

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1922

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

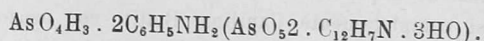
Seduta del 5 Marzo 1922.

V. VOLTERRA, Vicepresidente.

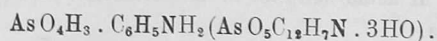
MEMORIE E NOTE DI SOCI

Chimica. — *Sugli arseniati di anilina*. Nota del Socio E. PATERNÒ.

L'arseniato di anilina fu preparato la prima volta da Béchamp e descritto come una sostanza cristallizzata che fonde a 140° e che corrisponde alla formola del biarseniato



Riscaldando questo sale a 180° il Béchamp ha osservato che distilla anilina e resta un residuo che ha sensibilmente la composizione di un arseniato acido



Avendo avuto occasione di preparare questi sali ho creduto non inutile studiarli meglio.

E poichè dagli studi di Béchamp risulta la esistenza di un arseniato bianilico, che riscaldato a 180° perde anilina, e si trasforma in un sale non definito della composizione sensibilmente corrispondente a quello mono anilico, ho voluto prima di ogni altro vedere se era possibile ottenere i tre arseniati prevedibili, combinando cioè l'acido arsenico con una, due o tre molecole di anilina.

L'esperienza ha mostrato che qualunque sia il rapporto nel quale si fanno reagire a freddo ed in soluzione acquosa l'acido arsenico con l'anilina si ottiene sempre ed esclusivamente il sale bianilico fusibile, secondo

Béchamp, a 140°, restando libero l'eccesso di acido arsenico o l'eccesso di anilina.

Questo sale pochissimo solubile nell'acqua fredda, si scioglie molto bene nell'acqua bollente e nell'alcool e si ottiene in magnifiche e larghe lamine molto sottili perfettamente incolori e trasparenti, che si riferiscono per le proprietà ottiche al sistema trimetrico, ma che non è stato possibile di ottenere in cristalli misurabili.

Il sale cristallizzato dall'acqua non contiene acqua di cristallizzazione, ma resta sempre un poco umido ed attaccaticcio; non può disseccarsi nemmeno per riscaldamento; in un essiccatore in presenza del cloruro di calcio alla temperatura ordinaria perde circa 0,5%. Il miglior processo per disseccare questo sale è quello di lasciarlo alla temperatura ordinaria in un essiccatore in presenza di anilina di recente distillata. Gr. 2,5250 perdettero in queste condizioni in 12 ore circa 1% di peso.

La determinazione dell'arsenico, fatta sopra campioni di differente preparazione e cristallizzati dall'alcool o dall'acqua ha dato in media

Arsenico 22,74

mentre si calcola

Arsenico 22,86.

Questo sale perde anilina assai più facilmente di quanto ha creduto il Béchamp (riscaldamento a 180°).

La sua soluzione acquosa in una corrente di vapor d'acqua perde lentamente, ma quasi completamente l'anilina. Bollito con benzolo o con etere, cede anilina a questi solventi. Gr. 50 del sale riscaldati in b. m. a ricadere con gr. 50 di benzolo, hanno ceduto a questo solvente in un ora circa gr. 8 di anilina. Risultato analogo si ottiene con l'etere.

In presenza di acido solforico in un essiccatore perde anilina alla temperatura ordinaria.

Riscaldato nel vuoto verso i 60° in un apparecchio a distillazione, perde subito molta anilina, poscia più lentamente, e si trasforma in una massa polverosa leggermente colorata in grigio-roseo, la quale alla sua volta riscaldata verso i 100° continua a perdere dell'anilina lentamente colorandosi in bruno.

Cessando lo scaldamento a 60° la quantità di anilina distillata corrisponde ad una molecola per una del sale.

Il prodotto di questo moderato riscaldamento è effettivamente l'arseniato monoanilico intravisto da Béchamp; esso è solubile nell'acqua anche fredda assai più di quello bianilico, e dall'acqua o dall'alcool cristallizza in prismi di lucentezza vitrea, anch'essi per i caratteri ottici riferibili al sistema triclinico, e che fondono alla temperatura di 154°.

Questo sale abbandonato sotto una campana in presenza di anilina l'assorbe lentamente e si trasforma nel sale bianilico. La sua soluzione acquosa scioglie l'anilina e per svaporamento si ottiene il sale bianilico.

Di questo sale cristallizzato dall'acqua o dall'alcool fu determinato l'arsenico.

La media di parecchie analisi concordanti ha dato

Arsenico 31.84

mentre si calcola

Arsenico 31.91.

Uno studio particolare ho fatto sul punto di fusione di questi sali. Il monarseniato di anilina puro cristallizzato dall'alcool ha il punto di fusione determinato in tubetto chiusa a 154°, e fonde senza annerire. Dopo solidificato rifonde a qualche grado più basso.

Pel sale bianilico invece, fusibile secondo il Béchamp a 140°, abbiamo trovato dei punti di fusione assai variabili secondo i campioni e secondo il modo di operare: riscaldamento cioè più o meno lento, fusione in tubetto aperto o chiuso. Qualche volta si è ottenuto un punto di fusione vicino ai 150°.

Fondendo un miscuglio ben intimo dei due sali non abbiamo osservato un abbassamento nel punto di fusione, ma un comportamento come se si trattasse del medesimo corpo in maggior o minor grado di purezza.

