

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVI.

1899

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VIII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899

sensibilità della disposizione sperimentale; che esercitando la trazione l'ago deviava, fermandosi a una posizione costante, anche quando il piccolissimo raffreddamento prodotto dalla trazione avesse avuto il tempo di dissiparsi; e che infine le escursioni dell'ago seguivano prontamente e permanentemente le variazioni del peso tensore.

Non mi pare quindi che da questa critica possano venire infirmati i risultati delle mie esperienze.

Fisica. — *Intorno alla dilatazione termica assoluta dei liquidi e ad un modo per aumentarne notevolmente l'effetto.* Nota I di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio BLASERNA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Polimerizzazione di alcune cloroanidridi inorganiche.* Nota di G. ODDO e E. SERRA ⁽¹⁾, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

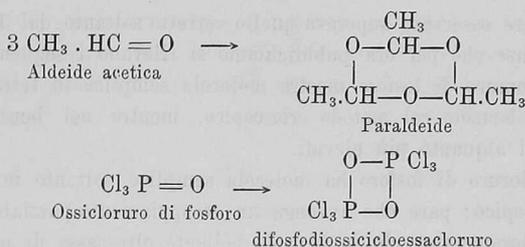
Abbiamo trovato che alcune cloroanidridi inorganiche in soluzione hanno peso molecolare variabile con la natura del solvente e la temperatura. Ricontrammo questo fenomeno per la prima volta nell'ossicloruro di fosforo: determinandone il peso molecolare col metodo ebullioscopico in soluzione nel tetraclorometano e nel benzolo ottenemmo dei valori corrispondenti alla formola doppia $(\text{POCl}_3)_2$, valori alquanto più bassi nel solfuro di carbonio, mentre nel cloroformio e nell'etere il peso molecolare corrisponde alla formola semplice POCl_3 .

Ma un fenomeno singolare si riscontra nelle soluzioni benzoliche: in queste si ottengono valori corrispondenti alla formola semplice col metodo crioscopico; e alla formola doppia, come si è detto, con quello ebullioscopico.

Poichè Reinitzer e Goldschmidt ⁽²⁾ dimostrarono che nell'ossicloruro di fosforo tutti e tre gli atomi di cloro si comportano allo stesso modo e quindi sono legati direttamente al fosforo, volendo interpretare il fenomeno di polimerizzazione, da noi trovato, si deve ammettere che l'atomo di ossigeno, legato per doppia valenza all'atomo di fosforo, tenda ad assumere la posizione anidridica, come avviene in alcuni composti ossigenati organici a funzione carbonilica, unendo due molecole in un composto ciclico saturo:

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Cagliari, settembre 1899.

⁽²⁾ Ber. d. deut. ch. Ges. XIII, 845.



Però mentre la struttura esagonale della paraldeide rende questa molecola alquanto stabile e si arriva quindi ad isolare un nuovo corpo con caratteri propri, quella tetragonale del gruppo $\equiv \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{P} \equiv$ è molto instabile e la molecola si scinde con grande facilità anche per l'azione dei solventi e della temperatura, come fu dimostrato, specialmente per le interessanti ricerche del prof. Paternò (1), ma con meccanismo non definito, per i composti ossidrilati organici in soluzione nei solventi esenti di ossidrile (2).

Abbiamo esteso queste ricerche ad altre cloroanidridi inorganiche, tenendo di mira specialmente quelle che contengono un solo atomo di ossigeno legato per doppia valenza ad un altro elemento, e tra i corpi finora studiati constatammo un comportamento identico a quello dell'ossicloruro di fosforo nel cloruro di tionile. Anch'esso in soluzione nel benzolo col metodo crioscopico ha peso molecolare corrispondente alla formola semplice SOCl_2 , mentre nelle soluzioni bollenti in cloroformio mostra molecola doppia. A causa del suo punto di ebollizione a 78° non potemmo eseguire le determinazioni in benzolo bollente.

Con altre cloroanidridi abbiamo ottenuto dei risultati i quali possono far supporre finora che avvenga soltanto polimerizzazione parziale a caldo, che varia con la natura del solvente. Diciamo finora, perchè i valori dei pesi molecolari che pubblichiamo sono stati calcolati secondo la nota formola:

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

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 da apportare sarà quasi trascurabile, poichè W. Nernst (3) con soluzioni di benzolo e cloroformio in etere trovò che il

(1) Gazzetta ch. ital. vol. XIX, pag. 640.

