

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIX.

1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

sodalite, la magnetite. L'ematite e la limonite vi si trovano come prodotti di decomposizione. In tutti poi i minerali porfirici abbondano in generale le inclusioni vetrose e scarseggiano quelle di apatite.

Più frequente è il feldispato alcalino, in parte anortose, in parte sanidino, il quale ora è in cristalli a contorni ben netti e spesso geminati con la legge di Carlsbad, ora in frammenti cristallini irregolari. Molto più scarso è il feldispato calcico-sodico e, sembrami, di varia acidità, con prevalenza di termini piuttosto basici. L'augite, verde, in prismetti e in frammenti irregolari, è frequente; talora è associata al plagioclasio, e spesso è circondata e frammezzata da magnetite, la quale anche si trova in grosse sezioni di cristalli. L'ematite e la limonite sono secondarie; quest'ultima è frequente quasi quanto la magnetite. L'egirina in lamine isolate e la biotite sono più scarse dell'augite. Scarsissima è la sodalite, cui riferisco un cristallo incolore, isotropo, quasi quadrato e della cui presenza fa fede il saggio chimico che ha dato reazione di cloro, sebbene in minime tracce.

In conclusione il tufo pisolitico giallo del Fondo Riccio, per la presenza di tutti questi minerali sopra descritti, risulta costituito dagli stessi materiali dei retrofiri ed anche, può fin da ora dirsi, delle rocce ipocristalline e pure di natura trachitica che vi sono incluse, e di cui sarà detto in altra prossima Nota; materiali uniti in un impasto che si è poi alterato più o meno per azioni secondarie.

Chimica. — Determinazione del peso molecolare col metodo ebullioscopico nelle sostanze volatili. Comportamento di alcune cloroanidridi inorganiche. Nota IV ⁽¹⁾ di G. ODDO, presentata dal Socio PATERNÒ.

Nel lavoro sulle cloroanidridi inorganiche, eseguito in parte in collaborazione col dott. Serra ⁽²⁾, abbiamo osservato che alcune di esse in soluzione hanno un peso molecolare variabile con la natura del solvente e la temperatura. Ricontrammo questo fenomeno in modo notevole nell'ossicloruro di fosforo, per il quale col metodo ebullioscopico in soluzione nel tetraclorometano e nel benzolo ottenemmo dei valori corrispondenti quasi alla formola doppia; e valori alquanto più bassi nel solfuro di carbonio (p. e. 47°); mentre nel cloroformio (p. e. 63°) e nell'etere ricavammo risultati corrispondenti alla formola semplice; similmente valori per la formola semplice ottenemmo nelle soluzioni benzoliche col metodo crioscopico. Paragonammo quindi questo

⁽¹⁾ V. pag. 85.

⁽²⁾ Gazz. chim. ital. 1899, II, 313 e Rend. Acc. Lincei 1899, 244.

fenomeno di polimerizzazione che avviene all'ebollizione alla condensazione riscontrata crioscopicamente nei composti ossidrilati organici in soluzione nei solventi esenti d'ossidrilie, come il benzolo; e io poi, in alcune ricerche chimiche (1) dimostrarai come, sostituendo agli atomi di cloro dell'ossicloruro dei radicali organici positivi (anilidi), o negativi (esteri dei fenoli), nei primi derivati soltanto si manifesta la tendenza alla condensazione, ma questa non dà mai origine a prodotti a molecola doppia stabile, se si eccettua forse l'ossifosfazobenzolanilide, della quale però i caratteri di solubilità, mentre fanno ammettere la condensazione, impediscono di poterla dimostrare sperimentalmente.

Di altre cloroanidridi studiamo il comportamento ebullioscopico, ma con risultati poco soddisfacenti: quasi per tutte ottenemmo grandezze molecolari superiori alle calcolate per la molecola semplice; ma se per l'ossicloruro di fosforo l'intensità del fenomeno e il comportamento rispetto ai diversi solventi e segnatamente al cloroformio e al solfuro di carbonio ci fece ritenere senza esitanza che una polimerizzazione parziale realmente avvenisse, sugli altri risultati sollevammo dei dubbi; scrivemmo esplicitamente (2), « Con altre cloroanidridi abbiamo ottenuto dei risultati i quali possono far supporre finora che avvenga soltanto polimerizzazione parziale a caldo, che varia alquanto con la natura del solvente. Diciamo finora, perchè i valori dei pesi molecolari che pubblichiamo sono stati calcolati secondo la nota formula

