

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

dalla sostanza e tenuto invece nei vapori, si aumentò gradatamente il riscaldamento finchè, come si è già detto pel caso precedente, un'onda di vapore non fece salire la temperatura rapidamente oltre i 300°. Il prodotto verde rimasto nella storta, trattato nel modo suindicato, dette un discreto rendimento di trifetiltriangolo, e maggiore di quello che non si aveva avuto nella reazione colla benzanilide. Il trifetiltriangolo simmetrico cristallizzato un paio di volte dall'alcool si ottiene in minutissimi e leggeri aghetti bianchi fusibili a 304°-305°.

gr. 0,2260 di sostanza dettero  $\text{CO}_2 = 0,6681$  e  $\text{H}_2\text{O} = 0,1078$ ;  
gr. 0,1594 di sostanza dettero 19 cc. di N a 11°,6 e 759 mm.

Trovato %	Calcolato
C 80,61	80,80
H 5,26	5,05
N 14,27	14,14

È insolubile nell'acqua, nell'etere e nella ligroina, assai poco solubile nell'alcool e nel benzolo. Ha caratteri basici poco accentuati; sciolto nell'acido cloridrico caldo dà per raffreddamento il

*Cloridrato di trifetiltriangolo simmetrico*  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$  in cristallini bianchi che furono raccolti, lavati con acido cloridrico e seccati sulla calce.  
gr. 0,1078 di sostanza nella determinazione del cloro col metodo di Volhard consumarono 3,1 cc. di soluzione N/10 di nitrato d'argento corrispondenti a gr. 0,011 di cloro.

Trovato %	Calcolato
Cl 10,28	10,64

Non si ebbe nè il cloroplatinato, nè il picrato di questo derivato triazolico.

**Chimica.** — *L'ossicloruro di fosforo come solvente in crioscopia.* Nota V di G. ODDO, presentata dal Socio PATERNÒ (1).

Nella trattazione della chimica inorganica a partire dai primi capitoli s'incontrano spesso delle quistioni intorno alle quali l'insegnante, più di tutti, resta perplesso, perchè male definite e con notizie talvolta anche contraddittorie.

Alcune di queste ho cercato di risolvere in lavori precedenti (2); di altre, che non riuscii allora a definire (3), ho continuato ad occuparmi, e nella serie di ricerche che pubblico ho voluto studiarle:

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari.

(2) Gazz. chim. ital. XXIX (1899), II, 318, 330, 343 e 345; Rend. Accad. Lincei 1899, 244, 252, 281, 328.

(3) Gazz. chim. ital., ibid. 352; Rend. Acc. Lincei, ibid. 288.

1°) A che cosa si debba attribuire l'esistenza di due monocloruri di iodio.

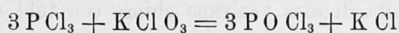
2°) Quale sia la funzione chimica del tricloruro di iodio, che ha comportamento alquanto diverso da quello dei composti aloogenati dei veri metalloidi.

3°) In che cosa consista la differenza tra le due modificazioni di anidride solforica che esistono: una liquida a temperatura ordinaria, p. f. 14°,8, instabile, e l'altra solida, fibrosa, stabile.

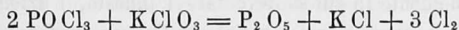
Per questi ed altri argomenti analoghi, che ho in corso di studio, ho dovuto procurarmi un solvente adatto, e poichè nell'esperienze già pubblicate i solventi organici, dei quali allora feci uso, non si prestavano per sostanze della natura di quelle cimentate, diressi la mia attenzione alla ricerca di un solvente inorganico e nell'ossicloruro di fosforo trovai quanto m'era necessario.

Ne pubblico quindi in questa Nota lo studio al quale lo sottoposi, prima d'impiegarlo.

Lo preparai col metodo di Derwin (1), ossidando cioè il tricloruro di fosforo con clorato potassico, e per ottenerlo puro feci agire un piccolo eccesso di questo sale sulla quantità calcolata: a questo modo non resta alcuna traccia di tricloruro e, compiuta la reazione, incomincia a svolgersi, come ho detto in altra Memoria, del cloro, il quale indica la fine di questa prima fase d'ossidazione:



e il principio dell'altra successiva:



Si distilla e nel liquido che passa, il quale può essere giallo ancora per cloro, si fa gorgogliare una corrente di aria secca sino a decolorazione completa e si ritorna a distillare: passa allora quasi completamente a 107-108° a pressione ordinaria.

