

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.* Nota II di P. BIGINELLI, presentata dal Socio KERNER.

In una prima Nota pubblicata sopra questi Rendiconti (1), descrissi il composto che il gas arsenicale delle tappezzerie forma col cloruro mercurico in soluzione cloridrica. In questa seconda Nota, descriverò il comportamento di quello stesso composto coi reattivi, alcuni derivati dell'arsina cui dà origine e per ultimo un altro composto dell'arsina col nitrato mercurioso.

Azione dell'acqua bollente sul composto (tetraetildiarsonio, composto con Hg Cl²). — Se il composto ben polverizzato si tratta sopra filtro con acqua quasi bollente, a poco a poco tutto si scioglie; per raffreddamento del liquido filtrato si depongono sotto forma di scaglie lucenti, come la terra fogliata mercuriale, un altro composto formato di arsenico, mercurio, cloro e sostanza organica.

Questo nuovo composto è capace di ridisciogliersi in acqua senza scomposizione, ove il riscaldamento sia moderato e non troppo prolungato.

Scaldato in tubetto chiuso si raccoglie con accenno a fusione verso i 270°, ma poi non fonde nè si scompone completamente neppure a 290°.

Questo composto che rappresenta il 63-64 % del composto originale, scaldato in corrente di aria secca anche fino a 150° non perde acqua, ma sublima in parte, colorandosi la massa leggermente in grigio.

All'analisi diede i seguenti risultati:

I.	gr. 0,4683 di sostanza fornirono	gr. 0,4020 di Ag Cl.
II.	" 1,0339	" 0,6973 di Hg Cl.
III (2).	" 0,5907	" 0,1270 di As ₂ S ₅ .
IV.	" 0,6446	CO ² gr. 0,1522 H ² O gr. 0,0944.
V.	" 0,4931	CO ² " 0,1210 H ² O " 0,078.

Da cui si ricava per 100 parti:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Cl	21,23	—	—	—	—
Hg	—	57,26	—	—	—
As	—	—	10,40	—	—
C	—	—	—	6,44	6,69
H	—	—	—	1,62	1,75

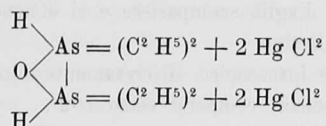
(1) V. pag. 210.

(2) Questa determinazione venne fatta previa fusione della sostanza colla miscela di nitro e carbonato sodico e mediante l'impiego di tre crogiuoli. Nondimeno tracce del composto d'arsenico sfugge sempre all'ossidazione e si manifesta prima con odore d'aglio e poi, a somiglianza del *dicacodile*, coll'accensione di alcune bolle di gas che escono dalla massa fusa, probabilmente *dietildicacodile*.

Calcolato per $C^8 H^{22} As^2 Hg^4 Cl^8 O$ si ricava per 100 parti:

Cl	20,76
Hg	58,47
As	10,96
C	7,01
H	1,60

La formola a cui questi risultati conducono, corrisponde a quella del composto col cloruro mercurico del tetraetildiarsonio, il quale potrebbe avere la formola di costituzione seguente:



Prodotto cristallino. — Quasi contemporaneamente alla formazione del composto lamellare precedentemente descritto, si depone in fondo al vaso e attorno alle pareti del medesimo un altro composto formato da minutissimi cristalli prismatici. Questi sono pure costituiti da As, Hg, Cl, e sostanza organica, sono pure molto stabili ma, a differenza del composto precedente e di quello originale, i suoi cristalli sono pochissimo solubili in acqua e niente negli altri solventi, ma viceversa sono fusibili. Questi fondono fra 250-251° scomponendosi, sviluppando bolle di gas e dando sublimato cristallino bianco che contiene arsenico e mercurio. Detto composto contiene ancora il cloro quasi nelle proporzioni degli altri composti, e per azione dell'acido solfidrico lascia deposito nero di solfuro di mercurio e manda odore disgustoso, come per gli altri composti di solfocarbilarsona. La piccola quantità del prodotto (gr. 0,02) non mi ha permesso di fare altre ricerche.

Tanto l'uno che l'altro di questi due composti in cui si trasforma il primo, sono molto più stabili del composto originale. All'aria questi non mandano più continuamente odore di aglio e sono molto più resistenti all'azione dei reagenti come dell'acido nitrico concentrato, dell'acqua regia e dell'acido nitrico con permanganato potassico.

