

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Chimica. — *Sopra alcuni borati elettrolitici* (<sup>1</sup>). Nota di M. G. LEVI e S. CASTELLANI, presentata dal Socio R. NASINI.

Del metodo elettrolitico per la preparazione del borace fu già diffusamente parlato da uno di noi in un lavoro precedente (<sup>2</sup>). In questa breve Nota rendiamo conto di una serie di esperienze eseguite allo scopo di precisare l'applicabilità del metodo elettrolitico stesso alla preparazione di altri borati metallici diversi dal sodico e da tutti i borati alcalini in generale per i quali è facilmente prevedibile che il metodo condurrebbe sicuramente a risultati positivi come quelli ottenuti per il sale sodico.

Il metodo elettrolitico consiste, com'è noto, nel provocare una reazione tra acido bórico disciolto nel liquido catodico di una cella elettrolitica e gli ioni metallici che migrano con la corrente al catodo, abbandonando un liquido anodico che fa parte della stessa cella e che contiene in soluzione un sale degli ioni metallici considerati. Il sistema elettrolitico dunque è sempre il seguente:

anodo | soluzione sale || diaframma || soluzione  $H_3BO_3$  | catodo.

È prevedibile che, se con un dispositivo simile si cimentano all'elettrolisi nello spazio anodico sali di metalli gradatamente diversi, dagli alcalini agli alcalino-terrosi e ai metalli pesanti, si dovranno verificare reazioni e fatti diversi in relazione con le proprietà dei borati metallici relativi ai cationi considerati. È noto che, con l'attenuarsi del carattere elettropositivo dei metalli, i borati relativi (per lo meno le forme più comuni) assumono sempre più notevoli le caratteristiche della poca solubilità e, limitatamente alla solubilità stessa, dell'idrolisi in soluzione; ne viene di conseguenza che all'incontrarsi, per effetto di elettrolisi, in una stessa soluzione, di acido bórico con ioni metallici, si potranno verificare diversi casi, e precisamente:

- 1) Precipitazione di un borato insolubile o in seno alla soluzione o, trattandosi del dispositivo elettrolitico sopra ricordato, sull'elettrodo negativo.
- 2) Equilibrio tra ioni metallici, ioni e molecole di acido bórico e molecole di un borato avente un prodotto di solubilità sufficientemente elevato e la cui precipitazione totale non sarà possibile se non diminuendo con qualche mezzo il prodotto stesso.
- 3) Detto equilibrio potrà esser complicato da fenomeni di idrolisi delle molecole di borato presenti, con comparsa quindi anche di ioni  $OH'$ , oppure con precipitazione di ossidi o idrati metallici durante l'elettrolisi.

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.

(<sup>2</sup>) M. G. Levi, *La preparazione tecnica del borace*. Gazz. chim. It., 37, II, pag. 562, 1907.

4) Si potrà infine avere deposizione del metallo all'elettrodo, quando la natura del metallo stesso lo permetta.

È evidente che questi non rappresentano che casi tipici limite; ma che nella maggioranza dei casi, essi si confonderanno e si complicheranno uno con l'altro. Le nostre esperienze ebbero soltanto lo scopo di vedere fino a qual limite, dato dalla natura del metallo, il fenomeno fondamentale della formazione di un borato potesse aver luogo.

Le esperienze furono eseguite prima di tutto con sali di calcio, di stronzio e di bario; e per tutti e tre questi elementi si poterono ottenere borati in quantità apprezzabile. L'elettrolisi veniva eseguita col solito dispositivo: un bicchiere di vetro contiene la soluzione di acido borico e due elettrodi di platino (superficie di ciascuno 18 cmq.) che riuniti assieme costituiscono il catodo. Nella soluzione borica e in mezzo agli elettrodi di platino sta immerso un diaframma che contiene il liquido anodico (in generale soluzione di un cloruro) e un anodo di carbone. La soluzione borica fu sempre adoperata satura, a freddo.

