung kleiner Kohlensäuremengen*, Zeit. f. physiol. Chem., vol. 61, pag. 261, 1908.

lizione, senza elevare di molto la temperatura (circa 40° C.). Anche con questi ultimi mezzi l'assorbimento da parte della barite avviene lentamente e, non poco tempo è richiesto per condurre a termine l'esperimento.

Ricordo i lavori di W. Dibbet<sup>(1)</sup>, Vesterberg<sup>(2)</sup> e di Quagliariello-D'Agostino<sup>(3)</sup>.

Essendomi proposto di dosare a temperatura e pressione ordinarie, per via volumetrica, piccole quantità di CO<sub>2</sub> libera e combinata, contenuta nei liquidi, adoperando una forte corrente d'aria, mi sono valso di un dispositivo molto semplice, che permette di usare, per l'assorbimento dell'CO<sub>2</sub>, un solo recipiente, fatto di vetro comune, contenente uno strato di barite di pochi centimetri.



Riassumo brevemente il funzionamento del dispositivo da me adottato e lo riproduco schematicamente in una figura.

Si pongono nel pallone di Classen (B), della capacità di circa 700 cc., 20-25 cc. di acqua distillata, in modo da ricoprire l'estremità del tubo (t), e 1 cc. di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato, per liquidi contenenti anidride carbonica combinata. Indi si versano nella bottiglia (A) di Wouff a tre vie, della capacità di circa 850 cc., per la determinazione volumetrica dell'CO<sub>2</sub>, 100 cc. di acqua distillata, gr. 5 di BaCl<sub>2</sub> e alcune gocce di una soluzione idroalcolica di fenoltaleina. Il tubo di afflusso di detta bottiglia porta nella parte inferiore un rigonfiamento, munito di parecchi fori. Si uniscono i due recipienti (A) e (B), mediante un tubo di gomma<sup>(4)</sup>, e vi s'inizia la purificazione dell'aria e dei liquidi facendo

<sup>(1)</sup> W. Dibbet, *Zur Methodik der Kohlensäurebestimmung in Blut*, Arbeit aus den Pathol. Inst. zu Tübingen, vol. 6, pag. 228, 1908.

<sup>(2)</sup> Vesterberg, *Zeit. f. Physik.-Chem.*, vol. 70, pag. 551, 1901.

<sup>(3)</sup> Quagliariello e D'Agostino, *Atti R. Accad. dei Lincei*, vol. 23, pag. 884, 1914. Gli autori seguirono il metodo di Vesterberg, con leggere modificazioni.

<sup>(4)</sup> Le diverse parti del sistema sono congiunte tra loro con tubo di gomma a pressione.

circolare l'aria in sistema chiuso <sup>(1)</sup> e obbligandola a percorrere la via indicata dalle lettere E-D-C-R-B-A-E. Si tiene quindi aperto il rubinetto (R) e si manovra il rubinetto a tre vie (D), in modo, come risulta dalla figura, da escludere il tratto sovrastante a (C).

L'aria passando più volte attraverso il tratto intercalato (C), costituito da tre bottiglie ad idrato di potassio e calce sodata, viene privata dell'anidride carbonica. Dopo dieci minuti tutta l'aria e il liquido sono privi di CO<sub>2</sub>. La piccola quantità di aria, contenuta nel breve tratto sovrastante a (C), viene pure essa messa in circolo e purificata. Al termine dei dieci minuti si manovra, quindi, il rubinetto a tre vie (D), in modo da escludere momentaneamente il tratto D-C-R, obbligando l'aria a passare da (D) per l'altra derivazione.

Dopo alcuni secondi si riporta la corrente di aria a passare di nuovo per gli apparecchi purificatori (C). Ripetendo due o tre volte questa operazione, tutto il sistema viene privato dell'CO<sub>2</sub>. Necessitano non più di 15 minuti per poter iniziare l'analisi. Si arresta la circolazione dell'aria; si esclude durante la ricerca, dal sistema chiuso, il tratto D-C-R, mediante la chiusura del rubinetto (R) e quello a tre vie (D), volgendo quest'ultimo dalla parte sovrastante al tratto D-C-R.

Indi dalla buretta contenente idrato di bario si fa pervenire nella bottiglia (A), pel dosaggio volumetrico dell'CO<sub>2</sub>, una determinata quantità di soluzione.

Dopo si introduce dalla parte (F) del pallone di Classen il liquido in esame. Eseguita quest'ultima operazione, si incomincia di nuovo a far circolare l'aria.

