

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

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 $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ si calcola peso molecolare = 155,5		
"	$(\text{CrO}_2\text{Cl}_2)_2$	311

*Cloruro di solforile.*

Fu preparato facendo passare simultaneamente  $\text{Cl}_2$  e  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$ . 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  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  si calcola il peso molecolare 135.

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

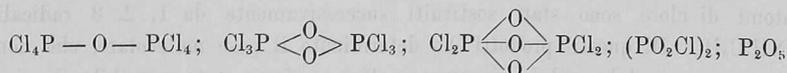
In continuazione delle ricerche pubblicate in collaborazione col dott. E. Serra, ho voluto studiare se fosse possibile ottenere derivati della forma polimerica dell'ossicloruro di fosforo:  $\text{Cl}_3\text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{PCl}_3$  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

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

conducono alla formazione di cloroanidridi contenenti fosforo e finalmente delle anilidi e degli eteri fenolici.

Nell'azione dell'acqua sul pentacloruro di fosforo ho osservato che di tutta la serie di corpi:



la cui formazione si può prevedere che possa avvenire facendo agire su due molecole di pentacloruro da una sino a cinque molecole di acqua, si ottengono soltanto il 2°, il 3° e il 5° termine. Il 3°, cloruro di pirofosforile, si forma però in piccola quantità, e le reazioni col variare della quantità dell'acqua tendono alla formazione predominante del 2° termine (1) o dell'anidride.

Difatti impiegando per 2 mol. di  $\text{PCl}_5$  1 mol. di  $\text{H}_2\text{O}$  resta metà di  $\text{PCl}_5$  inalterato e si forma esclusivamente ossicloruro, che si ottiene pure con rendimento teorico per l'azione di 2 mol. di  $\text{H}_2\text{O}$ ; con 3 mol. di  $\text{H}_2\text{O}$  si ricavano ossicloruro in prevalenza e inoltre poco  $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$  e poca anidride fosforica; lo stesso avviene con 4 mol. di  $\text{H}_2\text{O}$ , ma aumenta notevolmente la quantità di  $\text{P}_2\text{O}_5$ . I medesimi prodotti si ricavano se invece che dal pentacloruro si parte dall'ossicloruro di fosforo.

Il cloruro di metafosforile ( $\text{PO}_2\text{Cl}$ ) non solo non sono riuscito a prepararlo per l'azione dell' $\text{H}_2\text{O}$  sul pentacloruro e sull'ossicloruro, ma nemmeno per l'azione dell'ossicloruro di fosforo sull'anidride fosforica a ricadere, sia direttamente che in soluzione benzolica; nè l'ottenne Huntley (2) facendo reagire i due corpi in tubi chiusi a 200°.

Un corpo il quale presentava per lo scopo delle mie ricerche uno speciale interesse è il fosfonitrile di Gladstone, poco studiato, e al quale tuttavia si attribuisce nei trattati la formola semplice  $\text{NPO}$  (3). Ne ho ripetuta la preparazione col metodo di Gladstone; ma sia per la temperatura elevata alla quale si forma, che per i caratteri fisici e chimici, ho dovuto convincermi che esso deve avere una molecola polimerica di  $\text{NPO}$ .

Tentai di ottenere un corpo della costituzione  $\text{NP} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{PN}$  facendo agire sulle soluzioni bollenti di ossicloruro in benzolo anidro la corrente di  $\text{NH}_3$  anidra, però constatatai che si formano esclusivamente le amidi dell'acido fosforico, che precipitano, e il solvente a reazione completa nulla

(1) Avverto che per semplificare il ragionamento in tutte queste ricerche per una molecola di ossicloruro di fosforo, intenderò indicare quella corrispondente alla formola ciclica  $\text{Cl}_3\text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{PCl}_3$ .

(2) Chem. Soc. 59, 202.

(3) Dammer, vol. II, 1°, pag. 152.

contiene. Tentai ugualmente di prepararlo facendo agire il cloruro ammonico sulla soluzione bollente di ossicloruro di fosforo in benzolo, ma anche dopo parecchie ore di ebollizione non si constata reazione alcuna.

