

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVII.
1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

Chimica. — *Composizione e costituzione chimica del gas arsenicale delle tappezzerie* (1). Nota I di P. BIGINELLI, presentata dal Socio KÖRNER.

La questione per tanto tempo dibattuta circa l'origine e natura degli avvelenamenti spesso verificati in persone dimoranti in camere a tappezzerie arsenicali, entrò in una fase risolutiva allorchè, in questi stessi Laboratori, Gosio (2) dimostrava esserci un *piccolo gruppo di ifomiceti* (arsenio-muffe) capaci di trasformare i composti fissi di arsenico in composti volatili di forte tossicità.

L'energia delle arsenio-muffe di fronte ai preparati d'arsenico, qualunque essi siano, è in fatto così grande, che la loro azione specifica servì al Gosio stesso di base al noto « Metodo biologico » sensibilissimo per dimostrare anche le minime tracce d'arsenico (l. c.). Questi studi, confermati ovunque, diedero alle vedute di Selmi (3) e della sua scuola, che già avevano ammesso un'intossicazione arsenicale, come conseguenza d'un processo putrefattivo sviluppantesi in presenza di sali d'arsenico, una solida base scientifica, sicchè il problema apparve risolto nel suo punto fondamentale: che cioè, oltre all'avvelenamento poco temibile, benchè possibile, per un pulviscolo d'arsenico, nel senso in cui l'intesero W. Forster (4) e la sua scuola esclusivista, ve n'ha uno *grave* e pericoloso in cui il tossico si respira sotto forma di *gas*, il gas delle arsenio-muffe, che eventualmente si trovino a vegetare sulle pareti a tappezzerie arsenicali.

Siffatti casi sono ben lungi dal non verificarsi più in pratica, come vorrebbe qualche ottimista far credere: uno ad es. fu testè annunziato e descritto dal prof. Bouis nel corrente anno davanti all'Accademia francese di scienze (5). Il Bouis chiamato come perito in un caso di avvelenamento per arsenico, trovò nel cadavere dell'avvelenato il metalloide; la quantità però era così esigua, da persuadere non doversi trattare di uno dei comuni avvelenamenti dolosi: infatti un litro d'acqua della Bourboule, che ognuno può bere nelle ventiquattr'ore senza pericolo, contiene più arsenico che non ne avesse rivelato quella perizia. Bouis fece allora ricerca dell'arsenico nelle tappezzerie della

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della Sanità pubblica, Roma.

(2) Riv. d'igiene e san. pubbl., anno 1892.

(3) Deutsche Ges. Ber., 7, 1642.

(4) Chemical News, 1880.

(5) Seduta del 5 febbraio 1900.

stanza abitata dal defunto, ed avendolo riscontrato in apprezzabile quantità, fu indotto ad ammettere, che qui si trattasse di un assorbimento di veleno compiutosi per inalazione.

Veramente la Facoltà medica di Parigi, interpellata in proposito a dare un giudizio, si rivoltò contro le conclusioni del Bouis ciò che condusse alla condanna della persona accusata di avvelenamento.

Se però in questa discussione fossero state tenute ben presenti le proprietà tossigene indirette ma profonde degli arseniomiceti, il parere di Bouis avrebbe forse avuto, con maggiore giustizia e probabilità dal lato scientifico, un ben migliore suffragio di quello accordato dalla facoltà medica.

Riguardo alla natura del gas delle arsenio-muffe in generale i fautori della teoria di Selmi si sono espressi per la probabilità che si tratti di AsH^3 . Gosio però, a cui, dopo le sue ricerche orientative, fu dato poter agire su grande copia di materiale sotto ogni rapporto puro, potè, con una combustione sommaria del gas, stabilire che si tratta di un composto del carbonio (1); in seguito con alcuni saggi qualitativi potè anche pronunziarsi sulla sua natura basica (2) vale a dire che si tratti di un'arsina (3) spostabile con gli alcali forti dalle sue combinazioni organometalliche.

La soluzione rigorosa però di questo punto era riservata ad uno studio chimico più completo del gas, alla sua analisi ed alla sua sintesi.

Venni appunto chiamato a capo della sezione chimica dei Laboratori della Sanità nel periodo in cui le ricerche su questo quesito di tanta importanza tossicologica ed igienica proseguivano, per parte di Gosio, più attive; ebbi subito da lui l'invito di portarvi il contributo della parte analitica speciale.

