

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 II di
G. PORLEZZA, presentata dal Socio R. NASINI.

Passando ora alle misure di solubilità, relativamente alle ricerche di cui ho dato comunicazione nella mia Nota precedente (2), dirò che esse furono eseguite usufruendo di un termostato regolabile entro pochi decimi di grado e partendo dal solfato doppio già preparato e convenientemente purificato. Venivano preparati due recipienti in modo che venissero contemporaneamente determinate la solubilità a temperatura crescente e quella a temperatura decrescente; l'agitazione veniva eseguita mediante un motore, e si prolungava per 6-8 ore al minimo.

Per parlare tuttavia di solubilità del sale doppio, era necessario di stabilire che esso non si scomponesse a qualche temperatura e conducesse quindi a risultati erronei; bisognava cioè stabilire che il corpo di fondo mantenesse sempre la composizione iniziale. È noto infatti, per le ricerche di Meyerhoffer, che nella soluzione di un sale doppio puro si ha, alla temperatura di trasformazione e nelle sue vicinanze, una scissione, la quale ha in generale per effetto di far rimanere, come corpo di fondo, il sale doppio più uno dei componenti. La ragione di ciò, come è ovvio, vuole ricercarsi nel fatto che la soluzione satura scioglie i componenti in rapporti diversi da quelli coi quali essi entrano a costituire il sale doppio solido. Basandomi su questo, io ho fatto costantemente, per ogni determinazione, l'analisi della soluzione e del corpo di fondo; e per eseguire tali ricerche, operavo nel seguente modo:

a) Per la soluzione: prelevavo una certa quantità di questa dal recipiente tenuto in termostato, e la pesavo. Quindi portavo a secco la soluzione in capsula di platino, calcinavo e pesavo il residuo sotto forma di $MgSO_4$.

b) Per il corpo di fondo: decantavo dal recipiente la soluzione e toglievo poi il sale rimasto, essiccandolo rapidamente fra carta da filtro e completando poi l'essiccamento a moderato calore. Infine prelevavo in crogiuolo di platino una certa quantità del sale e, dopo calcinazione, pesavo il residuo costituito anche qui da solfato di magnesio.

In ambedue i casi pesavo dunque del solfato di magnesio e risalivo poi, col calcolo, alla quantità di sale doppio disciolto o rimasto come corpo di fondo.

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

(2) Ved. pag. 509.

Come è noto, però, il dosamento del solfato di magnesio può venire influenzato da piccole cause di errore, sia perchè il sale stesso è fortemente igroscopico, sia perchè, elevando troppo la temperatura, esso può subire una parziale decomposizione. Al primo inconveniente ho riparato pesando la capsula o il crogiuolo di platino in un grande pesafiltri di vetro a tappo smerigliato; al secondo ho posto rimedio sciogliendo, dopo la pesata, in acqua il contenuto del recipiente e determinando, mediante acido solforico $\frac{N}{2}$, l'alcalinità della soluzione; infine aggiungevo al risultato della pesata la quantità di SO_3 ricavata da questa determinazione. Mi sono potuto accertare che in questo modo si ottengono risultati assai soddisfacenti, cosa che ritenevo necessaria non solo per la validità generale dei risultati ottenuti, ma anche per stabilire eventualmente piccole variazioni nel corpo di fondo.

Nella tabella che segue riporto nella prima colonna le temperature d'esperienza in gradi C.; nella seconda e nella terza il contenuto in $(NH_4)_2 Mg(SO_4)_2$ rispettivamente per 100 gr. di soluzione e per 100 gr. H_2O ; nella quarta gli stessi dati espressi in gr. mol. di sale per 100 mol. H_2O . Osservo espressamente che i valori della solubilità ad ogni temperatura rappresentano la media dell'esperienza a temperatura crescente e di quella a temperatura decrescente; aggiungo che, in generale, questi due valori erano vicinissimi, tali anzi da far ritenere che la lieve differenza fosse dovuta a piccoli errori sperimentali.

t	gr. $(NH_4)_2 Mg(SO_4)_2$		Mol. $(NH_4)_2 Mg(SO_4)_2$ per 100 mol. H_2O
	per 100 gr. H_2O	per 100 gr. soluzione	
0°	11.83	10.58	0.843
10	14.61	12.75	1.041
15	16.27	13.99	1.160
20	17.96	15.23	1.280
25	19.69	16.45	1.404
30	21.71	17.84	1.547
35	23.78	19.21	1.695
40	25.86	20.51	1.843
45	27.98	21.86	1.994
50	30.17	23.18	2.150
55	32.62	24.60	2.325
60	35.17	26.02	2.506
65	37.89	27.48	2.700
70	40.98	29.07	2.921
75	44.52	30.81	3.173
80	48.32	32.58	3.444
90	56.32	36.03	4.013
100	65.72	39.66	4.684

Nella figura vengono riportate le curve di solubilità corrispondenti ai valori segnati nelle prime tre colonne dell'ultima tabella, e di più la curva ghiaccio dedotta dai valori che ho già esposti; per comodità di confronto ho

riportato anche le curve corrispondenti ai valori dati da Seidell (ho tralasciato di segnare i valori di Tobler, Mulder e Locke, inquantochè la curva di Seidell è basata sulla media dei valori ottenuti da tali sperimentatori) e quella rappresentante i valori di Lothian. Le curve a tratto pieno riproducono i miei risultati, mentre quelle tratteggiate si riferiscono agli osservatori precedenti e sono contrassegnate dalle lettere *S* (Seidell) ed *L* (Lothian).

