

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

dal glicerofosfato di bario. Il risultato di Carré sembra perciò oscuro, tanto più che il sale di brucina dell'Autore francese non è identico nemmeno con alcuno degli altri tre glicerofosfati di brucina, preparati e descritti da Tutin e Hann.

L'acido glicerofosforico libero di Carré non costituiva dunque di certo un individuo chimico, e, molto probabilmente, non era nemmeno esente dalle impurezze che accompagnano sempre l'acido libero ottenuto con processi simili ⁽¹⁾ e che, a parer mio, possono farsi sentire sulla composizione del sale di brucina ottenuto da esso.

Chimica. — *Sulle soluzioni citrofosfatice.* — I. *L'equilibrio omogeneo in soluzione acquosa, studiato col metodo crioscopico* ⁽²⁾.
Nota di U. PRATOLONGO, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Nel concetto di sottoporre ad accurato esame sperimentale i risultati di alcune recenti indagini sulla natura delle soluzioni citrofosfatice e le induzioni, che essi parvero giustificare, ho iniziato una serie di ricerche sistematiche, volte allo scopo di portare più ampio contributo sperimentale alla soluzione del problema, studiato sinora solo in modo parziale, cercando di definire, col sussidio degli odierni metodi di indagine, e sulla traccia dei numerosi lavori sperimentali già compiuti per una serie di problemi affini, la natura degli equilibri omogenei ed eterogenei, cui le soluzioni in istudio possono dar luogo.

Lo studio dell'equilibrio omogeneo in soluzione acquosa venne condotto in duplice modo: col metodo crioscopico e con la misura della conducibilità elettrolitica delle soluzioni.

Oggetto di questa prima Nota sono le determinazioni crioscopiche sinora eseguite, e che mi propongo di ampliare e completare in seguito; ad esse seguiranno tra breve le determinazioni di conducibilità elettrolitica e le ricerche sull'equilibrio eterogeneo.

Furono oggetto di indagine in questa prima serie di ricerche, gli equilibri omogenei, cui danno luogo, in soluzione acquosa, l'acido citrico ed il citrato diammonico, con la serie dei fosfati calcici (mono-, bi- e tricalcico)

⁽¹⁾ Per es., glicerofosfato acido di potassio quando si decomponga con acido tartarico il sale bipotassico, o, acido fosforico (e rispettivamente glicerina), quando si decomponga con acido solfidrico il glicerofosfato di rame o quello di piombo. Cfr. a questo riguardo Adrian e Trillat.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria, della R. Scuola Superiore di Agricoltura di Milano.

che, per una serie dei lavori, che ad essi si riferiscono ⁽¹⁾, presentano dal punto di vista, onde sono mosso, il massimo interesse. Spero di potere in seguito portare le ricerche su qualche altro equilibrio analogo e specialmente interessante.

Le ricerche vennero compiute con un comune apparecchio "Beckmann", munito di termometro al *centesimo di grado*, sul quale peraltro, l'uso di una lente permetteva di apprezzare i *due millesimi di grado*. Nelle determinazioni venivano seguite le norme comunemente suggerite per rendere minimi gli errori sperimentali, ponendo cura speciale nell'evitare i piccoli spostamenti dello zero, dipendenti dalle deformazioni permanenti del recipiente termometrico, per le grandi oscillazioni di temperatura; la determinazione dello zero veniva, ad ogni modo, frequentemente rinnovata, nel corso delle ricerche.

In una serie di indagini preliminari mi sono proposto di fissare i limiti degli errori sperimentali e le costanti da introdursi nella correzione delle letture termometriche. L'*errore probabile* di una determinazione è risultato sempre inferiore ai *due millesimi di grado*, e le correzioni da introdursi, in parte di segno opposto, sempre trascurabili di fronte agli errori sperimentali.

Nelle ricerche definitive, le determinazioni venivano sempre compiute in doppio, riducendo così l'errore probabile della media a circa *un millesimo di grado*.

Le soluzioni venivano preparate sciogliendo prima i prodotti di purezza controllata, e portando poi, di volta in volta, a volume. Il citrato diammonico era ottenuto saturando una soluzione di acido citrico con ammoniaca sino a neutralità.

Le indagini compiute hanno condotto ai risultati raccolti nella seguente tabella; in essa, oltre ai valori sperimentali della depressione termometrica Δ , è dato un valore Δ_1 , calcolato in modo additivo, aggiungendo ai valori di Δ osservati sulle soluzioni corrispondenti di acido citrico e di citrato diammonico, la depressione da attribuirsi alla soluzione dei fosfati, trascurando, come primo grado di approssimazione, l'influenza perturbatrice della scissione elettrolitica.

