

RENDICONTI DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

Estratto dal vol. XXVIII, serie 6^a, 2^o sem., fasc. 1-2 ferie. - Roma, luglio 1938-XVI

**Metodo per la determinazione volume-
trica di piccole quantità di argento in
tessuti e liquidi dell'organismo.**

NOTA

DI

A. CURATOLO



62
B
57

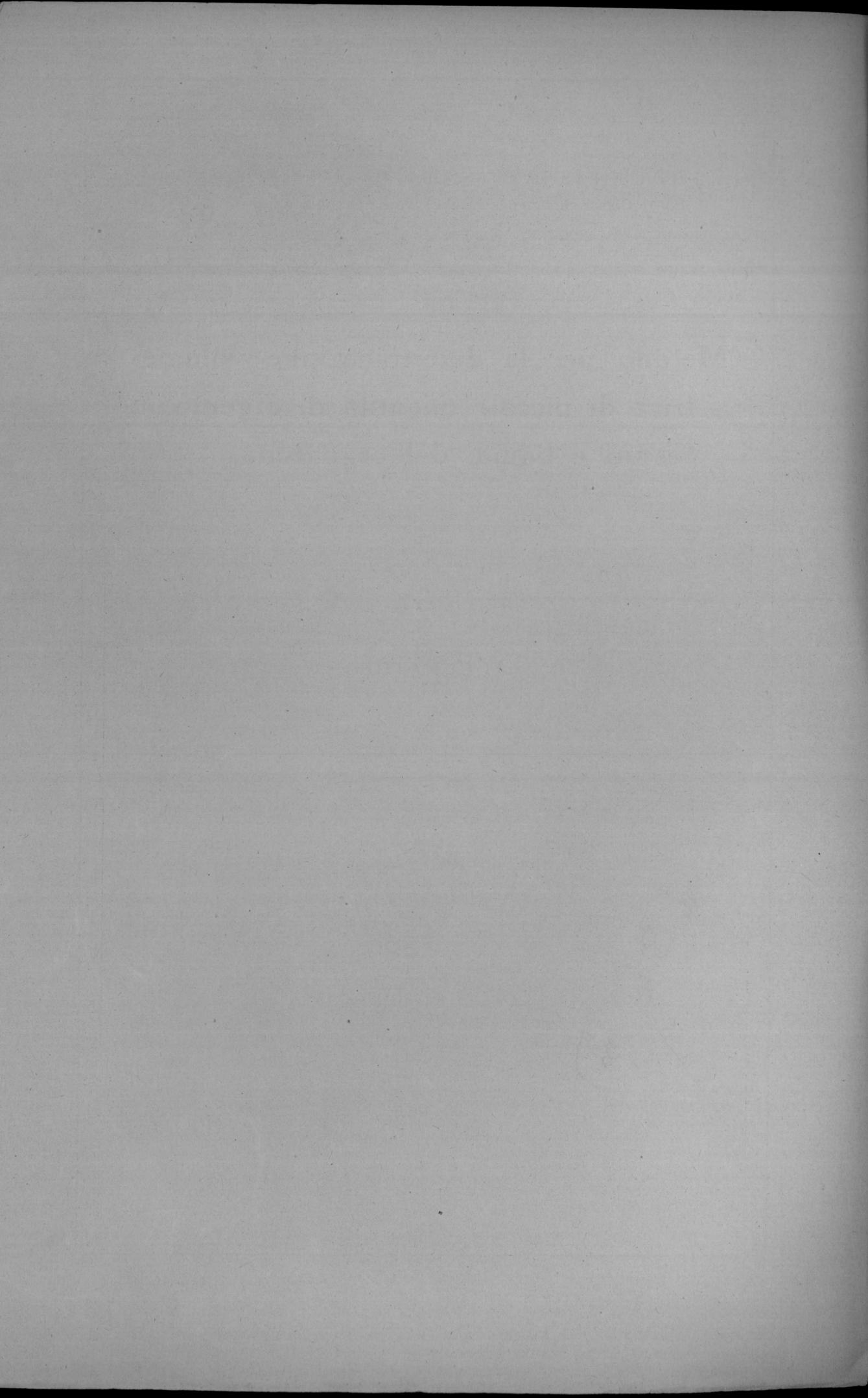
39

ROMA

DOTT. GIOVANNI BARDI

TIPOGRAFO DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1938-XVI



Fisiologia (Chimica biologica). — *Metodo per la determinazione volumetrica di piccole quantità di argento in tessuti e liquidi dell'organismo*⁽¹⁾. Nota⁽²⁾ di A. CURATOLO, presentata dal Corrisp. S. BAGLIONI.

Essendocisi presentata l'occasione di dover determinare piccolissime quantità di argento in organi di animali da esperimento, non abbiamo trovato, nella letteratura compulsata, nessun metodo adeguato, che ce lo consentisse.

Infatti i metodi finora descritti sono ponderali⁽³⁾, implicano estrazione dell'Ag come AgCl e successiva determinazione per pesata, e non permettono dosaggi con una approssimazione di apprezzamento dell'ordine di centesimi di milligrammo, come appunto a noi sarebbe stato necessario.

Abbiamo perciò studiato la possibilità di attuare un micrometodo di determinazione volumetrica; e, dopo superate non poche difficoltà, siamo riusciti ad elaborarne uno, che, in numerose e rigorose prove di accertamento, ci si è finora dimostrato bene adeguato allo scopo.

I punti principali, che è utile discutere, per rendersi esatto conto dei fondamenti del metodo sono due:

1° la possibilità di ottenere dal materiale in esame l'Ag, nelle condizioni più appropriate per evitare perdite;

2° la possibilità di pervenire a un'esatta determinazione volumetrica dell'Ag, così ottenuto.

