

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica. — *Sulle soluzioni citrofosfatice. III. Il sistema acido citrico, acido fosforico, idrato sodico e acqua*⁽¹⁾. Nota di U. PRATOLONGO, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Alle ricerche crioscopiche e alle misure di conduttività elettrica delle soluzioni citrofosfatice, di cui ho dato conto in due Note precedenti⁽²⁾, ho creduto opportuno far seguire lo studio dell'equilibrio eterogeneo nel sistema quaternario: *acido citrico, acido fosforico, idrato sodico e acqua*.

Lo studio dei sistemi terziari, nei quali tale sistema può essere risolto, presenta veramente, dal punto di vista sperimentale, difficoltà non lievi; nè d'altra parte la conoscenza dell'intero sistema può considerarsi quale essenziale dal punto di vista onde muovono le presenti ricerche. Ho perciò creduto opportuno, dato lo scopo prefisso all'indagine presente, limitare lo studio del sistema al campo di variabilità dei quattro componenti nel quale la formazione di composti citrofosfatice, secondo l'assunzione del Barillé⁽³⁾, ed anche in base alle relazioni di analogia coi composti dell'acido citrico e di alcuni elementi del IV, del V e del VI gruppo (Sn, Ti, As, Sb, Mo, Wo)⁽⁴⁾, o di miscele isomorfe, poteva ritenersi maggiormente probabile, e alla temperatura di 20°⁽⁵⁾.

I metodi sperimentali ed analitici seguiti, non differiscono da quelli consueti. Per la determinazione dell'acido citrico nelle soluzioni acquose contenenti ad un tempo acido citrico, acido fosforico e idrato sodico, che presenta difficoltà non facilmente superabili coi metodi analitici comuni, ho creduto peraltro opportuno seguire il procedimento seguente: un determinato peso od un determinato volume di soluzione veniva portato a neutralità, indicatore fenoltaleina, con soluzione titolata di idrato sodico o di acido fo-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria della R. Scuola Superiore di Agricoltura di Milano.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 20, 812 [1911]; 22, 86 [1913].

⁽³⁾ Ann. de Chim. Anal., 13, 264 [1908]; Journ. de Phys. et de Chim., (6), 27, 437 [1908].

⁽⁴⁾ Henderson e Ewing, Journ. of the Chem. Soc., 67, 102 [1895]; Chem. News, 71, 35 [1895]; Henderson e Prentice, Journ. of the Chem. Soc., 67, 1039 [1895]; Chem. News, 72, 266 [1895]; Henderson e Barr, Journ. of the Chem. Soc., 69, 1451 [1896]; Henderson e Whitehead, Proc. of the Chem. Soc., 15, 107 [1899]; Grossmann e Krämer, Ber. d. Chem. Ges., 36, 1606 [1903]; Zeit. anorg. Chem., 41, 43 [1904].

⁽⁵⁾ Nel campo di variabilità studiato, rientra l'intera serie dei composti analoghi ottenuti da Henderson e dai suoi collaboratori come gli ioni complessi citromolibdici e citrowolframici, posti in evidenza da Grossman e Krämer.

sforico, misurando il volume di soluzione necessario a raggiungere la reazione neutra. La soluzione così ottenuta veniva tirata a secco e il residuo, costituito da una miscela di citrato trisodico e fosfato bisodico anidri, pesato. Sulla soluzione primitiva veniva d'altra parte dosato l'acido fosforico col metodo della miscela magnesiacca. I tre dati forniscono evidentemente gli elementi pel calcolo del contenuto in acido citrico, in acido fosforico e in idrato sodico della soluzione.

L'esame delle fasi solide venne compiuto col metodo dei *resti*. La determinazione dell'acido citrico nella fase solida ottenuta — citrato monosodico — venne condotta col metodo per combustione.