Io non dirò di tutte le indagini di orientazione e degli ostacoli incontrati per un lungo periodo del lavoro quando si trattava di porre i germi nelle condizioni adatte per ottenere da loro il materiale di ricerca; ciò fa Gosio in altra pubblicazione. Rimando perciò alla memoria di Gosio per tutto quello che concerne il metodo di preparazione del gas su vasta scala, la tecnica di fissarlo scevro d'inquinamento nei reattivi opportuni, i dettagli per educare le arsenio-muffe (*penicillium brevicaulis*) ad un elevato potere di gasificazione dell'arsenico e le condizioni per ottenere un prodotto costante e libero d'impurità.

Mi permetterò al riguardo soltanto poche notizie che mettano più in grado di comprendere ciò che in seguito andrò esponendo.

Falliti i ripetuti tentativi di un'analisi integrale del gas libero si dovette ritornare al concetto primitivo di Gosio, di fissarlo con speciali solu-

(1) Riv. d'ig. e san. pubbl., anno 1892, pag. 223, 224, 225.

(2) Id., id., pag. 226.

(3) Giornale dell'Acc. med. di Torino, anno 1892, pag. 594.

zioni di sali metallici: però le soluzioni argentiche da lui impiegate si mostrarono all'uopo non molto adatte per le notevoli alterazioni a cui si va incontro, soprattutto per la facile riduzione del sale. Molto bene corrisposero invece alcune soluzioni mercuriche come quelle di cloruro e di nitrato, ad es. la seguente:

Hg Cl ² . . .	p. 10
H Cl . . .	" 20
H ² O . . .	" 80 (1).

Generazioni attivissime di penicillium brevicaula erano fatte sviluppare in coltura pura in speciali bottiglie fatte da Gosio costruire appositamente per questo studio; la vegetazione della muffa progrediva rigogliosa in presenza di arsenito sodico, il quale veniva energicamente decomposto; il gas prodotto nella scomposizione, con un opportuno sistema di aspirazione passava in gorgogliatori contenenti il suddetto liquido mercurico, ed in capo a poche settimane si poteva raccogliere il composto sotto forma di cristalli bianchi misurabili.

Si è per l'appunto a questo composto cristallino che si riferiscono le indagini analitiche le quali mi permisero di giungere alla formola di costituzione dell'arsina delle arsenio-muffe.

Questi cristalli raccolti su filtro venivano lavati rapidamente con alcool ordinario e fatti essicare nel vuoto e sopra acido solforico.

Essi sono solubili in nessuno dei solventi ordinari senza scomposizione. Scaldati in tubetto chiuso ad un'estremità incominciano a rammollirsi verso 239-240° e a 255-256° si scompongono completamente svolgendo gas.

All'analisi qualitativa dimostrarono di contenere arsenico, mercurio, cloro e sostanza organica. All'analisi quantitativa diedero i seguenti risultati:

- I. gr. 0,6755 di sostanza fornirono gr. 0,5671 di Ag Cl.
- II (2). " 0,6330 " " 0,4424 di Hg Cl e gr. 0,1169 di As₂S₃.
- III (3). gr. 0,5906 di sostanza fornirono CO² gr. 0,1333 H²O gr. 0,0834.

(1) Questo reattivo fu impiegato da Bergé e Reychler per la purificazione dell'acetilene: nel lavoro di controllo, che per ragioni d'ufficio io ebbi occasione d'intraprendere su detto metodo di purificazione, avevo anch'io notato la formazione di tenui precipitati che al saggio biochimico di Gosio risultarono arsenicali: questo fatto suggerì l'idea di utilizzare quel reattivo come un fissatore del gas delle arsenio-muffe: il risultato corrispose pienamente alla nostra aspettativa.

(2) Si determinò col metodo di Vanino e Treubert. D. ch. G., t. 30, 2808.

(3) La sostanza è stata bruciata in presenza di cromato di piombo e in corrente di ossigeno.

