

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Sulle soluzioni citrofosfatice* ⁽¹⁾. Nota di A. QUARTAROLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

L'azione solvente del citrato ammonico sopra i fosfati alcalino-terrosi e l'impedita precipitazione di detti fosfati sciolti in acidi per aggiunta di ammoniaca, rendono molto verosimile, anche senza il sussidio di speciali indagini fisico-chimiche, l'ipotesi che si formino sali complessi, con scomparsa o diminuzione dei cationi alcalino-terrosi e degli anioni PO_4 .

Su tale argomento ho eseguito alcune ricerche ⁽²⁾, non solo allo scopo di provare la formazione di anioni complessi, ma di studiare la costituzione di questi. Da tali ricerche conclusi che, per es., nelle soluzioni di fosfato bibarbitico in citrato ammonico, tanto Ba che PO_4 facevano parte di un medesimo anione complesso, tanto che un eccesso di ioni Ba, facendo diminuire ancora la parziale dissociazione dell'anione stesso, rendeva impossibile la precipitazione di MgNH_4PO_4 . Notai pure che nelle soluzioni citrofosfatice, in determinate condizioni, sì debole era la concentrazione degli ioni Ba o Ca da raggiungere appena, con ioni SO_4 o C_2O_4 , non in eccesso, i piccolissimi prodotti di solubilità di BaSO_4 o CaC_2O_4 .

Su tali interessanti questioni ha intrapreso una serie di ricerche il Pratolongo, il quale in una prima Nota ⁽³⁾ studia, col sussidio della crioscopia, le soluzioni citro-fosfatice. Da tali ricerche conclude, pure facendo delle riserve e proponendosi di completare lo studio con misure di conducibilità elettrica, che i dati ottenuti confermano l'ipotesi di una doppia decomposizione già sostenuta da Grupe e Tollens ⁽⁴⁾ e non portano invece conferma alcuna alle vedute già espresse da Herzfeld e Feuerlein ⁽⁵⁾ e recentemente riprese da Barillè ⁽⁶⁾ e dallo scrivente ⁽⁷⁾, sulla formazione di ioni complessi.

Ora è facile accorgersi che, facendo una tale affermazione, il Pratolongo è caduto in uno strano equivoco. Il lavoro di Herzfeld e Feuerlein rimonta al 1881, e quindi in esso non si poteva parlare certo di ioni complessi; nel lavoro poi del Barillè, per quanto recente, si parla di sali doppi e non di

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica del R. Istituto tecnico di Viterbo.

⁽²⁾ Stazioni sper. agrarie, 1910, pag. 558.

⁽³⁾ Questi Rendiconti, 1^o semestre 1911 pag. 812.

⁽⁴⁾ Ber. d. Chem. Ges. 13. 1267 (1880).

⁽⁵⁾ Zeit. Anat. Ch. 20, 191 (1881).

⁽⁶⁾ Journal de Pharm. et Chimie (6) 27, 437.

⁽⁷⁾ Loc. citato.

sali complessi. Quindi, o l'A. non ha letto attentamente tali Memorie, o non conosce la distinzione di sali doppi e complessi secondo la teoria della dissociazione elettrolitica.

Ma nei dati sperimentali e nell'interpretazione di essi, ben più gravi sono le inesattezze, sì da infirmare le deduzioni, sia pure condizionatamente fatte, e da pregiudicare anche i risultati che l'A. si propone di raggiungere poi colle esperienze di conducibilità destinate a completare le prime.

Mi propongo infatti di dimostrare:

1) Che nelle ricerche crioscopiche il Prato Longo è partito da un presupposto erroneo, poichè, credendo di sperimentare con soluzioni di citrato diammonico, non aveva in realtà che mescolanze di citrato diammonico e citrato triammonico con forte prevalenza di quest'ultimo.

2) Che, indipendentemente da tale errore, è inesatto che le differenze fra i dati trovati e le depressioni normali calcolabili, per le soluzioni di citrato ammonico, siano dovute prevalentemente a fenomeni idrolitici; mentre si tratta quasi esclusivamente di dissociazione elettrolitica, come è facile dimostrare anche senza esperienze di conducibilità.