$$M = \frac{C \cdot K}{I} .$$

In una prossima comunicazione dimostreremo quale sia il valore della tensione di vapore parziale delle singole sostanze disciolte, alla temperatura di ebollizione delle soluzioni usate, e, introducendo questa correzione, indicheremo i risultati definitivi. Si può prevedere però fin da ora che per alcuni di essi la correzione d'apportare sarà quasi trascurabile, poichè W. Nernst (3) con soluzioni di benzolo e cloroformio in etere trovò che il peso molecolare osservato supera quello corretto soltanto dal 10 al 20 %.

I risultati che ho ora ottenuto in parte collimano con queste nostre previsioni, in parte le hanno sorpassate: resta però confermato il fatto che alcune cloroanidridi e più di tutto finora l'ossicloruro di fosforo in alcune soluzioni bollenti tendono a polimerizzarsi.

In tutte l'esperienze riportate nelle tavole, la cloroanidride distillata col solvente veniva decomposta con acqua a temperatura ordinaria e, scacciato

(1) Gazz. chim. ital. 1899, II, 330.

(2) L. c.

(3) Zeits. phys. Chemie 8, 129.

il solvente organico, si dosava il cloro (o il bromo per l'ossibromuro) col metodo ponderale.

Ossicloruro di fosforo in tetraclorometano.

$\Gamma = 52,6$; $\text{POCl}_3 = 153,5$

		Determinazioni			
		I	II	III	IV
Frazione distillata	peso	4,6620	3,9516	4,0966	5,1878
	ossicloruro in essa contenuto	0,0327	0,0411	0,0462	0,0790
	solvente	4,6293	3,9105	4,0504	5,1088
	concentrazione (g_1)	0,7063	1,0510	1,1406	1,5463
Soluzione bollente	concentrazione iniziale	1,4662	2,3869	2,9508	4,1322
	" finale	1,6435	2,6869	3,2874	4,8286
	media (g_2)	1,55485	2,5119	3,1191	4,4804
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$	0,45	0,41	0,365	0,34	
Inalzamento del punto d'ebollizione	a concentrazione iniziale	0°,221	0°,356	0°,391	0°,570
	" finale	0,243	0,387	0,481	0,678
Molecola	media (J)	0,232	0,372	0,436	0,624
	osservata	352	355	376	378
	corretta	194	210	239	250

I valori ottenuti da me per la molecola osservata coincidono quasi del tutto con quelli precedentemente da noi pubblicati. Quantunque la correzione che in essi s'introduce sia molto elevata, tuttavia riesce evidente il fenomeno della condensazione, che cresce coll'aumentare della concentrazione.

Ossicloruro di fosforo in benzol.

$\Gamma = 26,7$; $\text{POCl}_3 = 153,5$

		Determinazioni		
		I	II	III
Frazione distillata	peso	1,9844	2,0506	2,1661
	ossicloruro in essa contenuto	0,0056	0,0138	0,0207
	solvente " "	1,9788	2,0368	2,1454
	concentrazione (g_1)	0,2829	0,6775	0,9648
Soluzione bollente	a concentrazione iniziale	0,9893	2,0702	3,3240
	" finale	1,1037	2,3093	3,8021
	media (g_2)	1,0465	2,18975	3,56305
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$	0,27	0,31	0,27	
Inalzamento del punto d'ebollizione	a concentrazione iniziale	0°,080	0°,163	0°,290
	" finale	0,094	0,188	0,320
Molecola	media (J)	0,087	0,176	0,305
	osservata	321	332	312
	corretta	234	229	228

I risultati dell'altra memoria oscillavano tra 283 e 309, molecola non corretta.

È degno di nota che la volatilità dell'ossicloruro in questo solvente (p. e. 80,5) è inferiore che nel tetraclorometano (p. e. 78,5).

Ossicloruro di fosforo in cloroformio.

