

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

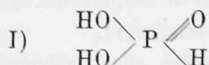
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

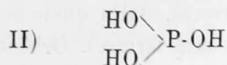
1908

Chimica. — *Sulla costituzione dell'acido fosforoso* (1). Nota di F. CARLO PALAZZO e di F. MAGGIACOMO, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

La prima formula di struttura che sia stata proposta per l'acido fosforoso è, come ognuno sa, quella « aldeidica », o asimmetrica, di Wurtz (2), col fosforo pentavalente:



La bibasicità ed il forte potere riducente dell'acido trovano in questa formula espressione adeguata, e costituiscono anche attualmente le prove più importanti che si facciano valere in favore di essa. Tuttavia gli autori non sono completamente d'accordo a tal proposito, giacchè anche la formula simmetrica



ha il suo fondamento. Un esame critico della letteratura mostra, come subito vedremo, che non vi sono per la I) più forti ragioni che per la II), epperò la questione sulla struttura dell'acido fosforoso è da ritenersi ancora indecisa, possa pure la formula I) sembrare inoppugnabile, ed accettarsi. come infatti si fa generalmente, senza discussione.

La struttura simmetrica dell'acido fosforoso fu più specialmente presa in considerazione in seguito ad un lavoro di Zimmermann (3). Quest'autore dimostrò che all'etere trietil-fosforoso ricavato nella reazione del tricloruro di fosforo sull'etilato sodico, spetta la struttura simmetrica e fu indotto così a studiare il comportamento dell'acido fosforoso rispetto agli alcali, dappoichè la struttura simmetrica dell'etere citato farebbe presupporre anche per l'acido libero una struttura analoga, cioè, di acido tribasico. In condizioni speciali Zimmermann ottenne difatti una sostanza sciropposa — che non cedeva alcali all'alcool, nè perdeva di peso nel vuoto su acido solforico — in cui il rapporto fra gli atomi di fosforo e di sodio era quello di 1 a 3; l'autore ritenne perciò ben dimostrata l'esistenza del trifosfito sodico Na_3PO_3 (4). È da osservare peraltro che un anno prima già Geuther era venuto ad una conclusione ancora più esplicita per ciò che riguarda la struttura simmetrica

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico dell'Università di Palermo.

(2) *Annalen der Chemie*, 58, 50 (1846).

(3) *Annalen der Chemie*, 175, 1 (1875). In questo lavoro trovasi riassunta la letteratura, del resto di poco rilievo, dalla pubblicazione di Wurtz in poi.

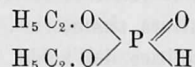
(4) L'aspetto sciropposo del sale non dovrebbe, secondo l'autore, recare sorpresa, avuto riguardo alle proprietà degli altri fosfiti alcalini, tutti più o meno deliquescenti.

dell'acido fosforoso. Secondo quest'autore (1) i rapporti fra l'acido fosforoso ed il tricloruro di fosforo non potrebbero essere più stretti. Infatti l'acido si ottiene direttamente dal tricloruro, e rigenera questa sostanza allorchè reagisce con l'ossicloruro o col pentacloruro di fosforo; quindi la sua struttura non può essere che quella di idrato normale di fosforo $P(OH)_3$.

Le conclusioni dei due autori accennati non sembrarono però assolutamente accettabili. Così fu specialmente osservato da Michaelis (2) che l'esistenza di un fosfito trisodico, il quale già con l'acqua si scinde in $NaOH$ e Na_2HPO_3 , non contraddice menomamente la formula asimmetrica; basta riflettere che è anche possibile un composto della formula PNa_3 . Quanto alla reazione di Geuther, essa si presta a interpretazioni svariate, e non sarebbe dunque impossibile ricavarne anche la struttura dissimmetrica dell'acido fosforoso. Ma con ciò Michaelis toglie ogni valore anche alla sua conclusione sulla struttura asimmetrica, giacchè la dimostrazione che egli crede di dare per questa struttura risiede proprio sopra una reazione analoga a quella di Geuther (l'azione del pentacloruro di fosforo sull'acido fenil-fosforoso) la quale può anch'essa chiarirsi in svariati sensi.