Per purificarlo ulteriormente lo sottoposi a cristallizzazioni frazionate per due o tre volte, decantando sempre la parte liquida: ottenni così un liquido incolore, che cristallizzò bene a 1°,782. Però, conservandolo in vaso a smeriglio, a tenuta perfetta, paraffinato o no, il punto di fusione nei giorni successivi andava aumentando lentamente, mentre si depositavano sulle pareti e al fondo del recipiente dei prodotti d'idratazione, sotto forma di gocce trasparenti, gommose. E poichè usava tutte le cure per impedire l'assorbimento d'umidità dall'aria, è da ritenere che tali prodotti restassero in soluzione nell'ossicloruro, malgrado tutto il processo di purificazione, e da

(1) Compt. Rend. 1897, 576.

esso venissero abbandonati, forse in seguito a trasformazioni che avvengono nelle loro molecole; ovvero che l'ossicloruro possa trattenere tenacemente in soluzione delle tracce di acqua, con le quali reagisce a lungo andare; in tal caso, però, all'apertura del vaso si dovrebbero sviluppare fumi di acido cloridrico, che non ebbi mai occasione d'osservare.

Qualunque sia la causa, vedremo nella Memoria sulle anidridi solforica e disolforica come sia riuscito a superare le difficoltà che può offrire la presenza di tali prodotti in seno al solvente.

Crioscopicamente ho eseguito sull'ossicloruro di fosforo due serie di esperienze: la prima per determinare la costante di abbassamento molecolare; la seconda per osservare se questo solvente, come l'acqua, ionizza i sali.

*Metodo sperimentale.* — Feci uso del solito tubo di Beckmann, con agitatore di vetro e turaccioli di sughero. Questi vengono relativamente poco intaccati dai vapori del solvente, tanto che durante tutto il corso dell'esperienze, che descrivo, non vennero mai rinnovati. L'agitatore passava per un piccolo tubo di vetro, inserito nel tappo, e quindi a sfregamento per un tubo di gomma attaccato al precedente, e veniva mosso a mano: così tutto l'apparecchio restava chiuso e si evitava l'assorbimento d'umidità dall'aria durante l'esperienze.

Anche il solvente veniva pesato in una grande pipetta Beckmann, che ho appositamente costruita, capace di contenerne per tre o quattro determinazioni, e le estremità di essa venivano chiuse con tubi di gomma.

Malgrado però queste cure, è bene sempre eseguire le determinazioni tenendo il crioscopio sotto una cappa, nella quale funzioni un buon tiraggio, per evitare, al momento in cui si deve fare l'innesto, l'azione irritante dell'ossicloruro sulle mucose e specialmente sulla congiuntiva.

I.

**Determinazione della costante crioscopica.**

Impiegai quattro sostanze: due organiche (tetraclorometane e toluene) e due inorganiche (protecloruro di zolfo e bromo). Ecco i risultati ottenuti:

Tetraclorometane.		
Concentrazione	Abbass. punto cong.	Costante
3,4635	1°,637	72,78
5,2306	2,471	72,76
Toluene.		
2,2074	1°,671	69,64

Protocloruro di zolfo.

2,3681	1°,217	69,38
3,0578	1, 571	69,32

Bromo.

3,9086	1°,668	68,28
6,5364	2, 631	68,98

Se si eccettua il tetraclorometano, col quale si ottengono valori un po' più elevati, le determinazioni con le altre sostanze hanno dato risultati abbastanza concordanti: oscillano intorno al numero 69, che ho adottato come costante, invece della media di tutti i valori ottenuti 70,16.

Per quanto io sappia, non è conosciuto il calore latente di fusione dell'ossicloruro di fosforo per controllare questo risultato, calcolando l'abbassamento molecolare con la nota formola di Van't Hoff (1)

$$t = \frac{0.02 T^2}{W} \text{ o più esattamente } \frac{0.0198 T^2}{W}$$

II.

