ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

Chimica fisica. — *Sul tiofosgene polimero* [1]. Nota di G. CARRARA, presentata dal Corrispondente NASINI.

« Rathke [2] descrivendo il polimero che si forma per azione della luce solare sopra il tiofosgene, suppose dapprima che questo composto dovesse essere un prodotto di condensazione di tre molecole di tiofosgene, e questo per analogia colle tioaldeidi. In seguito [3], non riuscendo a determinare il peso molecolare per mezzo della densità di vapore in causa della scomposizione che avveniva, prese un'altra via.

« Fece reagire l'anilina con il tiofosgene polimero ed ottenne un prodotto della formola $C_2S_2Cl_2(NC_6H_5)$. Dopo di che egli ritenne provato avere il tiofosgene polimero la formola doppia di quello liquido.

« Poi in seguito ad una serie di considerazioni sui prodotti di scomposizione, sulla formazione della trifenilguanidina per ulteriore azione dell'anilina sul primitivo prodotto ottenuto, e sulle analogie di comportamento tra il tiofosgene polimero e l'etere percloromet ilformico ottenuto da Hentschel per clorurazione dell'etere metilformico [4], stabilì trattarsi del corrispondente prodotto solforato e che cioè il tiofosgene polimero non fosse che l'etere metilico dell'acido percloroditioformico

$$S = C \begin{matrix} Cl \\ - \end{matrix} S . CCl_3 .$$

« Sembrandomi non completamente provata l'asserzione di Rathke che dopo la formazione del composto con l'anilina non vi poteva essere più dubbio sulla grandezza molecolare del tiofosgene polimero; e che in mezzo a delle buone ragioni addotte a sostegno della formola di costituzione da lui proposte ve ne fossero di quelle che non erano del tutto soddisfacenti, io credetti opportuno di determinare il peso molecolare di questo polimero col metodo crioscopico in soluzione benzolica: feci inoltre alcune determinazioni di potere rifrangente di confronto col tiofosgene liquido e col percloromet ilmercaptano onde vedere se esistesse tra loro qualche relazione che potesse dar ragione della formola di costituzione proposta dal Rathke.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova.
(2) Ann. Chem. Pharm. 167-205.
(3) Berl. Ber. XXI, 2538, 1888.
(4) Journal für prakt. Chem. XXXVI, 100-305.

Concentrazione	abbass. term.	coefficiente d'abbass.	abbass. molec. per $(CSCl_2)_2$	Peso mol. calc. 230
12.69	2 75	0.216	49.8	226
8 62	1.90	0.220	50.6	222
7.09	1.59	0.224	51.5	218
5.41	1.21	0.223	51.2	219
3.53	0.80	0.226	51.9	216
2.13	0.49	0.230	52.9	213
1.04	0.25	0.239	54.9	205

« Il comportamento crioscopico dunque dà completamente ragione a Rathke e conferma che questo polimero ha una grandezza molecolare doppia di quella del tiofosgene liquido. È da notarsi il fatto che questo polimero ha un abbassamento molecolare sempre maggiore col diminuire della concentrazione, indizio di una dissociazione parziale nelle soluzioni più diluite.

« La determinazione di potere rifrangente del tiofosgene polimero venne fatta in soluzione benzolica per mezzo di uno spettrometro di Hildebrand di proprietà del prof. Nasini, che dava l'approssimazione di 5″ e col metodo delle minime deviazioni prismatiche. Gli indici di rifrazione si riferiscono alle righe α β e γ dello spettro delll'idrogeno ed alla riga D del sodio.

« Il potere rifrangente specifico venne calcolato con la solita equazione

$$R = R' \frac{100}{p} - R'' \frac{100 - p}{p}$$

dove R è la rifrazione specifica della sostanza disciolta rispetto alle formole n o n^2; R′ quella corrispondente della soluzione, R″ quella del solvente, p il percentuale di sostanza disciolta. I pesi specifici si riferiscono all'acqua a 4° e le pesate furono ridotte al vuoto.

