

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTI. PIO BEFANI

1916

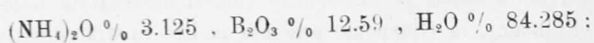
Chimica. — *Sui borati.* - Sistema $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, B_2O_3 , H_2O a 30° .
Nota III di U. SBORGI e F. MECACCI ⁽¹⁾, presentata dal Socio
R. NASINI ⁽²⁾.

Questo sistema fu da noi già studiato per le temperature di 30° ⁽³⁾ e di 60° ⁽⁴⁾.

A 30° si trovarono come fasi stabili un diborato e un pentaborato e furono date le curve di solubilità dell'uno e dell'altro. Ma nei punti di passaggio dall'una all'altra curva di solubilità i risultati sperimentali dettero luogo ad alcune incertezze e si pensò allora opportuno (come è detto a pag. 93 della Nota II citata) di rimettere la questione a quando il sistema fosse stato studiato ad altre temperature: perciò nel diagramma allora pubblicato si segnò tra la curva I e la II una linea tratteggiata a indicare questa breve zona inesplorata.

Studiato il sistema alla temperatura di 60° e ottenuto un diagramma completo, si procedè al completamento del diagramma a 30° e nella presente Nota si riferiscono i risultati ottenuti.

Non descriviamo qui i metodi sperimentali adottati che sono gli stessi più volte descritti nelle precedenti Note sui borati, e riportiamo senz'altro nella tabella seguente i risultati riguardanti il ramo di curva del diborato che parte dal punto invariante tra il diborato e il pentaborato, e si riattacca alla parte di curva del diborato già studiata. Nel punto invariante, la soluzione ha la composizione seguente:



e questo punto fu già individuato precedentemente (ved. Esperienza 15, pag. 91 della Nota II già citata).

I valori che si hanno a partire da questo punto per la curva del diborato sono quelli della tabella seguente, nella quale riportiamo anche il tempo durante il quale tenemmo in termostato a 30° in continua agitazione.

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 10 ottobre 1916.

⁽³⁾ Questi Rendiconti: Nota I, vol. XXI, serie 5^a, 2^o sem., pag. 855; Nota II, vol. XXII, serie 5^a, 1^o sem. pag. 90.

⁽⁴⁾ Ibidem, vol. XXIV, serie 5^a, 1^o sem., pag. 1225.

TABELLA.

Numero d'ordine	Tempo di agitazione in termostato	SOLUZIONE			RESTO		
		(NH ₄) ₂ O %	B ₂ O ₃ %	H ₂ O %	(NH ₄) ₂ O %	B ₂ O ₃ %	H ₂ O %
I a	8 giorni	3.31	11.90	84.79			
" b	19 "	3.34	11.93	84.73	17.05	42.60	40.35
II a	7 "	3.03	9.85	87.12			
" b	11 "	3.04	9.72	87.24	16.13	44.02	39.85
III a	7 "	3.05	8.27	88.68			
" b	10 "	3.09	8.29	88.62	15.10	41.00	43.90
IV a	5 "	3.11	6.89	90.00			
" b	12 "	3.16	7.01	89.83	13.48	36.24	50.28

Queste esperienze completano il diagramma dei borati a 30°: esse dovettero essere inserite tra la esperienza 15 e la 16 della tabella I, Nota II prima citata.

Ora però, durante lo studio dei borati di ammonio a 60°, si era presentata una questione riguardante la composizione del corpo di fondo della curva più alta o, a meglio dire, riguardante il contenuto in acqua di cristallizzazione o di costituzione spettante al diborato. La questione, illustrata nella Nota sui borati a 60°⁽¹⁾, era, riassumendo, questa: le linee di coniugazione partenti dalla parte più bassa, e quasi orizzontale della curva del diborato passavano per il punto spettante al corpo di fondo 1-2-2¹/₂ e poi, prolungate, passavano per il punto 1-2-4¹/₂; le linee di coniugazione partenti dalla parte più alta, e quasi verticale, della curva finivano nel punto 1-2-2¹/₂: sicchè da tutto il fascio di curve si sarebbe dovuto dedurre, come composizione del diborato la 1-2-2¹/₂. L'analisi diretta del corpo di fondo ci portava invece a concludere — pure attraverso alcune anomalie osservate, che del resto non erano che la riprova del comportamento delle linee di coniugazione — per la composizione 1-2-4: le anomalie osservate erano poi da riferirsi con assai probabilità, come esponemmo, ad una inclusione di ammoniaca nel corpo di fondo. Ora, anche a 30°, il fascio delle linee di coniugazione ci aveva portato a concludere per la composizione 1-2-2¹/₂ (o, eliminando le frazioni, 2-4-5). Messi in guardia da quanto avevamo constatato a 60°, pensammo che anche a 30° potessero verificarsi gli stessi fatti; che anzi, essendo la soluzione più ricca in ammoniaca, ci trovavamo in condizioni più adatte per la occlusione di questa nel corpo di fondo. Ritenemmo

⁽¹⁾ loc. cit.

quindi opportuno eseguire delle esperienze per risolvere la questione a 30° come l'avevamo risolta a 60°.