L'acqua madre da cui si separarono i due composti sopra descritti contiene ancora una parte del composto lamellare, il quale si può recuperare col l'evaporazione del liquido nel vuoto e sopra calce viva. Contiene ancora arsenico allo stato di acido arsenioso, mercurio in quello di composto mercurioso, più acido acetico riconoscibile col $Fe Cl_3$ e per l'odor d'aglio che dette il suo sale potassico riscaldato con $As_2 O_3$. Che nell'acqua madre si trovi ancora acido arsenioso, oltrechè dalle sue reazioni caratteristiche, è dimostrato ancora dal fatto che se si fa scaldare l'acqua e la si mantiene per qualche

tempo, essa s'intorbida per separazione di calomelano e mercurio metallico, nell'atto che l'acido arsenioso si trasforma in acido arsenico riconoscibile.

Azione degli alcali fissi (Ioduro di tetraetildiarsonio). — Trattando il composto primo cogli alcali fissi dissolti che si ottiene scomposizione profonda, si ottiene cioè formazione di protossido di mercurio e sviluppo forte di odore di aglio.

Se questa scomposizione si fa in presenza di poca acqua e di molto etere adoperando alcali solidi, si ottiene l'etere che tiene sciolto l'odore d'aglio che è volatile col vapore dell'etere stesso. Se questo si filtra rapidamente e si tratta subito con soluzione eterea di jodo fino a colorazione persistente della soluzione, l'odore d'aglio scompare e si ottiene subito un deposito di aghi fini di colore paglierino.

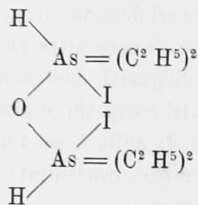
Questo composto è igroscopico, discretamente solubile in alcool e pochissimo in etere. Fonde senza scomporsi verso 102°.

All'analisi quantitativa diede i seguenti risultati:

gr. 0,1653 di sostanza, trattati in soluzione nitrica con AgNO_3 , diedero AgI da cui si ricavarono gr. 0,0662 di argento metallico. Da questo si ottiene per 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $\text{As}^2 \text{H}^{12} \text{C}^8 \text{OI}^2$
I	47,07	47,38

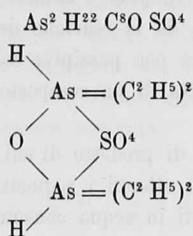
Questo risultato porta alla formola del ioduro del tetraetildiarsonio, e quindi come formola di costituzione si dovrà attribuire la seguente:



Questo composto è relativamente stabile nel vuoto, ma col tempo in parte si scompone liberandosi del jodo.

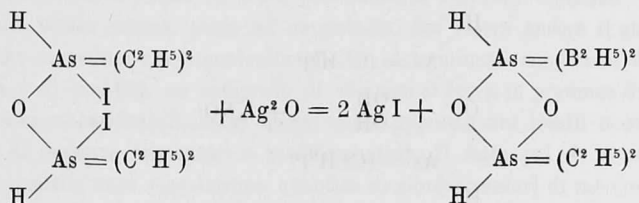
Solfato di tetraetildiarsonio. — Trattando il composto jodurato sciolto in alcool assoluto con eccesso di solfato di argento in polvere finissima, si ottiene dopo poco tempo un deposito giallo di AgI , e in soluzione rimane il solfato del tetraetildiarsonio. Questo per evaporazione dell'alcool nel vuoto, crisallizza in tramogge che fondono verso 210°. Anche questo composto è igroscopico come quello jodurato.

Il dosamento dell'acido solforico porta precisamente alla formola



Composti di ossidazione (ossido di tetraetildiarsonio). — Se il composto jodurato avanti descritto sciolto in alcool concentrato si agita con ossido di argento in polvere, si deposita tosto del joduro di argento e rimane in soluzione un composto che per evaporazione del solvente nel vuoto cristallizza in aghi riuniti a ciuffi e molto deliquescenti. Essi mandano un leggero ma continuo odoraccio come di grasso vecchio, e la loro soluzione non scompone i carbonati.

Molto probabilmente si è formato l'ossido di tetraetildiarsonio corrispondente al joduro secondo la reazione seguente:



Acido tetraetildiacodilico. — Se lo stesso composto invece si tratta in soluzione di acido nitrico ordinario e a bagnomaria con permanganato potassico in polvere a più riprese fino ad ottenere una leggera colorazione rosea del liquido, si ottiene dopo filtrazione, per evaporazione del medesimo, dei cristalli prismatici aghiformi i quali dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool concentrato fondono fra 129-131°.

Questo composto è ancora un po' igroscopico, reagisce acido e scompone i carbonati.

