

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

fusione del cloroplatinato (200°) e dell'urea (145°) ci fecero riconoscere che si trattava unicamente di tetraidrochinolina inalterata.

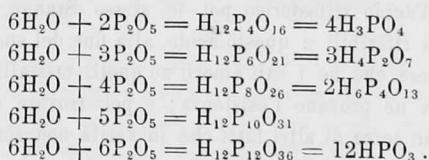
La soluzione acquosa riscaldata svolse piccole quantità di azoto proveniente da una base primaria; la distillazione in corrente di vapore ci fornì tracce di un fenolo che non potemmo identificare per l'esigua quantità; tuttavia ne preparammo un bromoderivato che, purificato per quanto fu possibile, fuse a 85°. Il tribromofenolo fonde a 92°, perciò potrebbe trattarsi semplicemente di fenolo.

Dopo la separazione del fenolo il liquido conteneva ancora il cloridrato di una base terziaria che riconoscemmo subito essere chinolina proveniente dalla disidrogenazione della tetraidrochinolina, dal punto d'ebullizione (235°), dal cloroplatinato che fondeva a 222° e dal bicromato che fondeva a 164°, conforme ai dati degli autori.

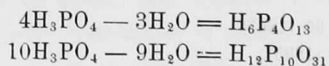
Dai risultati di queste nostre esperienze si rileva che il comportamento delle sostanze eterocicliche azotate in presenza del nickel suddiviso, può essere diverso a seconda del loro grado d'idrogenazione; e però noi ci proponiamo di estendere questo studio anche ad altre basi di simile tipo.

**Chimica.** — *I Polifosfati.* Nota di N. PARRAVANO e G. CANNIZZARO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Fleitmann e Henneberg <sup>(1)</sup> nel 1848, proseguendo gli studi di Graham sugli acidi del fosforo, allo schema ben noto dato da questi per rappresentare la proprietà dell'anidride fosforica di combinarsi con l'acqua in diverse proporzioni, ne sostituirono un altro, in cui figurano sei molecole di acqua che si combinano con quantità successivamente crescenti di anidride:



Essi interposero perciò fra l'acido pirofosforico e il metafosforico due nuovi acidi, uno a quattro e uno a dieci atomi di fosforo nella molecola, i quali si possono considerare derivanti, come il pirofosforico, da più molecole di acido fosforico per eliminazione di acqua:



(1) Lieb. Ann., 65, 324.

Per dare consistenza di realtà al nuovo schema, F. e H. si accinsero alla dimostrazione sperimentale dell'esistenza dei due nuovi acidi. Ed infatti riuscì ad essi di ottenere da una parte alcuni sali del tipo dell'acido tetrafosforico, e dall'altra un sale di argento insolubile della composizione di un decafosfato di argento.

Dopo F. e H., dei tetrafosfati si occuparono Gerhardt, che li ritenne sali doppi di pirofosfato neutro e acido, e Uelsmann (1), che ripreparò e analizzò i sali di sodio e di argento.

In seguito poco altro si è fatto sui polifosfati: Schwarz (2), e Stange (3) hanno preparato altri sali riferibili ad un altro acido polifosforico, l'acido trifosforico  $H_5P_3O_{10}$ , e recentemente uno di noi (4) ha reso nota l'analisi di un polifosfato di sodio corrispondente al penultimo termine della serie di F. e H.

