

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Cristallografia. — *Sullo zolfo di Zonda-S. Juan* (Repubblica Argentina). Nota di C. PERRIER, presentata dal Socio C. PARONA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sui borati. Sistema $\text{Na}^2\text{O}, \text{B}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$ a 60°* . Nota I di U. SBORGI e F. MECACCI, presentata dal Socio R. NASINI.

In una serie di Note precedenti vennero studiati, da uno di noi (²), diversi sistemi costituiti da B^2O^3 , H^2O e ossidi di metalli alcalini e alcalino-terrosi a 30° , dal punto di vista della regola delle fasi, allo scopo di precisare la composizione dei borati formantisi come fasi stabili, ottenendo insieme le loro curve di solubilità, coi metodi che in dette Note vennero ampiamente descritti.

Degli alcalini il sistema $\text{Na}^2\text{O} - \text{B}^2\text{O}^3 - \text{H}^2\text{O}$ era stato già studiato da Dukelski (³), a 30° : cosicchè, proseguendo ora il nostro studio a temperature diverse da 30° , riprendiamo appunto da quel sistema. In questa Nota riferiamo intorno ai risultati ottenuti a 60° per tutta la parte del diagramma che riguarda i composti che si ottengono come fase solida a partire dall'acido borico sino al metaborato; prossimamente riferiremo sui composti dal metaborato sino alla soda caustica.

I borati di sodio descritti più o meno sicuramente fin qui sono quelli che riportiamo nella tabella seguente, insieme colle loro composizioni centesimali.

La notazione adottata nella tabella è la consueta, e cioè: il primo numero indica le molecole di Na^2O ; il secondo le molecole di B^2O^3 ; il terzo le molecole di H^2O .

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Pisa.

(²) U. Sborgi, *Sui borati*. Questi Rendiconti, anni 1912, 1913, 1914.

(³) M. Dukelski, *Zeitschr. f. anorgan. Chemie* 50 (1906) 38 e seguenti.

TABELLA I.

Composto	Composizione centesimale			SPERIMENTATORI (1)
	Na ₂ O %	B ₂ O ₃ %	H ₂ O %	
1-1-4	30.43	34.29	35.28	Benedikt (Ber. deutsch. chem. Ges. 7, 700).
1-1-4,5	29.14	32.85	38.01	Atterberg (Oefvers af K. Vetensh. Akad. Förh. 1874, 6, 16).
1-1-5,5	26.87	30.29	42.83	Atterberg, loc. cit.
1-1-6	25.86	29.16	44.98	Berzelius (Pogg. Ann. 34, 566); Bechi (Sillim. Journ. [2] 19 Nr. 55, p. 120).
1-1-8	22.49	25.35	52.16	Ditscheiner (Ber. deutsch. Ges. 7 402); Rammelsberg (Pogg. Ann. 49, 460).
1-2-4	22.66	51.07	26.27	Schweizer (Lieb. Ann. 76, 267).
1-2-5	21.26	47.93	30.81	Buron, Payen, Soubeiran, Pellerin etc.
1-2-10	16.25	36.63	47.12	Vohl, Phillips, Campbell, Berzelius, Schweizer, Stromeyer Marignac, Bechi etc.
1-3-x	22.82	77.18	—	Spiegel (Chem. Ztg. 1904, 750).
1-4-10	11.89	53.63	34.48	Bolley (Ann. Pharm. 68, 122).
1-5-10	10.49	59.11	30.40	Atterberg, loc. cit.
1-6-12	8.89	60.17	30.94	Tünnermann (Kastn. Arch. 20, 8).
2-5-x	26.19	73.81	—	Barthe (J. Pharm. Chim. [6] 1, 303).

Nello studio a 30°, il Dukelski confermò la esistenza, come fasi stabili solide, dei composti 1-1-4, 1-1-8, 1-2-10 e 1-5-10. Ecco ora quanto risulta dalle nostre esperienze a 60°:

I modi di esperienza ed i metodi analitici da noi adoperati sono del tutto uguali a quelli già descritti nelle precedenti Note; e per brevità stimiamo opportuno di rimandare a quelle.

Per la estrazione dei campioni di soluzione adopravamo le solite pipette due volte ricurve; ma usavamo di riscaldarle a circa 60° prima di introdurle nella soluzione, a fine di evitare variazioni di temperatura nelle zone della soluzione dove avveniva l'estrazione.