Ed infatti lo stesso autore ha riconosciuto più tardi l'inattendibilità di questo criterio (3).

Riprendendo la questione da un punto di vista nuovo, Michaelis fece rilevare in seguito che la struttura simmetrica dell'etere fosforoso di Zimmermann non prova nulla circa la struttura dell'acido libero, dappoichè « l'etere $P(O.C_2H_5)_3$ non si ottiene da quest'acido, bensì dal tricloruro di fosforo ed etilato sodico ». Ma anche questa volta il metodo da lui scelto per venire a capo del quesito non è sostanzialmente diverso da quello di Zimmermann, che egli ha creduto inadeguato. Infatti l'etere dietil-fosforoso di Michaelis



non è neppur esso ottenuto direttamente dall'acido fosforoso libero, ma dal sale di piombo mediante joduro d'etile. Ora, avuto riguardo al fatto che la reazione da cui si isola l'etere dietilico si fa avvenire riscaldandosi le due sostanze a 175° , per la durata di 60 ore, il risultato di essa non può naturalmente apparire incensurabile e decisivo come lo ritenne Michaelis. Questi manifesta espressamente il parere che l'eterificazione da lui studiata sia una reazione *semplice e piana*, ma evidentemente non tutti condivideranno questo modo di vedere. Difatti dallo stesso lavoro si desume che nei tubi chiusi, aperti dopo raffreddamento, si notava forte pressione, mentre si formava costantemente una certa quantità di acido fosforoso libero. In particolar modo

(1) Journ. f. prakt. Ch., 8, 365 (184).

(2) Berichte, 30, 1004 (1897).

(3) Berichte 8, 504 (1875); 7, 1690 (1874).

si può poi ricordare l'osservazione fatta precedentemente dallo stesso Michaelis che, cioè, entro certi limiti di temperatura, possa esistere anche il triidrato normale di fosforo. Allora, nello stesso modo che l'acido fosforoso asimmetrico ottenuto decomponendosi il tricloriglio di fosforo con acqua a temperatura elevata, proverrebbe, secondo l'autore, dall'isomerizzazione dell'acido simmetrico, stabile a bassa temperatura, così anche l'etere dietil-fosforoso asimmetrico ottenuto da Michaelis, nelle condizioni succitate, potrebbe provenire pur esso da un sale che non era originariamente asimmetrico. Giudicandosi poi alla stregua delle osservazioni fatte recentemente da Arbusov sugli eteri $P(O.R)_3$ (1), l'isomerizzazione di un etere simmetrico in quello asimmetrico (in presenza di ioduro d'etile)



dovrebbe ritenersi la cosa più facile.

Attenendosi però alla formula simmetrica parrebbe, a prima vista, che non sia tenuto conto della « bibasicità » dell'acido fosforoso. Ma l'obiezione viene tosto rimossa, semplicemente osservandosi che la dissociazione di un acido polibasico, in ogni caso progressiva, è, ad ogni nuova fase, sempre più difficile. Si potrebbe perciò ritenere che nel caso dell'acido fosforoso l'ultimo grado di trasformazione sia tanto difficile ad effettuarsi, che il terzo atomo d'idrogeno non risulti praticamente sostituibile. Tale è infatti il concetto di Ostwald, secondo cui la formula simmetrica dell'acido può benissimo conciliarsi col carattere solamente bibasico di esso (2). Peraltro, se così non fosse, si dovrebbe anche per l'acido borico, indubbiamente monobasico, escludere la struttura di idrato normale di boro, che è per lo meno indiscussa.

Ma sulla basicità dell'acido fosforoso occorre ancora fare un'osservazione la quale mostrerà che la struttura simmetrica, con tre ossidrili, considerata in rapporto al contegno elettrolitico dell'acido, non presenta maggiori difficoltà della struttura asimmetrica con solamente due ossidrili.