Come si vede, sono poche le notizie intorno a questi composti. Non si sa quanti ne esistono, e quindi, volendoli riferire, come oggi si fa, ad acidi fosforici condensati, non si sa fino a che punto si spinge la complessità dei prodotti di condensazione dell'acido fosforico, perchè, oltre i ricordati tri-, tetra- e decafosfati, Schwarz ad es. accenna alla possibile esistenza di un altro composto  $9Na_2O \cdot 5P_2O_5$ . E d'altra parte neppure si conosce la natura vera di questi sali. Gli autori che li hanno ottenuti li hanno considerati sali degli acidi tri- e tetrafosforici; ma non si può dire che ne abbiano dato la dimostrazione. Il tetrafosfato di sodio, secondo F. e H., ha per caratteristiche la insolubilità del sale di magnesio che lo differenzia dal metafosfato, e la solubilità del sale di argento che lo distingue dal pirofosfato. Ora, la prima asserzione si basa sopra una sola analisi del solo magnesio in un sale che nel precipitare, a somiglianza di quel che fanno molti prodotti simili, trascina forse con sé del sale di sodio; la seconda affermazione è errata, perchè non è vero che il pirofosfato di argento sia insolubile in eccesso di pirofosfato di sodio. Per l'acido trifosforico poi lo stesso Stange, dopo aver descritto numerosi sali riferibili a questo acido, alla fine del suo lavoro si vede obbligato a riconoscere che nè i sali amorfi nè quelli cristallizzati preparati da lui e da Schwarz ne provano l'esistenza; e per trovare questa prova è costretto ad andare in cerca di altri fatti che in verità non sono più evidenti di quelli che egli non ritiene dimostrativi.

Sono adunque molto manchevoli le nostre conoscenze su questa categoria di composti, e causa ne sono in parte anche le difficoltà che si incontrano a studiarli: difficoltà analitiche, perchè leggieri differenze nella composizione dei sali — soprattutto possibili in composti che come questi cristallizzano

(1) Lieb. Ann., 118, 99 (1865).

(2) Z. f. An., 9, 249 (1895).

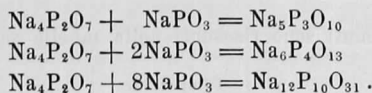
(3) Z. f. An., 12, 444 (1896).

(4) Rend. Soc. Chim. di Roma, anno V, 32.

male nel seno di liquidi molto densi — rendono molto difficile distinguere se si ha a che fare con impurezze di metafosfato, oppure con un miscuglio di diversi fosfati; difficoltà di interpretazione dei risultati per la tendenza che sia il pirofosfato, sia le diverse forme polimere del metafosfato hanno a dare sali doppi.

Noi abbiamo creduto perciò interessante eseguire sui polifosfati delle esperienze con criteri diversi da quelli seguiti finora.

I polifosfati si possono considerare derivati dall'unione di pirofosfato con metafosfato; così per i sali di sodio si ha:



E infatti, fondendo assieme pirofosfato e metafosfato di sodio in diverse proporzioni, si sono ottenuti i vari tipi di polifosfati. Perciò si può determinare quali e quanti sono i prodotti derivanti dall'unione dei pirofosfati con i metafosfati studiando il diagramma di stato di queste coppie di sali a mezzo dell'analisi termica (1).

I risultati che dà l'analisi termica hanno in genere valore probante quando sono positivi, perchè le condizioni di formazione di un composto possono essere diverse da quelle nelle quali si studiano le curve di raffreddamento dei miscugli. Ma nel caso dei polifosfati, l'analisi termica si presentava come un mezzo d'indagine che avrebbe dovuto portare senz'altro a risultati di evidenza indubbia, perchè le condizioni di formazione dei polifosfati sono precisamente quelle in cui si compie l'analisi termica, e quindi tutti i possibili prodotti di condensazione avrebbero dovuto rivelarsi.

Noi abbiamo studiato perciò i diagrammi di fusione dei sistemi  $\text{KPO}_3 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  e  $\text{NaPO}_3 - \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Abbiamo dato la precedenza ai sali di potassio, perchè sono entrambi ben cristallizzati ed hanno punti di fusione netti.

I sali adoperati erano della fabbrica Kahlbaum.

Abbiamo impiegato sempre 50 grammi di miscuglio che abbiamo polverizzato finemente, intimamente mescolato e fuso in crogiuolo di platino in un forno elettrico Heraeus a resistenza di platino. I miscugli sono stati scaldati tutti a  $1100^\circ - 1200^\circ$ , cioè a una temperatura quasi sempre notevolmente superiore a quella di fusione completa, e sono stati mantenuti a lungo a queste temperature elevate prima di essere messi a raffreddare. Il raffreddamento si è fatto compiere nello stesso forno, chiudendone bene anche l'apertura superiore in maniera da evitare ogni corrente d'aria.

