

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Per ciò che concerne i sali pei quali abbiamo ottenuto risultati meno soddisfacenti, ci limitiamo a dire che, per quanto riguarda l'ozovolframossalato di potassio, si è osservato che il comune volframossalato  $K_2C_2O_4$ ,  $WO_3 + H_2O$ , che è assai poco solubile nell'acqua, si scioglie invece largamente in presenza di  $H_2O_2$ , processo che può venire accelerato con mite riscaldamento. Da questo liquido, per aggiunta di alcool, si è ottenuto precipitato un sale, dove, a seconda dei risultati analitici, l'anidride tungstica, il residuo ossalico e l'ossigeno attivo sono contenuti nei rapporti  $WO_3:C_2O_4:O = 1:1:1$ , ma che contiene un difetto di potassio, e sembra quindi costituire un sale acido.

Relativamente all'ozovolframossalato di bario, un indizio indubbio della formazione di un ozosale si è osservato nel fatto che il volframossalato di bario, di per sè quasi insolubile, si scioglie facilmente nell'acqua contenente  $H_2O_2$ . Peraltro i risultati analitici del sale che precipita da questa soluzione per azione dell'alcool non conducono ad una formula semplice: verosimilmente si tratta di un miscuglio.

Questi studi saranno continuati ed estesi ad altri derivati complessi del triossido di tungsteno.

**Chimica.** — *Fosfati acidi* (1). Nota di N. PARRAVANO e A. MIELI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Alcuni fosfati hanno la proprietà di combinarsi con l'acido fosforico per dar luogo alla formazione di sali ultra acidi, di composti cioè i quali contengono una quantità di acido fosforico maggiore di quella che comunemente si trova nei fosfati.

Per primo Rammelsberg (2) ha descritto un sale di litio di questa specie  $LiH_2PO_4 \cdot H_3PO_4 + aq$ . In seguito Filhol e Senderens (3) hanno preparato un fosfato  $Na_3PO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 3H_2O$ , e Staudenmayer (4) ha descritto i sali di potassio e di sodio corrispondenti al sale di litio ottenuto da Rammelsberg.

Come l'acido fosforico anche altri acidi organici e inorganici hanno la proprietà di unirsi ai loro sali: così gli acidi formico, acetico, ossalico, fluoridrico, iodico, nitrico, solforico, selenioso, possono tutti dare composti che per una molecola di sale ne contengono a seconda dei casi una, due, ed anche tre di acido.

Questa classe di composti fino ad ora era stata poco presa in considerazione, e solo negli ultimi tempi si è rivolta l'attenzione su di essi, in

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Roma.

(2) Pogg. Ann. 16, 694 (1882).

(3) C. R. 93, 388 (1882).

(4) Z. f. An. Ch. 5, 383 (1894).

maniera che oggi possediamo un discreto numero di lavori che ne hanno chiarito molto la natura (1).

È stata fino ad ora opinione diffusa tra i più quella che considerava questi sali come combinazioni di una grande instabilità, capaci di esistere allo stato solido e non in soluzione.

Oggi invece non si riconosce alcuna differenza sostanziale fra questi e i veri sali complessi stabili in soluzione, come non se ne riconosce fra i sali doppi e i sali complessi. I sali acidi, sia quelli che risultano dalla saturazione incompleta degli acidi polibasici, sia quelli che si formano per unione dei sali neutri od acidi con altre molecole di acido, formano una classe unica di composti differenziati solo dal diverso grado di complessità che presentano in soluzione. Così accanto a quelli che si scompongono appena in contatto dell'acqua se ne trovano numerosi altri che hanno una notevole stabilità in presenza di essa:  $\text{NaHSO}_4$  con l'acqua si scompone, e nella soluzione compaiono H-ioni dovuti alla presenza dell'acido solforico, mentre  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  si scinde in  $2\text{Na}^+$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ ;  $\text{KNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$  si altera appena a contatto con piccole quantità di acqua, mentre  $\text{KNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$  si scioglie in poca acqua senza scomporsi, e solo per ulteriore aggiunta di questa si decompone.