La cosiddetta *bibasicità* dell'acido fosforoso si riferisce solo al comportamento di esso nella neutralizzazione in presenza di un indicatore di natura fenolica (la fenol-ftaleina). Del resto, di fronte al metil-arancio, l'acido fosforoso si comporta da monobasico, e *dal punto di vista elettrolitico il suo contegno è parimenti quello di un acido monobasico* (3). Ora non è privo d'interesse osservare che in ciò l'acido fosforoso corrisponde interamente all'acido orto-fosforico. Difatti, come D. Berthelot ha fatto per il primo rilevare (4), la conduttività dell'acido fosforico, anche a diluizione assai grande, non supera quella degli acidi monobasici: dal punto di vista dell'elettrolisi,

(1) Centralblatt, 1906, II, 1639.

(2) Chimie inorganique, I, 444 (1904).

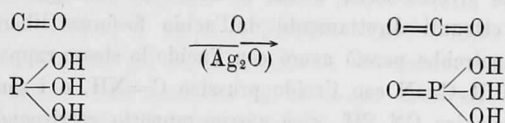
(3) Miolati, Gazzetta chimica italiana, 31, 122 (1901).

(4) Annales de Chimie et de Physique, 28, 5 (1893).

due degli atomi d'idrogeno non si comportano come l'idrogeno dei veraicidi, ma ricordano invece l'idrogeno dell'ossidrile fenico, sicchè tutto induce a considerare l'acido fosforico non già come acido tribasico, ma come acido monobasico a funzione complessa, paragonabile p. es. a un acido ossi-benzoico.

Analogamente, dovrebbero dunque invocare nell'acido fosforoso asimmetrico una diversa natura dei due gruppi ossidrilici, carattere acido per uno di questi gruppi, carattere fenolico per l'altro, epperò la struttura simmetrica non crea nuove difficoltà, potendosi infatti attribuire al terzo ossidrile natura parimenti fenolica. Del resto il carattere in realtà monobasico di un certo numero di acidi cosiddetti « polibasici » non si potrebbe sempre giustificare con delle formule contenenti un solo ossidrile: mentre per l'acido solforoso è veramente dimostrata la formula asimmetrica, per numerosi altri acidi, come il borico, il tellurico, il selenioso, sono indiscusse le strutture simmetriche. L'acido fosforoso potrebbe dunque rientrare anch'esso fra questi ultimi.

Quanto al potere riducente dell'acido, che è stato posto più volte in rapporto con la natura aldeidica di esso, è poi ovvio che potrebbe chiarirsi ugualmente bene con la struttura simmetrica, e non rimarrebbe tuttavia un caso isolato. Tale potere riducente, già paragonato a quello dell'acido formico, si potrebbe allora mettere a raffronto con quello, altrettanto spiccato, dell'ossido di carbonio:



In tal modo, a sostegno della struttura asimmetrica dell'acido non può rimanere che una sola esperienza: quella, molto recente, di Arbusow, secondo la quale l'acido fosforoso non fornisce menomamente composti di addizione con i sali ramosi (aloidi) (1). Ma a questa esperienza non può attribuirsi se non quel carattere di relatività che è inerente ad ogni esperienza negativa. Infatti non vi è derivato del fosforo pentavalente che fornisca i citati composti, ma non è però assodato che questi prodotti d'addizione siano forniti da tutti, senza eccezione, i composti del fosforo trivalente; infatti la struttura di vari composti, che, per la loro indifferenza ai sali ramosi, Arbusow considera come derivati del fosforo pentavalente, gli eteri fosforosi acidi, (HPO)(O.R)₂, non è chiarita direttamente per altra via (2); conse-

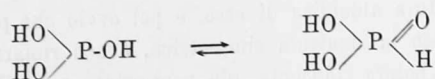
(1) Centralblatt, 1906, II, 748-51.

(2) L'opinione di Michaelis che il suo etere dietil-fosforoso (già ottenuto per altra via da Thorpe e Norton) fosse asimmetrico, era fondata sulla trasformazione di esso in etere trietilico asimmetrico per azione del joduro d'etile sul sale sodico ottenuto dal dietil-derivato per mezzo di sodio metallico. Senonchè, dopo le esperienze di Arbusow, si

guentemente la struttura dell'acido fosforoso potrebbe ancora esser quella di triidrato normale di fosforo.

