

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Chimica. — *Sul solfato ammonico-magnesiaco (cerbolite).*
I. *Solubilità, curva ghiaccio, e punto criodratice* (1). Nota I di
C. PORLEZZA, presentata dal Socio R. NASINI.

Il solfato ammonico-magnesiaco appartiene alla serie dei solfati doppi $M_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, dove M indica un metallo monovalente. Mentre però non mancano estesi studi chimico-fisici riguardanti il solfato sodico-magnesiaco e quello potassico-magnesiaco, per il sale sopra citato non esistono se non studi sulla solubilità; esistono anche misure sulla conducibilità delle sue soluzioni (2) e sulla diffusione (3), ma tali ricerche considerano soltanto di sfuggita i limiti o le condizioni di esistenza del solfato doppio suddetto; era dunque già di per sé interessante di colmare tale lacuna. Ma, oltre a questo, un più profondo studio del solfato ammonico-magnesiaco offre interesse anche dal punto di vista pratico, inquantochè ha attinenza con una delle più importanti industrie toscane, quella dell'acido borico, la quale ottiene detto solfato doppio tra i suoi prodotti secondari.

Infatti, già nei lagoni boraciferi si trovano sali di ammonio e magnesio, e ciò è noto da gran tempo. Fu C. Schmidt (4) il primo che menzionò una combinazione doppia di ammoniaca e magnesia da lui osservata nelle fumarole di Monte Cerboli, constatazione fatta poi anche da Bechi (5). Però le notizie più precise le dobbiamo al Popp (6), il quale, approfittando del fatto che tale composto, essendo poco solubile, cristallizza dall'acqua dei lagoni boraciferi, allorchè questa viene sottoposta all'evaporazione per estrarne l'acido borico, ne eseguì l'analisi. Oltre a trovare la formula, $(NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, il Popp riscontrò che, in generale, esso sale è accompagnato da ferro, manganese e calcio; di più, egli affermò che il solfato ammonico-magnesiaco, presente generalmente nei lagoni boraciferi della Toscana, doveva ritenersi una nuova determinata specie minerale che egli chiamò « cerbolite » (7).

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Pisa.

(2) Lindsay, Am. Chem. J. 25, 62; id., C. B. 1901, I, 490, Jones e Caldwell, Am. Chem. J. 25, 349; id. id., C. B. 1901, II, 12.

(3) Rüdorff, Berl. Ber. 21 (1888) 3044.

(4) Ann. Chem. Pharm. 98 (1856) 273.

(5) Compt. rend. 58, 583; Jahresberichte 1864, 857.

(6) Ann. Chem. Pharm., VIII Suppl. (1872), 1.

(7) Credo opportuno di citare testualmente il brano, del lavoro ultimamente citato, che si riferisce a questo punto: « Das allgemeine Vorkommen des Ammon-Magnesiumsulfats in der Borsäure-Lagunen Toscana's berechtigt, dieses Doppelsalz als eine neue bestimmte

La costante presenza di solfato ammonico e di solfato di magnesio nelle acque dei lagoni venne poi ulteriormente confermata sia da analisi dirette, sia da quelle eseguite sui residui delle evaporazioni.

Nei primi tempi dell'industria boracifera le acque madri impure e i residui della preparazione dell'acido borico venivano gettati via; ma, col progredire dell'industria, si cercò di ottenere anche l'utilizzazione dei prodotti secondari, e specialmente dei sali ammoniacali. Ora, appunto il solfato ammonico-magnesiaco, non essendo molto solubile, si ripartisce nelle successive operazioni che l'acqua dei lagoni subisce (evaporazione nelle « adriane », cristallizzazione dell'acido borico, ecc.), cristallizzando prima, in piccolissima parte a dir vero, insieme a solfato di calcio e acido borico sulla lamina di piombo delle adriane (entra cioè a costituire in piccola parte i cosiddetti « tartari »), poi passando nelle acque madri dell'acido borico, e accumulandosi infine nelle acque di lavatura dell'acido borico greggio e soprattutto nei « salacci », i quali sono appunto miscugli principalmente costituiti da sali d'ammonio, di magnesio e da acido borico e dai quali l'acido borico non si può più far cristallizzare solo. A questi fatti, che fecero designare il menzionato sale doppio come « il peggior nemico dell'industria dell'acido borico » si è cercato di porre rimedio utilizzando tutti i residui ed estraendo da essi l'ammoniaca spostandola con calce e raccogliendola su acido solforico; ma, d'altra parte, viene perduta in tal modo la totalità del magnesio e dell'acido solforico contenuti nel sale doppio senza contare la perdita di una gran parte dell'acido borico contenuto nei salacci. Non era dunque arrischiato il pensare, almeno *a priori*, che uno studio sul solfato doppio d'ammonio e magnesio avrebbe forse potuto indicare qualche altra via per un più semplice, ma soprattutto più completo sfruttamento di tali prodotti secondari. È appunto per questo, che, su consiglio del prof. Nasini, mi sono accinto ad eseguire ricerche sul solfato ammonico-magnesiaco, sia per controllare i dati esistenti, i quali, come dirò tra poco, non sono troppo concordanti, sia per cercare di completare le nostre conoscenze anche rispetto al sale stesso.