$\Gamma = 36,6$; $\text{POCl}_3 = 153,5$

		Determinazioni		
		I	II	III
Frazione distillata	peso	4,1953	7,1742	4,3812
	ossicloruro in essa contenuto	0,0024	0,0081	0,0078
	solvente	4,1929	7,1661	4,3734
Soluzione bollente	concentrazione (g_1)	0,0572	0,1130	0,1783
	concentrazione iniziale	1,7673	2,5866	6,2765
	media (g_2)	2,0137	3,3207	7,3866
	media (g_2)	1,8905	2,9536	6,8315
	$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$	0,03	0,038	0,026
Inalzamento del punto d'ebollizione	a concentrazione iniziale	0°,410	0°,560	1°,372
	" finale	0, 448	0, 760	1, 690
	media (\mathcal{A})	0, 429	6, 660	1, 531
Molecola	osservata	161	163	163
	corretta	153	156,8	158,7

Risulta da quest'esperienze che l'ossicloruro di fosforo è molto volatile in CCl_4 e lo è pochissimo in CHCl_3 , quantunque questi due solventi abbiano costituzione paragonabile e il loro punto d'ebollizione non differisca che di 15°,5.

Non avendo a mia disposizione del solfuro di carbonio e per la difficoltà di poterlo avere in questa città prima delle vacanze estive, non ne ho potuto ripetere l'esperienze, quantunque presentassero un certo interesse; difatti, mentre in cloroformio (p. e. 63°) si ottengono, come abbiamo visto anche a molecola non corretta valori corrispondenti alla formula semplice, in solfuro di carbonio, che bolle a temperatura alquanto più bassa (47°), abbiamo ottenuto cifre molto più elevate (da 214 a 239).

Ho creduto inutile ripetere l'esperienze in etere, avendo ricavato, nelle determinazioni pubblicate, risultati che corrispondono alla molecola semplice.

Cloruro di tionile in cloroformio.

$\Gamma = 36,6$; $\text{SOCl}_2 = 119$

		Determinazioni		
		I	II	III
Frazione distillata	peso	4,1308	2,7328	2,4752
	cloruro di tionile in essa contenuto	0,0359	0,0322	0,0375
	solvente	4,0949	2,7006	2,4377
Soluzione bollente	concentrazione (g_1)	0,8767	1,1923	1,5383
	concentrazione iniziale	1,5725	2,2455	3,3410
	media (g_2)	1,6963	2,3429	3,5491
	media (g_2)	1,6344	2,2942	3,44505
	$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$	0,53	0,52	0,44
Inalzamento del punto d'ebollizione	a concentrazione iniziale	0°,207	0°,297	0°,370
	" finale	0, 285	0, 307	0, 426
	media (\mathcal{A})	0, 221	0, 302	0, 398
Molecola	osservata	271	278	316
	corretta	127	134	177

Col cloruro di tionile ho ottenuto per la « molecola osservata » dei risultati un po' superiori a quelli pubblicati (233-240 con concentrazione da 1,2 a 2,3 %; questa differenza io credo sia d'attribuire all'azione dell' SOCl_2 sui turaccioli di sughero, di cui allora facemmo uso per l'apparecchio ebullioscopico.

Anche questa cloroanidride mostra dunque tendenza a polimerizzarsi, tendenza che cresce coll'aumentare della concentrazione della soluzione.

Ossibromuro di fosforo in benzol.

$\Gamma = 26,7$; $\text{POBr}_3 = 287$

		Determinazione	
		I	II
Frazione distillata	{ peso	3,4087	5,6281
	{ ossibromuro in essa contenuto	0,0005	0,0023
	{ solvente	3,4082	5,6258
Soluzione bollente	{ concentrazione (g_1)	0,0146	0,0408
	{ concentrazione iniziale	1,9692	5,8739
	{ " finale	2,5732	8,9012
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$	media (g_2)	2,2712	7,3875
$\frac{g_1}{g_2}$ innalzamento del punto d'ebollizione	{ a concentrazione iniziale	0 ^o ,176	0 ^o ,502
	{ " " finale	0, 226	0, 721
	{ media (\mathcal{A})	0, 201	0, 612
Molecola	{ osservata	302	322
	{ corretta	300	320

I valori da me ottenuti, per la « molecola osservata » sono un po' inferiori a quelli già pubblicati (334-352) ed evidentemente per la causa menzionata dianzi. Accennano però sempre ad una condensazione che si va determinando nella molecola col crescere della concentrazione.