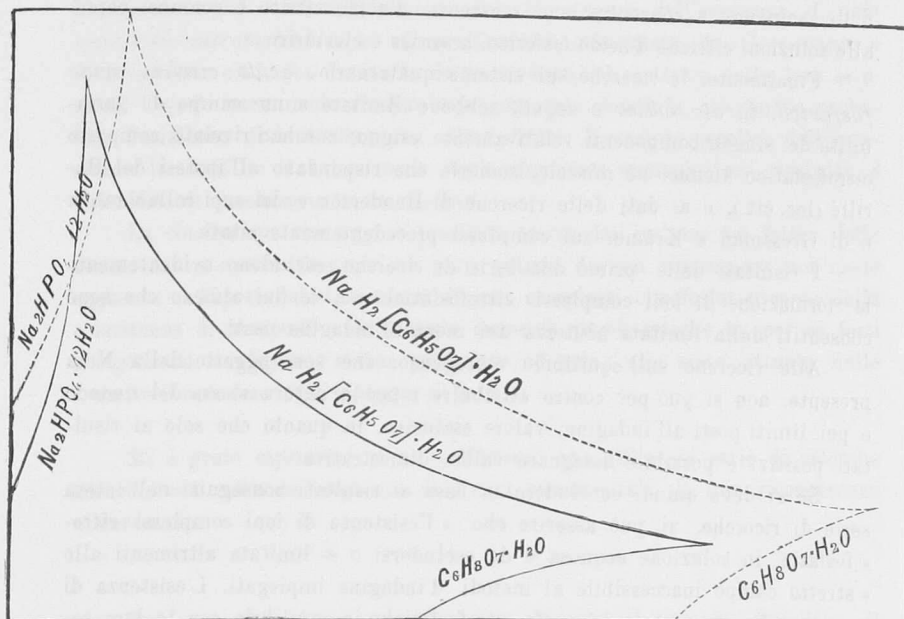
Nell'esecuzione delle ricerche vennero adottate tutte le precauzioni atte ad evitare fenomeni di soprassaturazione.

I risultati delle determinazioni eseguite sono raccolti nella tabella seguente:

Numero	$C_6H_5O_7'''$	PO_4'''	Na'	FASE SOLIDA
	mgr. ioni	mgr. ioni	mgr. ioni	
1	—	0,5558	1,112	$Na_2 HPO_4 \cdot 12 H_2O$
2	0,1674	0,5641	1,128	"
3	0,3427	1,570	3,140	"
4	0,3710	1,553	3,106	"
5	0,5260	2,142	4,284	"
6	1,105	0,5424	0,5253	$Na H_2 [C_6H_5O_7] \cdot H_2O$
7	1,156	3,035	7,496	"
8	1,293	1,370	1,762	"
9	1,485	0,8935	1,437	"
10	1,603	1,415	1,562	"
11	1,675	0,7679	2,129	"
12	2,035	0,7812	2,124	"
13	2,216	1,010	1,423	"
14	2,769	0,7454	3,646	"
15	2,968	0,5568	1,275	"
16	3,548	0,4221	1,615	"
17	4,070	0,5657	1,131	$C_6H_5O_7 \cdot H_2O$
18	4,010	0,1358	0,2716	"
19	3,913	0,0853	0,1706	"
20	3,816	—	—	"

La regione ch'è stata oggetto di studio nel sistema soprascritto, può essere rappresentata graficamente riportando su un sistema di tre assi coordinati la composizione delle singole fasi liquide, data dalle concentrazioni di tre componenti qualsiasi suscettibili, di variazione indipendente.

Nel diagramma che segue sono rappresentate due sezioni del diagramma solido così ottenuto, con piani normali all'asse delle $[Na\cdot]$ e pei valori di $[Na\cdot]$ 1 e 2.



Dai dati sopra riportati e dalla rappresentazione grafica, ch'è data nel diagramma precedente, appare quindi distintamente che nella regione a cui si è limitata l'indagine, e alla temperatura di 20°, il sistema studiato non presenta che tre fasi solide: *acido citrico*, *citrato monosodico* e *fosfato bisodico*.

Per giungere ora a qualche conclusione, sia pure di carattere provvisorio, sulla costituzione delle soluzioni citrofosfatice, gioverà riassumere brevemente i risultati delle ricerche eseguite in precedenza.

La serie delle ricerche crioscopiche, compiute sulle soluzioni di fosfato mono- e bicalcico in acido citrico e in citrato ammonico neutro, ha dato risultati la cui interpretazione non richiede in alcun modo che si ricorra alla ipotesi di una formazione di ioni complessi citrofosfatice, secondo la primitiva assunzione di Herzfeld e Feuerlein ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Zeit. anal. Chem., 20, 191 [1881].

Le ricerche sulla conduttività elettrica, pure da me compiute sulle soluzioni acquose di acido fosforico, arsenico e cloridrico, da soli ed in miscela con acido citrico a diverse concentrazioni, non hanno posto in evidenza altra influenza dell'acido citrico di quella dovuta al crescente attrito interno delle soluzioni a concentrazione crescente d'acido citrico e comune perciò alle soluzioni citriche d'acido fosforico, arsenico e cloridrico.

Finalmente, le ricerche sul sistema quaternario: *acido citrico, acido fosforico, idrato sodico e acqua*, sebbene limitate a un campo di variabilità dei singoli componenti relativamente esiguo, non han rivelato composto citrofosfatico alcuno, nè miscele isomorfe che rispondano all'ipotesi del Barillé (loc. cit.), o ai dati delle ricerche di Henderson e dei suoi collaboratori e di Grossman e Krämer sui complessi precedentemente citati.