Per ciò che riguarda la prima questione occorre rilevare, che la disorganizzazione delle sostanze organiche, nel caso dei metodi ponderali finora noti, era ottenuta mediante incenerimento in crogiuolo. Ma nelle prove da noi così eseguite non siamo riusciti a evitare una perdita di Ag relativamente notevole, che in seguito abbiamo avuto buone ragioni per mettere in rapporto con la presenza di cloruri nel materiale esaminato, e con la formazione di AgCl. Infatti addizionando al materiale in esame un eccesso di NaCl, costantemente abbiamo osservato, che, al termine della combustione, la piccola quantità di Ag, aggiunta a scopo sperimentale, era praticamente scomparsa. La spiegazione del fatto diviene ovvia tenendo presenti due asserzioni, che si possono leggere nella *Enciclopedia di Chimica* del Selmi⁽⁴⁾, dove

(1) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica biologica della R. Università di Roma.

(2) Pervenuta all'Accademia l'11 luglio 1938.

(3) E. MENEGHETTI, «Bioch. e Ter. Sp.», XVII, 1930, p. 237.

(4) F. SELMI, *Enciclopedia di Chimica*, U. T. E. T., vol. II, 1874, p. 390.

a proposito dell'AgCl è detto, che « quando esso fonde (260°) comincia a volatilizzare », e che « quando è fuso passa attraverso il crogiuolo a somiglianza del litargirio ».

Davanti ad una tal causa di errore abbiamo creduto opportuno rinunciare all'incenerimento in crogiuolo, ed abbiamo provato ad ottenere la disintegrazione delle sostanze organiche per via umida.

Il miglior risultato, in tal senso, si è ottenuto colla combustione del materiale da esaminare in acido solforico, aggiungendo tracce di solfato di rame, come nel metodo di Kieldahl, più alcune gocce di acido nitrico.

Al termine della combustione, così eseguita, nel miscuglio tutto l'Ag si trova come solfato di argento, che, per aggiunta di HCl in eccesso, precipita completamente come AgCl, assolutamente separabile.

Risoluto così in modo affatto soddisfacente il primo problema, rimaneva l'altro della determinazione volumetrica del AgCl.