La forte corrente d'aria, circolante in sistema chiuso, scaccia a freddo dal pallone (B) l'CO<sub>2</sub> e, col ripassare più volte <sup>(2)</sup> attraverso lo strato di barite contenuto nella bottiglia (A), viene a cedere totalmente, dopo un tempo relativamente breve (30 minuti), l'CO<sub>2</sub> alla soluzione di idrato di bario.

La titolazione dell'eccesso di barite si può eseguire nella bottiglia stessa di Woulf, con un dispositivo a tutti noto e che è rappresentato schematicamente nella figura.

Riporto alcune determinazioni fatte.

*Prove in bianco.*

Titolazione della soluzione di barite con una soluzione titolata [di HCl, nella bottiglia di Woulf, contenente 100 cc. di acqua distillata.

A		B	
Dopo avere purificato dall'CO <sub>2</sub> l'aria e i liquidi (ved. metodo):		Dopo aver fatto circolare l'aria purificata per:	
I.	II.	60 minuti I.	30 minuti II.
$\frac{\text{Ba(OH)}_2}{50}$ cc. 14.1	$\frac{\text{Ba(OH)}_2}{50}$ cc.	$\frac{\text{Ba(OH)}_2}{50}$ cc. 14.1	$\frac{\text{Ba(OH)}_2}{50}$ cc. 16.4
$\frac{\text{HCl}}{50}$ cc. 14.1	$\frac{\text{HCl}}{50}$ cc. 16.4	$\frac{\text{HCl}}{50}$ cc. 14.0	$\frac{\text{HCl}}{50}$ cc. 16.3

<sup>(1)</sup> Serve all'uopo una pompa rotativa ad olio minerale, di Grandis. Nella figura è contrassegnata con la lettera (E). Dalla parte aspirante della pompa porre una bottiglia a CaCl<sub>2</sub> privo di ossido di calcio. Egualmente bene può servire, invece della pompa Grandis un piccolo aspiratore del tipo di quelli che si adoperano per il gas illuminante.

<sup>(2)</sup> Il volume dell'aria circolante contenuta nel sistema chiuso, prescindendo da quella contenuta nella parte intercalata (C), che si elimina durante la ricerca, è di circa litri 2.2. Al minuto primo passano per la bottiglia di Woulf (A) litri 5.7. Cioè ogni minuto primo il volume di aria racchiuso nel sistema ripassa circa 2 <sup>1</sup>/<sub>3</sub> volte per la Woulf; in 30', durata dell'esperimento, circa 75 volte.

Determinazione dell' $\text{CO}_2$  contenuta nel carbonato sodico. Soluzione acquosa contenente gr. 0,10368 di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  % cc.

Calcolata mmgr. $\text{CO}_2$	Trovata mmgr. $\text{CO}_2$	Durata della corrente d'aria in minuti primi
6.4	6.38	30
10.6	10.5	30
8.6	8.5	30
21.0	20.8	35

Risulta che il sistema chiuso a circolazione di aria, privata dell' $\text{CO}_2$ , mediante una serie di apparecchi intercalati solo all'inizio dell'esperimento, trova nelle analisi chimiche per via volumetrica una ottima applicazione, permettendo di dosare piccole quantità di  $\text{CO}_2$ , sia libera, sia combinata, allontanando quest'ultima dai liquidi, in presenza di acidi forti, alla temperatura e pressione ordinarie.

L'operare a temperatura ordinaria evita il pericolo, particolarmente per liquidi contenenti sostanze organiche, di occasionare a più alte temperature scissioni, con produzione di  $\text{CO}_2$ .

L'insieme del dispositivo su descritto, per la sua semplicità, per la sua esattezza e per la rapidità con cui si può eseguire un'analisi (durata complessiva circa  $\frac{3}{4}$  d'ora), si presta per determinare quantità di  $\text{CO}_2$  superiori ai 10 mmgr., richiedendo pure in questi casi pochissimo tempo (ved. tabella).

L'operatore, inoltre, è posto al sicuro da inconvenienti che possono accadere durante l'andamento dell'analisi. Ad esempio qualora si analizzino liquidi a contenuto oscillante di  $\text{CO}_2$ , ad es. urina, non si corre il rischio di perdere l'esperimento, se nell'apparecchio ad assorbimento (A) si è posto un quantitativo di barite, insufficiente a trattenere tutta l' $\text{CO}_2$  che si libera dal liquido in esame. Infatti, operando in sistema chiuso, l' $\text{CO}_2$  non va perduta e, quindi, basterà un'ulteriore aggiunta di barite per legare integralmente la parte rimasta libera.

Tale procedimento potrà, credo, trovare applicazione per altre sostanze, come mi propongo di verificare con ulteriori ricerche.

E. M.