

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 17 novembre 1901.

P. BLASERNA, Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sulla polimerizzazione di alcune cloroanidridi inorganiche del prof. Oddo.* Nota del Socio G. CIAMICIAN.

Fra le pubblicazioni che il prof. Giuseppe Oddo presentò al recente concorso al premio Reale per la Chimica, ve ne erano due intitolate: *Sulla polimerizzazione di alcune cloroanidridi inorganiche*. Con questi lavori l'A. cercò di dimostrare che le sostanze da lui esaminate, in alcuni solventi organici hanno tendenza a polimerizzarsi, deducendo ciò dalle determinazioni dei pesi molecolari fatte col metodo ebullioscopico Beckmann. I risultati furono i seguenti:

| | | | |
|---|---------------|-------------------|-----------|
| <i>Ossicloruro di fosforo</i> : P. ebollizione | 107-108°. | POCl_3 = | 135,4 |
| Metodo ebullioscopico : in etere | p. eb. 35°,6. | Peso molecolare = | 147-157 |
| " " : in CS_2 | " 47°,0. | " " | = 214-244 |
| " " : in CHCl_3 | " 63°,0. | " " | = 159-164 |
| " " : in CCl_4 | " 78°,5. | " " | = 325-362 |
| " " : in benzolo | " 80°,5. | " " | = 283-309 |
| Metodo crioscopico : in benzolo | | " " | = 149-152 |
| <i>Ossibromuro di fosforo</i> : P. ebollizione | 193°. | POBr_3 = | 287 |
| Metodo ebullioscopico : in CCl_4 | p. eb. 78°,5. | Peso molecolare = | 287-310 |
| " " : in benzolo | " 80°,5. | " " | = 334-352 |
| Metodo crioscopico : in benzolo | | " " | = 293-308 |
| <i>Solfocloruro di fosforo</i> : P. ebollizione | 124°. | PSCl_3 = | 169,4 |
| Metodo ebullioscopico : in CCl_4 | p. eb. 78°,5. | Peso molecolare = | 209 |
| " " : in benzolo | " 80°,5. | " " | = 239-243 |
| Metodo crioscopico : in benzolo | | " " | = 158-161 |

| | | |
|--|---------------|---------------------------|
| <i>Protocloruro di solfo</i> : P. ebollizione | 138°. | $S_2Cl_2 = 134,8$ |
| Metodo ebullioscopico : in CCl_4 | p. eb. 78°,5. | Peso molecolare = 169-172 |
| " " : in benzolo | " 80°,5. | " " = 180-193 |
| Metodo crioscopico : in benzolo ed acido acetico | | valori normali (Raoult) |
| <i>Cloruro di tionile</i> : P. ebollizione | 78°. | $SO_2Cl_2 = 118,8$ |
| Metodo ebullioscopico : in cloroformio | p. eb. 63°. | Peso molecolare = 233-240 |
| Metodo crioscopico : in benzolo | " " | = 108-110 |
| <i>Cloruro di solforile</i> : | | $SO_2Cl_2 = 134,8$ |
| Metodo crioscopico : in benzolo | | Peso molecolare = 131 |
| <i>Cloruro di cromile</i> : P. ebollizione | 118°. | $CrO_2Cl_2 = 155,3$ |
| Metodo ebullioscopico : in CCl_4 | p. eb. 78°,5. | Peso molecolare = 225-243 |
| Metodo crioscopico : in benzolo | " " | = 165-175 |

Come si vede tutti questi cloruri hanno a freddo peso molecolare normale quando questo venga determinato col metodo crioscopico; con quello ebullioscopico si notano invece delle differenze che in genere sono tanto maggiori quanto più il punto d'ebollizione del solvente si accosta a quello della sostanza studiata.

L'unica conclusione che da questi numeri a priori poteva essere dedotta era però quella, che in genere le differenze dipendessero dalla volatilità della sostanza disciolta, la quale per la piccola distanza del suo punto di ebollizione da quello del solvente doveva necessariamente ripartirsi fra le due fasi del sistema. A raccomandare questa interpretazione ed a porre in ogni modo in guardia l'Autore da conclusioni troppo affrettate, avrebbe dovuto servire l'esempio dell'ossibromuro di fosforo, il quale, per la sua minore volatilità, dà, a differenza dell'ossicloruro, anche col metodo ebullioscopico il peso molecolare quasi esatto.