3) I dati crioscopici delle soluzioni citrofosfatice stanno a favore dell'ipotesi della formazione di sali complessi ed escludono quella della doppia decomposizione, ammessa oltre a trenta anni fa da Grupe e Tolleus, quando non era ancora possibile trovare una migliore spiegazione del comportamento chimico delle soluzioni citrofosfatice.

L'A. prepara il citrato diammonico saturando una soluzione di acido citrico con ammoniaca fino a neutralità. Ora, nessuno dei più comuni indicatori permette di poter ottenere in tal modo, neanche approssimativamente, del citrato diammonico. Con cartine sensibili di tornasole si raggiunge all'incirca la neutralità con equivalenti 2,85 di idrato ammonico e la reazione alcalina con 2,95, evidentemente per una leggera idrolisi. Forse l'A. ha titolato con tale mezzo, poichè i dati crioscopici coincidono approssimativamente con quelli ottenuti saturando una gr. molecola di acido citrico con gr. molecole 2,80 circa di idrato ammonico.

Ciò è provato da una serie di ricerche che mi propongo esporre nella presente Nota.

Anzitutto ho preparato soluzioni titolate di acido citrico pesando quantità determinate di acido purissimo e portando a volume. Tali soluzioni, con potassa n. e fenolftaleina mostravano un titolo un po' inferiore al prevedibile, per una leggera idrolisi, come vedremo in seguito.

Poi ho preparato a parte soluzioni titolate di ammoniaca, controllandole con acido solforico n. e tornasole.

Unendo queste alle prime nelle quantità volute, preparavo soluzioni di citrato ammonico col rapporto richiesto fra acido e base, eliminando così le incertezze degli indicatori nel caso di acidi e basi ambedue deboli.

Su tali soluzioni ho eseguito determinazioni crioscopiche coll'apparecchio di Beckmann e coi procedimenti noti.

A queste ho fatto seguire pure alcune ricerche con soluzioni dei fosfati ammoniaci e dei sali potassici dell'acido citrico, per avere tutti gli elementi per discutere la esposta questione. Con V indico il volume (in litri) nel quale è sciolta la gr. molecola; con Δ l'abbassamento del punto di congelamento. Con citrato ammonico 2,2; 2,4 ecc. indico le soluzioni ottenute, aggiungendo a una gr. molecola di acido citrico, rispettivamente, gr. molecole 2,2; 2,4... di idrato ammonico. Per $v = 2$, vicino alla temperatura di congelamento, precipita fosfato triammonico, onde, a tale concentrazione, non è possibile la determinazione crioscopica di questo sale.

	V	Δ		V	Δ
Acido citrico	1	2,295	Citrato triammonico	2	2,700
	2	1,060		4	1,365
	10	0,225		10	0,580
Citrato monoammonico	2	1,570	Citrato monopotassico	4	0,830
	4	0,820		10	0,355
	10	0,365	Citrato bipotassico	4	1,125
Citrato biammonico	2	2,060		10	0,470
	4	1,125	Citrato tripotassico	4	1,355
	10	0,475		10	0,575
Citrato ammonico 2,2	2	2,185	Fosfato monoammonico	4	0,825
	4	1,130		10	0,350
	10	0,480	Fosfato biammonico	4	0,965
Citrato ammonico 2,4	2	2,320		10	0,435
	4	1,270	Fosfato triammonico	4	1,430
	10	0,535		10	0,625
Citrato ammonico 2,6	2	2,410	Citrato triammonico + CaHPO ₄ , V = 0,03	2	2,645
	4	1,210		4	1,360
	10	0,545	Citrato triammonico + BaHPO ₄ , V = 0,03	2	2,665
Citrato ammonico 2,8	2	2,575		4	1,335
	4	1,280			
	10	0,550			

Ciò che per lo scopo della presente Nota più ci interessa è il comportamento crioscopico delle soluzioni di citrato ammonico.

