

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica — *Sulla precipitazione dell'acido arsenico col molibdato ammonico* (1). Nota di G. MADERNA, presentata dal Socio R. NASINI.

La precipitazione dell'acido arsenico e rispettivamente degli arseniati per mezzo del molibdato ammonico può avvenire in soluzione neutra ed in soluzione acida, sia per acidi minerali che per acidi organici.

*Precipitazione in soluzione acida per acidi minerali la cui acidità sia superiore a grammi 0,030 di joni H per cento circa.* — Analogamente a quanto si osserva per la precipitazione dell'acido fosforico come fosfomolibdato ammonico, l'acido più conveniente per la precipitazione dell'acido arsenico in tali condizioni è l'acido nitrico.

Per una determinazione quantitativa è necessaria la presenza di nitrato d'ammonio; perchè, anche se l'assenza di quest'ultimo sale possa essere in buona parte controbilanciata dalla presenza di un notevole eccesso di molibdato ammonico, pur tuttavia nel liquido filtrato si notano quantità più o meno grandi di acido arsenico, se il nitrato ammonico non è presente in discreta quantità.

L'acido nitrico nella soluzione non deve trovarsi in grande eccesso; si osserva però, come del resto per l'acido fosforico, che l'azione solvente dell'eccesso di acido nitrico (in presenza di nitrato ammonico) può essere soppressa da un corrispondente aumento nella quantità di molibdato ammonico impiegato.

La quantità di molibdato ammonico necessaria per la precipitazione di un determinato peso di anidride arsenica è funzione di due fattori: concentrazione ed acidità della soluzione. L'influenza di questi due fattori venne studiata nel modo seguente: a 10 cm<sup>3</sup> di una soluzione di acido arsenico, contenente gr. 0,080 di As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcolata come piroarseniato di magnesio, venivano aggiunti 15 cm<sup>3</sup> di una soluzione di nitrato ammonico, contenente 370 grammi di tale sale per litro, le quantità di acqua e di acido nitrico determinate, e si portava quindi all'ebollizione; si aggiungeva poi il molibdato ammonico solido, si faceva bollire per tre minuti circa; si filtrava lavando in seguito per decantazione col medesimo liquido impiegato per il lavaggio del fosfomolibdato ammonico (200 gr. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + 160 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> conc. per 4 litri di soluzione).

Lavorando in queste condizioni, che sono le più convenienti per ottenere una rapida deposizione dell'arsenomolibdato, e quindi una determinazione

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica tecnologica del R. Istituto tecnico superiore di Milano.

pure rapida, si osserva che, impiegando 60 cm<sup>3</sup> di acqua e cm<sup>3</sup> 2.5 di acido nitrico concentrato ( $d_{15} = 1.30$ ), la quantità di molibdato da impiegarsi perchè la precipitazione sia completa è di gr. 1.60 circa. Con gr. 1.3 circa il liquido filtrato, dopo una prima ebollizione, fatto nuovamente rimane sempre giallo e contiene arsenico. Per diluizione metà o concentrazione doppia, sempre colla medesima quantità di acido nitrico, la quantità di molibdato d'ammonio da impiegarsi è di circa gr. 0.3 — 0.5 maggiore. Impiegando infine una quantità doppia di acido nitrico, nelle medesime condizioni di diluizione, la quantità di arsenomolibdato che precipita è circa  $\frac{2}{3}$  di quella che si ottiene, impiegando, s'intende, la medesima quantità di reattivo precipitante.

Il precipitato che si ha in tali condizioni di acidità è giallo; esso si forma ad una temperatura poco discosta dai 100 gradi, temperatura superiore a quella di formazione del fosfomolibdato ammonico.