Già nella scala della figura grande si può vedere come, riportando la curva ghiaccio espressa in gr. di solfato doppio per 100 gr. H_2O , soltanto le curve corrispondenti ai miei valori e a quelli di Lothian incontrino la curva ghiaccio stessa in prossimità del punto criodratice *C*, mentre la curva di Seidell la incontra molto più in basso; si può dunque dedurre (cosa che già avevo notato in principio) che, come risultava dalle ricerche di Lothian, i valori iniziali della solubilità sono più alti di quanto non avessero dimostrato le esperienze precedenti.

Per rendere più evidente la differenza, e nello stesso tempo per poter dedurre, sia pure con esattezza approssimativa, il valore della temperatura criodratice (poichè è noto che tale valore si può ricavare anche graficamente dall'intersezione della curva ghiaccio con la curva di solubilità), ho riportato più in grande, nella parte superiore della figura, la curva ghiaccio e le porzioni iniziali delle tre curve di solubilità citate. Si può così ricavare che dalle tre intersezioni si hanno, per la temperatura criodratice, i seguenti valori:

- 1°.90 dalla curva di Seidell
- 2°.45 dalla curva di Lothian
- 2°.40 dalla curva riproducente i miei risultati.

Ricordando che il punto criodratice da me determinato sperimentalmente è — 2°.34 si può asserire che, per quanto riguarda le mie osservazioni, si ha buon accordo tra il valore ricavato graficamente e quello ottenuto con l'esperienza, in modo da poter ritenere tale fatto come controllo per la validità dei risultati ottenuti.

Aggiungerò pure che la concentrazione corrispondente alla temperatura criodratice, dedotta dalla rappresentazione grafica, è di 10.75 gr. $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$ per 100 gr. H_2O .

Se la solubilità del sale in discorso si vuole esprimere mediante un'equazione del tipo $S = a + bt + ct^2$, si può adottare la seguente:

$$S = 10,55 + 0,2215 t + 0,000668 t^2$$

la quale ci dà, con un errore inferiore all'1 % (e, per molti valori, assai minore), la solubilità, tra 0° e 100°, del solfato doppio di ammonio e magnesio espressa in gr. $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2$ per 100 gr. di soluzione.

Come ho già detto, in tutte le misure di solubilità relative al sale doppio in esame ho potuto riscontrare che il corpo di fondo manteneva costantemente la composizione $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, giacchè le analisi del corpo di fondo stesso, eseguite nel modo già indicato, non lasciano dubbio a tale riguardo. Le divergenze ottenute nei risultati analitici tra il peso di MgSO_4 trovato, e la quantità di questo dedotta dal corpo di fondo prelevato, non hanno infatti mai superato il 0.5 %, il più delle volte mantenendosi assai inferiori. Era dunque già questo un indizio per ritenere che nell'ambito delle temperature esaminate non dovesse trovarsi alcun punto di trasformazione, tanto più che le curve di solubilità ottenute sono assai regolari e senza deviazioni. Poteva tuttavia darsi che, per circostanze specialissime non prevedibili *a priori*, le variazioni nella solubilità non fossero tali da manifestarsi in un cambiamento sostanziale del corpo di fondo. È anche per questo che ho eseguito ricerche per trovare gli eventuali punti di trasformazione del sale, ricerche le quali formeranno oggetto di una prossima Nota.

Per ora resta dunque stabilita la curva di solubilità del solfato ammonico-magnesiaco, risolvendo così da una parte le incertezze esistenti e dall'altra estendendo fino a 100° le misure. Inoltre, con la determinazione della curva ghiaccio e del punto criodratice, ho stabilito il controllo delle osservazioni, dimostrandone la validità.

Chimica. — *Sulle amalgame di calcio* ⁽¹⁾. Nota di L. CAMBI e di G. SPERONI ⁽²⁾, presentata dal Socio R. NASINI.

Le amalgame dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi presentano, come è ben noto, una ricca serie di composti che, sebbene ora rientrino nella vasta classe dei composti fra metalli, ne costituiscono pur sempre uno dei gruppi più interessanti.

Le conoscenze sulle amalgame di Mg, Ca, Sr, Ba, e sui composti relativi, sono di gran lunga più limitate di quelle sulle amalgame dei metalli alcalini. Queste amalgame, dal punto di vista sistematico, dovrebbero costituire un gruppo di transizione a quelle dell'alluminio e dei metalli delle serie impari del III e IV gruppo del sistema.

Queste ultime ci sono note, ed in modo incerto, soltanto in qualche caso; ma sappiamo che per diverse proprietà debbono differenziarsi notevolmente da quelle del I e II gruppo ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore di Milano, diretto dal prof. G. Carrara.

⁽²⁾ Alludiamo alle amalgame di Al e Ce.

⁽³⁾ W. Kettmeil, Zeit. anorg. Ch., 38 (1904), 213.