

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

**Chimica fisica.** — *Sul potere rifrangente del fosforo. III. Potere rifrangente di alcune combinazioni organiche del fosforo* (1).

Nota del dott. FILIPPO ZECCHINI, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

« In questa Nota proseguo lo studio dei composti del fosforo e mi occupo di alcune combinazioni organiche di questo elemento, degli eteri etilici dell'acido fosforoso e fosforico e dell'acido fosfenilico. Lo studio dell'acido fosfeniloso  $P(C_6H_5)(OH)_2$  l'ho tentato, ma stante la poca solubilità di quest'acido nei diversi solventi, i dati che si ricavarono dalle soluzioni non erano molto concordanti fra loro e perciò tralascio di pubblicarli. Per ciò che riguarda il metodo sperimentale ed il calcolo dei risultati rimando alla mia 1<sup>a</sup> Nota (2).

**Cloruro di fosfenile  $P(C_6H_5)Cl_2$ .**

« Fu preparato dietro nostra richiesta dalla Fabbrica Schuchardt di Goerlitz col processo Michaelis (3), cioè per azione del triclorigenio di fosforo sul benzolo. Il prodotto che era assai puro fu da me rettificato: bolliva alla temperatura di 221°,72-223° (corr.) alla pressione di 759 mm. (ridotta a 0°).

**Trifenilfosfina  $P(C_6H_5)_3$ .**

« Proveniva dalla fabbrica Koenig di Lipsia. Il suo punto di fusione era a 78°. L'esperienze furono eseguite in soluzione benzolica, ed il benzolo di cui mi sono servito aveva questi valori

$$\mu_{n_a} = 1,50309; \quad \mu_b = 1,50801; \quad d_{t,72} = 0,89971$$

$$\frac{\mu_{n_a} - 1}{d} = 0,55950 \qquad \frac{\mu_{n_a}^2 - 1}{(\mu_{n_a}^2 + 2)d} = 0,32881$$

$$\frac{\mu_b - 1}{d} = 0,56497 \qquad \frac{\mu_b^2 - 1}{(\mu_b^2 + 2)d} = 0,33152$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

(2) Rend. R. Acc. dei Lincei, Classe di Scienze fisiche ec., vol. I, parte 2<sup>a</sup>, pag. 433, anno 1892.

(3) Liebig's, Annalen, CLXXXI, pag. 280, anno 1876.

• Furono esaminate due soluzioni, una all'11,713 %, alla temperatura di 6,9°; l'altra al 7,402 % alla temperatura di 4,8°.

Etere trietilfosforoso  $P(C_2H_5O)_3$ .

• Fu preparato col processo di Zimmermann<sup>(1)</sup> modificato da Jähne<sup>(2)</sup>, facendo agire sull'etilato sodico, sospeso nell'etere anidro, il tricloruro di fosforo. Bolliva alla temperatura di 185°-186° in corrente d'idrogeno.

• All'analisi ebbi i seguenti risultati:

I. gr. 0,1978 di sostanza dettero gr. 0,3109 di  $CO_2$  e gr. 0,1628 di  $H_2O$ ;

II. gr. 0,3588 di sostanza dettero gr. 0,5646 di  $CO_2$  e gr. 0,2950 di  $H_2O$ .

• Di qui

	trovato per cento parti		calcolato per $P(C_2H_5O)_3$
	I.	II.	
C	42,89	42,91	43,37
H	9,15	9,15	9,04

• Ho esaminato sia al refrattometro che allo spettrometro campioni di diversa preparazione: su questa sostanza e sull'etere trietilfosforico ho insistito nelle determinazioni per le ragioni che svilupperò tra poco.

Etere trietilfosforico  $PO(C_2H_5O)_3$ .

• Fu preparato col processo di Limpricht<sup>(3)</sup>, facendo agire l'ossicloruro di fosforo sopra l'etilato sodico. Venne più volte rettificato. Bolliva a 204°-205°. È un liquido incolore, di odore aggradevole.