L'analisi dei prodotti ottenuti veniva eseguita volumetricamente sia per l'acido borico che per la base, modificando un poco il solito metodo di analisi dei borati alcalini. Il prodotto raccolto su filtro e lavato con acqua e poi con alcool veniva qualitativamente analizzato per l'acido borico e, una volta accertatane la presenza, veniva seccato a 100°. Un determinato peso del prodotto secco veniva disciolto in un volume noto di acido cloridrico titolato e nella soluzione così ottenuta contenente acido cloridrico e acido borico liberi si titolava l'eccesso di acido cloridrico adoperando come indicatore il metilarancio; in tal modo si determinava indirettamente la base presente. Un altro peso di sostanza sciolto poi in acido in modo da non avere in soluzione l'acido cloridrico ma soltanto l'acido borico libero, serviva per la titolazione di quest'ultimo operando come al solito in presenza di fenoltaleina e glicerina. Dedotte così le percentuali di acido borico e di base, la differenza da 100 veniva attribuita ad acqua. Il metodo non è evidentemente scevro da errori ed a questi certamente sono in parte attribuiti certe differenze trovate, ma, dato lo scopo delle esperienze, l'esattezza raggiungibile era sufficiente, perchè in fondo lo scopo dell'analisi era per noi solo quello di determinare con approssimazione sufficiente a qual tipo di borati potessero ascrivere i prodotti ottenuti. Così pure anche l'essiccamento a 100° porta naturalmente a percentuali in acqua variabili a seconda della natura dei borati; ma è anche evidente che il per cento d'acqua non presentava interesse nel caso nostro ed era preferibile partire da prodotti certamente asciutti e determinarvi con maggiore esattezza il rapporto  $\frac{B_2 O_3}{base}$  piuttostochè complicare inutilmente l'analisi per determinare l'acqua con esattezza. I valori, quindi, trovati per l'acqua, non costituiscono che delle *differenze*, e senza importanza.

Per i borati di calcio, stronzio e bario i risultati furono, almeno in parte, positivi ed abbastanza chiari. In generale si adoperarono sempre soluzioni dei cloruri al 10% e si elettrolizzò a temperatura ordinaria con l'intensità di 1 o di 0,5 Amp. Nel primo periodo dell'elettrolisi, per circa un'ora, si depositano al catodo delle croste bianche cristalline che vennero sempre separate e analizzate a parte; dopo questo primo periodo cominciarono in generale a precipitare nello spazio catodico dei fiocchi bianchi che venivano pure separati; finita l'elettrolisi, dal liquido catodico filtrato si separava per aggiunta d'alcool un precipitato bianco che veniva pure analizzato. Soltanto i primi prodotti, e cioè quelli depositati al catodo manifestarono sempre una composizione abbastanza costante e corrispondente a quella generale dei metaborati. Riportiamo alcuni dati analitici tra i molti ottenuti, a titolo di esempio:

		% trovato	% calcolato per $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
Calcio :	CaO	29,12	28,32
	$\text{B}_2\text{O}_3$	35,05	35,33
	$\text{H}_2\text{O}$	35,83	36,35
		<hr/>	<hr/>
		100,00	100,00
		% trovato	% calcolato per $\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
Stronzio :	SrO	41,72	42,18
	$\text{B}_2\text{O}_3$	29,02	28,50
	$\text{H}_2\text{O}$	29,26	29,32
		<hr/>	<hr/>
		100,00	100,00
		% trovato	% calcolato per $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .
Bario :	BaO	51,50	51,93
	$\text{B}_2\text{O}_3$	23,19	23,69
	$\text{H}_2\text{O}$	25,31	24,38
		<hr/>	<hr/>
		100,00	100,00

Come si vede, il prodotto ottenuto corrisponde sempre abbastanza bene, prescindendo dall'acqua, alla formola generale  $\text{RO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  dei metaborati che sono realmente per questi elementi, borati ben conosciuti e che si ottengono in generale per via chimica precipitando le soluzioni dei sali con metaborati, alcalini (<sup>1</sup>).

La corrispondenza analitica non è perfetta: ma questo era anche prevedibile, dati i metodi volumetrici d'analisi e data la difficoltà di depurazione dei prodotti ottenuti.

(<sup>1</sup>) Vedi per quanto riguarda la letteratura su questi borati alcalino-terrosi i trattati di: Moissan, *Chimie minérale*, vol. III, pagg. 575, 619, 677; Abegg, *Handb. d. anorg. Ch.*, vol. II, 2, pagg. 160, 231, 286; Dammer, *Handb. d. anorg. Ch.* vol. III, pag. 75 e IV, pag. 667.

Circa alle altre sostanze precipitate o spontaneamente, o per aggiunta di alcool in seno al liquido catodico, esse non rappresentarono quasi mai dei tipi di borati ben definiti; in generale, sempre dei borati molto acidi. Soltanto per il calcio il prodotto precipitato spontaneamente nel liquido catodico dimostrò evidente la composizione di un piroborato  $\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  sale che si può ottenere per via chimica tanto per precipitazione che per fusione.

