

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 borati. Sistema* $B^2O^3-(NH^4)^2O-H^2O$ a 30° . Nota II di U. SBORGI, presentata dal Socio R. NASINI ⁽¹⁾.

Nella Nota I sui borati, pubblicata nel fasc. 12°, vol. XXI, 2, pag. 855, ho descritto le modalità delle esperienze per lo studio del sistema $(NH^4)^2O-B^2O^3-H^2O$ a 30° . I risultati sperimentali sono quelli che riporto più avanti nella tabella I.

Come ho già detto nella Nota precedente, per alcune esperienze furono eseguite determinazioni su campioni di soluzioni presi ad intervalli distanti di tempo: queste doppie esperienze non appaiono nella tabella, o perchè si ebbero risultati concordanti o perchè, dove (raramente) non si ebbero concordanti, l'esperienza non è riportata perchè non tenuta in conto.

In tre esperienze non si trova riportata la composizione del resto: essa non fu determinata, o si ebbe qualche numero incerto: ma queste esperienze furono riportate perchè fissano dei punti sulla curva di solubilità.

La fig. 1 rappresenta graficamente i risultati sperimentali e ne permette l'interpretazione. La figura è soltanto schematica. Il modo di rappresentazione è quello dei triangoli di Roozeboom nei quali — come è noto — ogni superficie triangolare equilatera — che rappresenta un'isoterma — ha il lato = 100. Cosicchè sui tre vertici si ha il 100 % di ognuno dei tre componenti; ogni punto di ogni lato rappresenta un miscuglio di due componenti che si trovano agli estremi, ed il punto ne indica direttamente la composizione centesimale; ogni punto interno al triangolo rappresenta un miscuglio dei tre componenti, le percentuali di ciascuno dei quali sono esprimibili graficamente con regole semplicissime.

Si applicò il metodo del resto di Schreinemakers; ottenuta la soluzione si analizzava come è stato detto nella Nota I, e si esprimeva in % dei tre componenti, con che si otteneva nel diagramma triangolare un punto della curva di solubilità del corpo di fondo: poi si analizzava il resto, cioè il corpo di fondo imbevuto di soluzione, e si esprimeva questo pure in percento dei componenti, con che si otteneva un secondo punto: per i due punti si faceva passare una retta. Come è noto, il punto di incontro delle varie linee così dette di coniugazione, costruite nel modo ora detto, rappresenta la composizione in % dei tre componenti del composto da cui si sono ottenute le varie linee di coniugazione.

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

Credo superfluo insistere di più in questi particolari teorici che sono ormai ampiamente svolti, oltrechè nelle note originali, anche nei trattati. E riporto senz'altro i risultati sperimentali nella seguente tabella I

TABELLA I.

Esperienza N.	SOLUZIONE			R E S T O			
	(NH ⁴) ² O %	B ² O ³ %	H ² O %	(NH ⁴) ² O %	B ² O ³ %	H ² O %	
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	
1	0.2345	4.8064	94.9591	0.1298	32.2820	67.5891	H ² BO ³
2	0.7023	7.2020	92.0957	0.3836	29.93	69.6864	"
3	0.7810	7.62	91.599	3.3256	30.762	65.9124	H ² BO ³ ·(NH ⁴) ² O·5B ² O ³ ·8H ² O
4	0.988	7.526	91.386	5.901	38.6668	55.4322	(NH ⁴) ² O·5B ² O ³ ·8H ² O
5	1.075	7.758	91.167	5.287	35.993	58.720	"
6	1.0825	7.6625	91.240	5.369	35.150	59.48	"
7	1.7064	9.1345	89.1591	5.465	37.424	58.10	"
8	1.7585	9.2750	88.9665	3.7907	24.39	71.8193	"
9	2.0219	10.022	87.9561	4.673	28.333	66.994	"
10	2.2465	10.7090	86.9445	5.8325	37.8050	56.3625	"
11	2.4477	11.30	86.253	—	—	—	"
12	2.6649	11.8580	85.4771	5.611	34.850	59.539	"
13	2.89	12.315	84.785	6.717	41.97	51.313	"
14	2.945	12.79	84.265	5.738	33.688	60.574	"
15	3.125	12.59	84.285	4.58	19.245	76.175	"
16	3.4346	6.3510	90.2144	13.82	34.86	51.32	2(NH ⁴) ² O·4B ² O ³ ·5H ² O
17	6.5096	4.4814	89.009	14.699	32.094	53.207	"
18	10.45	3.366	86.184	16.735	32.170	51.095	"
19	17.3670	2.0927	80.5403	19.345	21.781	58.874	"
20	18.055	2.019	79.926	21.08	37.533	41.387	"
21	19.233	1.976	78.791	20.06	31.085	48.855	"
22	24.80	1.508	73.692	—	—	—	"
23	25.29	1.432	73.278	—	—	—	"
24	30.56	1.2174	68.226	27.125	35.168	37.707	"
25	34.225	0.908	64.867	28.785	32.493	38.722	"
26	43.846	0.8049	55.3492	33.43	28.83	37.74	"
27	45.34	0.8448	53.8152	37.03	21.81	41.16	"

