

SU L'ELETTROLISI DELL'ACIDO FOSFORICO CON ELETTRODI DI GRAFITE E DI CARBONE DI STORTA: NOTA PRELIMINARE DI ADOLFO BARTOLI E GIORGIO PAPASOGLI.

Nei nostri precedenti lavori (1) abbiamo studiato i prodotti dell'elettrolisi dell'acqua e delle soluzioni di acido solforico, nitrico, cloridrico, formico, acetico, ossalico, di idrati, carbonati e bicarbonati, alcalini, nonchè varie soluzioni alcoliche con elettrodi di carbone di storta e di grafite. Ora indicheremo in particolare i risultati ottenuti con l'elettrolisi dell'acido fosforico ordinario in soluzione acquosa, perchè i nuovi prodotti così ottenuti ci sembrano degni di nota speciale per loro stessi e per le loro relazioni di costituzione con alcuni dei prodotti allora ottenuti.

Elettrodi di grafite. — Impiegammo per elettrodo positivo, della grafite di Ceylan purificata con gli acidi; per elettrodo negativo una lastra di platino e per elettrolite una soluzione assai concentrata di acido fosforico ordinario purissimo.

La pila fu di 5 Bunsen e la corrente passò per circa sei giorni (assai intensa in grazia della buona conducibilità dell'elettrolite). Si osservò debole svolgimento gassoso dalla grafite elettrodo positivo, mentre lo svolgimento era vivissimo dalla lastra di platino negativa: l'elettrolite rimase incolore: la grafite andò rapidamente disgregandosi: e a fine di esperienza si aveva un deposito Ω alto varii centimetri a fondo del voltmetro, e un liquido sovrastante limpido e quasi incolore.

Il deposito Ω fu raccolto su filtro e lavato ripetutamente finchè le acque di lavacro passassero affatto neutre; esso scaldato non rigonfia affatto. Di poi il deposito Ω fu lungamente tenuto in contatto con acido cloridrico puro diluito e

(1) Vedi *N. Cimento*, anno 1880, T. VIII, pag. 278. Idem, anno 1881, T. X, pag. 204 e pag. 228; *Gazzetta Chimica*, anno XI, fascicolo 7 e 10.

bollente e di nuovo lavato. Il deposito Ω così purificato non contiene acido *grafitico* (1). Infatti seccato su mattoni e scaldato su lastra di platino non *rigonfia affatto*. Esso ha la proprietà di agglomerarsi per la pressione. Il deposito Ω così purificato fu bruciato completamente aggiungendolo a piccole porzioni, nel nitrato potassico purissimo fuso; dopo lungo riscaldamento, si lasciò freddare il nitrato, si sciolse in acqua calda, si filtrò, si acidulò con acido nitrico, si scaldò per scacciare i vapori nitrosi, si neutralizzò con idrato potassico e si aggiunse al liquido neutro una soluzione di cloruro calcico, che vi determinò un abbondante precipitato bianchissimo insolubile in acqua, solubile senza effervescenza negli acidi. La soluzione nitrica di questo precipitato si colora in giallo col *molibdato ammonico* preparato secondo Fresenius, colore che sparisce col raffreddamento, e dà luogo ad un abbondante precipitato. Così pure col solfato ammonico magnesiaco si ha un precipitato cristallino che ha i caratteri del fosfato ammonico magnesiaco. Parimente si ottengono ben nette le reazioni del fosforico col nitrato d'argento e col cloruro ferrico e acetato sodico ec.

Il deposito Ω contiene dunque il fosforo come elemento costituente, non potendo esso più contenere fosfati dopo il trattamento con l'acido idroclorico.

Si vede dunque che nell'elettrolisi dell'acido fosforico con elettrodi di grafite si ottiene in luogo dell'acido grafitico un prodotto che non rigonfia più per l'azione del calore, e che contiene fosforo. Non è improbabile che in tali condizioni si formi un composto analogo all'ossido grafitico, contenente fosforo. Ulteriori ricerche ci condurranno a determinare la costituzione del nuovo composto da noi trovato, alle cui proprietà noi abbiamo accennato qui, soltanto per prendere data.