(2) Van' t Hoff, Vorlesungen über theor. u. phys. Ch. 2 Hef. p. 52.

(3) Zeitschrift für Physikalische Chemie 3, 129.

peso molecolare osservato superava quello corretto soltanto dal 10 al 20 %.

Dalle esperienze che per ora pubblichiamo si rilevano i seguenti fatti:

L'ossibromuro di fosforo mostra molecola semplice in tetraclorometane bollente e in benzolo col metodo crioscopico, mentre nel benzolo bollente fornisce valori alquanto più elevati.

Il solfocloruro di fosforo ha molecola semplice soltanto in benzolo col metodo crioscopico; pare che avvenga un accoppiamento parziale delle molecole in tetraclorometane, che in benzolo bollente oltrepassa di poco la metà.

Comportamento quasi identico mostrano il protocloruro di zolfo, e il cloruro di cromile. Del cloruro di solforile potemmo determinare il peso molecolare soltanto in soluzione nella benzina col metodo crioscopico e corrisponde alla molecola semplice.

1° Ossicloruro di fosforo.

Per quanto da noi si sappia, non era stata determinata finora di questa sostanza la grandezza molecolare in soluzione.

L'ossicloruro di fosforo impiegato nelle nostre ricerche lo abbiamo preparato coi seguenti tre metodi:

1. Azione dell'acqua sul pentacloruro di fosforo.
2. Ossidazione del tricloruro di fosforo con clorato potassico (1).
3. Azione del pentacloruro di fosforo sull'anidride fosforica.

Qualunque si fosse la sua provenienza, si ottenne sempre del prodotto bollente a pressione ordinaria a 107-108° che si comportava identicamente nelle soluzioni.

Ecco i risultati ottenuti. Per comodità del lettore segniamo i punti di ebollizione a pressione ordinaria dei solventi impiegati.

Per POCl_3 si calcola p. m. = 153,5
 " $(\text{POCl}_3)_2$ " " " 317

Metodo ebullioscopico (2).

a) In tetraclorometane (p. e. 78,5).

1ª SERIE.

Concentrazione	Inalz. del punto di eboll.	Peso molecolare
1,2292	0,198	326
2,5849	0,418	325
3,9460	0,573	362

(1) Derwin, Compt. Rend. 97, 576.

(2) Le costanti ebullioscopiche adottate in queste ricerche sono le seguenti:

Tetraclorometane	52,60	cloroformio	36,60
benzol	26,70	etere	21,10
solfo di carbonio	23,70	alcool etilico	11,50

come costante crioscopica del benzolo si adottò il valore empirico 49.

2^a SERIE.

1,5720	0,254	325
3,1004	0,472 ⁽¹⁾	345

b) In benzolo (p. e. 80°,5).

1^a SERIE.

2,4392	0,230	283
3,8612	0,342	301

2^a SERIE.

2,2313	0,203	288
4,5907	0,413	296

3^a SERIE.

3,1517	0,273	309
5,2026	0,450	309

c) In solfuro di carbonio (p. e. 47°)

1,8108	0,200	214
3,7204	0,355	244
5,7259	0,563	239

d) In cloroformio (p. e. 63°).

1,5690	0,360	159
4,4942	1,002	164

e) In etere (p. e. 35,6).

1,4691	0,210	147
3,7099	0,498	157

Metodo crioscopico.

In benzolo ⁽²⁾

Concentrazione	Abbass. del punto di congel.	Peso molecolare
2,0751	0,680	149
7,0886	2,283	152
10,0195	3,230	152

⁽¹⁾ Una lenta ebollizione impedisce quasi del tutto l'attacco dei turaccioli di sughero. Difatti dopo avere eseguita questa lettura si continuò a far bollire per un'ora la medesima soluzione, e si ottenne l'innalzamento 0°,477 col quale si calcola il peso molecolare 342.

⁽²⁾ Del campione di ossicloruro di fosforo impiegato in queste determinazioni ne fu ripetuta una col metodo ebullioscopico pure in benzolo e si ebbero i seguenti risultati:

Concentrazione	Inalz. del punto di eboll.	Peso molecolare
2,3763	0°,222	285

2° Cloruro di tionile.