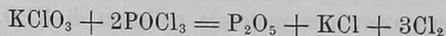
Si conoscono derivati dell'ossicloruro di fosforo  $OPCl_3$  nei quali i tre atomi di cloro sono stati sostituiti successivamente da 1, 2, 3 radicali  $-NH.C_6H_5$ . Di questi prodotti ho determinato il peso molecolare, che non si conosceva, ed ho voluto ricercare inoltre se fosse stato possibile, impiegando le soluzioni bollenti di ossicloruro di fosforo in benzolo, preparare anilidi derivanti dalla formola ciclica  $Cl_3P \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \end{matrix} PCl_3$  con sostituzione di radicali in numero dispari. Mentre però ho potuto dimostrare che le anilidi finora conosciute danno dei valori alquanto superiori a quelli che si richiedono per la formola semplice, facendo variare la quantità dei reattivi sono riuscito ad ottenere sempre quelle anilidi conosciute e non ho ricavato che un solo composto al quale, per il suo punto di fusione molto elevato, spetterà molto probabilmente la formola doppia  $(C_6H_5N=PO-NH.C_6H_5)^2$ ; ma di questo per la sua scarsissima solubilità nei solventi organici non ho potuto dimostrare la grandezza molecolare.

Se il radicale positivo  $C_6H_5NH-$  sostituito al cloro indebolisce notevolmente la tendenza dell'ossicloruro a polimerizzarsi, il radicale negativo  $C_6H_5O-$  la fa scomparire del tutto, poichè ho dimostrato che gli eteri fenolici conosciuti hanno formola semplice esattamente, ed eteri della serie dispari (formola doppia) non se ne formano.

Questo lavoro mi ha condotto inoltre a scoprire i seguenti fatti:

1) Un metodo di preparazione del cloruro di pirofosforile, col quale si ottiene con rendimento superiore a quello dei metodi finora descritti. Consiste nell'azione di  $PCl_5$  su  $P_2O_5$ .

2) Che nell'azione del clorato potassico sull'ossicloruro di fosforo si svolge lentamente tutto il cloro e restano soltanto anidride fosforica e cloruro potassico, secondo l'equazione:



Si ha così un metodo comodo di clorurazione nel quale si può calcolare la quantità di cloro che si vuole impiegare.

3) Che per l'azione del calore sulle monoanilidi  $RNHPOCl_2$  si elimina una molecola di  $HCl$  e si forma una nuova classe di composti fosforati, che descriverò in altra memoria.

Pubblicherò quanto prima queste ricerche.

1. *Azione dell'acqua sul pentacloruro e sull'ossicloruro di fosforo.*

Impiegai un apparecchio a ricadere, chiuso con valvola ad  $H_2SO_4$  e nel quale il pallone e il refrigerante erano attaccati a smeriglio.

Il pentacloruro veniva pesato nel pallone in cui doveva avvenire la reazione, e l'acqua dentro piccole bolle di vetro con punta capillare, aperte ad una sola estremità. Veniva così evitata ogni azione brusca e lo sviluppo tumultuoso di torrenti di acido cloridrico, che avrebbe alterato i rapporti ponderali delle due sostanze che reagivano.

1)  $2\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Cessato lo sviluppo di  $\text{HCl}$  resta poco  $\text{PCl}_5$  allo stato solido, ma se ne deposita molto col raffreddamento in modo da raggiungere la metà del prodotto impiegato. Nella porzione liquida determinai il cloro e il peso molecolare in soluzione nel benzolo col metodo ebullioscopico. Era ossicloruro di fosforo.

2)  $2\text{PCl}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ottenni ossicloruro di fosforo con rendimento teorico.

3)  $2\text{PCl}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Il prodotto della reazione distillato sotto 3 cm. di pressione a bagno di lega fornì prima ossicloruro, che passò a  $46-47^\circ$ , la temperatura salì poscia rapidamente e tra  $125-127^\circ$  distillò piccola quantità di liquido che all'analisi fornì valori corrispondenti a quelli del cloruro di pirofosforile.

Gr. 0,2732 di sostanza fornirono gr. 0,6263 di  $\text{AgCl}$ .

trovato %	calcolato per $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$	
Cl 56,69	56,35	
Concentrazione	Inalz. del punto d'ebull.	Peso molecolare
1, 4706	0, 150	262
2, 5959	0, 258	268
Per $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$ si calcola p. m. = 251.		

Nel palloncino della distillazione rimase un po' di sostanza solida, che si rigonfia. Da questa la benzina quasi nulla estrae, l'acqua invece dà luogo a sviluppo di notevole quantità di calore con sibilo durante la reazione, e la soluzione acquosa, se il pallone è stato lavato sufficientemente con benzolo, contiene pochissimo cloro. Credo quindi che questo residuo sia costituito quasi esclusivamente da anidride fosforica.