Solfocloruro di fosforo in benzol.

$\Gamma = 26,7$; $\text{PSCl}_3 = 169,5$

		Determinazioni	
		I	II
Frazione distillata	{ peso	4,5134	3,6619
	{ solfocloruro in essa contenuto	0,0061	0,0160
	{ solvente	4,5073	3,6459
Soluzione bollente	{ concentrazione (g_1)	0,1353	0,4388
	{ concentrazione iniziale	1,5697	4,6856
	{ " finale	2,2421	6,4449
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$	media (g_2)	1,9059	5,5652
$\frac{g_1}{g_2}$ innalzamento del punto d'ebollizione	{ a concentrazione iniziale	0 ^o ,169	0 ^o ,537
	{ " " finale	0, 233	0, 707
	{ media (\mathcal{A})	0, 201	0, 622
Molecola	{ osservata	253	239
	{ corretta	235	222

Per decomporre completamente il solfocloruro di fosforo distillato con la benzina e dosare il cloro ho dovuto farlo bollire a ricadere con acqua per circa due ore. A causa di questa difficoltà di decomposizione, ho rinunciato a ripetere le determinazioni in tetraclorometano, nel quale solvente del resto avevamo ottenuti valori non molto superiori a quelli calcolati per la molecola semplice (209).

Nelle due cloroanidridi contenenti zolfo che ho studiato, ho separato questo elemento dal cloruro d'argento precipitato sciogliendo in ammoniacca e riprecipitando con acido nitrico.

Protocloruro di zolfo in tetraclorometano.

$$\Gamma = 52,6 \quad ; \quad S_2Cl_2 = 135$$

		Determinazioni	
		I	II
Frazione distillata	peso	6,6912	12,9743
	protocloruro in essa contenuto	0,0105	0,0520
	solvente	0,6807	12,9223
Soluzione bollente	concentrazione (g_1)	0,1572	0,4024
	concentrazione iniziale	1,2976	2,5002
	media (g_2)	1,7278	5,0104
	media (g_2)	1,5127	3,7553
	$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$	0,10	0,10
Inalzamento del punto d'ebollizione	a concentrazione iniziale	0°,422	0°,802
	" " finale	0,540	1,520
	media (J)	0,481	1,161
Molecola	osservata	165	170
	corretta	149	153

Protocloruro di zolfo in benzolo.

$$\Gamma = 26,7 \quad ; \quad S_2Cl_2 = 135$$

		Determinazioni	
		I	II
Frazione distillata	peso	3,0400	3,2500
	protocloruro in essa contenuto	0,0048	0,0059
	solvente	3,0352	3,2441
Soluzione bollente	concentrazione (g_1)	0,1581	0,1818
	concentrazione iniziale	1,2578	2,0132
	media (g_2)	1,6000	2,7484
	media (g_2)	1,4289	2,3808
	$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$	0,11	0,08
Inalzamento del punto d'ebollizione	a concentrazione iniziale	0°,205	0°,302
	" " finale	0,258	0,460
	media (J)	0,232	0,381
Molecola	osservata	164	167
	corretta	146	154

Per la « molecola osservata » ho ottenuto con questo solvente dei risultati un po' inferiori a quelli pubblicati nell'altra nota. Il protocloruro di zolfo

sia in tetraclorometano che in benzolo mostra debole tendenza a polimerizzarsi, che aumenta anche lentamente col crescere della concentrazione.

CONCLUSIONI.

Riassumo i risultati definitivi di tutte le ricerche descritte in questa e nelle quattro note precedenti che ho citato a principio di questo lavoro.

1°. L'iodio nelle soluzioni bollenti in solfuro di carbonio, benzolo e alcool etilico mostra molecole biatomiche; invece in cloroformio e tetraclorometano assieme alle biatomiche conserva molecole tetraatomiche. Il numero degli atomi che costituiscono le molecole e si rivelano ebullioscopicamente, sembra non abbia alcuna influenza sulla colorazione della soluzione; difatti questa è violetta sia nel solfuro di carbonio che nel cloroformio e nel tetraclorometano.