**Sulla dissociazione ionica nelle soluzioni in ossicloruro di fosforo.**

È noto che da parecchio tempo i cultori di questo campo di discipline si sono occupati di ricercare se esistono altri solventi diversi dall'acqua che abbiano la proprietà di dissociare ionicamente i sali, gli acidi e le basi disciolte.

Per i solventi organici basterà citare le belle ricerche eseguite sugli alcoli metilico ed etilico, sull'acetone e l'acetonitrile (2), le quali hanno condotto al risultato alquanto strano che mentre per mezzo della conducibilità elettrica si ottengono valori per i quali si deve ammettere in questi solventi avvenga dissociazione ionica, talvolta anche più avanzata che nelle soluzioni acquose, col metodo ebullioscopico invece la dissociazione che si riscontra o è molto limitata, come nell'alcool etilico, o manca del tutto, come nelle soluzioni bollenti in acetone.

Tra i solventi inorganici Bouty (3) ha studiato l'acido nitrico ed ha osservato che quando esso contiene in soluzione deboli quantità di nitrati

(1) Vorlesungen über Theoretische und Physikalische Chemie, Zweites Heft. 49.

(2) Carrara, Gazz. Chim. ital. XXIV, II, 504 (1894); XXVI, I, 119 (1896); XXVII, I, 207, 422 (1897); Dutoit et Aston, Bull. Soc. chim. 17, 927; Dutoit et Friederich, ibid. 19, 321.

(3) Compt. Rend. 1888, 1°, 595 e 654.

alcalini, la sua conducibilità aumenta in proporzioni considerevoli. Sono inoltre degni di maggior attenzione i lavori di Walden (1) sull'anidride solforosa liquida e di Cardy (2) e Franklin e Kraus (3) sull'ammoniaca liquida, solventi i quali hanno condotto a risultati paragonabili a quelli dei solventi organici, che ho riferito. Difatti con l'anidride solforosa liquida tutte le soluzioni saline esaminate mostrano una conduttività molecolare considerevole, che oltrepassa talvolta il valore trovato in soluzione acquosa. Invece nelle determinazioni ebullioscopiche KI, NaI, RbI, NH<sub>4</sub>I e CNSK danno un peso molecolare che è sensibilmente il doppio del teorico, e S(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>I, N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>I e N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>I un valore quasi normale, e in nessun caso la dissociazione, che sembrerebbe dimostrata con la conducibilità, si trova confermata con l'ebullioscopia.

L'ammoniaca liquida, quantunque come hanno fatto bene osservare Franklin e Kraus, somigli all'acqua per molte sue proprietà fisiche e specialmente per l'estrema debolezza di conduttività propria, per il valore eccezionalmente grande del suo calore specifico, del suo calore d'evaporazione, e il suo fattore d'associazione, tuttavia come solvente si comporta in modo diverso: difatti Franklin e Kraus hanno trovato per gli elettroliti binari una conducibilità  $\mu_v$  e  $\mu_\infty$  maggiore che per le soluzioni acquose della medesima concentrazione, prese alla medesima temperatura, mentre i tre sali KI, NaNO<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, che sono stati studiati da loro anche col metodo ebullioscopico, in soluzioni molto diluite (0,3-0,4 per litro) forniscono delle grandezze molecolari un po' più basse delle teoriche, a concentrazione di circa 2 per litro raggiungono presso a poco questo valore e in seguito i primi due sali l'oltrepassano, rivelando uno stato di polimerizzazione.

Per tutti questi solventi organici ed inorganici, per i quali la conducibilità elettrica non si è trovata in correlazione con un peso molecolare frazionario, accusato dall'elettrolita nelle soluzioni bollenti, si vanno cercando di già altre cause per interpretare la loro azione mobilizzante, cause che non entrano nel mio compito per discuterle.

L'ossicloruro di fosforo invece, dentro certi limiti di concentrazione, possiede come l'acqua la proprietà di dissociare i sali, come dimostrano l'esperienze seguenti:

Cloridrato d'anilina.

Concentraz.	Abbass. punto cong.	Peso molecolare
0,9023	0°,989	62,94
2,1171	1, 878	77,78
Per C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> Cl si calcola p. m. 129,5		
" <u>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>Cl</u>	" "	64,75
2		

(1) Ber. deut. chem. Gesell. 32, 2862 (1899).