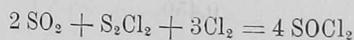
I metodi che sono stati descritti per la preparazione di questa cloro-anidride non danno un prodotto puro.

Per l'azione dell'anidride solforosa sul pentacloruro di fosforo (1), per quante distillazioni frazionate si ripetano e dentro limiti di temperatura molto ristretti, si ottiene sempre del prodotto che contiene ossicloruro di fosforo.

Alquanto più puro, ma inquinato sempre da S_2Cl_2 , si ottiene per l'azione di Cl_2O sullo zolfo disciolto in S_2Cl_2 o in CS_2 (2) e per l'azione di SO_3 su SCl_4 (3); ma i processi sono molto più lunghi e costosi.

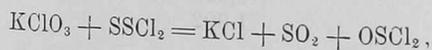
Cercammo d'investigare altri metodi di preparazione, ma senza successo. Non crediamo però del tutto inutile accennare questi tentativi:

1° Azione simultanea di SO_2 e Cl_2 sia a freddo che all'ebollizione a ricadere su S_2Cl_2 per ottenere:

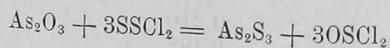


Invece SO_2 sfugge inalterata e si forma SCl_2 , anche se si getta nel pallone qualche pezzettino di PCl_5 per far incominciare la reazione.

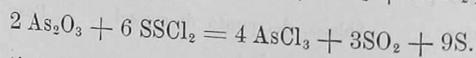
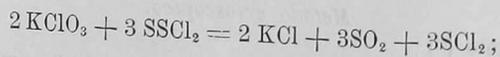
2° Partendo dalla probabilità di un'analogia di costituzione del cloruro di tionile $O=S=Cl_2$ col protocloruro di zolfo $S=S=Cl_2$, abbiamo cercato di sostituire in questo ultimo un atomo di S con O, sia per ossidazione con $KClO_3$, con la speranza di ottenere:



sia per l'azione dell'anidride arseniosa, secondo l'equazione:



avviene invece rispettivamente:



Falliti questi tentativi, abbiamo dovuto eseguire le nostre ricerche col cloruro di tionile preparato col primo metodo accennato, impiegando una frazione che, dopo ripetute distillazioni frazionate, bolliva tra 78-80°. Essa conteneva però ancora il 5,22 % di $POCl_3$, come ci mostrò la seguente analisi:

Gr. 0,9339 di prodotto fornirono gr. 0,0353 di pirofosfato magnesiaco.

In cloroformio col metodo ebullioscopico.

(1) Persoz e Bloch, *Comp. Rend.* 28, 86; U. Schiff, *Ann. d. Ch.* 102 111.

(2) Wurtz, *Comp. Rend.* 62, 460.

(3) Michaelis, *Ann. d. Chim.* 274, 184.

Concentrazione	Inalz. del punto di eboll.	Peso molecolare
1,2937	0,203	233
2,2930	0,340	240

In benzolo col metodo crioscopico.

Concentrazione	Abbass. del punto di congel.	Peso molecolare
1,8855	0,838	110
3,6672	1,661	108

Mostrammo come nel cloroformio il peso molecolare dell'ossicloruro di fosforo corrisponda alla molecola semplice. Tenendo conto della quantità di questo corpo che il cloruro di tionile impiegato conteneva, i due risultati ottenuti per il peso molecolare diventano: 229 e 235 (1).

Per SOCl_2 si calcola peso molecolare 119
 " $(\text{SOCl}_2)_2$ " " " 238

3. Ossibromuro di fosforo.

L'abbiamo preparato per l'azione di 1 mol. di H_2O su 1 mol. di PBr_5 ; per purificare il prodotto ottenuto si fece fondere e cristallizzare parzialmente ripetute volte, decantando sempre la porzione rimasta liquida: si ottenne così come massa bianca cristallina, quasi del tutto incolore, p. f. 52° . Nella letteratura non abbiamo riscontrato alcuna determinazione di peso molecolare per questo prodotto.

Col metodo ebullioscopico.

a) In tetraclorometano,

Concentrazione	Inalz. del punto di eboll.	Peso molecolare
1,7468	0,319	287
5,1251	0,868	310

b) In benzolo.

3,4068	0,258	352
6,9340	0,553	334

Col metodo crioscopico in benzolo.