la loro espressione grafica nella fig. 1. Ho già detto che la figura è soltanto schematica⁽¹⁾: non vi sono riportate se non le linee di coniugazione estreme per ogni composto: la curva di solubilità del composto 1-5-8 della quale furono determinati moltissimi punti come apparisce dalla tabella, è rappresentata con un tratto di retta; al contrario, nella curva di solubilità del composto 2-4-5 sono indicati tutti i punti determinati sperimentalmente.

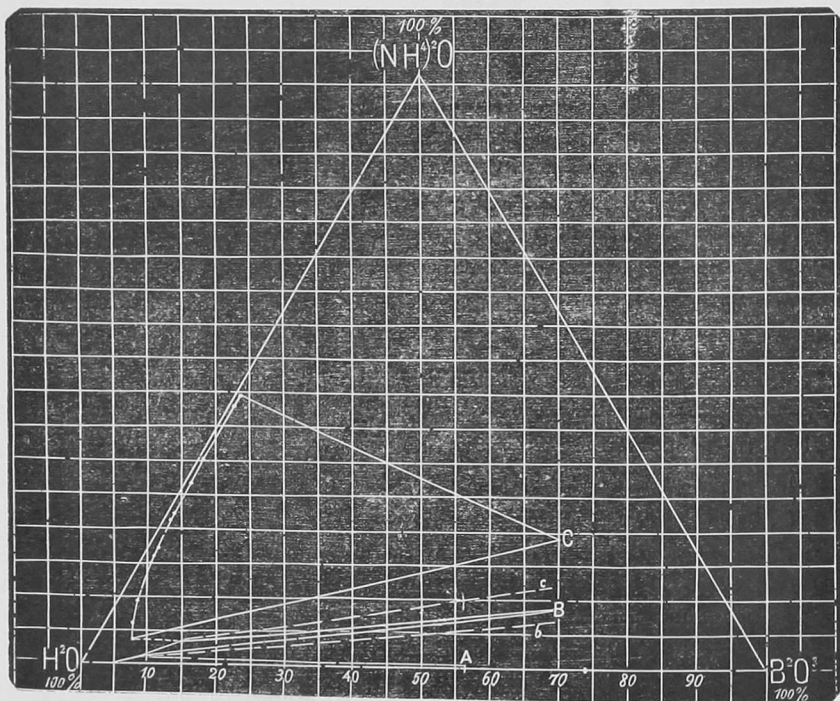


FIG. 1.

Nelle ultime due esperienze fu posto a reagire acido borico con ammoniaca concentratissima e poi fatta gorgogliare lungamente nel liquido ammoniacale. Alla temperatura ambiente (circa 15°) sembrava formarsi un nuovo composto, perchè, ponendo poi in termostato a 30° , si aveva uno sviluppo di gas dal corpo di fondo. Comunque, si era così sicuri di aver portato la concentrazione dell'ammoniaca fin dove era possibile. Già i risultati quali

⁽¹⁾ Sarebbe occorsa una scala assai più grande perchè i risultati potessero essere espressi tutti senza nuocere alla chiarezza della figura. Naturalmente, questo fu fatto ed è facilissimo a farsi in base alle esperienze riportate nella tabella I.

sono espressi nella tabella indicano tre gruppi di numeri ben distinti: nelle prime due esperienze il % di ammoniaca nella soluzione superò il % di ammoniaca nel resto. Dalla 3 questo scompare (fino alle 24). La soluzione contiene dalle 3 alle 15 quantità percentuali crescenti di B^2O^3 col crescere della concentrazione in ammoniaca: dalla 15 alla 16 bruscamente il % salta da 12,59 a 6,35, ed ora per quantità crescenti di ammoniaca il % in B^2O^3 decresce ⁽¹⁾. Solo due o tre numeri fra tutti scartano di qualche decimo %. Così il % della 6 dovrebbe essere crescente in confronto a quello della 5.