4)  $2\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ . I prodotti della reazione sono del tutto identici ai precedenti; soltanto nel rendimento è diminuito notevolmente l'ossicloruro, il cloruro di pirofosforile è in quantità quasi uguale che nella precedente reazione ed è aumentata notevolmente l'anidride fosforica.

5)  $(\text{POCl}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  e  $(\text{POCl}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Si ottengono prodotti e rendimenti del tutto identici a quelli della reazione 3<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup>. Anche Besson (1) aveva osservato la formazione di cloruro di pirofosforile.

Se si fa compire la reazione in soluzione bollente di benzolo, si forma esclusivamente  $\text{P}_2\text{O}_5$  che precipita, e resta dell'ossicloruro inalterato.

(1) Comp. Rend. 124, 1099.

2. Azione del pentacloruro di fosforo  
sull'anidride fosforica. Preparazione del cloruro di pirofosforile.

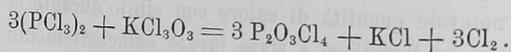
Nel trattato di Dammer <sup>(1)</sup> questa reazione viene attribuita a Kolbe e Lautemann; però la citazione è errata e con i mezzi letterari che ho avuto a disposizione non sono riuscito a trovare l'autore.

Ne ho ripetuto lo studio ed ho constatato che oltre l'ossicloruro si forma una discreta quantità di cloruro di pirofosforile, anzi ho potuto assicurarmi che di tutti i processi descritti finora per prepararlo questo sia da preferirsi per rapidità e rendimento.

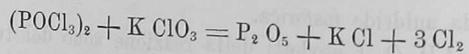
Ho riscaldato a bagno maria gr. 62,55 di  $\text{PCl}_5$  (3 mol.) con gr. 14,2 di  $\text{P}_2\text{O}_5$  (1 mol.). Dopo circa un minuto il miscuglio incomincia a liquefarsi ed è liquido completamente in circa un'ora. Circa  $\frac{5}{6}$  del prodotto ottenuto distillarono a  $107-108^\circ$ , la temperatura salì poscia a  $110^\circ$ . Sospesi allora la distillazione, decantai il liquido in un palloncino Erlenmeyer e lo distillai sotto 2 cm. di Hg frazionatamente, usando un apparecchio, che descriverò in una Nota successiva. Passò ancora un poco di ossicloruro e raccolsi poscia tra  $125-127^\circ$  gr. 10 di cloruro di pirofosforile come liquido limpido, incolore, che fuma all'aria un po' meno dell'ossicloruro di fosforo. Credetti inutile ripeterne l'analisi, perchè tutti i suoi caratteri coincidevano con quelli del prodotto che ottenni per l'azione di  $3\text{H}_2\text{O}$  su  $2\text{P Cl}_5$ .

3. Azione del clorato potassico sull'ossicloruro di fosforo.

Tentai questa reazione nell'intento di ottenere, per mezzo di una sostituzione parziale, un metodo semplice per preparare il cloruro di pirofosforile:



La reazione invece si compie in questo senso:



e l'eccesso di ossicloruro di fosforo resta inalterato.

A gr. 46,05 di ossicloruro di fosforo (3 mol.) aggiunti, a porzioni di circa gr. 0,5 per volta, gr. 6,125 di  $\text{KClO}_3$  (1 mol.) mentre riscaldava a bagno maria. La reazione incomincia lentamente anche a temperatura ordinaria e procede sempre lenta anche a caldo, mentre il cloro si sviluppa, e non era completa ancora del tutto dopo sei ore di riscaldamento. Trascorsa una notte separai, filtrando rapidamente, il liquido dal precipitato. Il primo era ossicloruro di fosforo e quest'ultimo un miscuglio di anidride fosforica e cloruro potassico assieme a piccola quantità di clorato potassico.

<sup>(1)</sup> Vol. II, 1<sup>o</sup>, 133.

Analogamente ossidando il tricloruro di fosforo con clorato potassico si ottiene ossicloruro assieme soltanto a tracce di anidride fosforica e non si forma affatto cloruro di pirofosforile.

Descriverò quanto prima alcune applicazioni di questo metodo di clorurazione.

4. *Sulle anilidi dell'acido fosforico.*

Per tentare di ottenere tutta la serie delle sei anilidi derivanti dalla formola ciclica dell'ossicloruro, feci agire sulla soluzione nel benzolo bollente di questo corpo il cloridrato di anilina anidro, in apparecchio a ricadere, chiuso con valvola ad acido solforico, nel quale il pallone al solito era attaccato al refrigerante a smeriglio, e riscaldai a bagno maria senza interruzione sino a reazione completa.