La preparazione dei miscugli posti a reagire venne fatta nei modi più variati, come apparisce dalla tabella che segue: così talvolta ponevamo a reagire acido borico, soda caustica ed acqua; talvolta partivamo da un borato preformato con aggiunta della base o dell'acido ecc., per constatare se si giungeva agli stessi punti o a punti di una stessa curva per tutte le vie possibili, il che meglio ci assicurava di aver raggiunto l'equilibrio. Del resto, ci assicuravamo di aver raggiunto l'equilibrio analizzando campioni estratti successivamente. Nella tabella seguente riportiamo anche gli intervalli di tempo, durante i quali ciascun miscuglio veniva tenuto in agitazione in termostato.

(1) Cfr. Gmelin Kraut's, Handb. d. anorg. Chemie, Bd. II, Abt 1 (1906), pag. 415 e seguenti.

TABELLA II.

Numero d'ordine	Sostanze poste a reagire	Tempo di agitazione in termostato	Soluzione			Resto			Corpo di fondo
			Na ₂ O °/o	B ₂ O ₃ °/o	H ₂ O °/o	Na ₂ O °/o	B ₂ O ₃ °/o	H ₂ O °/o	
1	Acido borico, Acqua	6 giorni	—	7.39	92.61	
2	Acqua, Borace, Ac. borico	2 "	0.58	9.63	89.79	0.24	39.96	59.80	H ₃ BO ₃
3 a)	" " "	4 "	1.38	13.68	84.94	"
3 b)	" " "	5 "	1.39	13.92	84.69	0.44	43.20	56.36	"
4 a)	Acqua, Soda caustica e	10 "	2.91	20.13	76.96	"
4 b)	Acido borico	11 "	2.92	20.26	76.82	1.21	42.47	56.32	"
5 a)	Acqua, Soda caustica e	5 "	3.22	21.06	75.72	"
5 b)	Acido borico	9 "	3.08	20.74	76.18	0.88	44.03	55.09	"
6 a)	Acqua, Soda caustica e	5 "	3.44	22.51	74.05	"
6 b)	Acido borico	6 "	3.41	22.29	74.30	3.26	45.60	51.40	H ₃ BO ₃ 1-5-10
7	Acqua, Soda c., Ac. borico	2 "	3.44	22.17	74.39	"
8	Acqua, Borace, Ac. borico	6 "	3.40	22.59	74.01	5.44	42.05	52.51	"
9 a)	Acqua, Soda caustica e	9 "	3.36	21.67	74.97	"
9 b)	Acido borico	11 "	3.22	21.94	74.74	7.57	46.45	45.98	1-5-10
10	Acqua, Borace, Ac. borico	3 "	4.40	23.76	71.84	8.36	46.91	44.73	"
11	Acqua, Soda c., Ac. borico	3 "	4.46	24.07	71.47	11.10	59.40	29.50	"
12	Acqua, Soda, Ac. tetraborico	7 "	5.10	25.62	69.28	8.56	46.80	44.64	"
13	Acqua, Soda c., Ac. borico	1 "	5.45	27.08	67.47	10.71	58.83	30.46	"
14 a)	" " "	8 "	6.11	28.94	64.95	"
14 b)	" " "	9 "	6.08	28.38	65.54	8.90	48.82	42.28	"
15 a)	Acqua, Borace e Acido bo-	7 "	6.38	29.13	64.49	"
15 b)	rico	8 "	6.29	28.77	64.94	6.80	33.23	59.97	"
16	Acqua, Soda caustica 1-5-10	9 "	6.35	29.50	64.15	—	—	—	"
17	" " "	2 "	7.15	30.26	62.59	8.84	45.43	45.71	"
18 a)	Soda, Acido borico,	3 "	8.41	33.77	57.82	—	—	—	"
18 b)	Acqua	5 "	8.29	33.57	58.14	9.35	44.73	45.92	"
19 a)	" " "	3 "	8.84	34.91	56.25	—	—	—	"
19 b)	" " "	4 "	8.53	34.31	57.16	9.52	44.04	46.44	"
20	Acqua, Soda c., Ac. borico	3 "	11.29	41.47	47.24	12.83	47.81	39.36	1-5-10 + 1-2-5
21 a)	Acqua, Soda caustica e	4 "	11.14	39.90	48.96	"
21 b)	Acido borico	6 "	11.02	39.90	49.08	18.83	46.69	34.84	1-2-5

Segue: TABELLA II.