2°. Una proprietà quasi analoga a quella dell'iodio mostrano alcune anidridi alogenate inorganiche: in parecchi solventi all'ebollizione tendono a polimerizzarsi: ciò avviene principalmente con l'ossicloruro di fosforo in tetraclorometano e benzolo; meno col cloruro di tionile in cloroformio, con l'ossibromuro e il solfocloruro di fosforo in benzolo; molto poco col protocloruro di zolfo in tetraclorometano e benzolo.

È degno di nota che crioscopicamente tutte queste anidridi in soluzione nel benzolo mostrano molecola semplice, anche a concentrazioni alquanto elevate. È una polimerizzazione molto labile che avviene quindi in condizioni speciali di temperatura e di soluzione.

Molecola semplice col metodo crioscopico in benzolo mostrano il cloruro di cromile e di solforile, che non si prestano per lo studio ebullioscopico.

3°. Sostituendo nell'ossicloruro di fosforo gli atomi di cloro con i radicali $C_6H_5.NH-$ e $C_6H_5.O-$ non si riesce ad isolare dei derivati della forma polimerica. La fosfossibicloromonoanilide $C_6H_5.NH.POCl_2$ mostra in benzolo sia col metodo crioscopico che con l'ebullioscopico notevole tendenza a polimerizzarsi; nulla posso dire della bi- e trianilide, perchè poco solubili in questo solvente. Nell'alcool etilico col metodo ebullioscopico la prima mostra molecola semplice, ma reagisce col solvente; la seconda fornisce dei valori superiori a quelli calcolati per la molecola semplice.

Per tutti i suoi caratteri fisici (punto di fusione, solubilità ecc.) e anche chimici debbo ritenere come derivato di una forma polimerica dell'ossicloruro

(forse la dimer) l'ossifosfoazobenzolanilide
$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N \\ C_6H_5 \cdot NH' \end{array} \rangle PO$$
, descritta la

prima volta da A. Michaelis e Silberstein; e similmente il fosfonitrile di Gladstone, al quale si è attribuito finora la formola semplice NPO; ma appunto per la mancanza d'un solvente, non si riesce a determinare nè nell'uno nè nell'altro la grandezza molecolare.

Gli eteri fenolici $C_6H_5O.POCl_2$ e $(C_6H_5O)_2PO$, i soli che si riesca ad ottenere puri, anche nel benzolo bollente, al contrario delle anilidi, mostrano molecola semplice.

4°. Lo zolfo in tetraclorometano col metodo ebullioscopico mostra la molecola costituita da otto atomi.

5°. Il pentacloruro di fosforo nel medesimo solvente e pure col metodo ebullioscopico, mostra molecola semplice.

6°. Il protocloruro e il triclорuro di iodio in soluzione nel tetraclorometano invece di farne inalzare il punto d'ebollizione lo abbassano, perchè si dissociano.

7°. Dirò finalmente che questo lavoro ci ha permesso di modificare alcuni processi di preparazione di cloroanidridi e trovarne qualche altro (!) nuovo; ho potuto semplificare, come risulta da questa memoria, il metodo per la determinazione del peso molecolare col metodo ebullioscopico nelle sostanze volatili; e trovare altri fatti nuovi, come l'azione clorurante d'un miscuglio d'ossicloruro di fosforo e clorato potassico, l'eliminazione di HCl dalle monoanilidi $R.NH.POCl_2$ con formazione di una nuova classe di corpi; fatti quest'ultimi che non mancherò di studiare estesamente, quando i mezzi e gli aiuti necessari me lo permetteranno.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario CERRUTI presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei Soci RIGHI ed ABETTI, ed un lavoro a stampa del professore GINO LORIA, avente per titolo: *Eugenio Beltrami e le sue opere matematiche*.

CORRISPONDENZA

Il Segretario CERRUTI dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La Società italiana delle scienze (detta dei XL) di Roma; la R. Accademia delle scienze di Lisbona; la R. Accademia di scienze ed arti di Barcellona; la R. Società zoologica di Amsterdam; la Società di scienze naturali di Emden; la Società zoologica di Tokyo; le Società geologiche di Manchester e di Sydney; la R. Scuola Navale superiore di Genova; il R. Istituto Geodetico di Potsdam.

Annunciano l'invio delle proprie pubblicazioni:

La Società geologica di Calcutta; le Università di Groningen, di Marburg e di Greifswald.

(¹) Gazz. chim. ital. 1899 (II) 333 e 355.