Ecco i risultati ottenuti:

1) 1 mol. di ossicloruro con 1 mol. di cloridrato di anilina. Impiegando gr. 6,475 di cloridrato di anilina, gr. 15,35 di ossicloruro di fosforo e c. 50 di benzolo anidro la reazione si compie in circa 8 ore: cessa allora lo sviluppo di HCl e si ha soluzione completa. Nulla cristallizza col raffreddamento. Scacciato il solvente e in gran parte l'eccesso di ossicloruro a bagno di acqua salata col riposo il residuo si raggiglia, dopo circa mezz'ora, in una massa cristallina, di colore bianco sporco.

Decantando il liquido che l'inquina, il quale non contiene altro che la medesima sostanza disciolta in un po' di ossicloruro, il prodotto cristallizzato da benzina e ligroina a riparo dell'umidità fonde 85-86° e per tutti i caratteri coincide con lo fossoibicloromonoanilide  $C_6H_5NH.POCl_2$  descritta da A. Michaelis e G. Schulze (1). Ne determinai il cloro e il peso molecolare, che non era conosciuto.

Gr. 0,2233 di sostanza fornirono gr. 0,3034 di AgCl.

Trovato %	Calcolato per $C_6H_5NPOCl_2$
Cl 33,58	33,80

Peso molecolare:

a) In benzolo con metodo ebullioscopico:

Concentrazione	Innalz. del punto d'eboll.	Peso molecolare
0,7944	0,099	215
3,1852	0,344	247
5,2183	0,505	276

b) In benzolo col metodo crioscopico:

Concentrazione	Abbass. del punto di congel.	Peso molecolare
0,9676	0,215	221
1,8323	0,352	252

Per  $C_6H_5NH.POCl_2$  si calcola p. m. = 210.

(1) Berichte XXVI, pag. 2939.

Mentre nelle soluzioni molto diluite si hanno valori che corrispondono alla molecola semplice con tutti e due i metodi, col crescere della concentrazione invece i valori s'innalzano alquanto rapidamente, accennando anche in questo caso alla formazione di molecole doppie nella soluzione.

Michaelis e Schulzen (1) hanno osservato che questo corpo nel vuoto distilla con parziale decomposizione: io ho visto invece che a circa 90° incomincia a svilupparsi HCl, a 100° lo sviluppo è rapido e a 180° dopo qualche minuto è cessato, dopo essersi eliminata 1 molecola di HCl per ciascuna molecola di sostanza: il residuo è un prodotto nuovo che descriverò in altra pubblicazione.

Se s'impiega un grande eccesso di ossicloruro di fosforo, cioè 2 mol. su 1 mol. di cloridrato di anilina, i risultati sono identici e resta l'eccesso di ossicloruro di fosforo inalterato.

Il senso in cui avvennero queste reazioni mi fecero risparmiare l'esperienza con 2 mol. di cloridrato di anilina e 1 mol. di ossicloruro.

2) 3 mol. di cloridrato di anilina e 1 mol. di ossicloruro di fosforo. Impiegando gr. 9,71 di cloridrato, gr. 7,67 di ossicloruro e cc. 60 di benzolo anidro anche dopo 96 ore di ebollizione continua rimaneva della sostanza non disciolta, però non si sviluppava più HCl; ciò indicava che la reazione era terminata. Filtrai nel vuoto la soluzione bollente e lavai con benzolo anidro il residuo sul filtro. Il liquido filtrato col raffreddamento diede subito un precipitato bianco cristallino che, raccolto e cristallizzato due volte dall'alcool bollente, si ottenne in bellissimi aghi bianchi p. f. 171-172°. Esso aveva tutti i caratteri della monoclorofosfoossidianilide  $(C_6H_5NH)_2POCl$ , descritta da Michaelis e Schulze (2).

Non ne potendo determinare il peso molecolare nel benzolo, perchè vi si scioglie pochissimo, impiegai l'alcool assoluto col metodo ebullioscopico:

Concentrazione	Innalz. del punto d'eboll.	Peso molecolare
1,3856	0,059	270
2,1908	0,119	212
3,6192	0,220	184

Per  $(C_6H_5NH)_2POCl$  si calcola p. m. = 266,5.