Numero d'ordine	Sostanze poste a reagire	Tempo di agitazione in termostate	Soluzione			Resto			Corpo di fondo
			Na ₂ O %	B ₂ O ₃ %	H ₂ O %	Na ₂ O %	B ₂ O ₃ %	H ₂ O %	
22 a)	Acqua, Soda caustica, Bo-	4 giorni	8.42	28.05	63.53	1-2-5
22 b)	race, Acido borico.	5 "	8.32	27.98	63.70	15.25	39.13	45.62	"
23 a)	Acqua, Borace e Acido bo-	9 "	8.15	27.59	64.26	"
23 b)	rico.	11 "	7.96	27.11	64.93	8.68	28.88	62.44	"
24 a)	Acido borico, Borace e	9 "	7.77	25.70	66.53	"
24 b)	Acqua	11 "	7.77	25.73	66.50	12.18	33.52	54.30	"
25	Acqua, Soda c., Ac. borico	3 "	7.57	24.41	68.02	"
26	" " "	2 "	6.84	20.40	27.24	"
27	" " "	14 "	6.48	19.75	73.77	10.95	28.59	60.46	"
28	Acqua, Borace, Ac. borico	2 "	5.77	16.58	77.65	13.94	32.23	53.83	"
29	Acqua, Soda c., Ac. borico	4 "	5.65	14.89	79.46	10.80	26.17	63.03	"
30	Acqua, Soda c., 1-5-10. . .	16 "	5.60	14.32	80.08	13.79	35.94	50.27	"
31 a)	Acqua, Borace	3 "	5.14	11.75	83.11	"
31 b)	" "	4 "	5.07	11.72	83.21	12.86	29.18	57.96	"
32 a)	Acqua, Soda caustica e	24 ore	5.03	11.16	83.81	"
32 b)	Acido borico	48 "	5.15	11.77	83.08	18.55	42.11	39.34	"
33	Acqua, Soda c., Borace . .	3 giorni	5.78	10.83	83.39	14.68	32.52	52.80	"
34 a)	" " "	3 "	6.95	11.42	81.63	"
34 b)	" " "	4 "	6.95	11.50	81.55	17.50	38.45	44.05	"
35	" " "	3 "	10.32	15.26	74.42	17.86	37.33	44.81	"
36	Acqua, Borace, Ac. borico	2 "	10.48	15.29	74.23	16.59	33.43	49.98	"
37 a)	Acqua, Soda caustica e	4 "	11.48	16.57	71.95	"
37 b)	Borace.	5 "	11.58	16.62	71.80	18.89	40.57	40.54	"
38 a)	"	3 "	13.03	18.54	68.43	"
38 b)	"	4 "	12.97	18.62	68.41	18.04	35.88	46.08	"
39	Acqua, Soda c., Ac. borico	4 "	13.17	18.57	68.26	"
40	Acqua, Soda c., Borace . .	2 "	13.10	18.65	68.25	"
41 a)	Acqua, Soda c., Ac. borico	3 "	13.36	18.90	67.74	"
41 b)	" " "	5 "	13.31	18.75	67.94	18.54	37.57	43.89	"
42 a)	Acqua, Soda caustica e	6 "	13.45	19.27	67.28	"
42 b)	Borace.	8 "	13.51	19.10	67.39	18.58	37.98	43.44	"

Segue: TABELLA II.

Numero d'ordine	Sostanze poste a reagire	Tempo di agitazione in termostato	Soluzione			Resto			Corpo di fondo
			Na ₂ O %	B ₂ O ₃ %	H ₂ O %	Na ₂ O %	B ₂ O ₃ %	H ₂ O %	
43	Acqua, Soda c., Ac. borico	2 giorni	14.06	19.77	66.17	
44 a)	Acqua, Soda caustica . . .	5 "	14.16	19.98	65.86	
44 b)	Borace	7 "	14.12	19.97	65.91	17.62	33.85	48.53	1-2-5
45	" " "	4 "	16.03	22.61	61.36	
46 a)	Borace, Soda caustica e	3 "	15.89	22.47	61.64	
46 b)	Acqua	5 "	16.13	23.05	60.82	19.17	37.66	43.17	"
47 a)	" " "	8 "	16.41	23.38	60.20	
47 b)	" " "	9 "	16.38	23.38	60.24	16.93	27.28	55.79	"
48 a)	Acqua, Soda caustica e	2 "	16.32	23.03	60.65	
48 b)	Acido borico	10 "	16.44	23.45	60.11	18.99	36.16	44.85	"
49	" " "	3 "	17.20	23.87	58.93	
50	Acqua, Soda, Ac. tetraborico	10 "	18.49	25.94	65.57	20.55	39.91	39.54	"
51	Acqua, Soda c., Ac. borico	27 "	19.43	27.09	53.48	20.77	40.63	38.60	"
52	" " "	4 "	21.25	31.06	47.69	21.38	43.45	35.17	"
53 a)	" " "	12 "	22.39	32.85	44.76	
53 b)	" " "	13 "	22.21	32.49	45.30	22.36	45.45	32.19	"
54	Soda c., Acqua, Ac. borico	60 "	22.21	32.17	45.62	22.35	40.87	36.88	"