Oggi si sa pure che quando un sale si può unire all'acido rispettivo in diverse proporzioni per dare origine a diversi sali ultra acidi, i rapporti di formazione e di scomposizione sono per questi gli stessi che per gli idrati e i sali doppi, perchè, astraendo dalla temperatura, dipende dalle quantità dei componenti se dalla soluzione si separa il sale neutro o un sale più o meno acido.

Noi siamo perciò attualmente abbastanza informati sulla natura di questi composti, e certo appare degno di interesse il venire completando le nostre conoscenze sopra di essi.

Per queste ragioni ci è sembrato opportuno studiare alcuni sali ultra acidi ai quali dà origine l'acido fosforico.

A questo scopo abbiamo preparato i tre fosfati  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ , i due primi già ottenuti da Staudenmayer, il terzo ottenuto e analizzato da noi: e di questi tre sali abbiamo fatto uno studio completo, determinandone la solubilità in acido fosforico e il comportamento rispetto all'acqua.

#### *Sale di sodio.*

Lo abbiamo preparato mescolando quantità equimolecolari di fosfato monosodico e acido fosforico, concentrando fino a consistenza sciropposa, e lasciando in riposo. A poco a poco cristallizza il sale di sodio. Esso però in genere si separa con una certa difficoltà, essendo difficile il provocare una

(1) Per la letteratura v. in Koppel e Blumenthal, *Gleichgewichte im System*  $\text{K}_2\text{O} - \text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Z. f. An. Ch. 53, 228 (1907).

buona cristallizzazione. Quando il liquido è troppo concentrato col raffreddamento si rapprende in un vetro trasparente, e allora occorre addizionarlo di un po' di acqua e tornarlo a fondere per farlo cristallizzare.

Il sale si presenta in forma di aghi allungati, oppure in prismetti piccoli, splendenti, riuniti a rosetta. È molto deliquescente.

All'analisi ha dato questi risultati:

$P_2O_5$	65,37
$Na_2O$	14,41

i quali portano alla formola  $NaH_2PO_4 \cdot H_3PO_4$ , già stabilita da Staudenmayer e per la quale si calcola  $P_2O_5 = 65,12$ , e  $Na_2O = 14,23$ .

Quando viene riscaldato, si conserva inalterato fino a  $126^{\circ},5 \pm 0,5$ . A questa temperatura fonde interamente in un liquido omogeneo.

Per determinarne la solubilità in acido fosforico abbiamo dovuto prepararci dell'acido fosforico perfettamente anidro; e questo, a dir la verità, non è compito molto facile se si seguono le prescrizioni che ordinariamente si trovano riportate nei trattati.

Generalmente, per privare dell'acqua l'acido fosforico si consiglia di scaldarlo a lungo in stufa a  $150^{\circ}$  e non oltre. A questo modo però noi ci siamo assicurati che non si riesce ad avere acido fosforico privo di acqua; è opportuno invece riscaldare fra  $150^{\circ}$  e  $160^{\circ}$ , fino a che si inizia la formazione di acido pirofosforico. Si fa cristallizzare in parte lo sciroppo che si ottiene, si succhia alla pompa la massa cristallina, e questa si conserva nel vuoto sopra anidride fosforica. A questo modo noi abbiamo ottenuto un acido perfettamente esente di acido pirofosforico, e che fonde a  $40^{\circ},6$ .

Berthelot aveva trovato come punto di fusione  $40^{\circ},75$  <sup>(1)</sup>, Thomsen  $38^{\circ},6$  <sup>(2)</sup>, e Rosenheim <sup>(3)</sup> il valore certo troppo basso di  $35^{\circ}$ . Queste differenze sono naturalmente dovute alla presenza di acqua, la quale anche in piccola quantità abbassa notevolmente il punto di fusione dell'acido fosforico.