Come ho detto, i dati che possediamo sul solfato doppio più volte menzionato si riferiscono principalmente alla solubilità, ed a questo proposito abbiamo le ricerche di Mulder⁽¹⁾, di Tobler⁽²⁾, di Locke⁽³⁾; dai valori di

Mineralspecies aufzustellen, und ich benenne alle zur isomorphen Magnesiumgruppe gehörenden Doppelsulfate, welche in den Fumarolen Toscana's vorkommen, und wovon das Ammon-Magnesiumsulfat von der Formel $\text{AmO}, \text{SO}_3 + \text{MgO}, \text{SO}_3 + 6 \text{aq.}$ das dominierende Glied und den Typus bildet: « Cerbolite », Der Name ist entlehnt von Borsäure-Etablissement von Monte Cerboli, worin dieses Lagunensals zuerst von Schmidt beobachtet worden ist... ».

(¹) Mulder, *Scheikunde Verhandel.* Rotterdam, 1864, pag. 226; Gmelin-Kraut's, *Handb.*, vol. II, 2, pag. 415.

(²) Tobler, *Ann.* 95, 193, Jahresber., an. 1855, pag. 310.

(³) Locke, *Amer. Chem. Journ.* 27, 455 (1902); *Centralbl.* 1902, pag. II, 321.

questi autori, Seidell (1) dedusse una curva media di solubilità, e riportiamo i suoi dati accanto a quelli degli osservatori citati.

t	100 gr. H ₂ O sciolgono gr. (NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂				100 gr. di soluzione contengono gr. (NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ SEIDELL
	MULDER	TOBLER	LOCKE	SEIDELL	
0°		9.0		9.0	8.8 (*)
10		14.2		13.0	11.5
13	15.9				
15		15.7			
20		17.9		18.0	15.3
25			19.9	19.9	16.6
30		19.1		22.0	18.0
40				27.0	21.3
45		25.6			
50		30.0		32.0	24.4
55		31.9			
60		36.1		37.0	27.0
70				42.0	29.6
75		45.3			
80				47.0	32.0

(*) Probabilmente errore di stampa; doveva leggersi 8.3

Ulteriormente Lothian (2) determinò la solubilità del sale citato nell'intervallo di temperatura fra 34° F. (1.01 C.) e 81° F. (27° 22 C.). Egli trovò i risultati riportati nella 3ª colonna della tabella seguente; nella 4ª colonna ho riportato i dati stessi ricalcolati rispetto al sale anidro e supponendo che i 100 cm.³ H₂O, di cui parla Lothian, possano considerarsi come 100 gr. H₂O:

t _r	t _c	100 cm ³ H ₂ O sciolgono gr. (NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	100 gr. H ₂ O sciolgono gr. (NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂
34°	1° 01	18.22	12.09
41	5 00	20.72	13.65 (*)
50	10 00	22.48	14.74
59	15 00	24.08	15.72 (*)
60	15 55	24.81	16.16
70	21 11	28.26	18.23
81	27 22	33.33	21.21 (*)

Nel suo lavoro Lothian osservava come i valori da lui trovati fossero notevolmente superiori a quelli da Seidell calcolati per interpolazione; in

(1) Seidell, *Solubilities of inorg. and org. substances*. New-York, 1907, pag. 34

(2) Lothian, *Pharmaceutic. Journ.* [4], 30, 546; *Centralbl.* 1910, I, 2096.

un lavoro successivo, però, Seidell ⁽¹⁾ faceva osservare come l'apparente divergenza fosse dovuta al fatto che Lothian non aveva eseguito giustamente i calcoli nel passare dai dati di Seidell stesso ai propri, e che invece la concordanza era, fatta eccezione per i primi tre valori (che, secondo Seidell, erano meno rispondenti alla realtà che non quelli di Mulder e Tobler), assai soddisfacente. Per quanto risulta dai miei calcoli e dalle mie esperienze, dirò subito che effettivamente, parte dei valori di Lothian concordano assai bene con quelli precedentemente esistenti, come asseriva Seidell: ma le esperienze di Lothian hanno dato valori più rispondenti al vero; sola eccezione va fatta per i tre valori che nella tabella sono segnati con (*).