• All'analisi ebbi i seguenti risultati:

I. gr. 0,2142 di sostanza dettero gr. 0,3090 di  $CO_2$  e gr. 0,1626 di  $H_2O$ .

II. gr. 0,1141 di sostanza dettero gr. 0,1630 di  $CO_2$  e gr. 0,0864 di  $H_2O$ .

III. gr. 0,2384 di sostanza dettero gr. 0,3406 di  $CO_2$  e gr. 0,1674 di  $H_2O$ .

• Di qui

	trovato per cento parti			calcolato per $PO(C_2H_5O)_3$
	I.	II.	III.	
C	39,27	39,00	38,97	39,56
H	8,43	8,41	7,81	8,24

(1) Zimmermann, Liebig's Annalen CLXXV, pag. 10, anno 1875.

(2) Jähne, Liebig's Annalen, CCLVI, pag. 272, anno 1890.

(3) Limpricht, Liebig's Annalen. CXXXIV, pag. 347, anno 1865.

« Anche per questo etere ho fatto diverse determinazioni sopra campioni di diversa preparazione.

Cloruro ossietilfosforoso.  $P(C_2H_5O)Cl_2$ .

« Fu preparato seguendo le prescrizioni date dal Thorpe (1) facendo agire nelle proporzioni volute l'alcool assoluto sopra il tricloruro di fosforo. È un liquido incolore che fuma un poco all'aria. Esso bolliva a  $116^\circ$  alla pressione di mm. 758,3 (ridotta a  $0^\circ$ ). Il suo peso specifico lo calcolammo mediante la formula data dal Thorpe:

$$V = 1 + 0,00102304 t + 0,00000187367 t^2 + 0,00000000061 t^3$$

( $d_4^\circ = 1,30527$ )

« All'analisi dette i seguenti risultati:

gr. 0,2646 di sostanza dettero gr. 0,1573 di  $CO_2$  e gr. 0,0710 di  $H_2O$ .

« Di qui

	trovato per cento parti	calcolato per $P(C_2H_5O)Cl_2$
C	16,21	16,33
H	3,36	3,40

Acido fosfenilico.  $P(C_6H_5)O(OH)_2$ .

« Questo composto che può anche chiamarsi acido fenilfosfinico, fu preparato col processo Michaelis (2) facendo agire l'acqua sul tetracloruro di fosfenile tenuto raffreddato. Esso fondeva a  $156^\circ$ - $158^\circ$ . Stante la piccola quantità non potei fare che una sola determinazione in soluzione acquosa: la concentrazione di questa era di 8,137 %.

« Nelle due tabelle seguenti sono riuniti i risultati della mie esperienze e dei miei calcoli: la rifrazione atomica del fosforo è stata calcolata in base alle costanti atomiche adottate in tutti i lavori che escono da questo Istituto: per l'etere trietilfosforico a uno degli atomi di ossigeno ho attribuito il così detto valore aldeidico, e lo stesso è a dirsi per uno degli atomi di ossigeno dell'acido fosfenilico.

(1) Thorpe, Journ. Chem. Soc., vol. XXXVII, pag. 345, anno 1880.

(2) Michaelis, Liebig's Annalen, vol. CLXXXI, pag. 321, anno 1876.

TABELLA I.