Mettendo in relazione queste osservazioni col fatto che il sale bianilico perde tanto facilmente l'anilina, risulta evidente che l'anilina venendo in libertà, già prima che sia conseguita la temperatura di fusione, deve influire all'abbassamento del punto di fusione del composto, e che la temperatura osservata è quella di un miscuglio del sale bi. col sale monoanilico, bagnato di anilina libera, punto di fusione che deve essere perciò assai variabile. Cosicché bisogna dedurre che di accertato non vi è che il punto di fusione dell'arseniato monoanilico (154°); quello del sale bianilico non è possibile fissarlo per la sua facile alterazione.

Dei due arseniati di anilina ho anche fatto la crioscopia in acqua. Ecco i risultati ottenuti.

Monoarseniato.

Percentuale	Abbass. term.	P. m.
1,12	0,19	109,0
3,82	0,57	124,0
6,60	0,96	127,2
8,79	1,25	130,1
12,52	1,67	138,7
18,05	2,30	145,2
22,30	2,30	—

Biarseniato.

Percentuale	Abbass. term.	P. m.
0,29	0,05	107,3
1,11	0,21	97,8
1,37	0,26	97,5
1,83	0,31	109,2
3,01	0,50	111,4
3,33	0,56	110,00
5,74	0,70	151,7

La prima cosa che si deduce da questi dati è che il monoarseniato di anilina è notevolmente più solubile nell'acqua del bi, questo ad una temperatura di $-0^{\circ},70$ si scioglie nella proporzione del 5,74 % all'incirca, mentre del mono ad una temperatura più bassa ($-2^{\circ},30$) se ne scioglie più del 18 %.

Inoltre il p. m. del mono, che oscilla fra 124,0 e 138,7 in media è 130; quello del bi fra 97,8 e 110 in media cioè 107. Ed essendo il p. m. del primo eguale a 225 e quello del secondo 308, se ne deduce che il primo si avvicina alla metà (112,5) il secondo ad un terzo (102,7). Questi dati confermano, che il sale monoanilico si idrolizza in due molecole, e quello bi-anilico in tre.

Occasionalmente a questi studi ho pure fatto la crioscopia delle soluzioni di anilina-acqua.

Anilina in acqua (costante 18).

Percentuale	Abbass. term.	P. m.
0,32	0,07	83,7
0,68	0,13	96,7
0,88	0,23	70,8
1,29	0,32	
1,89	0,39	74,6
2,23	0,46	89,7
2,75	0,52	89,9
3,19	0,58	97,8
3,76	0,66	101,7
4,21	0,66	—

P. m. dell'anilina 83.

Acqua in anilina. Ampola e Rimadori (Gazz. chim., t. XXVII, p. 35) che studiarono l'anilina come solvente in crioscopia, adoperarono anilina fondevole a $-5,96$ e ne fissarono la costante $=58,7$; quella da me adoperata fondevole $-6^{\circ},35$.

Concentrazione	Abbass. term.	P. m.
0.4825	1,41	20,09
0.8273	1,96	27,78
0.9845	2,52	22,93
1,230	3,16	22,84
1.487	3,49	25,02
1.761	3,94	26,24
2.020	4,42	26,82
2,285	4,73	28,35
2,535	5,08	29,30
2,792	5,43	30,18
3.042	5,44	—

Da questi dati, indipendentemente dallo studio del comportamento crioscopico dell'anilina nell'acqua e dell'acqua nell'anilina, possono dedursi delle considerazioni sulla solubilità reciproca di queste due sostanze. La massima solubilità dell'anilina nell'acqua a $-0^{\circ}.6$ circa oscilla intorno al 3,7 %, e quella dell'acqua nell'anilina a $-5^{\circ}.4$ intorno al 2,8 %.

Come è noto Alexejeff (Berichte, X, p. 708) aveva trovato che l'anilina e l'acqua si scioglievano reciprocamente, ma che i due liquidi non sono miscibili in tutte le proporzioni neanche a 150° . Secondo le sue determinazioni l'anilina è solubile nell'acqua (3,11 %) meno che non sia l'acqua nell'anilina (4,58 %) alla temperatura ordinaria (16-18), mentre dai dati sopra riportati risulta che a temperature sotto 0° l'anilina si scioglie nell'acqua, più che l'acqua nell'anilina; ma nel complesso il fenomeno resta sempre dello stesso ordine. Del resto nè le esperienze delle quali ho reso conto, nè quelle di Alexejeff hanno la pretesa di essere esperienze di precisione.

Occasionalmente a questi studi ho voluto anche esaminare come procede l'assorbimento reciproco dell'acqua e dell'anilina, usando un apparecchio da me adoperato parecchi anni addietro per taluni studi che furono interrotti dalla guerra. L'anilina e l'acqua furono abbandonate per lungo tempo in due vasi comunicanti per la parte superiore, sino a tanto che l'anilina non aumentava più di peso. Gr. 8.3251 di anilina, ad una temperatura variabile ma che non superò mai i 30° in circa tre mesi, assorbirono gr. 0,3036 di acqua, ossia il 3,6 %, numero che tende a confermare che il 4,58 % trovato dall'Alexejeff è effettivamente elevato.