Il prof. Odde invece va assai oltre nelle sue conclusioni, e sebbene egli si proponesse di tener conto in una prossima pubblicazione della tensione di vapore delle sostanze disciolte, pure invece credette di poter affermare senza altro che le relative correzioni « saranno quasi trascurabili poichè W. Nerust « con soluzioni di benzolo e cloroformio in etere trovò che il peso molecolare « osservato superava quello corretto soltanto dal 10 al 20 per cento ». L'Autore evidentemente qui s'è lasciato illudere perchè la correzione a seconda dei casi può essere assai varia.

Vi è poi un'altra circostanza che merita d'esser posta in rilievo. L'Autore sembra non essersi accorto che gli innalzamenti da lui osservati sono proporzionali alla concentrazione, ciò che risulta evidente ad es. per l'ossicloruro di fosforo in benzolo; per questa coppia ho riportato nella tabella che segue più avanti il rapporto dei due valori. Il coefficiente d'innalzamento, come si vede, si mantiene costante entro i limiti d'errore e ciò, come osserva il Nerust

nella stessa Memoria citata dall'Oddo (1), significa che alla sostanza disciolta spetta lo stesso peso molecolare tanto allo stato di soluzione, che allo stato gassoso. Se questo non fosse, infatti, il rapporto non sarebbe neppure lontanamente costante.

Secondo l'interpretazione del prof. Oddo l'ossicloruro di fosforo presenterebbe perciò il seguente interessante caso: Esso avrebbe in soluzione benzolica al suo punto di congelamento (5°) peso molecolare normale, nello stesso solvente invece al suo punto d'ebollizione (80°) peso molecolare doppio che si mancherebbe tale anche allo stato di vapore alla stessa temperatura, per ritornare normale a temperature superiori a 108° (2).

Malgrado tutto ciò l'Oddo attribuisce ai cloruri in questione tendenza a polimerizzarsi a caldo in alcuni solventi, dà all'ossicloruro di fosforo la formola raddoppiata e lo chiama *difosfodiossicicloessacloruro*, che è veramente un bel nome. E si noti che se anche realmente questa sostanza mostrasse in soluzione benzolica peso molecolare doppio, non sarebbe per questo lecito raddoppiargli la formola, dal momento che allo stato gassoso ha peso molecolare normale.

Davanti a tante stranezze ed essendo io relatore nella Commissione pel premio Reale, credetti conveniente di accertarmi come stessero realmente le cose, sebbene dopo quanto s'è detto, il giudizio non dovesse esser difficile anche senza fare ulteriori esperienze. Feci però eseguire alcune misure per la coppia ossicloruro di fosforo e benzolo, per vedere a quanto ascendesse la correzione da farsi secondo Beckmann.

L'esperienza dette il seguente risultato: In grammi 73,75 di benzolo furono sciolti gr. 3,95 di ossicloruro di fosforo. Furono distillati gr. 9,4628, dai quali si ottennero gr. 0,7146 di AgCl pari a gr. 0,2548 di POCl₃. Quindi la composizione della soluzione liquida al principio ed alla fine dell'esperienza e quella del vapore era la seguente:

| | Soluzione iniziale | Soluzione finale | Vapore |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| Benzolo gr. . . . | 73,75 | 64,54 | 9,2078 |
| POCl ₃ " . . . | 3,95 | 3,70 | 0,2548 |
| | <u>77,70</u> | <u>68,24</u> | <u>9,4626</u> |
| Concentrazioni. . . | C ₀ = 5,08 | C ₁ = 5,42 | C _{vap.} = 2,69 |

$$C_{\text{media}} = 5,25 \quad \alpha = \frac{C_{\text{vap.}}}{C_{\text{media}}} = 0,51$$

Come si vede il coefficiente di ripartizione per la concentrazione del cinque per cento circa ha il valore 0,51 e però applicando la formola

(1) Zeitschrift für physikalische Chemie, VIII, 116.

(2) La densità di vapore dell'ossicloruro di fosforo fu determinata da Wurtz (Annales de chimie et de physique [3], XX, 472) e da Cahours (Ibidem, XXIII, 329); e corrisponde alla formola semplice POCl₃.

$m_{cor} = m_{trov} (1 - \alpha)$, i pesi molecolari osservati si riducono a circa la metà e l'anomalia è spiegata.

