

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. — *Sui sali complessi citrofosfatici*. Nota di A. QUARTAROLI, presentata dal Socio R. NASINI.

Da una serie di ricerche eseguite sulle soluzioni citrofosfatice ⁽¹⁾, il dott. Pratolongo ha tratto varie conclusioni nelle quali nega ogni consistenza ai « tentativi » miei e di vari autori, per dimostrare l'esistenza, in dette soluzioni, di ioni complessi. Se il Pratolongo non fosse stato preoccupato dall'idea di voler sostenere ad ogni costo una tesi da lui espressa la prima volta come conseguenza di un errore materiale ⁽²⁾, non avrebbe certo fatto seguire alle sue recenti esperienze, che pure presentano per sè stesse un certo interesse, delle considerazioni destituite di qualsiasi fondamento.

Detto A. vuole ad ogni costo negare in qualunque caso l'esistenza di ioni complessi nelle soluzioni citrofosfatice. Il fatto che in soluzione alcalina possono coesistere calcio (o bario) e acido fosforico a concentrazioni notevoli senza che intervenga precipitazione alcuna, a meno di voler negare le più elementari applicazioni chimiche della teoria elettrolitica, dimostra che il calcio, o il residuo fosforico o ambedue entrano a far parte di un ione complesso. Che il calcio possa entrare nell'anione citrico è ormai più che sufficientemente dimostrato; difatti, a tacere di altre esperienze, il Rindell ⁽³⁾ ha trovato che soluzioni di carbonato di calcio in citrato ammonico mostrano un abbassamento del punto di congelamento inferiore al prevedibile, che in dette soluzioni per elettrolisi aumenta la concentrazione del calcio nella regione anodica, che l'ossalato ammonico precipita incompletamente il calcio; ciò che evidentemente non spiegasi che colla formazione di ioni complessi.

Ora le soluzioni di fosfato di calcio (o di bario) in citrato ammonico presentano, anche più nettamente, gli stessi fenomeni: precipitazione incompleta del calcio coll'ossalato; abbassamento del punto di congelamento in qualche caso anche più piccolo di quello della soluzione col solo citrato ammonico, come ha trovato lo stesso Pratolongo. Credo non si possa trovare un caso più tipico di formazione di complesso e se l'A. per sue idee particolari crede che le ricerche crioscopiche non consentano neppure una così ovvia deduzione, non si comprende davvero perchè egli le abbia eseguite.

Quanto poi alla mia Nota ⁽⁴⁾ contro la quale specialmente si pronuncia l'A. in poche righe che sembrano altrettanti assiomi, se non per l'evidenza, per la mancanza di qualsiasi dimostrazione, mettendola in un fascio insieme ai lavori di Herzfeld e Feuerlein (1881) e di Barillé coi quali non ha nulla

⁽¹⁾ Rendiconti R. Accademia dei Lincei 20, 1812 (1911); 22, 86, 387 (1913).

⁽²⁾ A. Quartaroli. Id. 21 130 (1912).

⁽³⁾ Zeit. f. phys. Chemie 70 (pag. 452), 1909.

⁽⁴⁾ Staz. Sper. Agrarie 43, 545 (1910).

a che fare, detta Nota mirava a discutere la seconda parte del quesito. oltre che il calcio (o il bario) entra nel complesso citrico anche l'anione fosforico? Dalle mie esperienze risultò che da soluzioni di fosfato di bario in citrato ammonico precipita incompletamente o non precipita affatto, per l'aggiunta di miscela magnesiacca, il fosfato ammonico magnesiacco, se si aggiunge del cloruro di bario in quantità sufficiente. Lo stesso fenomeno ho avuto occasione di constatare recentemente con cloruro di ferro e di alluminio, anche aggiunti in quantità abbastanza piccola, come esporrò a suo tempo. Infondate poi sono le considerazioni sull'influenza della quantità dei reattivi, ecc. essendo state le esperienze fatte nelle stesse condizioni sotto questo riguardo e ripetute più volte. L'A. parla anche di fenomeni di soprassaturazione e con questo non dice nulla di nuovo avendone io stesso parlato lungamente. Ma che cosa prova l'esistenza di questi fenomeni di soprassaturazione (che non si verificano in assenza di citrati) se non che il prodotto della concentrazione degli ioni PO_4 è tanto debole che anche con eccesso di ioni Mg e NH_4 è a mala pena sorpassato il prodotto di solubilità del fosfato ammonico magnesiacco?

Ma il più strano è che l'A., sorvolando sul comportamento chimico e sulle costanti crioscopiche delle soluzioni, dopo aver tratto dai suoi lavori solo delle negazioni e avermi rinviato per la spiegazione del fenomeno che era il nucleo della ricerca, alle esperienze di Zulkowsky e Cedivoda che nulla hanno a che fare col punto più essenziale dell'argomento, fonda il suo giudizio finale specialmente sui lavori ultimi da lui eseguiti, sul sistema quaternario acido citrico, acido fosforico, idrato sodico ed acqua. E chi ha mai affermato che i metalli alcalini formano complessi col citrato ammonico? E come può estendere l'A. ai metalli alcalino-terrosi ciò che egli ha trovato per gli alcalini? Essendo ormai fuori discussione il fatto che il bario (e aggiungerò il ferro e l'alluminio) entrano nel complesso citrico e che la concentrazione di PO_4 varia a seconda della quantità e qualità di detti metalli è evidente che è il metallo stesso che, direttamente o no, lega più o meno l'anione fosforico al citrico fino a impedirne la precipitazione con Mg e NH_4 . A che servono perciò le esperienze eseguite con idrato sodico?

Mi sembra perciò che i fatti esposti siano sufficientemente chiari dal dispensarmi ormai, qualunque cosa piaccia all'A. di replicare, di polemizzare ulteriormente sulla formazione o meno di ioni complessi, tanto più che l'A., sono dispiacente di doverlo affermare, mostrerebbe nel modo più evidente di non avere un'idea chiara sopra il significato di ione complesso. Infatti a parte l'interpretazione inusitata delle sue esperienze crioscopiche egli continua, ad onta di un mio precedente richiamo, a parlare dell'ipotesi (della quale io sarei il sostenitore e continuatore) di Herzfeld e Feuerlein (vedasi pag. 389 loc. cit.) sulla *formazione di ioni complessi citrofosfatici emessa nel 1881*, cioè sei anni prima della geniale teoria di Arrhenius!!