Per la misura delle temperature ci siamo serviti di un termoelemento

(1) Tammann, Z. f. An. Ch. 37, 303 (1903); 45, 24 (1905); 47, 298 (1905). Plato, Z. f. Phys. Ch. 55, 727 (1906); 58, 350 (1907).

Pt — Pt + Rh della casa Heraeus. Il termoelemento era immerso nella massa fusa difeso da un tubo di porcellana Marquardt: i due fili del termoelemento erano separati fra loro da un sottile tubo di materiale refrattario. Le estremità del termoelemento per mezzo di serrafili erano congiunte con grossi fili di rame che portavano a un galvanometro Siemens, e le congiunzioni del termoelemento con i fili di rame erano mantenute costantemente a 0° nel ghiaccio.

Le temperature le abbiamo lette di 10" in 10" sulla scala del galvanometro, e poi le abbiamo corrette determinando i punti di fusione del rame e dell'alluminio.

I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella seguente.

KPO <sub>3</sub> % in peso	K <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> % in peso	Temperatura dell'inizio della cristallizzazione	Temperatura eutettica	Tempo di fermata eutettica in secondi
100	0	823°	—	—
98	2	798	—	—
92	8	784	—	—
90	10	778	—	—
88	12	771	—	—
79	21	731	—	—
76	24	718	—	—
75	25	708	—	—
74	26	702	—	—
72	28	694	—	—
70	30	683	580°	160
64	36	655	603	260
62	38	643	615	320
59	41	—	615	400
56	44	—	615	500
54	46	—	615	460
50	50	—	615	380
48	52	680	615	340
46	54	703	618	300
44	56	717	620	260
42	58	728	615	240
40	60	752	615	220
36	64	739	620	180
26	74	898	614	60
20	80	951	610	20
15	85	993	—	—
10	90	1034	—	—
0	100	1092	—	—

Questa tabella ci permette di costruire il seguente diagramma (fig. 1).

Il diagramma è quello di due sostanze che danno cristalli misti con una lacuna di miscibilità che si estende dalla concentrazione dell'87 a quella del 9% di metafosfato. Le curve AB e BC danno la composizione delle soluzioni liquide, dalle quali alle temperature delle ordinate corrispondenti si

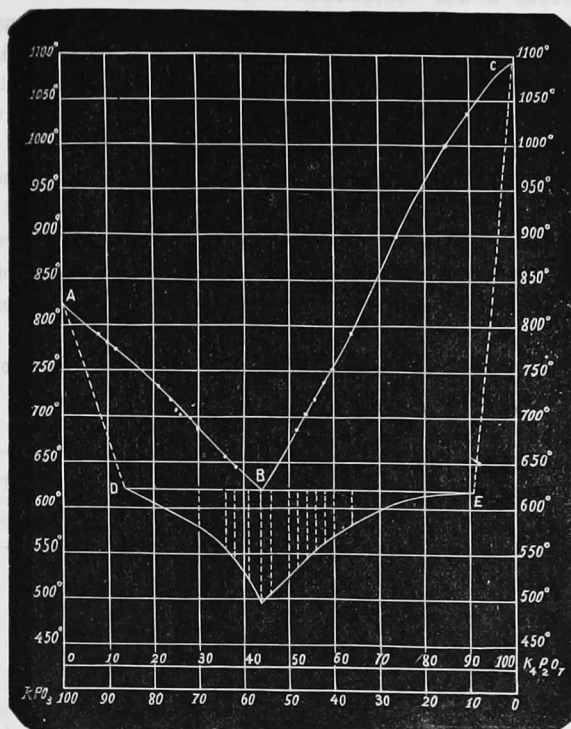


FIG. 1.

inizia la separazione di soluzione solida. Le curve AD e CE, che abbiamo tratteggiate sul diagramma e che dovrebbero dare la composizione delle soluzioni solide in equilibrio con le liquide indicate da AB e BC, non le abbiamo potute determinare, perchè la velocità di cristallizzazione dei miscugli è piccola, e perciò sulle curve di raffreddamento scompaiono i punti di gomito corrispondenti alla solidificazione completa.