NOME DELLE SOSTANZE	Temperatura	$d^4_{15}$	$\mu'_{H_x}$	$\mu_b$	$\frac{\mu'_{H_x} - 1}{d}$	$\frac{\mu'_D - 1}{d}$	$\frac{\mu'_{H_x} - 1}{(\mu'^2_{H_x} + 2) d}$	$\frac{\mu'_D - 1}{(\mu'^2_D + 2) d}$
Cloruro di fosfenile .	7°	1,33507	1,59870	1,60533	0,44844	0,45841	0,25579	0,25811
	5°, 8	1,33693	1,59841	1,60499	0,44778	0,45370	0,25544	0,25771
Trifenilfosfina . . . . .	6°, 9 (1)	0,92233	1,51963	1,52475	0,59276	0,59890	0,33407	0,33610
	4°, 8 (2)	0,91527	1,51442	1,51933	0,59379	0,59768	0,33343	0,33518
	7° 4	1,08328	—	1,41338	—	0,38138	—	0,23048
Etere tritilfosforoso .	13°, 4	1,07607	1,40877	1,41074	0,37987	0,38170	0,22964	0,23061
	27°	1,06007	—	1,40461	—	0,38168	—	0,23101
Etere tritilfosforico . .	5°, 7	1,08216	—	1,41065	—	0,37947	—	0,22927
	17°, 1	1,07014	—	1,40674	—	0,38008	—	0,22989
	28°, 1	1,06176	—	1,40268	—	0,37926	—	0,22967
Cloruro ossietilfosforoso	24°, 5	1,27182	1,46064	1,46400	0,36219	0,36467	0,21561	0,21656
	24°, 5	1,27182	1,46105	1,46418	0,36251	0,36497	0,21578	0,21703
	12°, 4 (3)	1,02846	—	1,34692	—	0,38022	—	0,22538

(1) I valori  $d^4_{15}$ ,  $\mu'_{H_x}$  e  $\mu_b$  si riferiscono ad una soluzione benzolica all' 11,713 %

(2)

(3) acqua

TABELLA II.

NOME DELLE SOSTANZE	FORMULA	Peso molecolare	$\mu'_{H_x} - 1$ P	$\frac{\mu'_D - 1}{d}$	$\frac{\mu'^2_{H_x} - 1}{(\mu'^2_{H_x} + 2) d}$	$\frac{\mu'_D - 1}{(\mu'^2_D + 2) d}$	Rifrazione atomica del fosforo (n)		Rifrazione atomica del fosforo (n <sup>2</sup> )	
							$\mu'_{H_x}$	$\mu'_D$	$\mu'_{H_x}$	$\mu'_D$
Cloruro di fosfenile .	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	179	80,21	81,10	45,75	46,17	16,19	17,47	8,29	8,79
Trifenilfosfina . . . . .	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	262	155,44	156,75	87,44	87,94	24,34	26,16	11,18	11,79
Etere tritilfosforoso .	P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub>	166	63,06	63,34	38,12	38,30	5,16	5,08	2,90	2,97
Etere tritilfosforico .	PO(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub>	182	—	69,09	—	41,79	—	7,50	—	4,17
Cloruro ossietilfosforoso	P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O)Cl <sub>2</sub>	147	53,26	53,62	31,71	31,87	14,36	14,10	7,93	8,10
Acido fosfenilico . . . . .	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )O(OH) <sub>2</sub>	158	—	60,07	—	35,61	—	5,07	—	2,81

N.B. I numeri che rappresentano le rifrazioni molecolari ed atomiche sono valori medi.

« Nei derivati che contengono il gruppo fenile, eccettuato l'acido fosfenilico, il potere rifrangente atomico del fosforo è assai elevato: elevatissimo anzi nella trifenilfosfina, dalla quale si ricava un valore più grande che da

tutte le altre combinazioni sin qui studiate, giacchè pel bijoduro di fosforo si ha soltanto 24,12 (formula  $n$ ) e 9,92 (formula  $n^2$ ). Questo fatto, cioè che nella trifenilfosfina il fosforo ha un grande potere rifrangente, ha molta analogia coll'altro da me scoperto per le basi feniliche (<sup>1</sup>): nell'anilina  $C_6H_5.H_2N$  l'azoto ha la rifrazione atomica 6,90 ( $n$ ) e 3,07 ( $n^2$ ), mentre nella trifenilammina questi valori salgono sino a 18,81 ( $n$ ) e 8,32 ( $n^2$ ). È però da osservarsi che le variazioni nel potere rifrangente non debbono essere pel fosforo così grandi come per l'azoto: infatti mentre nella trietilammina l'azoto ha un valore di circa 5 (formula  $n$ ) e 2,5 (formula  $n^2$ ) e poi nella trifenilammina quelli che sopra ho riportati, invece nella trietilfosfina il fosforo ha già un valore assai elevato 17,24 (formula  $n$ ) e 9,47 (formula  $n^2$ ): cosicchè mentre per l'azoto il rapporto fra le due rifrazioni atomiche è circa di 1:3 per il fosforo invece è di circa 1:1,5 per la formula  $n$  e ancora più piccolo per la formula  $n^2$ : è però anche in questo caso innegabile l'esaltamento prodotto dal fenile.