*Precipitazione in soluzione acida per acidi minerali e la cui acidità sia inferiore a gr. 0.030 di joni H per cento circa.* — In questo caso l'arsenomolibdato che si forma è bianco; la sua temperatura di formazione, come quella della modificazione gialla, è intorno ai 100 gradi. Esso è quasi insolubile in acqua calda (gr. 0,010 di  $\text{As}_2\text{O}_5$  ‰ calcolata come piroarseniato di magnesio), praticamente insolubile in acqua contenente nitrato ammonico (gr. 370 di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  per litro). Le condizioni migliori per una precipitazione quantitativa da una soluzione, avente l'acidità indicata, sono le seguenti: ad una soluzione di acido arsenico (rispettivamente arseniati) che è bene non contenga più di gr. 0.100 di  $\text{As}_2\text{O}_5$  (calcolata come  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) e che sia ridotta a piccolo volume (10 — 15 cm<sup>3</sup>), si aggiungono 15 cm<sup>3</sup> della soluzione più volte indicata di nitrato ammonico e si porta all'ebollizione; si aggiunge quindi la quantità necessaria di molibdato ammonico e si fa bollire per qualche tempo. Si lascia depositare il precipitato formato, si lava per decantazione con acqua calda contenente nitrato ammonico; si scioglie quindi l'arsenomolibdato in ammoniaca e si precipita l'acido arsenico colla miscela magnesiacca, raccogliendo e calcinando l'arseniato ammonico magnesiacco colle cautele necessarie.

La quantità di molibdato di ammonio necessaria per la precipitazione di gr. 0.100 di  $\text{As}_2\text{O}_5$  calcolata come piroarseniato di magnesio è all'incirca di gr. 1.5. Una soluzione di acido arseico che direttamente dava come  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  gr. 0.082 di  $\text{As}_2\text{O}_5$  per ogni 10 cm<sup>3</sup>, passando per l'arsenomolibdato giallo diede gr. 0.0815 e per l'arsenomolibdato bianco gr. 0.081 sempre di  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  per lo stesso volume.

*Precipitazione dell'arsenomolibdato in soluzione acida per acidi organici.* — La precipitazione dell'arsenomolibdato in presenza di acidi organici fu studiata nelle stesse condizioni nelle quali venne studiata la precipitazione dell'acido fosforico col medesimo precipitante. A 10 cm<sup>3</sup> della

soluzione di acido arsenico contenente gr. 0.082 di  $A_2O_5$ , calcolata come  $Mg_2A_2O_7$ , vennero aggiunti 15 cm<sup>3</sup> della solita soluzione di nitrato ammonico, oppure lo stesso volume di acqua distillata, quindi le quantità stabilite dei vari acidi organici e si portò il tutto all'ebollizione; si aggiunsero poi quantità variabili di molibdato ammonico solido, si fece bollire per tre minuti circa, si lasciò depositare il precipitato formatosi, lo si lavò con acqua contenente nitrato ammonico, e si procedette quindi alla determinazione dell'acido arsenico col solito metodo, previo ridiscioglimento del precipitato in ammoniaca.

I risultati delle varie determinazioni sono raccolti nelle tabelle I e II: la prima si riferisce alle determinazioni fatte in presenza di nitrato ammonico, la seconda a quelle eseguite in assenza di questo sale.

TABELLA I.

GRAMMI DI MOLIBDATO D'AMMONIO									
	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Acido tartarico (gr. 5.25) . . .	pic. prec.	pic. prec.	0.024	0.049	0.078	0.083	—	—	0.080
„ ossalico (gr. 4.75) . . .	non prec.	non prec.	non prec.	0.041	—	—	0.079	0.082	0.081
„ citrico (gr. 5.25) . . .	pic. prec.	pic. prec.	0.024	—	0.067	0.074	0.0815	—	0.081
„ acetico (gr. 4.20) . . .	—	precipita	0.065	0.075	0.081	—	0.081	—	0.061
„ succinico (gr. 4.40) . . .	—	0.083	0.032	—	0.082	—	0.081	0.081	0.082
„ ftalico (gr. 3.1) . . .	—	0.083	—	0.079	—	0.080	—	0.082	0.079

TABELLA II.