(2) Journ. of phys. chem. 1.

(3) Amer. chem. Journ. 20, 21, 23 e 24.



Cloridrato di piridina.

0,7476	0,667	77,34
1,7525	1,367	88,4
3,1078	2,072	103,5

Per  $C_5H_5NHCl$  si calcola p. m. 115,5

$$" \frac{C_5H_5NHCl}{2} \quad " \quad " \quad 57,75$$

Questo sale viene quindi dissociato un po' più difficilmente del cloridrato d'anilina: la dissociazione non è completa anche per soluzioni diluite, come quella 0,7476 %, ed è quasi cessata all'ultima concentrazione, che pure non è molto elevata.

Cloruro ferrico.

Impiegai il sale sublimato che fornisce Kahlbaum.

Concentraz.	Abbass. punto cong.	Peso molecolare
0,5307	0°,575	63,67
1,8426	0,942	135,07
2,8633	1,548	127,61

Per  $FeCl_3$  si calcola p. m. 162,35

$$" \frac{FeCl_3}{2} \quad " \quad " \quad 81,18$$

Il cloruro ferrico si avvicina al comportamento di quello di piridonio: è dissociato a piccola concentrazione, e lo è poco a concentrazioni un po' più elevate.

È degno di nota poi il fatto che la dissociazione non avviene in 4 ioni:  $Fe, Cl, Cl, Cl$ , bensì in circa due ioni soltanto. Vedremo ripetersi questo fatto con i cloruri di platino e d'oro, e ne darò l'interpretazione nella Memoria sul tricoloruro di iodio, il quale si comporta ugualmente.

Tetracloruro di platino.

Concentraz.	Abbass. punto cong.	Peso molecolare
0,5410	0°,218	171,23
3,1874	0,678	324,3
3,7114	0,800	320,10

Per  $PtCl_4$  si calcola p. m. 336,6

$$" \frac{PtCl_4}{2} \quad " \quad " \quad 168,3$$

Tricloruro d'oro.

2,0952	0°,645	224,14
3,2000	1, 263	174,08
3,6819	1, 610	157,79
Per $\text{Au Cl}_3$ si calcola p. m.	303,55	
" $\frac{\text{Au Cl}_3}{2}$	"	151,77

Con questo sale avviene il fenomeno opposto ai tre casi precedenti: si ottengono valori un po' più elevati a concentrazione minore, mentre alla concentrazione di 3,6819 si ha già la dissociazione quasi completa, che anche in questo caso avviene in due ioni e non in quattro, come si sarebbe potuto credere a priori.

I cloruri di ferro, di platino e d'oro tendono però a combinarsi con l'ossicloruro di fosforo, dando composti che sto studiando in collaborazione con lo studente Tealdi e che descriveremo prossimamente.

Concludendo, la costante crioscopica dell'ossicloruro di fosforo è 69, e questo solvente, come l'acqua, ma dentro limiti più ristretti, ionizza le soluzioni diluite dei sali.

PERSONALE ACCADEMICO

Colle norme prescritte dallo Statuto, l'Accademia procedette, nella seduta del 1° giugno, all'elezione del Presidente. Lo spoglio dei voti venne fatto dai Soci LANCIANI e VOLTERRA.

La votazione finale dette i risultati seguenti:

Votanti 49. — VILLARI P. 29; COMPARETTI 17; Schede bianche 3. — Eletto VILLARI PASQUALE.

Questa elezione, a termini dell'art. 15 dello Statuto, sarà sottoposta all'approvazione di S. M. il Re.

CORRISPONDENZA

Essendo giunta, durante la seduta, la notizia della nascita della Principessa Reale, l'Accademia unanime, su proposta del Socio CREMONA, approvava l'invio del seguente telegramma alle LORO MAESTÀ.

« A S. E. il Primo Aiutante di Campo di S. M. il Re.

« La R. Accademia dei Lincei, riunita in assemblea plenaria, apprendendo fausto avvenimento che allietta la Reggia e la Nazione, manda le sue rispettose felicitazioni alle LL. MM., e fa voti per la preziosa salute della graziosissima Regina e della Reale neonata ».

*Il Vicepresidente*  
PIETRO BLASERNA