Riscaldato in tubetto al disopra del suo punto di fusione, si scompone con esplosione, dà dei fumi rossi con odore cattivo che ricorda ancora quello dell'aglio, si sublima una parte cristallina bianca che è anidride arseniosa, una parte piccola annerisce e, nella parte più lontana dal punto di riscaldamento, si depono sulle pareti del tubetto un liquido che contiene ancora arsenico. Rimane in fondo al tubetto un residuo che ha reazione alcalina e che contiene potassio.

Trattato ancora il composto con acido solforico concentrato, dà vapori rossi e il liquido si mantiene limpido e chiaro.

La sua soluzione acquosa dà la reazione dell'acido nitrico colla difenilamina; la soluzione neutra non precipita colla soluzione di nitrato di argento. Evidentemente si tratta di un composto doppio di nitro e composto arsenicale acido.

Data la piccola quantità di prodotto di cui disponevo, mi decisi ad analizzarlo in unione col nitro ed ottenni i seguenti risultati:

gr. 0,1618 di sostanza disciolti in acqua consumarono cc. 7,75 di soluzione

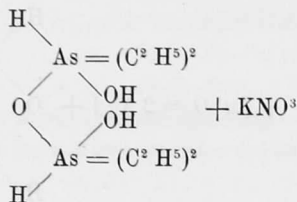
di KOH $\frac{N}{10}$ pari a gr. 0,0434 di KOH; la stessa soluzione poi venne

fatta evaporare a sècco ed il residuo fuso con nitro e carbonato sodico.

Il residuo della fusione ripreso con acqua e acidificato con acido solforico diluito fornì gr. 0,1196 di As_2S_3 . Da cui si ricava per 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C^8H^{12}As^2O^3 + KNO^3$
As	35,76	35,79
KOH consumata	26,85	26,73

La formola a cui portano questi risultati è quella di un acido tetra-tildicacodilico, al quale si potrà dare la formola di costituzione seguente:



Composto col Hg NO³. — Nel descrivere più avanti l'azione del gas arsenicale, che fanno sviluppare le arsenio-muffe, sulle soluzioni mercuriche, dissi come anche il nitrato mercurico fosse capace di fissare tale gas; forma, difatti, un composto polverulento amorfo di colore giallo. Questo composto è infusibile ed insolubile, e, a differenza del composto cristallino col cloruro mercurico, non si scompone neppure con acqua bollente. Scaldato in tubetto aperto ad alta temperatura, si scompone mandando odori agliacei.

Esso è costituito di arsenico, mercurio, acido nitrico e sostanza organica.

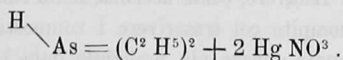
Per la piccola quantità di sostanza che avevo a disposizione, mi sono limitato a determinare complessivamente As e Hg allo stato di solfuri ed ottenni i seguenti risultati:

gr. 0,196 di sostanza fornirono gr. 0,1785 di $HgS + As_2S_3$ da cui si ricava per 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $AsH^{11}C^4Hg^2NO^3$
$HgS + As_2S_3$	91,07	90,00

Questo risultato porta a concludere che il composto descritto, ottenuto col nitrato mercurico, è della stessa natura del composto ottenuto col cloruro mercurico, colla sola differenza che quello trovandosi in soluzione neutra, per riduzione, ha dato luogo alla formazione del corrispondente sale mercurioso.

Analogamente al composto col cloruro mercurico, gli si potrà quindi attribuire la formola di costituzione seguente:



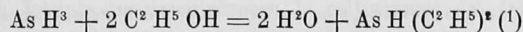
CONCLUSIONE.

Riservandomi con altra comunicazione, mediante l'aiuto di qualche reazione sintetica, di spiegare alcuni fatti avanti esposti, a me pare che le analisi, le proprietà e le origini dei composti descritti portano ad ammettere quanto segue:

Il prodotto volatile arsenicale che si sviluppa talora dalle tappezzerie a colori contenenti arsenico e che è causa talvolta di avvelenamenti, non è idrogeno arsenicale come si è creduto per molto tempo, ma un'arsina, come l'aveva intravista il Gosio (l. c.) e precisamente l'*arsina dietilica*.