GRAMMI DI MOLIBDATO AMMONICO									
	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Acido tartarico (gr. 5.25) . . .	. . . forte riduzione; non precipita . . .					pic. prec.	pic. prec.	—	—
„ ossalico (gr. 4.75) . . .	—	—	—	0.050	0.081	0.082	0.082	—	0.083
„ citrico (gr. 5.25) . . .	—	—	pic. prec.	0.059	0.063	0.080	0.080	—	0.082
„ acetico (gr. 4.20) . . .	—	0.059	—	0.066	—	—	0.078	0.080	—
„ succinico (gr. 4.40) . . .	—	0.080	0.082	—	—	0.080	0.082	—	—
„ ftalico (gr. 3.1) . . .	—	0.083	—	0.075	—	0.076	—	0.080	0.079

Il precipitato che si forma è sempre bianco, eccettuati il caso della precipitazione in presenza di acido tartarico e nitrato ammonico, e quello della precipitazione in presenza di acido citrico (con o senza nitrato ammonico) e di 10 grammi di molibdato ammonico.

Non sempre però si ottengono le medesime modificazioni coi vari acidi. Così mentre impiegando 1 ÷ 2 grammi di acido tartarico anche usando 20 grammi di molibdato ammonico si ottiene l'arsenomolibdato bianco, impiegando 5 gr. e più (fino ad 8 grammi) del medesimo acido anche coll'impiego di un eccesso di molibdato si ottiene la forma gialla. Per l'acido ossalico invece si ottiene sempre la modificazione bianca, e solo quando si impieghino 8 grammi di tale acido il liquido sovrastante comincia a colorarsi in giallo, contenendo arsenico. Per l'acido citrico infine la forma gialla non si ottiene che in determinati casi.

Se ad una o più cause debba attribuirsi l'ottenimento di una modificazione a preferenza di un'altra precipitando l'arsenico col molibdato in presenza di acidi organici non si può per ora dire; non è improbabile però che l'acidità della soluzione eserciti anche in questo caso una grande influenza.

Se si confrontano i risultati ottenuti per l'acido fosforico con quelli ottenuti per l'acido arsenico nelle medesime condizioni, e se si tiene presente che la modificazione bianca dell'arsenomolibdato possiede un basso prodotto di solubilità, si giunge alla conclusione: 1°) che gli acidi tartarico ossalico, citrico formano col molibdato ammonico realmente una combinazione non ionogena; 2°) che gli acidi acetico succinico, e ftalico formano col medesimo sale delle combinazioni ionogene, a grado di dissociazione però non elevato. Sopra questo argomento mi riservo di ritornare in una prossima Nota.

*Precipitazione dell'arsenomolibdato in soluzione neutra.* — Si ottiene in questo caso la modificazione bianca: per una precipitazione quantitativa le modalità da seguirsi sono analoghe a quelle indicate per la precipitazione da soluzioni acide la cui acidità non sia superiore a gr. 0,30 di ioni H per cento circa.

I composti che si formano fra acido arsenico (rispettivamente arseniati) e molibdato ammonico si presentano essenzialmente sotto due modificazioni: la modificazione gialla e la modificazione bianca. Ad ambedue si sono attribuite formole diverse, formole nelle quali i rapporti molecolari fra  $As_2O_5$  e  $M_0O_3$  variano entro limiti assai estesi.

Per la modificazione gialla, Debray <sup>(1)</sup> stabilisce il rapporto 1 a 20, Ditte <sup>(2)</sup> il rapporto 1 a 16 ed infine Pufahl <sup>(3)</sup> il rapporto 1 a 18.

Treadwell invece, nel suo trattato di chimica analitica quantitativa, dà una formola nella quale  $As_2O_5$  e  $M_0O_3$  stanno fra loro come 1 a 24.