Ed infatti, nel trattato recentissimo dell'Abegg ⁽¹⁾, in cui è fatto anche cenno dei diversi eteri fosforosi, questa struttura viene tuttora presa in considerazione; anzi, avuto riguardo al fatto che « l'acido può fornire derivati tanto dell'una che dell'altra forma », lo si considera senz'altro come un « miscuglio tautomero » che in soluzione reagisce sostanzialmente nella forma asimmetrica.

Se tale concetto abbia la sua origine nella veduta già espressa da Michaelis circa la reazione del tricloruro di fosforo sull'acqua, non è dato rilevare; ma in ogni caso non può apparire che arbitrario. In teoria non si incontra alcuna difficoltà a spingersi più oltre di Michaelis invocandosi non la sola trasformazione, unilaterale, dell'acido simmetrico in quello aldeidico, bensì una vera e propria isomeria d'equilibrio:



ma si dovrà fare completa astrazione dall'esperienza. Infatti, i derivati organici delle due diverse serie, a cui si allude nell'Abegg, non sono stati in alcun caso ottenuti direttamente dall'acido fosforoso libero, e l'una o l'altra di esse potrebbe perciò avere con l'acido lo stesso rapporto che hanno per es. i nitrili $\text{R.C}\equiv\text{N}$ con l'acido prussico $\text{C}=\text{NH}$, o i senfoli $\text{CS}=\text{NR}$ con l'acido tio-cianico CN.SH , cioè nessun rapporto, corrispondendo soltanto ad un capostipite affatto ipotetico. In fondo non si farebbe se non riconoscere che il contegno dell'acido va chiarito ora secondo una struttura, ora secondo un'altra, epperò l'espressione « tautomero » usata in tal modo, servirebbe solo a denotare la nostra incertezza sulla struttura reale della sostanza, che, d'altronde, per le sue proprietà fisiche, deve rappresentare una sostanza unica e non già un miscuglio allelotropo.

Noi abbiamo cercato di risolvere il quesito sulla struttura dell'acido fosforoso, sperimentando il contegno dell'acido col diazo-etano. Poichè questa

prevede che dalla reazione accennata debba necessariamente ricavarsi un etere asimmetrico, anche se l'etere dietil-fosforoso di partenza è simmetrico. Infatti in quest'ultimo caso si avrebbe dapprima un etere simmetrico P(O.R)_2 , ma, come risulta appunto dai bei lavori di Arbusow sui fosfiti neutri, questo sarebbe trasformato dal più lieve eccesso di ioduro d'etile, anche a temperatura ordinaria, nel corrispondente isomero asimmetrico $\text{O}=\text{P(O.R)}_2\text{R}$.

⁽¹⁾ Handbuch der anorg. Ch. III, 433 (1907).

sostanza reagisce perfino sugli ossidrili di sostanze con carattere ambiguo, acido e basico debole, ad es. sulle ossime, ed eterifica l'idrogeno degli ossidrili fenici i più deboli (per es. gli ossipironi acido piroconico e maltolo), che, al pari di 1/3 dell'idrogeno dell'acido fosforoso, non si lascia titolare, nemmeno in presenza di fenol-ftaleina, così, da un acido fosforoso di struttura simmetrica, cioè con tre ossidrili, è indubbiamente da attendersi, nella reazione col diazo-etano, l'etere trietilico normale $P(O.C_2H_5)_3$, dal punto d'ebollizione 155-156°. Tuttavia, nell'ipotesi che si ricavi difatti tal prodotto, e non l'etere trietilico asimmetrico $O=P(O.C_2H_5)_2.C_2H_5$ (dal punto d'ebollizione 198°), l'esperienza potrebbe ancora non esser decisiva per la struttura dell'acido fosforoso libero, soprattutto prendendosi in considerazione la possibilità che questo rappresenti un « miscuglio tautomero ». Invero, avuto riguardo al fatto osservato da v. Pechmann (1) e da Peratoner (2) che, cioè, il diazo-etano reagisce su parecchie sostanze tautomere fornendo di preferenza, ed ancor più del diazo-metano, i corrispondenti O-eteri, lo stesso prodotto normale, $P(O.C_2H_5)_3$, potrebbe pure provenire da un acido fosforoso tautomero, o, finanche, da un acido totalmente asimmetrico. Il risultato sperimentale fornirebbe però un criterio ineccepibile ove dall'eterificazione prendesse origine soltanto un etere dietilico: difatti, dopo quel che si è detto, esso potrebbe originarsi soltanto dall'acido asimmetrico.