In base a questo risultato ed alle considerazioni suesposte la Commissione credette di poter concludere « che introducendo nei risultati sperimentati descritti dall'Oddo, la correzione indicata dal Beckmann per il metodo ebullioscopico, quando la sostanza disciolta ed il solvente hanno punti di ebollizione vicini si elimina l'anomalia da lui notata », e questo giudizio è stato riportato nella relazione.

Il prof. Oddo evidentemente poco soddisfatto e non persuaso di questo giudizio ha posto in esecuzione il suo proponimento ed ha eseguito alcune misure per determinare quale parte avesse la volatilità della sostanza disciolta, nella correzione da portarsi ai pesi molecolari osservati. Il lavoro è comparso ora nella Gazzetta chimica (1); ma disgraziatamente le sue misure non conducono sempre ai valori normali. Egli trovò per la coppia ossicloruro di fosforo in benzolo i seguenti numeri:

| | I | II | III |
|---|--------|---------|---------|
| Concentrazione media della soluzione: | 1,0465 | 2,18975 | 3,56305 |
| « del vapore | 0,2829 | 0,6775 | 0,9648 |
| $\alpha = \frac{C_{vap.}}{C_{media}}$: | 0,27 | 0,31 | 0,27 |

i quali, si vede, sono assai diversi da quello sopra riportato. Siccome correggendo i pesi molecolari osservati con i coefficienti di ripartizione da lui trovati, si ottengono valori ancora notevolmente superiori ai normali, egli insiste nella sua ipotesi di « una polimerizzazione molto labile che avviene in condizioni speciali di temperatura e di soluzione ».

Noi abbiamo perciò ripetuto le esperienze a diverse concentrazioni, ma i risultati ottenuti concordano perfettamente con quelli della prima determinazione surriportata.

Queste determinazioni, come la prima, furono eseguite impiegando un apparecchio che non differisce sostanzialmente da quello di Beckmann; però il recipiente era a pallone della capacità di 200 cm. circa, riempito per più di un terzo di granati; si poteva così operare con grandi quantità di soluzione diminuendo notevolmente le cause di errore. I vapori dopo aver percorso il tubo laterale ascendente (che era munito di una bolla onde evitare le proiezioni) entravano in un refrigerante discendente che vi era direttamente saldato. Il tutto stava immerso in un bagno d'acqua tenuto ad 81°, fino alla piegatura del refrigerante; ciò allo scopo di togliere completamente la deflegmazione, poichè ciò che interessa è di conoscere la composizione del vapore che sta in equilibrio colla superficie del liquido. Il distillato, raccolto in boccetta chiusa con tappo a cloruro di calcio, e pesato, veniva scomposto con

(1) Gazz. chim. 1901, 2° vol., fasc. III, pag. 222.

potassa alcoolica e sbattuto ripetutamente con acqua; la soluzione acquosa scaldata a bagno maria per cacciare l'alcool, ed acidificata con acido nitrico; infine si precipitava in essa il cloro con nitrato d'argento. Ecco ora i risultati ottenuti:

I. In grammi 102,85 di benzolo furono sciolti gr. 1,3534 di POCl_3 . Furono distillati gr. 13,4952 dai quali si ottennero gr. 0,2680 di AgCl , corrispondenti a gr. 0,0953 di POCl_3 .

II. Dalla soluzione rimasta furono distillati gr. 11,0986, dai quali si ebbero gr. 0,2302 di AgCl , corrispondenti a gr. 0,0821 di POCl_3 .

Da queste nuove determinazioni si calcolano quindi i dati seguenti:

| | Soluzione iniziale | Soluzione finale | Vapore |
|-----------------------|---|------------------|--------------------------|
| I. Benzolo gr. . . | 102,85 | 89,45 | 13,40 |
| POCl_3 " . . | 1,35 | 1,25 | 0,0953 |
| | 104,20 | 90,70 | 13,495 |
| Concentrazioni. . | $C_0 = 1,33$ | $C_1 = 1,39$ | $C_{\text{vap}} = 0,706$ |
| | $C_{\text{media}} = 1,36 \quad \alpha = \frac{C_{\text{vap}}}{C_{\text{media}}} = 0,52$ | | |

| | | | |
|-----------------------|--|--------------|--------------------------|
| II. Benzolo gr. . . | 89,45 | 78,43 | 11,02 |
| POCl_3 " . . | 1,25 | 1,17 | 0,0821 |
| | 90,70 | 79,60 | 11,10 |
| Concentrazioni. . | $C_0 = 1,39$ | $C_1 = 1,48$ | $C_{\text{vap}} = 0,740$ |
| | $C_{\text{media}} = 1,44 \quad \alpha = \frac{C_{\text{vap}}}{C_{\text{media}}} = 0,515$ | | |