Il precipitato giallo che si ottiene quando si precipiti l'acido arsenico col molibdato ammonico nelle condizioni già riportate allorchè l'acidità (per acidi minerali) della soluzione è abbastanza elevata, venne raccolto, accuratamente lavato e, completamente secco, sottoposto all'analisi.

<sup>(1)</sup> C. R. 78, 1408 (1874).

<sup>(2)</sup> C. R. 102, 1021 (1886).

<sup>(3)</sup> B. Ch. Gesel. 17, 217 (1884).

Gr. 0,3582 di sostanza diedero gr. 0,0254 di  $\text{As}_2\text{Mg}_2\text{O}_7$  e gr. 0,2865 di  $\text{M}_0\text{O}_3$ , ossia 5,24 % di  $\text{A}_2\text{O}_5$  e 79,99 % di  $\text{M}_0\text{O}_3$ , da cui  $\text{A}_2\text{O}_5:\text{M}_0\text{O}_3 = 0,0228:0,555 = 1:24,34$ . Questo rapporto concorda con quello dato da Treadwell.

Alla modificazione bianca vennero pure attribuite diverse formole. Gibbs <sup>(1)</sup> mescolando soluzioni di arseniato di ammonio e di molibdato acido di ammonio ottenne un precipitato bianco cristallino, quasi insolubile in acqua fredda, in cui  $\text{A}_2\text{O}_5$  e  $\text{M}_0\text{O}_3$  stanno fra di loro come 1 a 16. Friedheim <sup>(2)</sup> facendo agire in condizioni diverse acido arsenico (od arseniati) e acido molibdico ottenne vari composti fra i quali uno analogo a quello descritto dal Gibbs.

Il composto che si forma quando si precipita l'acido arsenico con molibdato ammonico da soluzioni appena acide venne raccolto lavato e dopo essiccamento analizzato.

Gr. 0,2373 di sostanza diedero gr. 0,0179 di  $\text{M}_0\text{O}_3$  e gr. 0,024 di  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ , ossia 7,48 % di  $\text{A}_2\text{O}_5$  e 75,42 % di  $\text{M}_0\text{O}_3$ ; da cui  $\text{A}_2\text{O}_5:\text{M}_0\text{O}_3 = 0,0325:0,5237 = 1:16,10$ , analogamente a quanto è stato trovato per la prima volta dal Gibbs.

Sui composti ottenuti in presenza di acidi organici mi riservo di ritornare fra breve più ampiamente.

**Chimica vegetale.** — *Alcune osservazioni sulla presenza dell'acido cianidrico libero nelle piante* <sup>(3)</sup>. Nota di C. RAVENNA e M. TONEGUTTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'acido cianidrico si trova nelle piante, secondo gli autori, sia allo stato di glucoside, sia libero o quasi libero. Il metodo seguito per riconoscerlo e dosarlo nelle ultime due forme, consisteva nel rendere inattivi gli enzimi agenti sui glucosidi cianogenetici versando sugli organi in esame dell'acqua bollente, e nel distillare subito dopo in corrente di vapore raccogliendo il liquido distillato su latte di magnesia, dove veniva poi eseguita la prova qualitativa del bleu di Prussia, o quella quantitativa con soluzione titolata di nitrato d'argento.

Guignard <sup>(4)</sup> per primo consigliò, come mezzo migliore per distruggere gli enzimi, la sostituzione dell'alcool bollente all'acqua. Treub <sup>(5)</sup>, seguendo

<sup>(1)</sup> Am. Chem. Journ. 3, 406.

<sup>(2)</sup> Zeit. anorg. Ch. 2, 314 (1892).

<sup>(3)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

<sup>(4)</sup> Compt. rend. 141, 16 (1905).

<sup>(5)</sup> Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, serie 2<sup>a</sup>, vol. 6<sup>o</sup>, pag. 93 sgg. (1907).