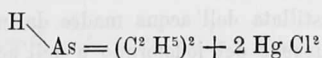
Da cui si ricava per 100 parti:

	I.	II.	III.
Cl	20,70	—	—
Hg	—	59,35	—
As	—	11,26	—
C (1)	—	—	6,15
H	—	—	1,56

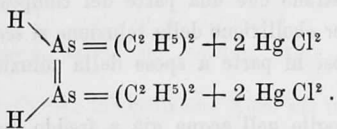
Calcolato per $C^4 H^{11} As Hg^2 Cl^4$ si ricava per 100 parti:

Cl	21,01
Hg	59,17
As	11,09
C	7,10
H	1,62

La formola a cui questi dati portano sarebbe quella del composto col cloruro mercurico di un'arsina dietilica, al quale come formola di scostituzione si potrebbe attribuire la seguente:



oppure la formola doppia:



Il dott. Emilio Tacconi assistente alla Cattedra di mineralogia dell'Università di Pavia ha avuto la compiacenza di misurare questi cristalli, e mi ha comunicato i seguenti dati:

Sistema cristallino: Triclinico oloedrico

$$a : b : c = 1,54787 : 1 : 2,37709$$

$$\alpha = 126^\circ 8' 30'' \quad \beta = 123^\circ 14' \quad \gamma = 85^\circ 41' 30''$$

Forme osservate: $\{100\}$ $\{010\}$ $\{001\}$ $\{1\bar{1}0\}$ $\{\bar{1}01\}$

100 — 001	51° 16'
100 — 010	68 26
010 — 001	48 51
001 — $\bar{1}01$	96 57
100 — $1\bar{1}0$	74 35

(1) Armand Gautier (Académie des sciences, 21 maggio 1900). *Sul limite di combustibilità dei gas carbonati diluiti da gas inerti.*

Cristalli incolori, tabulari secondo $\{001\}$ ed alquanto allungati secondo l'asse y ; il diametro massimo raramente supera il millimetro di lunghezza. Leggere tracce di sfaldatura parallelamente al pinacoide $\{100\}$.

Proprietà ottiche. Dalla (001) esce un asse ottico, molto inclinato; una direzione di estinzione sulla stessa faccia (001) fa collo spigolo 001 — 100 un angolo di 37-38° verso l'angolo γ acuto.

Questi cristalli lasciati all'aria mandano continuamente odore di aglio e si colorano leggermente in iscuero. Scaldati in tubetto aperto si scompongono, mandano forse odore di aglio e di acido cloridrico e si sublima sulle pareti del tubo una parte cristallina bianca frammista a parte nera e rosso giallastra, e, nella parte più lontana del punto di riscaldamento, una parte liquida.

Scaldato il composto, ben polverizzato, per parecchie ore in corrente di aria secca fra 100-110° si sublima in parte e si scompone pochissimo.

Se, previa scomposizione in tubetto chiuso, si tratta con poc'acqua e si filtra, il liquido filtrato trattato con jodo e carbonato sodico dà odore marcato di jodoformio.

Sopra una parte distillata dell'acqua madre da cui si separarono i cristalli si ottenne la reazione e del jodoformio e dell'acido acetico. Il liquido madre dà la reazione dell'acido arsenioso.

Questi fatti dimostrano che una parte del composto rimane sciolto nel liquido madre, e che per ebollizione della soluzione si scompone profondamente ossidandosi e idratandosi in parte a spese della soluzione cloridrica di sublimato.

Il composto si scioglie nell'acqua già a freddo ma più a caldo, scomponendosi più o meno profondamente a seconda della durata del riscaldamento. Se questo viene protratto si ottiene deposito di calomelano. Cogli acidi diluiti a freddo rimane quasi inalterato o meglio si comporta come coll'acqua; il riscaldamento invece coll'acido nitrico o coll'acqua di cloro lo fa sciogliere completamente. L'acido solforico concentrato anche a freddo lo scompone profondamente e fa sviluppare grandi fumi, la maggior parte costituiti da acido cloridrico.

Gli alcali fissi lo scompongono pure profondamente, facendo sviluppare intenso odore di aglio e facendo precipitare dell'ossido nero di mercurio.

Se il composto si sospende in acqua e vi si fa arrivare una corrente di acido solfidrico, si precipita del solfuro giallo e poi nero di mercurio, e contemporaneamente si sviluppa un odore di composto organico arsenicale e solforato, probabilmente di solfocarbilarsina volatile.

In una prossima Nota comunicherò il modo di comportarsi del prodotto descritto in questa con diversi reattivi, descriverò alcuni derivati dell'arsina cui dà origine e principalmente alcuni prodotti di ossidazione.