Il coefficiente α resta dunque fra le concentrazioni di 1,3 a 5 per cento, perfettamente costante. Per mostrare quanto oltre vada questa costanza, da cui risulta senz'altro l'uguale grandezza molecolare nelle due fasi, dirò che da una determinazione eseguita su una soluzione concentratissima ($C_{\text{media}} = 20,44$) si ottenne un vapore della concentrazione 11,13; da cui si calcola $\alpha = 0,545$.

Se ora si correggono i pesi molecolari trovati dall'Odde col valore medio di α da noi trovato (0,515), si hanno i seguenti numeri:

| Serie di misure | Concentrazione | Coefficiente d'innalzamento | Peso molecolare trovato | Peso molecolare corretto $m = m_{\text{trov}} (1 - 0,515)$ |
|-----------------|----------------|-----------------------------|-------------------------|---|
| IV | 1,0465 | 0,088 | 321 | 156 |
| IV | 2,18975 | 0,080 | 332 | 161 |
| II | 2,2313 | 0,091 | 288 | 140 |
| I | 2,4392 | 0,094 | 283 | 137 |
| III | 3,1517 | 0,087 | 309 | 150 |
| IV | 3,56305 | 0,086 | 312 | 151 |
| I | 3,8612 | 0,089 | 301 | 146 |
| II | 4,5907 | 0,090 | 296 | 144 |
| III | 5,2026 | 0,087 | 309 | 150 |
| | | | | $\text{POCl}_3 = 153,4$ |

Come chiaramente si vede tutti questi valori oscillano intorno al peso molecolare semplice e concordano con questo in modo soddisfacente entro i limiti di errore.

Quale sia la ragione per cui i numeri del prof. Oddo non coincidono coi nostri, non credo necessario ricercare; sembra però che egli non si sia abbastanza premunito contro una parziale deflegmazione dei vapori di ossicloruro di fosforo e benzolo nel suo apparecchio, per cui avrebbe ottenuto nel distillato una quantità di ossicloruro minore di quella contenuta nel vapore che trovasi immediatamente a contatto col liquido.

Chimica. — *Esperienze al tubo caldo freddo al forno elettrico.*
Memoria del Corrispondente R. NASINI e del dott. F. ANDERLINI.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

Mineralogia. — *Dati analitici su alcuni campioni di Manganesi di Sardegna.* Nota del dott. C. RIMATORI, presentata dal Socio STRUEVER.

Per la varietà delle sue formazioni geologiche, l'importanza de' suoi giacimenti e la ricchezza delle specie minerali, la Sardegna ha attirato l'attenzione di studiosi nazionali e stranieri, epperò sono estese le cognizioni, che si hanno ora su questa terra così interessante ne' molteplici campi d'investigazione, che essa presenta. Io credo però che non siasi fatto abbastanza dal lato chimico e che da un particolareggiato esame analitico, finora limitato per la maggior parte a scopi industriali, si possano derivare ulteriori conoscenze e probabilmente dimostrare l'esistenza di specie nuove, non solo per la Sardegna, ma forse anche per la scienza. Così ne' giacimenti de' minerali di piombo, zinco ed argento si può senza difficoltà ammettere l'esistenza di altre forme di combinazione di questi metalli, oltre a quelle già conosciute, derivante anche da metamorfosi od alterazioni delle specie primitive.

Il procurarsi il materiale necessario per effettuare un lavoro complesso, quale sarebbe mio desiderio di fare, costituisce la principale difficoltà, che non è sempre possibile superare, almeno in poco volgere di tempo; per tale ragione ora mi limiterò a comunicare in questa breve Nota i dati risultanti dall'analisi di diversi campioni di manganese provenienti da località differenti e che ho potuto avere per cortesia del prof. Lovisato, al quale rendo grazie anche per le notizie relative al loro giacimento e per i consigli prestatimi.