A tal proposito nulla abbiamo trovato nella letteratura all'infuori di una proposta di G. A. O. Haslewood⁽¹⁾, il quale, sciogliendo del AgCl in una soluzione N/20 di tiosolfato sodico, ottiene, per aggiunta di acido acetico glaciale, un precipitato, che sarebbe costituito da un tiosolfato doppio di Ag e Na, e che avrebbe la formula $Ag_3Na_3(S_2O_3)_4$. Egli ritiene possibile valutare quantitativamente l'Ag, attraverso la determinazione iodimetrica dello S_2O_3 .

Senza addentrarci nei dettagli, che ci impegnerebbero in una lunga discussione, diciamo subito, che i risultati ottenuti dalle molteplici e scrupolose prove, eseguite per dare pratica attuazione al suggerimento di Haslewood, non ci hanno incoraggiato a persistere.

Non avendo pertanto potuto accogliere il suggerimento di Haslewood, abbiamo pensato alla possibilità, che, riducendo il AgCl ad Ag metallico, e quindi sciogliendo questo in acido nitrico, lo si sarebbe potuto determinare volumetricamente come $AgNO_3$, secondo il metodo di Volhard.

Seguendo tale concetto, abbiamo esplorato varie vie per ottenere in condizioni convenienti la trasformazione del AgCl in Ag metallico; e diciamo subito, che il procedimento più rapido e pratico, nelle nostre mani, si è rivelato quello, consistente nel trattare a caldo, in ambiente alcalino, con aldeide formica. L'Ag metallico così ottenuto viene lavato; e poichè ossido di Ag può, in tracce, formarsi durante il processo di riduzione, il lavaggio noi lo abbiamo praticato con una soluzione di KOH al 10%, in cui l'ossido, al pari del metallo, è insolubile.

Dopo il processo di riduzione e dopo lavaggio il residuo viene disciolto in acido nitrico. Il $AgNO_3$, che si forma, può essere agevolmente dosato col metodo di Volhard.

Il nostro metodo, nella migliore forma, che finora abbiamo potuto dargli, può essere descritto esattamente come segue:

(1) G. A. O. HASLEWOOD, « J. Chem. Soc. », London, 1936, 1049 C.

Occorrono dei palloncini di Kieldahl da 100 cc., e dei tubi da centrifuga della capacità di circa 50 cc. di forma conica (sono da sconsigliare quelle di calibro uniforme, perchè espongono a perdite di Ag durante le manipolazioni).

I reagenti necessari sono:

- 1° acido solforico concentrato puro;
- 2° soluzione satura di solfato di rame;
- 3° acido nitrico concentrato puro;
- 4° acido cloridrico concentrato puro;
- 5° Una soluzione preparata con 100 parti di formalina Schering in 900 di soluzione di KOH puro, esente da cloruri, al 10 %;
- 6° soluzione di KOH puro, esente da cloruri, al 10 %;
- 7° reattivo allume-ferrico-ammonico;
- 8° una soluzione N/200 di solfocianato di potassio esattamente titolata.

Il metodo si esegue in quattro tempi successivi:

1° *Combustione delle sostanze organiche.* — L'organo od il frammento di tessuto viene messo in un palloncino di Kjeldahl insieme con 10 cc. di acido solforico, con 0.5 cc. di soluzione satura di solfato di rame e con 0.5-1 cc. di acido nitrico concentrato. Il miscuglio viene quindi messo in combustione su fiamma a gas, sotto cappa.

2° *Estrazione dell'Ag come AgCl.* — Ultimata la combustione, la miscela si versa, dopo raffreddamento, in uno dei tubi da centrifuga a fondo conico. Il palloncino viene lavato, con piccole quantità di acqua, ripetute volte e l'acqua di lavaggio viene sempre versata nel tubo da centrifuga. Quindi, sempre nello stesso tubo, si aggiunge circa 1 cc. di HCl conc. Tutto l'Ag precipita allora come cloruro. Il tubo viene messo in centrifuga a circa 2000 giri per 15', dopo di che, aderendo il precipitato assai bene al fondo del tubo, il liquido soprastante viene cautamente decantato. Dopo la decantazione i bordi dei tubi vengono asciugati con carta da filtro onde allontanare il più possibile l'HCl in eccesso.