I risultati delle prime due serie di ricerche escludono evidentemente la formazione di ioni complessi citrofosfatici, nei confini almeno che sono consentiti dalla limitata acutezza dei mezzi d'indagine usati.

Alle ricerche sull'equilibrio eterogeneo, che sono oggetto della Nota presente, non si può per contro attribuire, e per la natura stessa del metodo e per i limiti posti all'indagine, valore esclusivo, in quanto che solo ai risultati positivi è possibile assegnare valore dimostrativo.

Se si deve quindi concludere in base ai risultati conseguiti nell'intera serie di ricerche, si può asserire che « l'esistenza di ioni complessi citrofosfatici in soluzione acquosa è da escludersi o è limitata altrimenti allo stretto campo inaccessibile ai metodi d'indagine impiegati. L'esistenza di composti o di miscele isomorfe citrofosfatice in equilibrio con le loro soluzioni acquose rimane da dimostrare » ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Non è possibile evidentemente assegnare valore dimostrativo ai tentativi del Quartaroli (Staz. Sper. Agr. Ital., 43, 545 [1910]), e del Barillé (Ann. de Chim. Anal., 13, 264 [1908]; Journ. de Phys. et de Chimie (6), 27, 437 [1908]). Il Quartaroli ha cercato di indurre l'esistenza di ioni complessi citrofosfatici dalla diminuzione di velocità di precipitazione del fosfato di bario e del fosfato ammonico magnesiacio in presenza di acido citrico. In un campo in cui i fenomeni di soprassaturazione hanno tanta parte e di fronte alle concentrazioni in cui vengono usati i reagenti, l'induzione, che riposa sulla dottrina delle soluzioni diluite, è lungi dall'essere rigorosa. Un fatto analogo era già stato osservato dal Reichard (Chem. Zeit., 27, II, 833 [1903]) nella precipitazione del fosfomolibdato ammonico e da lui ascritto ad un'azione « proibitiva » dell'acido citrico. Nè meglio giova alla tesi del Quartaroli, che la formazione dell'ione complesso sia da porre in diretta relazione con la presenza dell'ossidrile, il fatto che l'acido tricarballylico si comporta in modo affatto diverso dall'acido citrico, di fronte ai fenomeni in istudio. La presenza dell'ossidrile esercita già di per sé ed in modo generale un'influenza assai decisa sui caratteri chimici degli acidi grassi da spiegare la differenza di comportamento osservato dal Quartaroli. Infine l'azione solvente dell'acido citrico e dei citrati sui fosfati delle terre alcaline non involge di per sé la necessità della formazione di ioni complessi,

A tale conclusione parrebbero contrastare alcuni argomenti di carattere analogico che possono trarsi dall'esistenza di una serie di composti fra l'acido citrico e alcuni ossidi di elementi appartenenti al IV, al V e al VI gruppo (Sn, Ti, As, Sb, Mo, Wo), ottenuti insieme a numerosi altri composti da Handerson e dai suoi collaboratori (loc. cit.), come dall'esistenza di ioni complessi *citromolibdici* e *citrovolframici* dimostrata da Grossmann e Krämer (loc. cit.), con lo studio della conduttività elettrica delle loro soluzioni, i quali certamente renderebbero non solo possibile, ma anche probabile l'esistenza di ioni complessi citrofosfatici. È compito peraltro dell'esperienza lo stabilire il valore reale degli argomenti analogici ora riportati: e i risultati di questa sono finora contrari.

La conclusione che oggi è possibile trarre dall'insieme dei fatti e delle conoscenze a nostra disposizione pare quindi doversi riassumere nel modo seguente: « l'ipotesi dell'esistenza di ioni complessi citrofosfatici come della « esistenza di composti o di miscele isomorfe citrofosfatiche ha per sé forti « argomenti analogici; manca per altro ad essa, allo stato attuale delle « nostre conoscenze, ogni sostegno di fatti ».

Mi è grato esprimere al prof. Menozzi, che all'intera serie di ricerche soccorse con notevole larghezza di mezzi sperimentali, la mia riconoscenza e devozione.

Chimica fisica. — *Ancora su una formula per l'indice di rifrazione dei miscugli binarii.* — *Risposta a una critica del sig. A. Mazzucchelli.* Nota di F. SCHWERS, presentata dal Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

in quanto essa trova già spiegazione sufficiente, nei limiti delle conoscenze attuali, nelle ricerche di Zulkowsky e Cedivoda (Die Chem. Ind., 26, 1-9 e 27-33 [1903]).

Anche meno adeguati allo scopo sono gli argomenti addotti dal Barillé (loc. cit.), a sostegno dell'ipotesi precedentemente accennata. Evaporando soluzioni di fosfato mono- e bicalcico in citrato ammonico, il Barillé otteneva cristalli nei quali l'analisi dimostrava la presenza di acido citrico e di acido fosforico.