Già, dunque, per quanto concerne la solubilità, proprietà che è stata più studiata, del solfato ammonico-magnesiaco, si hanno divergenze circa i risultati ottenuti dai vari sperimentatori; e, si noti, le esperienze non comprendono, in generale, grandi intervalli di temperatura. Un primo punto da studiare era dunque quello della solubilità; ed in primo luogo ho voluto procurarmi un criterio per potere stabilire se le curve di solubilità date dai vari autori potevano venire assunte come rispondenti alla realtà, specie nel primo tratto (verso 0°) nel quale si manifestavano le maggiori divergenze. A tale scopo, ho determinato la curva ghiaccio del solfato ammonico-magnesiaco, poichè in tal modo venivo a procurarmi un controllo anche per le determinazioni che avrei dovuto eseguire; è infatti noto che il punto criodratrico deve trovarsi tanto sulla curva ghiaccio quanto sulla curva di solubilità del sale: cioè, in altre parole, le due curve debbono incontrarsi nel punto che corrisponde alla temperatur criodratrica. Le esperienze relative a questa parte vennero eseguite con un apparecchio Beckmann ed usando le precauzioni necessarie; i valori ottenuti sono riportati nella 4^a colonna della seguente tabella, la quale nelle prime due colonne dà le quantità di sale contenute in 100 gr. di soluzione e in 100 gr. H₂O, nella terza le quantità del sale stesso espresse in gr. mol. e riferite a 100 mol. di H₂O. Le soluzioni venivano preparate per pesata.

gr. (NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ per 100 gr. soluzione	gr. (NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ per 100 gr. H ₂ O	Mol. (NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ per 100 mol. H ₂ O	Punto di congelamento
1.01	1.02	0.072	— 0.34
1.98	2.02	0.144	— 0.56
2.98	3.07	0.219	— 0.785
3.77	3.92	0.279	— 0.965
4.92	5.17	0.368	— 1.23
5.68	6.02	0.429	— 1.41
6.56	7.02	0.500	— 1.60
7.42	8.01	0.571	— 1.83
8.34	9.10	0.648	— 2.025
	Temperatura criodratrica		— 2.34

(1) Seidell, Pharmaceutic. Journ. [4], 33, 846; Centralbl. 1912, I, 478.

Se si traccia la curva corrispondente e si prolungano le curve di solubilità fino ad incontrarla (fig. 1), si vede come soltanto quella di Lothian cada in prossimità del punto criodratrico sopra determinato. Benchè, *a priori*, si possa

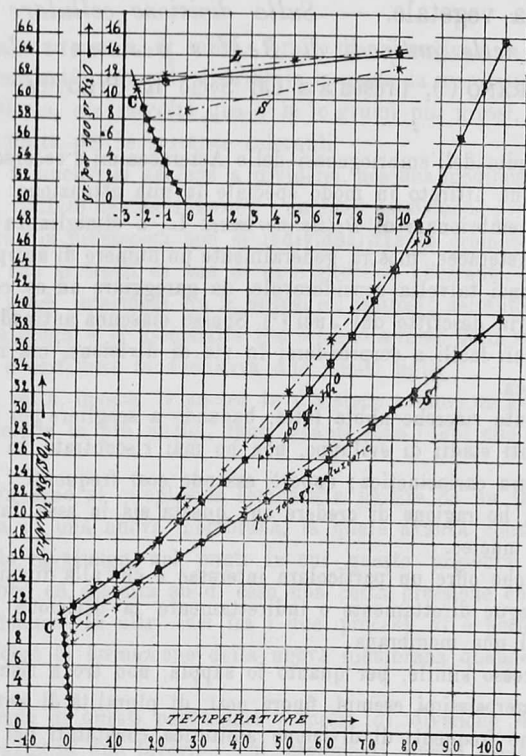


FIG. 1.

ammettere anche una scissione del sale doppio la quale influisca sull'andamento della curva criodratrica, pure già si può avere un indizio sufficiente per la validità o meno dei valori precedentemente esistenti: tanto più che la curva ghiaccio è regolarissima, facendo così supporre che anomalie da questo lato non possano intervenire.

Batteriologia agraria. — *La calciocianamide ostacola la denitrificazione.* Nota del dott. CORRADO LUMIA, presentata dal Socio G. CUBONI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.