3° *Trasformazione del AgCl in Ag metallico.* — In un matraccio si mettono a bollire circa 10 cc. della soluzione riduttrice, e quando questa è bollente, rapidamente si versa nel tubo, sul cui fondo si trova il precipitato di AgCl. Si vedrà questo trasformarsi allora prontamente in Ag metallico, che rimane al fondo come polvere nera. Dopo aver centrifugato per 3'-5', il liquido riduttore viene aspirato cautamente, facendo bene attenzione di

non asportare particelle dell'Ag, che male aderisce al fondo della provetta. Asportato il liquido riduttore, si versano circa 10 cc. di soluzione 10 % di KOH nel tubo; si agita dolcemente, e si centrifuga ancora per altri 3'-5' minuti. Si aspira quindi, sempre con molta cautela, il liquido di lavaggio, e sul residuo metallico si versano alcune gocce di HNO₃, purissimo, sino a completa soluzione del residuo stesso.

4° *Determinazione volumetrica dell'argento.* — Nel tubo da centrifuga contenente ora la soluzione di AgNO₃, si fanno cadere circa 5-10 gocce di reattivo allume ferrico ammonico, e quindi, da una microburetta tarata ad 1/100, contenente soluzione N/200 di solfocianato di potassio (o di ammonio), si fa gocciolare la soluzione sino al viraggio al rosa. Ogni cc. di soluzione N/200 di KCNS impiegato, corrisponde a mmgr. 0.539 di Ag metallico.

Il metodo così eseguito ci ha fornito finora i risultati che si desideravano. Ad attestarlo valgono i dati, che riassumiamo nel prospetto che segue, e che precisamente sono tutti quelli ottenuti in rigorose prove di controllo.

Ad alcuni cc. di acqua distillata, ovvero a frammenti di organi diversi (del peso vario da 1 a 5 gr.), nonchè a 5 cc. di sangue o di urina, il prof. Zagami, aiuto dell'Istituto, per incarico del nostro Direttore prof. Amantea, aggiungeva quantità determinate di Ag (sotto forma di una soluzione esattamente titolata di AgNO₃).

Noi eravamo tenuti all'oscuro sulle quantità di Ag aggiunte. Eseguivamo i dosaggi seguendo scrupolosamente la tecnica descritta, ed infine comunicavamo i risultati ottenuti al prof. Zagami, che li confrontava con le cifre da lui esattamente annotate.