« Confrontando il cloruro di fosfenile col tricloruro di fosforo troviamo che la sostituzione del fenile al cloro ha prodotto un aumento nel potere rifrangente che si rende specialmente sensibile per la formula  $n$ : infatti

	Rifrazione atomica del fosforo.	
	Formula $n$	Formula $n^2$
Tricloruro di fosforo $PCl_3$	14,89	8,32
Cloruro di fosfenile $P(C_6H_5)Cl_2$	17,47	8,78

« Nel cloruro ossietilfosforoso la rifrazione atomica del fosforo è poco differente, un po' minore, da quella che esso ha nel tricloruro: le differenze sono tali che si potrebbe quasi ritenere che rientrassero negli errori di osservazione. È da notarsi inoltre per il cloruro ossietilfosforoso come per la riga D (formula  $n$ ) si ricava pel fosforo una rifrazione atomica un poco minore che per la riga  $H_\alpha$ : ciò dipende, a mio credere, dal fatto che si tratta di un composto a piccola dispersione contenente relativamente molto idrogeno e molto cloro, elementi che per la riga D hanno costanti atomiche maggiori assai che per la riga  $H_\alpha$  (<sup>2</sup>).

« Notevole assai è il comportamento dei due eteri, il trietilfosforoso e il trietilfosforico: tanto notevole che io ho creduto necessario di prepararli diverse volte, di analizzarli e di esaminarli ripetutamente: le analisi e le osservazioni riportate in questo lavoro non sono che una parte delle molte che

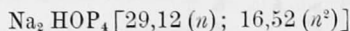
(<sup>1</sup>) F. Zecchini, *Sopra un notevole caso di accrescimento anomalo nel potere rifrangente delle basi feniliche*. Rend. R. Acc. Lincei, Classe di scienze fisiche ecc., vol. II, parte 1<sup>a</sup>, pag. 491, anno 1893.

(<sup>2</sup>) F. Zecchini, *Rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla luce gialla del sodio*. Rend. R. Acc. dei Lincei, Classe di scienze ecc., vol. I, parte 2<sup>a</sup>, pag. 187, anno 1893.

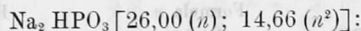
ho fatto e che erano abbastanza d'accordo fra di loro. Facendo al solito il calcolo noi abbiamo per il fosforo valori assai diversi: nell'etere fosforico un valore assai più elevato che nell'etere fosforoso:

		Rifrazione atomica del fosforo.	
		Formula $n$	Formula $n^2$
Etere	trietilfosforoso $P(OC_2H_5)_3$	5,08	2,97
Etere	trietilfosforico $PO(OC_2H_5)_3$	7,50	4,17

I due eteri si comportano assai diversamente dagli acidi liberi (1): in primo luogo è diverso il valore che si ricava per il fosforo: dall'acido fosforoso si avrebbero i numeri 5,94 ( $n$ ) e 2,77 ( $n^2$ ) e dall'acido fosforico i numeri 4,08 ( $n$ ) e 1,46 ( $n^2$ ): di più mentre la differenza tra la rifrazione molecolare dell'etere trietilfosforoso e quella del trietilfosforico è di 5,94 ( $n$ ) e di 3,69 ( $n^2$ ), quella invece tra l'acido fosforico [23,95 ( $n$ ); 14,25 ( $n^2$ )] ed il fosforoso [22,02 ( $n$ ); 13,15 ( $n^2$ )] è appena di 1,95 ( $n$ ) e di 1,10 ( $n^2$ ): è molto diversamente vanno le cose confrontando il fosfato bisodico



col fosfito sodico



la differenza è qui di 3,12 ( $n$ ) e di 1,87 ( $n^2$ ): la differenza avrebbe qui un valore intermedio: si avrebbe questo fatto: dal confronto fra i due eteri per l'ossigeno aldeidico si ricaverebbe un valore quasi doppio di quello generalmente ammesso; dal confronto fra i due acidi un valore quasi metà: dal confronto tra i due sali un valore quasi normale.