Mentre nella prima determinazione si ha un valore che coincide con quello che si richiede per la formola semplice, col crescere della concentrazione e col prolungarsi dell'ebollizione si ottengono dei numeri sempre più piccoli, perchè la sostanza, contrariamente a quanto asseriscono Michaelis e Schulze, reagisce lentamente con l'alcool.

Null'altro contenevano le acque madri. Il residuo sul filtro, disseccato nel vuoto, pesava gr. 1,02; l'acqua bollente non ne disciolse che tracce e

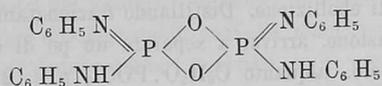
(1) L. c. pag. 2939.

(2) Berichte (1894) XXVII, pag. 2574.

lasciò una polvere bianca, alquanto splendente che, disseccata, annerisce e poi fonde a 320-325°. È pochissimo solubile in tutti i solventi ordinari, l'acido cloridrico e le soluzioni alcaline lo intaccano difficilmente anche a caldo, mentre l'acido solforico la decompone in anilina ed acido fosforico. Ha tutti i caratteri quindi dell'a ossifosfoazobenzolanilide ottenuta da Michaelis ed E. Silberstein<sup>(1)</sup> riscaldando la clorofosfoossidianilide o facendo reagire all'ebollizione 2 mol. di cloridrato di anilina su 1 mol. di POCl<sub>3</sub> diluito con xilol, o riscaldando l'anilide terziaria (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH)<sub>3</sub>PO con anilina.

Il punto di fusione 357°, indicato dai predetti chimici, però è troppo elevato, perchè un campione che preparai con uno dei metodi da loro descritti, fuse, dopo essersi annerito, a 320-325° come la sostanza da me ottenuta.

Per i caratteri di solubilità non ne potei determinare il peso molecolare. Però il punto di fusione molto più elevato perfino della trianilide dell'acido fosforico, la quale fonde a 212-213°, i caratteri di solubilità e la formazione dei prodotti di addizione di una molecola di alcool etilico o fenolo con due di sostanza, descritti da Michaelis e Silberstein, mi fanno ritenere come fondata l'ipotesi che a questo corpo spetti la formola:



derivante dalla formola ciclica dell'ossicloruro, che, come si è visto, è quella che esiste nelle soluzioni bollenti di benzolo e forse anche di xilol.

L'aver ottenuto in questa reazione anche la ossifosfomonoclorodianilide, della quale potei determinare il peso molecolare, mi fece risparmiare lo studio della reazione con 4 mol. di cloridrato di anilina su 1 mol. di ossicloruro.

3) 5 mol. di cloridrato di anilina e 1 mol. di ossicloruro. Si ottengono i medesimi prodotti della reazione precedente e resta una discreta quantità di cloridrato inalterato.

4) 6 mol. di anilina e 1 mol. di ossicloruro di fosforo. Versai in un pallone gr. 11 di anilina con cc. 30 di benzolo anidro, riscaldai all'ebollizione a ricadere e dall'estremità superiore del refrigerante Schiff, al quale il pallone della reazione era attaccato, versai a goccia gr. 3,2 di ossicloruro di fosforo: la reazione si compiva istantaneamente e se l'ossicloruro di fosforo si versava in una certa quantità, avveniva proiezione della massa, mentre precipitava subito una massa bianca cristallina. Si continuò a riscaldare per circa quindici minuti, dopo raffreddamento si separò il solvente e il residuo si cristallizzò due volte dall'alcool. Fuse a 212-213° ed era la trianilide dell'acido ortofosforico, descritta da U. Schiff<sup>(2)</sup> e in seguito da Michaelis e Soden<sup>(3)</sup>, che preparata col mio metodo si purifica più facilmente.

(1) Berichte XXVIII.

(2) Ann. d. Ch. 101, 303.

(3) Ibid. 229, 334.

Ne determinai il peso molecolare col metodo ebullioscopico in soluzione nell'alcool assoluto, poichè nel benzolo è completamente insolubile.

Concentrazione	Inalz. del punto d'eboll.	Peso molecolare
1,4676	0,047	359
2,6801	0,086	358

Per  $(C_6H_5NH)_3PO$  si calcola p. m = 323

Michaelis e Silberstein dicono di aver trovato invece il peso molecolare 280 col metodo crioscopico, ma non indicano in quale solvente.

*Eteri fenolici.*

Anche in queste ricerche agii in soluzioni bollenti di benzolo. I prodotti che si ottengono facendo variare il numero delle molecole del fenolo e dell'ossicloruro sono identici, varia soltanto la quantità relativa.