Con l'acido fosforico a punto di fusione  $40^{\circ},6$  da noi preparato, abbiamo eseguito le determinazioni di solubilità, mettendo assieme acido e sale in quantità esattamente pesate dentro tubetti di vetro che chiudevamo alla lampada. Questi tubetti prima li scaldavamo per fonderne il contenuto e avere così un miscuglio omogeneo; poi li raffreddavamo per far di nuovo solidificare il miscuglio, e quindi li mettevamo ad agitare in un bagno di acqua o di soluzione di cloruro di magnesio. Il bagno veniva scaldato lentissimamente: come temperatura di equilibrio si assumeva quella a cui scompariva l'ultima traccia di solido.

<sup>(1)</sup> Abeggs Handbuch, III B., 3 Teil, pag. 439.

<sup>(2)</sup> Ibid.

<sup>(3)</sup> Berichte, 39, 2840 (1906).



Abbiamo ottenuto così i dati riportati nella tabella seguente:

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ % in peso	Temperature di saturazione
52,72	29,02	98,5°
69,59	38,31	111,0
77,55	42,69	119,0
81,71	44,98	122,0
87,20	48,01	123,0

Se con questi dati si rappresentasse graficamente la solubilità di  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  in acido fosforico, si avrebbe una curva la quale non presenta particolarità notevoli.

Questo fosfato di sodio è stabile in presenza di una certa quantità di acqua, e solo con quantità maggiori di essa si scompone.

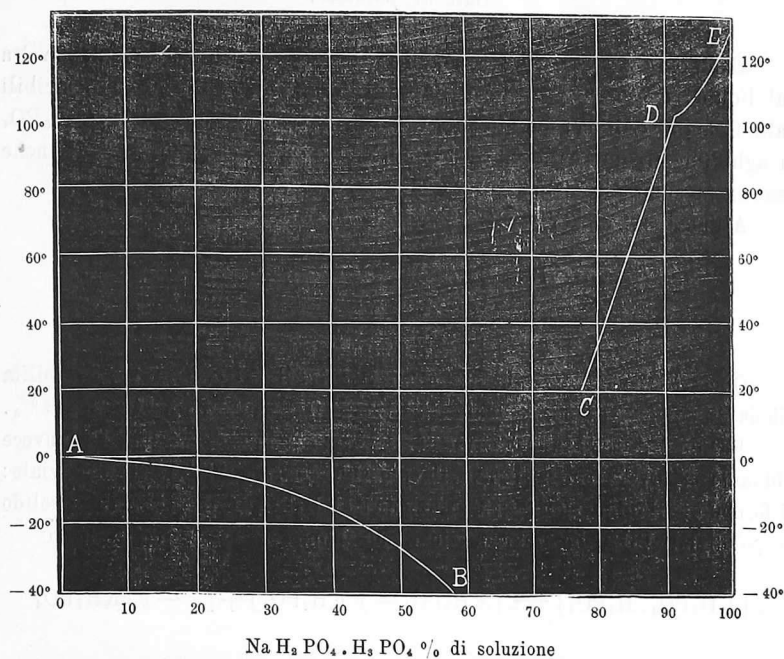
Per studiare il comportamento di fronte all'acqua tanto di questo sale, quanto di quelli di potassio e di ammonio di cui parleremo in seguito, abbiamo operato come per le solubilità in acido fosforico. Le temperature di equilibrio si sono stabilite a questo modo: si scaldava fino a che qualche traccia di solido rimaneva ancora indisciolta, e si notava la temperatura; raggiunto questo punto, s'incominciava ad abbassare la temperatura del bagno, e, sempre agitando, si notava il punto in cui i cristallini del solido incominciavano a crescere. Come temperatura di saturazione si assumeva la media tra queste due temperature limiti.

Nei casi nei quali la cristallizzazione non tornava a compiersi facilmente per raffreddamento, abbiamo assunto come temperatura di equilibrio quella a cui sparivano le ultime porzioni di sostanza solida. Naturalmente in questi casi si procedeva con lentezza massima nel riscaldamento appunto in vicinanza della temperatura di equilibrio.