L'inizio della solidificazione, e anche la cristallizzazione eutettica si compiono spesso con sopraraffreddamento: agitando vivamente le masse fuse si riesce però ad eliminare questo inconveniente. L'agitazione noi l'abbiamo proseguita sino a che l'agitatore non poteva più muoversi nella massa quasi tutta solidificata.

I tempi di fermata eutettica sono riportati sull'orizzontale eutettica: le concentrazioni dei cristalli misti saturi D ed E si stabiliscono così essere rispettivamente dell'87% e del 9% di metafosfato.

Come si vede adunque, contrariamente alle nostre aspettative, il diagramma non rivela l'esistenza di composti fra  $KPO_3$  e  $K_4P_3O_7$ : il trifosfato corrisponderebbe a una concentrazione del 26,33% e il tetrafosfato del 41,68% di  $KPO_3$ . A queste concentrazioni, come alle altre, nulla di notevole comparisce che possa far qui sospettare la formazione di composti.

Siccome polifosfati di potassio finora non sono stati ottenuti, ma sono invece sali di sodio quelli preparati dai diversi autori, abbiamo voluto studiare anche il diagramma di stato di  $NaPO_3 - Na_4P_2O_7$ .

Qui però si presenta un inconveniente. Il metafosfato di sodio, quella varietà che si ottiene scaldando tutte le altre fino a fusione, è una massa vetrosa. Perciò tutti i miscugli che contengono una quantità notevole di metafosfato hanno pure essi l'aspetto di masse vetrose, e non possono prendersi in considerazione, perchè presentano fermate irregolari a temperature che variano in un intervallo di cento e più gradi. Per queste ragioni riportiamo qui solo i dati che si riferiscono alla separazione primaria di pirofosfato dai miscugli fusi.

$NaPO_3$ % in peso	$Na_4P_2O_7$ % in peso	Temperatura dell'inizio della cristallizzazione	Temperatura eutettica	Tempo di fermata eutettica in secondi
44	56	—	595°	110"
50	50	—	612	150
56	44	682°	612	130
64	36	768	612	105
70	30	839	—	—
80	20	921	—	—
90	10	962	—	—
100	0	988	—	—

Con questi dati si costituisce il diagramma seguente (fig. 2).

Il dispositivo sperimentale adoperato per i sali di sodio era lo stesso che per i sali di potassio: l'unica differenza era che tenevamo la pinza termoelettrica immersa direttamente nel miscuglio fuso non difesa dal tubo esterno di porcellana.

Come si vede, il diagramma di  $NaPO_3 - Na_4P_2O_7$  è perfettamente simile a quello dei corrispondenti sali di potassio, nel senso che neppure qui si rivela la formazione di composti.

Come possiamo ora mettere d'accordo questi risultati con l'esistenza certamente reale ed innegabile dei così detti polifosfati?

I risultati dell'analisi termica, lo abbiamo già detto e lo ripetiamo, hanno valore decisivo solo quando sono positivi. Quando sono negativi, essi possono non aver valore dimostrativo soprattutto per due ragioni: perchè le condizioni di formazione dei composti possono non essere quelle in cui si compie l'analisi termica, e perchè nelle masse fuse congelantisi possono stabilirsi tenaci equilibri metastabili che si allontanano solo difficilmente.

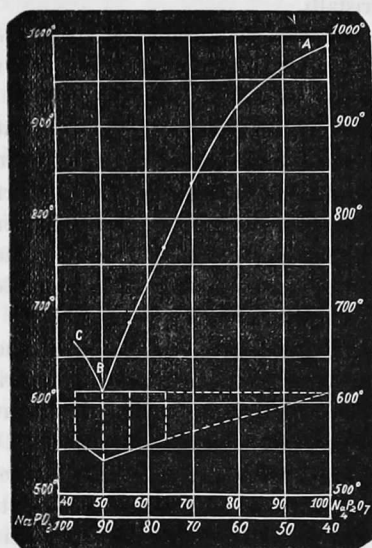


FIG. 2.