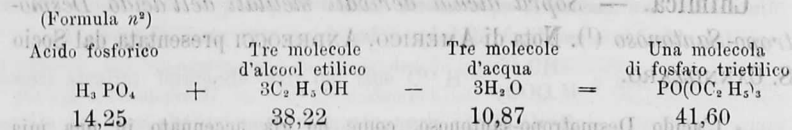
« Quale dei due eteri si comporta in modo anomalo? Saranno troppo grandi i valori relativi all'etere fosforico o troppo piccoli quelli relativi al fosforoso? »

« Considerando l'etere fosforico come risultante dall'unione di tre molecole di alcool etilico con una di acido fosforico per eliminazione di tre molecole di acqua noi otteniamo, tanto per la formula  $n$  che per la formula  $n^2$ , dei numeri che si accordano abbastanza bene con quelli dati dalla esperienza:

(Formula $n$ )						
Acido fosforico	+	Tre molecole d'alcool etilico	-	Tre molecole d'acqua	=	Una molecola di fosfato trietilico
$H_3 PO_4$		$3C_2 H_5 OH$		$3H_2 O$		$PO(OC_2 H_5)_3$
23,95		62,49		16,8		69,64

(1) F. Zecchini, *Potere rifrangente degli acidi del fosforo e dei loro sali sodici*. Rend. R. Acc. dei Lincei. Classe di scienze fisiche ecc., vol. II, parte 1<sup>a</sup>, pag. 31, anno 1893.

Invece fu trovato 69,09.



Invece fu trovato 41,79.

« Come si può ben prevedere questo accordo non si ha per l'etere fosforoso: facendo il calcolo in modo perfettamente analogo si avrebbe come valore calcolato 67,71, mentre il trovato è 63,34 (formula *n*) e 40,50 invece di 38,12 (formula *n*<sup>2</sup>). Sembra dunque che fosse proprio il fosfito trietilico che si comporta in modo anormale, mentre normalmente si comporta il fosfato. È inutile il dire che se si ricava dal fosfato il valore di  $P_2O_5$ , si ha un numero che si accorda abbastanza con quelli che si possono ricavare per questa anidride dall'acido orto e metafosforico, mentre per  $P_2O_3$  dall'etere fosforoso si hanno numeri eccessivamente bassi.

« È a notarsi come spesso il valore ottico del residuo alogenico che si ricava dall'acido libero è presso a poco lo stesso di quello che si ricava dagli eteri: ciò constatarono il Nasini e il Costa per l'acido solforico e ciò vale anche qui per l'acido fosforico, mentre, come è naturale, per l'acido fosforoso si hanno forti divergenze. Se il comportamento speciale del fosfato di etile dipende dalla natura prevalentemente bibasica dell'acido fosforoso e dalla funzione di quell'atomo di ossigeno che si ammette non trovarsi nelle stesse condizioni degli altri due, è questione che abbisogna di altre esperienze per essere non dirò risolta, ma trattata.

« Nondimeno a questo riguardo mi sembra di una certa importanza il fatto che nell'acido fosfenilico, malgrado la presenza del fenile che pel solito produce dei notevoli esaltamenti nel potere rifrangente, il fosforo entra con rifrazioni atomiche assai piccole, identiche può anzi dirsi con quelle che ha nel fosfito d'etile: ciò porterebbe quasi a credere che il fosfito trietilico non fosse altro che l'etere etilico dell'acido etilfosfinico. Su tale argomento, che sino ad ora non è stato oggetto che di pochissimi studi, mi propongo di ritornare tra breve ».