Le temperature corrispondenti a separazione di ghiaccio sono state determinate col metodo crioscopico ordinario.

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in molecole	Temperature di saturazione
0	0	0°
20,77	1,81	— 5,7
26,92	2,95	— 7,9
34,15	4,11	— 11,4
56,66	9,75	circa — 38
70,52	16,50	—
80,46	25,39	34,0
81,82	27,11	41,0
83,68	29,75	51,7
87,48	36,62	79,7
88,65	39,22	85,0
91,47	46,98	101,7
92,67	51,09	104,5
95,79	65,28	110,0
95,86	65,68	110,7
97,99	80,12	119,0
100,00	100,00	126,5

Questi numeri ci permettono di costruire il seguente diagramma.



L'ascissa dà le concentrazioni in sale  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  per cento grammi di soluzione, e l'ordinata dà le temperature di equilibrio.

Le temperature di equilibrio qui prese in considerazione si riferiscono a soluzioni acquose contenenti  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in quantità equimolecolare, perchè noi abbiamo determinato le temperature a cui sparisce la fase solida in miscugli di sale  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  e acqua.

Come si vede, compaiono nel diagramma tre curve distinte: AB lungo la quale si separa ghiaccio, CD che corrisponde alla separazione di  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , e DE che corrisponde a  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  come fase solida. Della esistenza di quest'ultimo come fase solida lungo DE ci siamo assicurati con l'esame diretto del solido che è in equilibrio con le soluzioni a quelle concentrazioni.

Il punto d'incontro della CD con la AB non fu potuto trovare sperimentalmente, perchè al di sotto delle temperature indicate nel diagramma le soluzioni si rapprendono in un vetro trasparente senza alcun accenno a cristallizzare.

*Sale di potassio.*

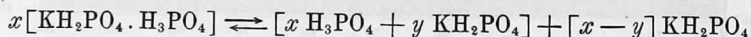
È stato preparato nella stessa maniera del sale di sodio. Qualche volta dal liquido denso si separano cristalli di  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  facilmente riconoscibili dalla forma cristallina; ma più spesso cristallizza lentamente  $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$  in aghi lunghissimi perfettamente simili a quelli del sale di sodio. Anche esso entra subito in deliquescenza all'aria.

All'analisi ha dato:

$\text{P}_2\text{O}_5$	60,44
$\text{K}_2\text{O}$	20,38

Questi dati portano alla formola  $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ , pure essa stabilita già da Staudenmayer, per la quale si calcola  $\text{P}_2\text{O}_5 = 60,64$  e  $\text{K}_2\text{O} = 20,13$  %.

Per questo sale Staudenmayer dà  $127^\circ$  come punto di fusione. Noi invece abbiamo osservato che a  $127^\circ,5$  il sale subisce solo una fusione parziale: si forma un liquido che è una soluzione di  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e resta solido un po' di  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . La trasformazione può rappresentarsi a questo modo:



Continuando a scaldare, a  $139^\circ$  il  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  scompare tutto per completa soluzione e si ottiene un liquido limpido.

Come per il sale di sodio, anche per questo di potassio abbiamo stabilito una serie di temperature di saturazione in miscugli di sale e di acido fosforico.

$\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ % in peso	Temperature di saturazione
18,17	10,56	38,5°
58,42	33,97	84,0
77,53	45,08	110,0
89,26	51,90	126,5

Il comportamento di questo sale rispetto all'acqua è stato studiato allo stesso modo che per il sale di sodio. Ecco le temperature di equilibrio per una serie di soluzioni che contengono tutte  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nello stesso rapporto.