Ora il prodotto che abbiamo in realtà ricavato dalla reazione, *puro e con rendimento teorico*, è un etere dietilico. Esso s'identifica con l'etere dietil-fosforoso, ottenuto già da Michaelis ed esaminato recentemente anche da Arbusow, epperò *resta assodata ad un tempo la struttura asimmetrica tanto dell'acido fosforoso libero, quanto del suo etere dietilico*.

L'acido fosforoso che abbiamo adoperato per le nostre esperienze, proveniva dalla casa Kahlbaum e fondeva esattamente a 71°, com'è indicato nella letteratura per il prodotto puro e anidro. Stante l'ossidabilità dei diversi eteri fosforosi noi eseguiamo la reazione col diazo-etano in un'atmosfera secca di anidride carbonica, e la stessa cautela adoperammo nella distillazione del solvente e del prodotto.

L'eterificazione dell'acido fosforoso col diazo-etano si effettua anche a bassa temperatura con notevole vivacità: ad ogni aggiunta d'acido alla soluzione eterea del reattivo (mantenuta a -5°) si manifesta una viva effervescenza di azoto, epperò la reazione si completa in breve tempo. Il liquido etereo, decolorato con cauta aggiunta di acido fosforoso, fu aggiunto in ultimo di poca soluzione eterea di diazo-etano, acciocchè si eliminasse completamente il leggero eccesso di acido fosforoso; indi si scacciò il solvente a bagnomaria ed il residuo si distillò una prima volta a pressione ridotta

(1) Berichte, 30, 646 (1897).

(2) Questi Rendiconti, XV, 143 (1906).

(di anidride carbonica); a 20 mm. esso passò interamente presso 90°. Ridi-
stillato a pressione ordinaria (in atmosfera di anidride carbonica) mostrò poi
il punto di ebollizione 186-187° (non corretto), mentre per l'etere dietil-
fosforoso sono dati dai vari autori i punti d'ebollizione 184-185° (Michaelis),
184-186° (1), 187-188° (Arbusow).

Il risultato dell'eterificazione non è diverso se si adopera eccesso di
diazio-etano; del resto l'etere bietilico isolato è del tutto indifferente a questo
reattivo.

Da ultimo aggiungiamo che avendo fatto un'esperienza analoga sull'acido
selenioso puro, ricavammo con rendimento pressochè quantitativo (2) il sele-
nito bietilico simmetrico, dal p. eb. 180-185°. Quest'etere era stato ottenuto
finora dal cloruro SeOCl_2 ed etilato sodico, nonchè dal selenito biargentico
e ioduro d'etile; in conseguenza anche all'acido selenioso libero deve com-
petere la struttura simmetrica che si attribuisce difatti ai suoi sali. Il nostro
risultato ci sembra specialmente degno di rilievo, inquantochè, giudicandosi
alla stregua di alcuni schemi proposti dal Werner (3), anche all'acido sele-
nioso si dovrebbe assegnare una struttura asimmetrica analoga a quella degli
acidi fosforoso e solforoso.

Uno di noi (4) riferirà prossimamente sopra esperienze analoghe, ancora
in corso, su alcuni acidi inorganici di struttura incerta (borico, metafosforoso,
ipofosforico, ecc.).

(1) N. Levitsky, Centralblatt, 1903, II, 22.

(2) In piccolo grado avviene una riduzione dell'acido o del suo etere in selenio ele-
mentare.

(3) Cfr. Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Ch. pag. 154 (1905), o
anche Zeitschrift für anorg. Ch. 8, 194 (1895).

(4) Palazzo.