(1) Riservandomi di insistere, a lavoro finito, sui lavori sperimentali già compiuti sull'argomento e sulle tesi da essi derivate, credo utile dare qui l'indicazione dei principali di essi: — Grupe e Tollens, Ber. d. chem. Ges. 13, 1267 [1880]; Herzfeld e Feuerlein, Zeit. Anal. Ch. 20, 191 [1881]; Zulkowsky e Cedivoda, Die Chem. Ind. 26, 1-9 e 27-33 [1903]; Barillé, Ann. de Chimie Anal. 13, 264 [1908]; Journ. de Phys. et de Chimie [6] 27, 437 1908; Quartaroli, Le Staz. Sper. Agr. Ital. 43, 545-558 [1910].

I. — *Soluzioni di acido citrico.*

Numero d'ordine	Acido citrico ($C_6H_8O_7 + H_2O$) per litro		Δ Valori sperimentali	
	grammi	gr. molecole	osservati	medi
1	210.—	1.—	2.300	2.303
			2.305	
2	105.—	0.5	1.065	1.067
			1.068	
3	52.5	0.25	0.560	0.585
			0.555	
4	42.—	0.20	0.435	0.435
			0.435	
5	21.—	0.1	0.230	0.227
			0.225	
6	10.5	0.05	0.135	0.134
			0.133	

II. — *Soluzioni di acido citrico e fosfato tricalcico.*

Numero d'ordine	Acido citrico ($C_6H_8O_7 + H_2O$) gr. molecole p. l.	Fosfato tricalcico (Ca_3PO_4) gr. molecole p. l.	Δ Valori sperimentali		Δ_1
			osservati	medi	
7	1.—	0.0130	2.312	2.314	2.327
			2.315		
8	1.—	0.0261	2.332	2.334	2.351
			2.335		
9	1.—	0.0521	2.365	2.365	2.399
			2.365		
10	1.—	0.1042	2.440	2.440	2.495
			2.440		
11	0.5	0.0130	1.120	1.118	1.091
			1.115		
12	0.5	0.0261	1.148	1.147	1.115
			1.145		
13	0.5	0.0521	1.170	1.168	1.163
			1.165		
14	0.25	0.0130	0.598	0.599	0.582
			0.600		
15	0.25	0.0261	0.650	0.650	0.606
			0.650		

III. — *Soluzioni di acido citrico e fosfato bicalceico.*

Numero d'ordine	Acido citrico ($C_6H_8O_7 + H_2O$) gr. molecole p. l.	Fosfato bicalceico ($CaH_2PO_4 + 2H_2O$) gr. molecole p. l.	Δ Valori sperimentali		Δ_1
			osservati	medi	
16	1.—	0.0298	2.350 2.350	} 2.350	2.358
17	1.—	0.0596	2.405 2.400		
18	1.—	0.1192	2.550 2.548	} 2.549	2.523
19	1.—	0.2384	2.605 2.600		
20	0.5	0.0596	1.195 1.190	} 1.193	1.177
21	0.5	0.1192	1.275 1.275		
22	0.25	0.0298	0.608 0.610	} 0.609	0.613
23	0.25	0.0596	0.670 0.670		

IV. — *Soluzioni di acido citrico e fosfato monocalceico.*

Numero d'ordine	Acido citrico ($C_6H_8O_7 + H_2O$) gr. molecole p. l.	Fosfato monocalceico ($CaH_2(PO_4)_2 + H_2O$) gr. molecole p. l.	Δ Valori sperimentali		Δ_1
			osservati	medi	
24	0.5	0.0196	1.170 1.175	} 1.173	1.103
25	0.5	0.0393	1.253 1.250		
26	0.5	0.0786	1.395 1.390	} 1.393	1.212
27	0.5	0.1572	1.685 1.685		
28	0.25	0.0393	0.690 0.695	} 0.693	0.631
29	0.25	0.0786	0.870 0.870		

V. — Soluzioni di citrato diammonico.

Numero d'ordine	Citrato diammonico $((\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ per litro		Δ Valori sperimentali	
	grammi	gr. molecole	osservati	medi
30	118.06	0.5	2.550	2.553
			2.555	
31	56.53	0.25	1.245	1.245
			1.245	
32	44.23	0.20	1.010	1.010
			1.010	
33	28.26	0.125	0.635	0.634
			0.633	
34	22.61	0.10	0.525	0.524
			0.523	

VI. — Soluzioni di citrato diammonico e fosfato bicalcico.

Numero d'ordine	Citrato diammonico $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$ gr. molecole p. l.	Fosfato bicalcico $(\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O})$ gr. molecole p. l.	Δ Valori sperimentali		Δ_1
			osservati	medi	
35	0.5	0.0075	2.550	2.552	2.567
			2.553		
36	0.5	0.0149	2.550	2.550	2.580
			2.550		
37	0.5	0.0298	2.508	2.507	2.608
			2.505		
38	0.5	0.0476	2.460	2.458	2.641
			2.455		
39	0.25	0.0149	1.250	1.250	1.272
			1.250		
40	0.25	0.0298	1.303	1.302	1.300
			1.300		
41	0.125	0.0075	0.665	0.665	0.648
			0.665		
42	0.125	0.0149	0.695	0.695	0.661
			0.695		