« La concentrazione fu all'incirca la massima consentita del coefficiente di solubilità alla temperatura dell'esperienza.

I^a SOLUZIONE — (Temp. 12.4°)

Tiofosgene polimero . . 16.136 % $d_4^{12.4} = 0.96655$

per la soluzione trovai

$$\mu_{H_\alpha} = 1.51062\,; \quad \mu_D\ 1.51559\,; \quad \mu_{H_\beta} = 1.52804$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0.52829\,; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0.30975.$$

« Il benzolo impiegato aveva le seguenti costanti:

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0.56591\,; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0.33259$$

per cui si calcola per il tiofosgene polimero:

$$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}=0.33279\,;\qquad P\,\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}=76.54=2\times38.27$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}=0.19106\,;\qquad P\,\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}=43.94=2\times21.97.$$

II^a SOLUZIONE — (Temp. 11.9°)

Tiofosgene polimero . . 15.549 % $d_4^{11.9}=0.96457$

per la soluzione trovai

$$\mu_{H_\alpha}=1.51101\,;\quad \mu_D=1.51557\,;\quad \mu_{H_\beta}=1.52792\,;\quad \mu_{H_\gamma}=1.53836$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}=0.52978\,;\qquad \frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}=0.31058.$$

« Il benzolo era identico a quello precedentemente impiegato. Per il tiofosgene polimero si calcola:

$$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}=0.33352\,;\qquad P\,\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}=76.70=2\times38.35$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+1)d}=0.19107\,;\qquad P\,\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}=43.94=2\times21.97.$$

Tiofosgene liquido $CSCl_2$.

« Questa sostanza che or sono pochi anni non si poteva avere che impura di solfuro di carbonio e cloruro di solfo adesso, in seguito ai lavori di Kern e di Klason [1], la si può ottenere purissima dal percloromethilmercaptano.

[2] Berichte XX, 2376.

« Quella che io impiegai proveniva dalla fabbrica Kahlbaum e bolliva esattamente a 73°. Il colore naturale del tiofosgene mi impedì di fare la determinazione rispetto alle linee β e γ dello spettro dell'idrogeno. Dovetti accontentarmi di eseguirle rispetto alla riga H_α e alla D del sodio.

« Ecco i risultati di una esperienza fatta alla temp. di 9°:

$$d_4^9=1.53951\,;\quad \mu_{H_\alpha}=1.53819\,;\quad \mu_D=1.54424$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}=0.34958\,;\qquad P\,\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}=40.20$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}=0.20323\,;\qquad P\,\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d}=23.37.$$

« Come si vede il potere rifrangente specifico del tiofosgene liquido è assai maggiore di quello del suo polimero: quindi il potere rifrangente molecolare del polimero è meno del doppio di quello del tiofosgene liquido.

Percloromethilmercaptano.

« Proveniva anche questo dalla fabbrica Kahlbaum ed era purissimo. Ecco i risultati delle esperienze fatte alla temp. di 11°.

$$d_4^{11} = 1.71785$$

$$\mu_{H_\alpha} = 1.54428\,; \quad \mu_D = 1.54835\,; \quad \mu_{H_\beta} = 1.55956$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0.31683\,; \qquad P\,\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 58.93$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0.18384\,; \quad P\,\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 34.19.$$

« Riassumendo il valore della rifrazione atomica dello solfo nei composti esaminati e prendendo come rifrazione atomica del carbonio per la formola $n = 5.0$ e per la $n^2 = 2.48$ e del cloro per $n = 9.8$ e per $n^2 = 6.02$ si ha:

Nome	Formola	Rifr. atom. dello S per $\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	Rifr. atom. dello S per $\frac{\mu_\alpha^2 - 1}{(\mu_\alpha^2 + 2)}\,d$	
Tiofosgene polimero . . . . (media delle due esperienze)	C_2S_2C	13.71	7.45	
Tiofosgene liquido	$CSCl_2$	15.60	8.85	Diff. col tiofosgene polimero per $n = 1.89$ per $n^2 = 1.40$.
Percloromethilmercaptano.	CCl_3SCl	14.73	7.63	idem per $n = 1.02$ $n^2 = 0.18$