1) 6 mol. di fenolo e 1 mol. di ossicloruro. Lo sviluppo di HCl cessò dopo circa 30 ore di ebollizione. Distillando frazionatamente e ripetute volte il prodotto della reazione, arrivai a separare un po' di ossicloruro di fosforo inalterato, molto fenolo, alquanto  $C_6H_5O \cdot POCl_2$  p. e. 237-238° (1), pochissimo  $(C_6H_5O)_2POCl$ , che non si riesce a purificare e molto etere trifenilico dell'acido fosforico p. f. 52° mescolato a piccola quantità di  $(C_6H_5O)_2POH$  p. f. 60-61°, che rimangono nel pallone della distillazione a temperatura superiore ai 360°, e si separano e purificano facilmente col metodo descritto da Autenrieth (2).

2) 2 mol. di fenolo e 1 ½ mol. di ossicloruro. La durata della reazione è quasi uguale alla precedente, resta molto ossicloruro inalterato, passa anche un po' di fenolo, poi molto  $C_6H_5O \cdot POCl_2$  p. e. 237°-238°, pochissimo  $(C_6H_5O)_2POCl$  e anche una certa quantità di etere trifenilico dell'acido fosforico mescolato, al solito, ad acido difenilfosfinico.

Per questa uniformità di comportamento credetti inutile insistere con altri rapporti molecolari dei due reagenti.

Determinai il peso molecolare, che non era conosciuto, sia di  $C_6H_5O \cdot POCl_2$  che dell'etere neutro  $(C_6H_5O)_3PO$  in soluzione nel benzolo col metodo ebullioscopico.

1) Sostanza p. e. 237-238°  
gr. 0,5232 di sostanza fornirono gr. 0,7155 di AgCl

trovato %	calcolato per $C_6H_5O_2PCL_2$
Cl 33,85	33,64

(1) Berichte XXIX 727.

(2) Berichte XXX 2372.

Concentrazione	Inalz. del punto d'ebull.	Peso molecolare
1,8876	0,242	208
3,7261	0,492	202

Per  $C_6H_5O.POCl_2$  si calcola p. m. = 211.

2) Etere trifenilico dell'acido ortofosforico.

Concentrazione	Inalz. del punto d'ebull.	Peso molecolare
2,0207	0,176	306
2,9641	0,266	297

Per  $(C_6H_5O)_3PO$  si calcola p. m. = 326.

**Geologia.** — *I roditori pliocenici del Valdarno Superiore.* Nota preliminare del dott. CAMILLO BOSCO, presentata dal Socio CARLO DE STEFANI.

I paleontologi che si occuparono della fauna mammalogica delle formazioni plioceniche lacustri del Valdarno Superiore, citarono anche alcuni animali dell'ordine dei roditori, distinguendoli anzi con nomi specifici, ma senza pubblicarne descrizioni nè cenni sommarî qualsiasi, se si eccettua una brevissima descrizione di un palato di *Lepus valdarnensis* data dal Weithofer.

Per cortesia dei preposti alla direzione del Museo paleontologico dell'Istituto di studi superiori in Firenze e del Museo dell'Accademia Valdarnese Del Poggio in Montevarchi avendo potuto avere a mia disposizione, non solo il materiale che era stato consultato dai suddetti paleontologi, ma anche altri fossili di recente scoperti, ho creduto che non fosse del tutto inutile uno studio completo di tutti i resti di roditori pliocenici del Valdarno Superiore; e mentre ne ho preparato una memoria descrittiva, ne presento ora un cenno preliminare.

Le specie che io ho riconosciute non sono numerose. Devesi però notare che trattasi di un ordine di animali che comprende in massima parte specie assai piccole, le cui ossa vanno facilmente distrutte; e che nel Valdarno Superiore i resti di vertebrati trovandosi sparsi qua e là le ricerche dei paleontologi sono assai difficili, ed il più spesso le ossa piccole, appena vengono messe allo scoperto dai lavoratori della terra, vanno disperse.

*Castor plicidens* Major.

1875. *Castor plicidens Forsyth-Major, Considerazioni sulla fauna dei mammiferi pliocenici e postpliocenici di Toscana* (Atti della Società toscana di scienze naturali, vol. I, pag. 40 Pisa).

1876. *Castor Rosinae Forsyth-Major, Sul livello geologico del terreno nel quale fu trovato il cranio dell'Olmo* (Archivio per l'antropologia e l'etnografia, vol. VI, pag. 345. Firenze).