VII. — *Soluzioni di citrato diammonico e fosfato monocalcico.*

Numero d'ordine	Citrato diammonico (NH ₄) ₂ C ₆ H ₆ O ₇) gr. molecole p. l.	Fosfato monocalcico [Ca H ₄ (PO ₄) ₂ +H ₂ O] gr. molecole p. l.	Δ		Δ _i
			Valori sperimentali osservati	medi	
43	0.5	0.0196	2.475	} 2.473	2.589
			2.470		
44	0.5	0.0393	2.510	} 2.510	2.630
			2.510		
45	0.5	0.0786	2.565	} 2.565	2.698
			2.565		
46	0.25	0.0098	1.230	} 1.233	1.263
			1.235		
47	0.25	0.0196	1.280	} 1.280	1.281
			1.280		
48	0.25	0.0393	1.290	} 1.293	1.318
			1.295		
49	0.125	0.0049	0.640	} 0.643	0.643
			0.645		
50	0.125	0.0098	0.650	} 0.650	0.652
			0.650		
51	0.125	0.0196	0.685	} 0.685	0.670
			0.685		

Non è possibile trarre da questa prima serie di dati, che mi propongo, ad ogni modo, di integrare a tempo opportuno, alcuna induzione definitiva; a ciò si richiede la conoscenza del fenomeno di dissociazione elettrolitica, quale sarà data dalle ricerche di conducibilità elettrica, che faranno seguito a queste. Si può tuttavia affermare sin d'ora, con una certa sicurezza, che, nei limiti delle esperienze compiute, nessuno dei fenomeni osservati presenta caratteri tali, che non possano essere ricondotti a semplici variazioni di dissociazione elettrolitica, o di scissione idrolitica, dei composti, che traggono origine dalla doppia decomposizione dei composti in soluzione.

Per quanto riguarda la soluzione dei fosfati mono- bi- e tricalcico in acido citrico, in cui sono trascurabili i fenomeni d'idrolisi, basterà supporre infatti che i prodotti della reazione, che sono presenti in soluzione, in equilibrio complesso e di difficile analisi, seguendo più o meno da vicino la legge di diluizione dell'Ostwald, siano più dissociati elettroliticamente dei prodotti iniziali, al disotto di un certo grado di concentrazione e meno dissociati al disopra dello stesso limite.

Per quanto riguarda le soluzioni di fosfato mono- e bicalcico in citrato diammonico l'andamento delle curve di congelamento è reso complicato dagli intensi fenomeni idrolitici, che hanno luogo in soluzione, e che appaiono distintamente nelle determinazioni crioscopiche sulle soluzioni di citrato diammonico. Riesce quindi giustificata la supposizione che le divergenze fra le depressioni termometriche osservate e quelle calcolate in modo additivo procedano dalla diversa dissociazione idrolitica dei prodotti della doppia scomposizione, che avviene in soluzione.

Pur mantenendo le induzioni nei limiti di applicabilità del metodo, e in attesa delle ricerche, che permettono di risolvere compiutamente il problema, è forza riconoscere che le nuove osservazioni non paiono portare conferma alcuna alle vedute già espresse da Herzfeld e Feuerlein ⁽¹⁾ e recentemente riprese da Barillé ⁽²⁾ e da Quartaroli ⁽³⁾ nella formazione di ioni complessi, fra acido citrico e acido fosforico, e che pure hanno per sé forti argomenti analogici.

L'insieme delle ricerche compiute pare invece potersi porre in sufficiente accordo con la supposizione della doppia decomposizione, già sostenuta da Grupe e Tollens ⁽⁴⁾ e accettata, nel loro ampio lavoro sperimentale sull'argomento, da Zulkowsky e Cedivoda ⁽⁵⁾.

Chimica. — *Sintesi di pirazoloni da un composto del γ -pirone.*
Nota preliminare dei dott. F. CARLO PALAZZO e RAFFAELE LIVERANI, presentata dal Corrispondente A. PARATONER.

Geologia. — *Una trivellazione eseguita nel Tevere in Roma al ponte Fabricio.* Nota dell'ing. ENRICO CLERICI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

⁽¹⁾ Loc. cit.

⁽²⁾ Loc. cit.

⁽³⁾ Loc. cit.

⁽⁴⁾ Loc. cit.

⁽⁵⁾ Loc. cit.