Elettrodi di carbone di storta. — Impieghammo per elettrodo positivo dei bastoncini di carbone di storta previamente

(1) Vedi *Elettrolisi dell'acido solforico con elettrodi di grafite*. — N. Cimento, loco citato.

purificato, e contenente quantità piccolissime di parte minerale, mentre l'elettrodo negativo era di platino e l'elettrolito era una soluzione di acido fosforico. La pila fu 5 Bunsen e la corrente passò per cinque giorni. Si osservò debole svolgimento gassoso dal carbone positivo, mentre lo svolgimento era fortissimo dal platino elettrodo negativo. A fine di esperienza i carboni erano molto consumati nella parte immersa, e al fondo del voltmetro si aveva un deposito nero Ω alto varii centimetri a cui sovrastava un liquido limpido e quasi incolore.

Il deposito nero Ω fu lavato ripetutamente con acqua stillata, finchè questa rimanesse perfettamente neutra, poscia bollito per varie ore con acido cloridrico diluito e poi di nuovo lavato e da ultimo asciutto su mattoni. Una certa quantità (cinque grammi) di Ω così purificato venne a piccole porzioni bruciato nel nitro fuso (*). Quindi il nitro fu lasciato freddare, sciolto in acqua, acidulato con acido nitrico, scaldato, neutralizzato con idrato potassico ed aggiunta soluzione di cloruro calcico che determina un abbondante precipitato gelatinoso bianco che si scioglie senza effervescenza negli acidi e che si prova esser costituito di fosfato calcico.

L'elettrolisi dell'acido fosforico con elettrodi di carbone di storta (**) produce dunque in luogo di mellogeno una sostanza che contiene fosforo come elemento costituente.

Le proprietà di questa sostanza sono le seguenti:

1° Si scioglie e comunica alle soluzioni degli idrati alcalini una colorazione scura.

2° Si scioglie nell'acido solforico concentrato formando un liquido scuro da cui l'aggiunta di acqua lo precipita.

3° Si scioglie nell'acido nitrico denso 1,3 con sviluppo di vapori nitrosi: il liquido filtrato ha color rossastro.

4° Aggiunto a sufficiente quantità d'ipoclorito sodico, con eccesso di carbonato sodico, si ha viva reazione a freddo

(1) Due volte ci avvenne deflagrazione, con formazione di fumi bianchi e odore simile a quello della polvere bruciata, per quanto si aggiungesse a piccole porzioni la sostanza nera al nitro fuso.

(2) Compara *Elettrolisi degli acidi nitrico, solforico, acetico, formico, ossalico ec. con elettrodi di carbone.* — N. Cimento. Loco citato.

con riscaldamento del liquido accompagnato dà sviluppo di *cloro*. La reazione si compie scaldando a bagnomaria: il liquido da ultimo è intensamente colorato in rosso scuro, non sa più odore di cloro ed è fortemente acido alle carte (si noti che il mellogeno scaldato con ipoclorito alcalino non svolge cloro). Il deposito nero che rimane a fine di reazione al fondo del vaso è carbone disgregato.

Il liquido rosso filtrato si rende leggermente alcalino con potassa; si scalda e poi si rende decisamente acido con acetico, quindi si aggiunge cloruro calcico, e si lascia a se stesso per 24 ore; si ottiene così un precipitato cristallino F, che si riconosce per mellato ammonico dalle analisi e dalla reazione della paramide e dell'eucronico. L'aggiunta di cloruro baritico al liquido acetico filtrato A determina un nuovo precipitato un po' colorato, che si lava e si riduce a sale sodico, si acidula con acetico, poi si rende alcalino con ammoniaca e si aggiunge cloruro calcico che determina un precipitato roseo ϕ costituito principalmente da *piromellato* calcico; il liquido che ha dato il precipitato ϕ vien filtrato e l'aggiunta di cloruro baritico determina un nuovo precipitato K.

Il liquido acetico A che ha dato il precipitato col cloruro di bario si neutralizza con idrato potassico e si ottiene con l'addizione di cloruro calcico un precipitato che facilmente si riconosce per *fosfato calcico*.

Onde possiamo dire che l'elettrolisi dell'acido fosforico con elettrodi di carbone di storta produce una sostanza nera insolubile nell'elettrolite, solubile negli alcali, che contiene fosforo e che scaldata con l'ipoclorito sodico dà acido fosforico ed acido mellico e piromellico, non che alcuni altri acidi idrobenzocarbonici.

Noi pensiamo fin d'ora dare a questa sostanza il nome di *fosfomellogeno*.

In un altro lavoro di prossima pubblicazione saranno date le proprietà e la composizione dei nuovi composti da noi ottenuti con la elettrolisi dell'acido fosforico.