« Se si paragonano le rifrazioni atomiche dello zolfo qui trovate con quelle determinate dal Nasini e dal Costa (1) pel solfuro di carbonio e i due cloruri di zolfo, apparisce che nel tiofosgene e nei suoi derivati lo zolfo ha un potere rifrangente minore:

		Formula n	Formula n^2
Solfuro di carbonio	S=C=S	16.10	9.02
Cloruro di zolfo	$S_2\,Cl_2$	16.01	8.51
Bicloruro di zolfo	$S\,Cl_2$	16.12	8.51

« È importante a osservarsi il fatto che nel tiofosgene polimero lo zolfo ha un potere rifrangente assai minore che nel tiofosgene e minore anche che nel percloromethilmercaptano, almeno per la formola n. Ciò veramente non si

(1) Nasini e Costa, *Sulle variazioni del potere rifrangente e dispersivo dello zolfo nei suoi composti.* Pubblicazione dello Istituto Chimico della R. Università di Roma, anno 1891.

accorda nè con ciò che da molto tempo aveva osservato il Brühl, cioè che i polimeri hanno sempre un potere rifrangente maggiore di quello della combinazione più semplice, nè con ciò che aveva osservato il Nasini che l'accumularsi dello zolfo nella molecola produce una esaltazione nel potere rifrangente e dispersivo. E nemmeno si può spiegare questa diminuzione basandosi sulle formule di struttura, giacchè nel polimero del tiofosgene o etere metilico dell'acido percloroditioformico uno degli atomi di zolfo si trova nelle stesse condizioni che nel tiofosgene (C = S), e l'altro in quelle in cui si trova nel percloro metilmercaptano:

$$S = C\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \qquad S = \overset{Cl}{C} - S.CCl_3 \qquad Cl - S.Cl_3.$$

« Sarebbe quindi da aspettarsi che ciascun atomo di zolfo conservasse il suo valore. Il potere rifrangente del tiofosgene polimero dovrebbe risultare dalla somma dei poteri rifrangenti del tiofosgene e del percloro metilmercaptano con eliminazione del valore che spetta a due atomi di cloro: invece si ha un valore assai diverso: infatti per la formula n si calcolerebbe 79.53 invece di 76.62: per la formula n^2 45.52 invece di 43.94. Tutto considerato la formula proposta dal Rathke non sembra andare molto d'accordo coi dati ottici; ma d'altra parte dato che il composto è senza dubbio bimolecolare, non si può immaginare nessuna formula che si accordi con le esperienze ottiche, a meno che non si ricorra ad una formula a catena chiusa, giacchè, come è noto nel tiofene lo zolfo ha un potere rifrangente assai minore che nei solfuri ».

Chimica. — *Sopra l'azione delle ortodiammine aromatiche su alcune anidridi di acidi bibasici* (1). Nota di F. Anderlini, presentata dal Corrispondente Nasini.

« Fino dal 1876 il Biedermann pubblicò in una breve Nota (2) *Sull'azione dell'acido succinico, del cloruro di succinile*, e fa cenno anche dell'anidride succinica, sopra la metafenilendiammina (p. f. 140°) e descrive un prodotto di condensazione formatosi per eliminazione di due molecole di acqua.

« Lo stesso autore nel 1877 espose (3) il risultato delle sue ricerche *Sull'azione dell'anidride ftalica sopra alcune diammine aromatiche*, dimostrando che possono originarsi varî prodotti di condensazione a seconda che entrano in reazione una o più molecole dell'anidride con eliminazione di una o più molecole d'acqua.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Padova.
(2) Ber. d. d. chem. G. IX, 1168.
(3) Ber. d. d. chem. G. X, 1160.