Ma le condizioni di formazione dei polifosfati sono indiscutibilmente quelle in cui si svolge l'analisi termica. Potrebbe solo farsi la questione della temperatura a cui sono stati scaldati i miscugli prima di determinarne le curve di raffreddamento, nella supposizione che qui si verificano fenomeni simili a quelli osservati nelle leghe di alluminio e antimonio, nelle quali si è trovato (1) che il separarsi o no di composti dipende dalla temperatura a cui sono stati scaldati i miscugli prima di raffreddarli; ma i diversi autori che hanno preparato i polifosfati si sono serviti della soffieria per fondere quantità piuttosto notevoli di miscugli, e quindi è certo che essi non possono avere oltrepassato le temperature da noi raggiunte col forno elettrico.

L'altra supposizione che può tirarsi in campo, come abbiamo detto, è che nelle masse dei polifosfati si stabiliscano equilibri metastabili, che nelle

(1) Tammann, Z. f. An. Ch., 48, 53 (1906).



condizioni delle esperienze non si riesca ad allontanare. Treitschke (1) ha trovato nelle leghe di antimonio e cadmio che, se si lasciano raffreddare senza agitare i miscugli che si trovano in un certo intervallo di concentrazione, la curva di fusione assume un dato aspetto: mentre, se si agita e al momento opportuno si semina un po' di polvere della stessa lega, la solidificazione incomincia a temperature superiori a quelle di prima, dai miscugli cristallizza un nuovo composto, e la curva di fusione assume un andamento diverso. In queste leghe perciò si incontrano equilibri metastabili che si allontanano agitando e seminando cristalli.

Nel caso nostro potrebbe similmente trattarsi di equilibri metastabili, che però non si riesca ad eliminare nelle condizioni sperimentali da noi realizzate.

Questo può essere; però oltre le esperienze qui riportate eseguite col forno Heracus, ne abbiamo fatte numerose altre, più di cento in totale, adoperando non 50 ma 100 grammi di miscuglio che fondevamo in forno Perrot; abbiamo lasciato raffreddare i miscugli rapidamente e lentissimamente, abbiamo agitato vivamente le masse fuse fino a che l'agitatore non si poteva più muovere nel miscuglio quasi tutto solidificato, abbiamo studiate molte delle curve fino a 200° e anche a 150°, e mai nessuna irregolarità ci si è presentata la quale accennasse all'esistenza di fenomeni diversi da quelli che osservavamo. Trattandosi di equilibri metastabili, con un numero di esperienze così rilevante, qualche indizio della loro esistenza si sarebbe dovuto avere.

Nel caso dei sali di sodio, abbiamo fatto anche più. Abbiamo preparato il trifosfato e il tetrafosfato di sodio, e nei miscugli di concentrazione opportuna al momento giusto abbiamo seminato cristalli di tri- e di tetrafosfato. I risultati così avuti non sono stati diversi dai precedenti: questa semina non ha alterato la forma delle curve di raffreddamento.

Se perciò per tutte queste ragioni, senza voler escludere la possibilità che i polifosfati non si siano rivelati in questi diagrammi per tenaci stati metastabili, si vogliono interpretare in senso dimostrativo i risultati di queste esperienze, ecco quel che si può concludere: Una volta che i polifosfati si ottengono da soluzioni acquose, mentre non esistono nelle masse ottenute fondendo assieme pirofosfato e metafosfato, bisogna ritenere che alla formazione di essi sia necessaria la presenza dell'acqua; essi non possono perciò riferirsi senz'altro agli acidi  $H_5P_3O_{10}$  e  $H_6P_4O_{13}$ , dell'esistenza dei quali ancora manca, secondo noi, una valida dimostrazione.

(1) Z. f. An. Ch., 50, 217 (1906).