Riportando i risultati sperimentali nel diagramma triangolare (fig. 1), si ha che le linee di coniugazione delle esperienze 1 e 2 finiscono sulla retta $H^2O-B^2O^3$: il corpo di fondo è acido borico (A del diagramma). Per le esperienze 3-12 le linee di coniugazione non indicano un punto di incontro ben netto. È noto che quando le rette di coniugazione sono — e questo è un caso tipico — molto addossate, cioè l'angolo formato dalle rette di congiunzione più lontane sulla curva di solubilità è piccolissimo, non si può più avere nessun indizio sicuro sul loro punto di incontro. Nonostante ciò, anche in questo caso le esperienze non sono senza scopo, perchè servono: 1°, a determinare la curva di solubilità; 2°, a decidere se si passa con continuità da una curva ad un'altra, cioè da un composto ad un altro. Anche per i borati di sodio e di potassio a 30° il primo composto che si ottiene come corpo di fondo per concentrazioni minime delle due basi K^2O e Na^2O presenta sul diagramma un fascio di rette, il punto di incontro delle quali è impossibile a determinarsi ⁽²⁾. La composizione del corpo di fondo in quei casi fu determinata direttamente preparando il composto e analizzandolo. Si trovò, sia per K^2O , sia per Na^2O , la formula 1-5-8. Ora, anche per il primo borato d'ammonio a 30° tutte le linee di coniugazione passano addossate per il punto 1-5-8 (B del diagramma). Non vi ha dubbio, mi pare, che il corpo di fondo della prima curva di solubilità è anche qui, come per i borati di potassio e di sodio, il composto 1-5-8. Dei borati noti e riportati nella tabella a pag. 856 della Nota I ⁽³⁾, il più vicino per composizione all'1-5-8 è l'1-6-9: ora tutte le linee di coniugazione passano decisamente per il punto 1-5-8 e lontane dal punto 1-6-9 del diagramma. Inoltre ritengo sufficientemente dimostrativa la seguente esperienza: Fu determinata la composizione della soluzione dopo aver fatto reagire, come al solito, una certa quantità di acido borico, ammoniaca ed acqua. E si ebbe

$(NH^4)^2O$ % 2,8106 B^2O^3 % 12,2400 H^2O % 84,9494.

⁽¹⁾ Il passaggio dalla curva a corpo di fondo B a quello di fondo C (v. fig.) non fu seguito più completamente. Mi riservo di tornare su questo punto dopo che il sistema sia studiato ad altre temperature.

⁽²⁾ Dulkeski, Zeitsch. f. amorg. Ch. 50.38.

⁽³⁾ Vedi Rendic. della R. Acc. Lincei Vol. XXI, 2, fasc. 12.

Poi, tenendo lo stesso rapporto nelle quantità iniziali dei componenti, si preparò molto corpo di fondo e si filtrò con leggera aspirazione in termostato a 30° fino ad avere un resto quasi asciutto. Si seccò rapidamente tra carta da filtro, e si analizzò. Come risultato concordante di due analisi si ebbe

$$(\text{NH}^4)^2\text{O} \text{ \% } 7,56 \quad \text{B}^2\text{O}^3 \text{ \% } 48,20 \quad \text{H}^2\text{O} \text{ \% } 44,24.$$

La linea di coniugazione così ottenuta passa esattamente per il punto 1-5-8. Dalla esperienza 16 alla 27 tutte le linee convergono con piena evidenza nel punto C. Questo punto risponde alla seguente composizione:

$$\begin{array}{l} (\text{NH}^4)^2\text{O} \text{ \% } \dots\dots\dots 22,75 \\ \text{B}^2\text{O}^3 \text{ \% } \dots\dots\dots 58,32 \\ \text{H}^2\text{O} \text{ \% } \dots\dots\dots 18,93 \end{array}$$

e queste percentali danno come formula più semplice il composto 2-4-5, al quale rispondono teoricamente le percentuali seguenti:

$$\begin{array}{l} (\text{NH}^4)^2\text{O} \text{ \% } \dots\dots\dots 21,94 \\ \text{B}^2\text{O}^3 \text{ \% } \dots\dots\dots 59,07 \\ \text{H}^2\text{O} \text{ \% } \dots\dots\dots 18,98 \end{array}$$

in buon accordo con quelle trovate.