Alcune prove eseguite con sali di magnesio dimostrarono subito che a partire da questo metallo e procedendo verso gli altri più pesanti, le cose variavano notevolmente. Per il magnesio si ottenne bensì al catodo un deposito bianco analogo a quello degli alcalino-terrosi; ma detto deposito si manifestò all'analisi di composizione affatto anormale contenendo esso un enorme eccesso di ossido di magnesio rispetto all'anidride borica. Evidentemente si trattava bensì di un borato e probabilmente di composizione analoga agli altri alcalino-terrosi  $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ , ma mescolato con forti quantità di ossido di magnesio: il che si può facilmente capire se si tien conto da un lato del comportamento degli ioni di magnesio al catodo e dall'altro della insolubilità dell'idrato di magnesio. Precipitando invece con alcool il liquido catodico dopo l'elettrolisi, si ottenne una sostanza di composizione vicina al composto  $3\text{MgO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  che rappresenterebbe un borato di composizione già nota descritto da Ditte e ottenuto per fusione.

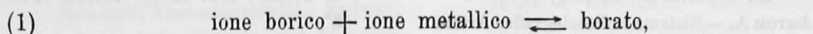
Per le sostanze però ottenute da questo metallo come da tutti in genere gli alcalino-terrosi, per precipitazione con alcool, bisogna osservare che certamente si tratta sempre di composti assai poco definiti o addirittura non di composti. Forse è più probabile che sia un vero composto quello di magnesio che quelli degli altri alcalino-terrosi. Il magnesio ha un idrato insolubile mentre gli altri idrati alcalino-terrosi sono tutti più o meno solubili: ne viene di conseguenza che per essi dopo un certo tempo di elettrolisi avremo nel liquido catodico oltre ad un equilibrio relativo a borati anche quello relativo ad idrati tra ione metallico  $\text{M}''$ , ioni  $\text{OH}'$  e molecole  $\text{M}(\text{OH})_2$ . Questo equilibrio, come quello dei borati, è facilmente spostabile per aggiunta d'alcool in cui idrati e borati sono insolubili e si può avere con questo mezzo assieme a precipitazione di borato anche precipitazione di idrato. Se ciò avvenga ed in che misura avvenga dipenderà dalla concentrazione delle sostanze che determinavano l'equilibrio in soluzione e quindi dalla quantità di elettricità passata: ma in ogni modo è certo che la possibilità della precipitazione di miscugli, esiste.

D'altra parte però è anche sicuro che, se si regola la quantità d'elettricità in modo che non possano sussistere ioni  $\text{OH}'$  al catodo per la presenza di una piccola quantità di ioni  $\text{H}'$  sempre in eccesso, si potrà arrivare alla precipitazione con alcool di un vero borato, o per lo meno di un miscuglio di veri borati. Indipendentemente quindi dalla composizione delle

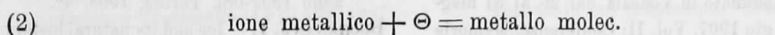
sostanze ottenute da noi con questo metodo, è certo che il metodo stesso può, quando si osservino le condizioni volute, condurre allo scopo.

Un altro fatto da considerarsi e ne abbiamo già fatto cenno in principio di questa Nota, è l'idrolisi dei borati di cui si deve tenere tanto più conto quanto più il borato è solubile e che certamente può portare delle variazioni sensibili nella composizione dei prodotti che si ottengono.

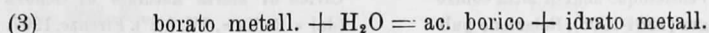
Oltre al magnesio sottoponemmo anche ad esperienza altri metalli: rame, cadmio, mercurio, piombo, ferro, nickel. Per tutti questi si verificarono complicati uno con l'altro i casi previsti in principio: e precisamente si poterono verificare quasi contemporaneamente la deposizione di metalli al catodo, la precipitazione di ossidi, e la precipitazione ancora in qualche caso di minime tracce impossibili a separarsi di sostanze che dovevano essere borati per il fatto che dopo lavaggio, davano la reazione qualitativa dell'acido bórico. La presenza di borati è facilmente spiegabile per la reazione.



reazione che può facilmente verificarsi verso destra per il piccolo prodotto di solubilità dei borati in questione. Contemporaneamente, per la reazione.



si può avere deposizione del metallo al catodo; infine al catodo stesso, nell'atto della scarica dei metallo-ioni, si può avere formazione intermedia di borato ed immediata idrolisi del borato stesso con precipitazione dell'ossido o dell'idrato metallico.



Dipende evidentemente dalla velocità di queste tre singole reazioni, e dal potenziale all'elettrodo se ed in che grado una reazione potrà predominare sull'altra; certo, data la natura delle reazioni stesse, è difficile scinderle completamente, ed è prevedibile che per metalli che non sieno alcalini o alcalino-terrosi, non si possano per via elettrolitica ottenere borati a composizione ben definita in quantità apprezzabile.

#### MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

ENA S. *Intorno alla rotazione dei corpi muniti di movimenti ciclici stazionari.* Pres. dal Socio V. VOLTERRA.