$\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso	$\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in molecole	Temperature di saturazione
0	0	0°
3,337	0,27	- 0,6
8,284	0,69	- 1,7
12,13	1,05	- 2,5
20,50	1,94	- 5,7
29,43	3,11	- 6,7
36,98	4,32	- 9,2
45,80	6,10	circa 0
50,33	7,21	+ 10,9
68,44	14,30	65,2
72,43	16,81	78,0
77,60	21,05	87,5
85,88	31,86	105,5
92,18	47,57	120,0
95,73	63,31	134,5
96,10	65,47	135,0
98,85	88,88	137,5
100,00	100,00	139,0

La curva che si può costruire con questi numeri si riferisce tutta a separazione di ghiaccio e di  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

*Sale di ammonio.*

Staudenmayer aveva solo accennato alla possibile esistenza di un sale di ammonio simile a quelli di potassio e di sodio; e infatti noi lo abbiamo ottenuto sciogliendo a caldo la quantità necessaria di  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  in acido fosforico. Ha la forma di aghetti piccoli, splendenti, estremamente deliquescenti. Il sale preparato di recente è perciò sempre umido e dà all'analisi una quantità di  $\text{P}_2\text{O}_5$  un po' inferiore al calcolato; solo dopo lunga dimora sopra l'anidride fosforica si riesce a toglierli tutta l'umidità e ad avere un sale perfettamente secco.

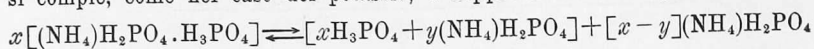
L'analisi di esso ci ha dato i seguenti risultati:

$\text{P}_2\text{O}_5$	66,27
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	12,15

Al sale spetta perciò una formola simile a quella dei sali di potassio e di sodio:  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ , per la quale si calcola  $\text{P}_2\text{O}_5 = 66,65$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{O} = 12,25$  %.



Scaldando il sale da solo, fra 77° e 78° esso subisce una fusione parziale dando una soluzione di fosfato monoammonico in acido fosforico, mentre resta nel fondo il fosfato monoammonico solido. La trasformazione che qui si compie, come nel caso del potassio, è rappresentata dall'equazione:



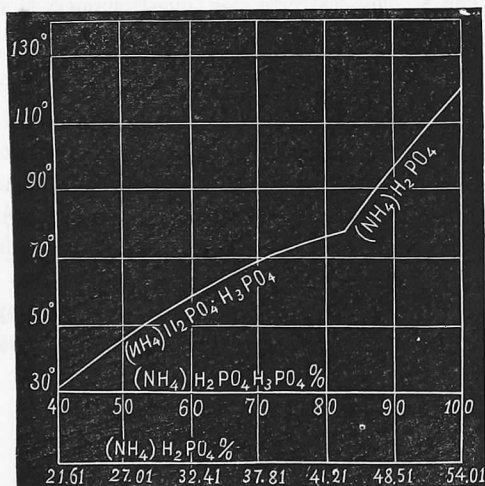
Elevando la temperatura la parte solida va man mano diminuendo finchè a 118° è tutto sciolto.

La solubilità in acido fosforico l'abbiamo determinata allo stesso modo che per i sali di sodio e di potassio.

Ecco i valori che abbiamo ottenuti:

$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ % in peso	Temperature di saturazione
41,85	22,60	33°
46,94	25,35	43,1
53,54	28,91	50,2
69,73	37,67	67,9
82,63	44,63	77,5
84,69	45,74	80,5
89,06	48,10	91

Con questi numeri possiamo costruire la curva di solubilità del sale di  $\text{NH}_4$  in acido fosforico.



Come si vede, la curva presenta due rami che si incontrano a 78°, il punto di trasformazione del sale. Lungo un ramo si separa  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ ; lungo l'altro  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Come per i sali di sodio e di potassio anche per questo di ammonio abbiamo determinato una serie di temperature di equilibrio per soluzioni che contengono acido e sale nello stesso rapporto.

$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$ % in peso	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ % in molecole	Temperature di saturazione
64,10	13,11	48,5°
74,07	19,47	66,2
84,48	31,53	92,5
86,38	34,91	97,0
92,58	51,34	109,8
95,80	65,87	112,8
100,00	100,00	118

Da questi numeri si rileva che a contatto dell'acqua il sale di ammonio si decompone rapidamente.

E. M.