Rileviamo anzitutto che il citrato diammonico per $v=2$, dà $\mathcal{A}=2,060$ invece che 2,553, come trova il Pratolongo. Quest'ultimo dato, come segue dalla tavola precedente, è assai vicino a quello di un citrato ammonico di basicità 2,8. Onde le soluzioni $\frac{n}{2}$ di citrato diammonico ammettono il coefficiente $i=2,21$ (rammentando che, per $v=1$, $\mathcal{A}=1,86$); le soluzioni del Pratolongo, $i=2,74$. Tali valori saranno in realtà un pò minori essendo la gr. mol. sciolta non in un litro di acqua ma di soluzione.

Ora, questo elevatissimo coefficiente è attribuito dall'A. in prevalenza, anzi, a rigor di logica, quasi esclusivamente, a dissociazione idrolitica.

Infatti, parlando di intensi fenomeni idrolitici nelle soluzioni di citrato ammonico in base a dati crioscopici, si viene ad escludere *a priori* la dissociazione elettrolitica, altrimenti la supposizione non avrebbe senso.

Ora, col coefficiente i dedotto dalle esperienze del Pratolongo, cioè 2,74, l'idrolisi toccherebbe non solo il citrato diammonico, ma per $\frac{3}{4}$ lo stesso citrato monoammonico; anche col coefficiente 2,21, bisognerebbe ammettere per $\frac{1}{5}$ circa idrolizzato anche lo stesso citrato monoammonico. Ora non v'è certo bisogno di esperienze di conducibilità per dimostrare quanto una tale conclusione sia assurda. Lasciamo pure i dati crioscopici relativi ai citrati di potassio tanto vicini a quelli dei corrispondenti citrati ammoniaci; volendo sottilizzare, potrebbero i primi essere isotonici dei secondi per la stessa ragione che il cloruro potassico è presso a poco isotonico del fenato di anilina.

Volendo parlare di idrolisi senza misure dirette, come, in via d'induzione, fa l'A., bisogna almeno attenersi a ciò che è comprovato e acquisito relativamente agli effetti della debole dissociazione dell'acqua: la teoria dell'idrolisi, largamente comprovata dalle ricerche sperimentali di Arrhenius, Bredig, Ley ecc., è ormai tanto sicura che può essere utilizzata anche per dedurre in via indiretta la costante di dissociazione di basi debolissime e poco solubili. Ora le costanti di dissociazione dell'idrato ammonico e dell'acido citrico sono ben note e ci permettono anzitutto di stabilire che il citrato monoammonico non può essere che trascurabilmente idrolizzato. Infatti il prodotto della costante di dissociazione dell'idrato ammonico per quella dell'acido citrico è di gran lunga superiore alla costante di dissociazione dell'acqua, sì che l'idrolisi data da

$$\frac{(1-y)^2}{y^3} \equiv \frac{K_a}{K_1 K_2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{2,3 \cdot 10^{-5} \times 82 \cdot 10^{-5}} = \frac{1,2}{188,6 \times 10^{-4}}$$

è affatto trascurabile.

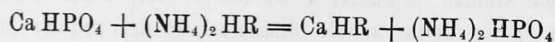
Dunque, l'elevato coefficiente i riscontrato per le soluzioni di citrato monoammonico (1,68), non può essere dovuto che a dissociazione elettrolitica; e l'avervi quasi lo stesso coefficiente per il citrato monopotassico mostra (anche a prescindere dalla possibilità che, per $v=2$, i dati crioscopici siano un po' superiori agli elettrici) che presso a poco il citrato monoammonico e monopotassico sono egualmente dissociati.

Ciò posto, possiamo allora valerci della seconda costante di dissociazione dell'acido citrico, stabilita dallo Schmidt mediante i citrati biacidi alcalini e da me controllata mediante la catalisi dell'etere etildiazoacetico, cioè $K=3,2 \cdot 10^{-5}$ circa, e stabilire, col solito calcolo, che l'idrolisi nel citrato diammonico è all'incirca 0,4 % del sale, cioè una quantità affatto trascurabile rispetto all'abbassamento del punto di congelamento.