Oltrechè graficamente, il punto C venne anche calcolato dai risultati sperimentali: i due metodi — quello grafico e l'analitico —, come è naturale, si equivalgono. Per esempio, dalla esperienza 17 e dalla 27 si hanno le seguenti due equazioni:

$$(1) \quad \frac{x - 6,50}{y - 4,48} = \frac{14,70 - 6,50}{32,10 - 4,48}$$

$$(2) \quad \frac{x - 43,846}{y - 0,805} = \frac{28,785 - 43,846}{32,493 - 0,805}$$

da cui si ricava

$$\begin{array}{l} x [(\text{NH}^4)^2\text{O}] = 22,47 \text{ \%} \\ y (\text{B}^2\text{O}^3) = 58,30 \text{ \%} \end{array}$$

La retta della esperienza 3 (*b* della figura) risponde a un punto che ha per corpo di fondo due fasi, H^2BO^3 e $(\text{NH}^4)^2\text{O} \cdot 5\text{B}^2\text{O}^3 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$.

Il composto 1-5-8 si formava sempre come una poltiglia microcristallina, difficilissima a separarsi dalla soluzione liquida.

Il composto 2-4-5 era, al contrario, in cristalli piccoli ma ben formati, salvo che per altissime concentrazioni di ammoniaca nella soluzione. Si formava aderendo alle pareti: nella formazione si aveva un sensibile sviluppo di calore. Questo composto non era mai stato descritto.

Come si vede dal decorso di una retta che si facesse passare per B (1-5-8) e per il vertice H²O, il composto 1-5-8 può venir sciolto in acqua a 30° senza subire decomposizione. La solubilità in acqua risulta uguale a 9,10 del sale considerato anidro (riferita a 100 parti di soluzione) e a 12,35 del sale idrato (riferita pure a 100 parti di soluzione).

Sulla solubilità del composto 2-4-5 in acqua pura ritornerò in una delle prossime note riguardanti questo sistema, che come ho già detto sarà studiato a diverse altre temperature.

Chimica. — *Solubilità dell'alluminio non puro nell'acqua distillata.* Nota di ALBERTO SCALA, presentata dal Corrispondente A. PERATONER.

Prima di discutere i risultati, esposti nella Nota precedente, era necessario di conoscere la composizione dell'alluminio che aveva servito per le esperienze, altrimenti certi risultati sperimentali avrebbero potuto essere male interpretati, ovvero avrebbe potuto essere attribuita all'alluminio una azione in realtà dovuta ad altro metallo contenutovi come impurità, od alla lega dei due.

Riferisco i risultati dell'analisi, ottenuti seguendo i dettami dei migliori trattati di analisi quantitativa:

Alluminio	%	99,371
Ferro	"	0,070
Silicio	"	0,401
Calcio	"	traccie
Sodio	"	0,039
TOTALE	"	99,881

I dati analitici dimostrano che l'alluminio è tutt'altro che puro; ma che è uno dei migliori prodotti industriali odierni, preparato con materie prime relativamente pure e con metodi più perfetti degli antichi. Secondo Moissan, oggi l'industria può dare un alluminio a 980 millesimi, non contenente che 5 o 10 millesimi di ferro e di silicio e traccie di sodio. Devo aggiungere, ancora, che, per quante ricerche siano state fatte, non è stato possibile di avere un alluminio puro, quale sarebbe stato necessario per istituire confronti in esperienze di tanta importanza. Poichè si trattava di decidere se la ossidazione dell'alluminio avvenga per azione diretta od indiretta dell'acqua distillata, e se l'alluminio sia veramente un metallo così ossidabile nell'acqua, quale i fatti lo dimostrano. Nella impossibilità, adunque, di affrontare il problema direttamente, ho dovuto ricorrere ad una via indiretta,