Concentrazione	Abbass. del punto di congel.	Peso molecolare
3,6423	0,591	308
6,0899	1,022	293

Per POBr_3 si calcola peso molecolare = 287

(1) Nel computo per la correzione abbiamo preso per l'ossicloruro di fosforo in cloroformio il peso molecolare 161,5 media delle due determinazioni esposte avanti.

5. Protocloruro di zolfo.

Abbiamo voluto comprendere in questo studio anche il protocloruro di zolfo, perchè nessun fatto esclude finora che la costituzione di questo corpo si possa ritenere, come si è detto avanti, $S=SCl_2$ paragonabile a quella del cloruro di tionile $O=SCl_2$. Raoult ne determinò la grandezza molecolare col metodo crioscopico, usando come solvente la benzina e l'acido acetico, e ottenne valori corrispondenti alla formola semplice S_2Cl_2 .

Noi abbiamo eseguito quindi soltanto le determinazioni col metodo ebullioscopico, usando come solvente il tetraclorometano e il benzolo.

a) In tetraclorometano:

Concentrazione	Inalz. del punto di eboll.	Peso molecolare
2,0089	0,612	172
2,7517	0,834	173
3,5136	1,092	169
4,3767	1,342	171
5,8811	1,792	172

b) In benzolo:

	Inalz. del punto di eboll.	Peso molecolare
2,6177	0,362	193
4,5503	0,665	182
6,9569	0,998	185
8,1522	1,207	130

Per S_2Cl_2 si calcola peso molecolare = 135.

6. Cloruro di cromile.

Questa cloroanidride ci fu fornita dalla Fabbrica Kahlbaum e prima d'impiegarla venne distillata, raccogliendo a 118° . Di essa non era stata determinata la grandezza molecolare nelle soluzioni.

Col metodo ebullioscopico.

a) In tetraclorometano:

1 ^a SERIE.		
Concentrazione	Inalz. del punto di ebull.	Peso molecolare
1,0202	0,220	243
2,4518	0,570	225
2 ^a SERIE.		
1,1469	0,250	241
2,7752	0,635	228
4,4912	1,008	234

In soluzione nel benzolo si ricavano valori troppo elevati e poco concordanti, forse perchè i due prodotti reagiscono in parte fra di loro. I risultati da noi ottenuti sono difatti i seguenti:

1,8415	0,093	528
4,5144	0,273	441

Col metodo crioscopico in benzolo.

Concentrazione	Abbass. del punto di congel.	Peso molecolare
1,7176	0,479	175
3,6498	1,081	165
Per CrO_2Cl_2 si calcola peso molecolare = 155,5		
"	$(\text{CrO}_2\text{Cl}_2)_2$	" " 311

Cloruro di solforile.

Fu preparato facendo passare simultaneamente Cl_2 e SO_2 in un tubo contenente pezzettini di canfora.

Questa cloroanidride non si presta allo studio col metodo ebullioscopico, sia per il suo basso punto di ebullizione, sia perchè reagisce col solfuro di carbonio e forse anche con l'etere.

Nel solfuro di carbonio abbiamo osservato che invece d'innalzamento avviene abbassamento nel punto di ebullizione e si svolge SO_2 . Descriveremo questa reazione in altro lavoro.

In soluzione nel benzolo col metodo crioscopico ottenemmo i seguenti risultati:

Concentrazione	Abbass. del punto di congel.	Peso molecolare
2,5063	0,938	131
7,0741	2,631	131

Per SO_2Cl_2 si calcola il peso molecolare 135.

Chimica. — *Sulla polimerizzazione di alcune cloroanidridi inorganiche.* Parte II. Nota di G. ODDO ⁽¹⁾, presentata dal Socio E. PATERNO.

In continuazione delle ricerche pubblicate in collaborazione col dott. E. Serra, ho voluto studiare se fosse possibile ottenere derivati della forma polimerica dell'ossicloruro di fosforo: $\text{Cl}_3\text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{PCl}_3$ e se tra quelli che sono stati descritti finora ve ne fosse qualcuno che vi appartenesse.

Per raggiungere questo scopo mi sono accinto a ripetere lo studio dell'azione dell'acqua sul pentacloruro di fosforo, di alcune altre reazioni che

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale dell'Università di Cagliari, settembre 1899.