Dunque, anche la depressione notata per il citrato diammonico è dovuta unicamente a dissociazione elettrolitica. Per il citrato triammonico, tutto al più, si potrà avere un'idrolisi, per quanto non molto notevole. La terza costante dell'acido citrico, data come incerta dallo Schmidt ($0,07 \cdot 10^{-5}$) e da me di nuovo determinata col sensibilissimo metodo sopra indicato, è $0,12 \cdot 10^{-5}$, ciò che porterebbe a un'idrolisi del 6 % circa, cui non potrebbe corrispondere, per $v=2$, un aumento di depressione superiore a tre centesimi di grado e minore certo per il citrato ammonico 2,8-2,9 studiato dall'A.

Si vede dunque quale influenza trascurabile abbia anche in questo ultimo caso l'idrolisi del sale nel determinare l'alto valore del coefficiente i .

Le determinazioni col fosfato ammonico mostrano l'impossibilità di sostenere l'ipotesi di una doppia decomposizione, già in disaccordo col comportamento chimico delle soluzioni citrofosfatice. Se, per es., fra citrato biammonico e CaHPO_4 interviene la reazione (indicando con R l'anione citrico)



e il citrato biammonico è, per es., alla concentrazione 0,25, dalla depressione $\Delta = 1,125$ si dovrebbe arrivare, per aggiunta del fosfato in quantità equivalente, a $\Delta = 0,955 + 0,465 i > 1,430$, essendo i la costante di dissociazione del citrato di calcio. È inutile dire che con minori quantità di fosfato di calcio restano inalterate le relazioni di disuguaglianza.

Analizzando gli altri casi possibili di doppia composizione è facile prevedere in tutti i casi un rilevante aumento di Δ , specie poi partendo dal citrato triammonico, poichè il fosfato triammonico, a differenza di questo, è in realtà completamente idrolizzato in fosfato biammonico e idrato ammonico.

Invece l'ipotesi della formazione di sali complessi non prevede aumento alcuno e non esclude nemmeno una leggera diminuzione (quale ho riscontrato tanto con CaHPO_4 , quanto con BaHPO_4), potendo questi far variare la

dissociazione del nuovo sale e, per l'influenza di elementi sì fortemente metallici nell'anione citrico, diminuirla.

Perciò è evidente che i dati crioscopici portano un nuovo appoggio alle idee da me espresse, mentre l'ipotesi della doppia decomposizione, oltre ad essere in disaccordo con quelli, non spiega come, data la notevole dissociazione dei fosfati ammoniacali e dei citrati alcalino-terrosi, non sia raggiunto il prodotto di solubilità dei fosfati di questi metalli e a mala pena sia raggiunto quello bassissimo del solfato di bario e ossalato di calcio.

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi bivalenti.* Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *Sul comportamento anodico dell'Uranio* ⁽¹⁾. Nota del dott. UMBERTO SBORGÌ, presentata dal Socio R. NASINI.

Dal punto di vista del comportamento elettrochimico si possono distinguere due categorie di metalli: quelli (come lo zinco, il cadmio ecc.) che sottoposti alla corrente anodica si sciolgono quantitativamente secondo una valenza costante e quelli (come per es. il ferro ed il cromo) che in date condizioni si sciolgono secondo una certa valenza; in altre o si sciolgono secondo valenza diversa dalla prima o non si sciolgono affatto ⁽²⁾. Questi ultimi sono i metalli cosiddetti « passivabili ». Ci sono anche alcuni metalli che in certi elettroliti per azione della corrente si coprono subito visibilmente di uno strato insolubile (per es. il piombo in acido solforico) e la soluzione anche per questi o varia o cessa. Ma qui la causa che impedisce il disciogliersi è manifesta e non è dubbia (chè sull'anodo si stratifica un composto insolubile la cui formazione è perfettamente spiegabile dati i prodotti dell'elettroliti) mentre questo non avviene, o per lo meno non avviene manifestamente nel caso dei metalli passivi i quali, anzi, durante lo stato di passività si mantengono all'aspetto lucidi e inalterati.

A queste anomalie nella solubilità anodica fanno riscontro come è naturale anomalie nei potenziali. I metalli passivabili infatti possono presentare

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

⁽²⁾ Hittorf, Z. phys. Chemie, 25, 729 (1908); 30, 480 (1899); 34, 385 (1900).