Come apparisce da questi risultati ⁽¹⁾, a 60° noi troviamo come fasi stabili dopo l'H³BO³, il pentaborato decaidrato 1-5-10, ed il diborato pentaidrato (borace con 5 molecole di acqua) 1-2-5.

Dobbiamo notare che il punto invariante tra il composto 1-5-10 e l'1-2-5 è dato dalla sola esperienza 20. Tentammo ripetutamente e per diversissime vie di riottenere, ma sempre il miscuglio posto in termostato finiva per divenire semisolido, in modo che era impossibile estrarre il campione della soluzione in quantità adatta per l'analisi. Stiamo ancora facendo esperienze in proposito e torneremo su questo in seguito quando completeremo il presente diagramma. Anche è difficilissimo ottenere il punto invariante tra il diborato (1-2-5) ed il metaborato il quale, come risulta dalle esperienze che abbiamo in corso, segue immediatamente al diborato.

⁽¹⁾ Il diagramma che si può ricavare colle solite regole grafiche da questi risultati verrà pubblicato insieme ai diagrammi delle esperienze che abbiamo in corso.

Per quanto riguarda la composizione delle fasi solide, essa risulta con molta precisione dalle linee di coniugazione le quali convergono con tutta regolarità nei punti rispondenti all'1-5-10 e all'1-2-5. Tuttavia, poichè le convergenti dell'1-5-10 formano un angolo assai acuto e, come è noto, questo può sempre ingenerare dubbi sull'esattezza delle conclusioni, volemmo a maggior sicurezza preparare il composto 1-5-10, e analizzarlo dopo averlo separato dalla soluzione ed asciugato rapidamente tra carta da filtro.

I risultati che ottenemmo sono quelli delle esperienze 11 e 13 (Resto) i quali concordano bene con la composizione teorica dell'1-5-10 (vedi tabella I), dentro i limiti degli inevitabili errori sperimentali. Dalla esperienza 11 si ricava poi anche la composizione della soluzione del composto 1-5 nell'acqua pura; non così dalla esperienza 13 nella quale si aveva un eccesso dei due componenti in soluzione. Giova notare che appunto allo scopo di avere la composizione della soluzione la esperienza 11 venne condotta nel modo seguente: Si preparò il composto mischiando acido borico, soda caustica ed acqua in quantità pesate; poi si decantò la soluzione sovrastante, si lavò per decantazione il precipitato, si aggiunse acqua e si lasciò in termostato sino ad equilibrio; allora si analizzò la soluzione, e quindi, dopo separato ed asciugato, il corpo di fondo.

Invece, nella esperienza 13 non si lavò per decantazione; e solo si asportò il corpo di fondo, si asciugò e si analizzò.

I valori trovati colla esperienza per la composizione della soluzione dell'1-5 in acqua pura, concordano bene con quelli che si possono ricavare dal diagramma coi mezzi grafici consueti: da quei valori si ha che la solubilità di 1-5 nell'acqua pura a 60° è data da 39,92 di sale anidro in 100 p. di acqua.

Anche per l'1-2-5 si cercò sperimentalmente la composizione della sua soluzione in acqua pura partendo da borace puro ed acqua. I valori che si ottennero sono quelli della esperienza 31; ed essi pure concordano pienamente con quelli ricavabili con mezzi grafici. La solubilità del borace a 60° è data perciò da 20,18 di sale anidro in 100 parti di acqua (1).

Come abbiamo già detto, riferiremo prossimamente sulle esperienze attualmente in corso, dalla curva del diborato a quella della soda caustica.

(1) Horn und van Wagener (Amer. Ch. Journ. 30, 347, an. 1903) danno per punto di trasformazione dell'1-2-10 in 1-2-5 circa 60°, e a circa 60° trovano 20 gr. di sale anidro in 100 grammi di acqua (confr. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 1905); Van't Hoff e Blasdale (Ber. Berl. Acad., 1905, pag. 1086) trovarono dilatometricamente, come punto di trasformazione, 60°.