Della stessa natura, porta ad ammettere, dev'essere ancora il gas arsenicale che si sviluppa ogniqualevolta che, in determinate condizioni di temperatura e di umidità, un composto di arsenico si trova in presenza di idrati di carbonio saccarificabili, siano questi come appretto nei tessili o come eccipienti di sostanze alimentari o medicamentose. Il fatto poi di aver ottenuto in qualche caso piccolissime quantità di cloro-arseniuri di mercurio (indizio della formazione di idrogeno arsenicale) e condizione quasi indispensabile, per ottenere un'abbondante produzione dell'arsina, sono la presenza degli idrati di carbonio e meglio ancora se questi sono allo stato più adatto per la loro saccarificazione (come avviene delle paste usate per fissare le tappezzerie) potrebbero sufficientemente avvalorare l'opinione che detta arsina possa trarre origine dall'unione dell'idrogeno arsenicale coll'alcool etilico.

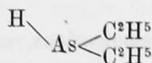
Del resto sappiamo dal Gosio (l. c.) che per es. il mucor mucedo è un arsenio-muffa molto attiva e sappiamo altresì, da altri sperimentatori, che la stessa muffa, posta s'intende in condizioni favorevoli, è capace di produrre la fermentazione alcoolica; potrebbe darsi quindi che lo stesso microfito produca le due azioni di cui è capace contemporaneamente, e quindi ne derivi l'arsina mediante una reazione analoga alla seguente:



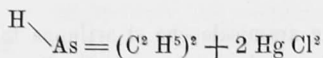
(1) Con tale concetto ho tentato subito la sintesi dell'arsina dietilica facendo passare una corrente di As H^3 satura di alcool etilico assoluto sopra della spugna di platino

Bisognerebbe perciò ammettere con Gosio nell'azione delle arsenio-muffe un doppio lavoro di riduzione (pel composto arsenicale) e di idratazione per la saccarificazione degli idrati di carbonio coi quali devono sempre trovarsi in presenza (amido, gomme). Le vedute del Nencki (1) sull'azione di alcuni bacteri capaci di scomporre l'acqua in H e OH, spiegherebbero bene la doppia azione cui ho accennato. Ma non voglio entrare in una questione che già Gosio si è proposto di risolvere, come accenna nella sua pubblicazione, e termino per ora il mio compito col trascrivere i composti descritti colla formola di costituzione, quale appare più probabile data la loro composizione e le loro proprietà.

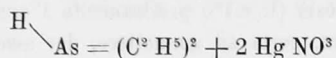
Arsina dietilica:



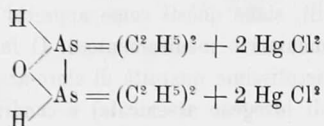
Composto col cloruro mercurico:



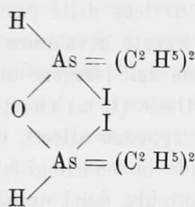
Composto col nitrato mercurioso:



Tetraetildiarsonio composto con Hg Cl²:



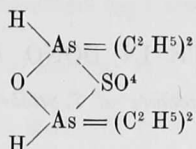
Ioduro di tetraetildiarsonio:



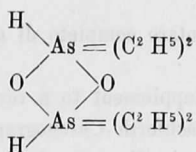
previamente ridotta e scaldata verso 200°; tentai ancora colla stessa spugna e con nero di palladio a temperatura ordinaria, e ho sostituito l'alcool coll'etere; ottenni in tutti questi casi scomposizione di As H³ con deposito di As sulla spugna o sopra il nero di palladio, e formazione di acido acetico.

(1) Berichte d. deutsch. chem. Gesell., 12, 474.

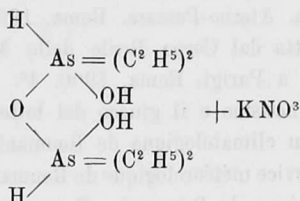
Solfato di tetraetildiarsonio:



Ossido di tetraetildiarsonio:



Acido tetraetildiacodilico con nitro:



CORRISPONDENZA

Ringraziarono per le pubblicazioni ricevute:

La Società Reale di Londra; la R. Società geologica di Amsterdam; le Società geologiche di Tokyo e di Sydney; il Museo di geologia comparata di Cambridge Mass; il Museo di storia naturale di Hamburg; la R. Scuola navale superiore di Genova; gli Osservatori di Leida e di Chicago.

Annunciarono l'invio delle proprie pubblicazioni:

Il R. Istituto di studi superiori e l'Istituto geografico militare, di Firenze; il R. Istituto sperimentale per la coltivazione dei tabacchi di Caserta; la R. Accademia delle scienze di Stokholm; la Società di scienze naturali e la Scuola politecnica di Karlsruhe; la Società geologica di Londra; l'Osservatorio di Hamburg.