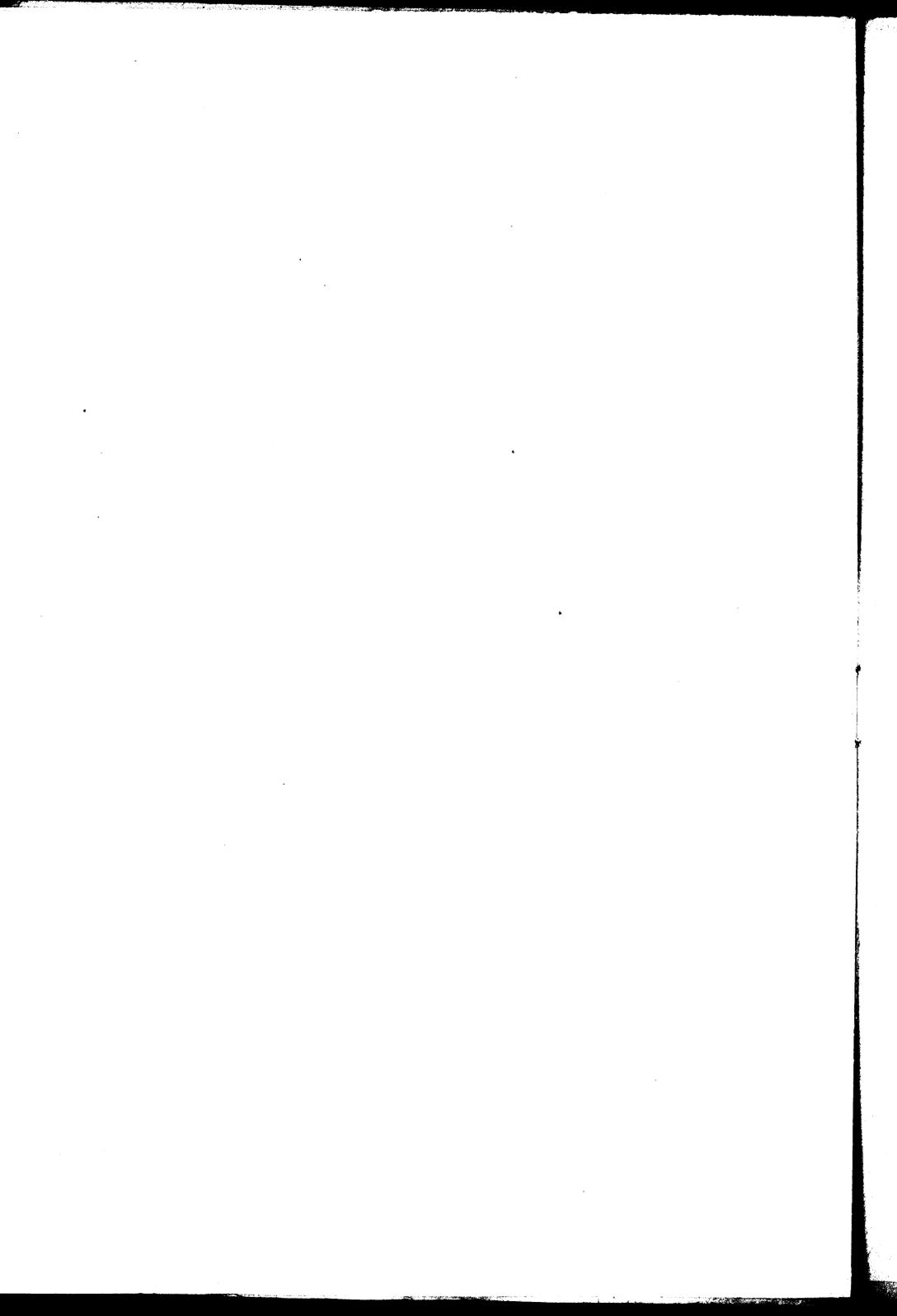
54698



TABELLA.

Prova N.	Materiale cui è aggiunto l'Ag.	Ag aggiunto mmgr.	Ag determinato mmgr.	Ag sfuggito al dosaggio mmgr.
1	Acqua distillata	0.1070	0.1070	—
2	»	0.3210	0.3113	0.0097
3	»	0.1230	0.1177	0.0053
4	Urina	0.2461	0.2354	0.0107
5	»	0.0749	0.0588	0.0161
6	»	0.1070	0.1070	—
7	»	0.3210	0.3113	0.0097
8	»	0.1230	0.1177	0.0053
9	»	0.1444	0.1337	0.0107
10	»	0.3477	0.3317	0.0160
11	»	0.3477	0.3477	—
12	Sangue	0.1230	0.1177	0.0053
13	»	0.3477	0.3317	0.0160
14	»	0.1765	0.1605	0.0160
15	Fegato	0.2461	0.2407	0.0054
16	»	0.1337	0.1284	0.0053
17	»	0.4173	0.4066	0.0107
18	»	0.2675	0.2568	0.0107
19	Cervello	0.1575	0.1391	0.0184
20	»	0.2461	0.2407	0.0054
21	Testicolo	0.0000	0.0000	—
22	»	0.1498	0.1498	—
23	Cuore	0.2247	0.2247	—
24	Polmone	0.0642	0.0642	—
25	Milza	0.2705	0.2568	0.0137
26	Rene	0.3798	0.3798	—
27	Utero	0.3798	0.3798	—







~~327223~~