Esaminammo prima di tutto per analisi diretta (dopo separato, lavato e asciugato) il corpo di fondo esistente in presenza di una soluzione a basso contenuto in ammoniaca, cioè rappresentata da un punto posto nella parte bassa della curva del diborato. Avemmo i risultati seguenti:

Soluzione:	(NH ₄) ₂ O %	5.00	B ₂ O ₃ %	5.44	H ₂ O %	89.56
Corpo di fondo:	"	19.95	"	53.75	"	26.30
1-2-4 teorico:	"	19.70	"	53.03	"	27.27

In altre esperienze avemmo risultati consimili. Non vi ha dubbio che il corpo di fondo è l'1-2-4.

Nella parte più alta della curva si ottenevano invece risultati come i seguenti:

Soluzione:	(NH ₄) ₂ O %	39.64	B ₂ O ₃ %	0.75	H ₂ O %	59.61
Corpo di fondo:	"	24.15	"	52.51	"	23.34

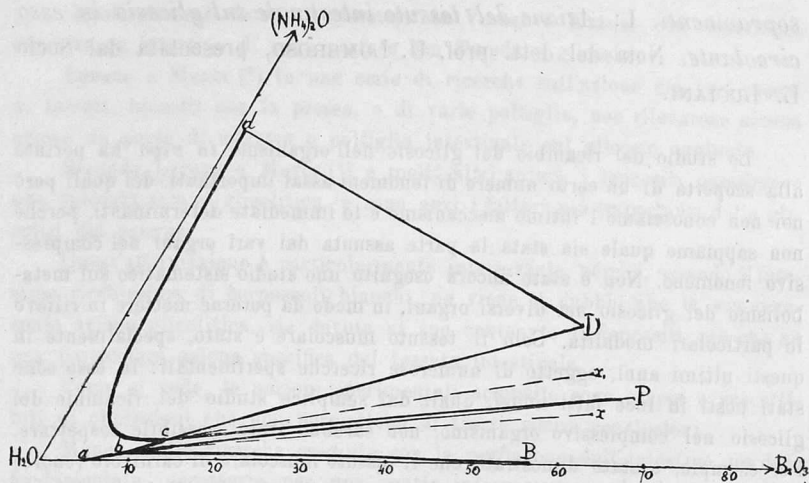
Anche qui, dunque, come a 60°, nel ramo alto della curva si aveva per il corpo di fondo una composizione non concordante con quella dell'1-2-4 teorico, ma nemmeno con quella dell'1-2-2 1/2, che sarebbe 21.95 % (NH₄)₂O, 59.07 % B₂O₃, 18.98 % H₂O. E anche qui come a 60°, si avevano risultati per il B₂O₃ vicini a quelli che si hanno per l'1-2-4, ma per (NH₄)₂O altissimi, anzi più alti che non a 60° (21.58 %), come nell'ipotesi di una inclusione di ammoniaca è prevedibile che avvenga, data la temperatura più bassa e il maggior contenuto in ammoniaca libera della soluzione. Ripettemmo anche esperienze per cercare nuove linee di coniugazione nel ramo alto della curva, ma non avemmo che confermati i risultati riportati nella tabella I della Nota II.

Noi riteniamo perciò — fino a che studiando il sistema ad altre temperature non intervengano fatti sperimentali nuovi — che qui come a 60° il corpo di fondo sia in realtà l'1-2-4, ma che esso includa ammoniaca non appena la concentrazione di questa nella soluzione sia un po' alta (1).

Tenuto conto di tutti i fatti riportati nelle due Note citate e nella presente Nota, il diagramma completo ottenuto con i soliti mezzi grafici per il presente sistema a 30° è quello della figura che qui riportiamo la quale riproduce soltanto quella parte del triangolo che contiene tutto il diagramma.

(1) Nella Nota II citata (su questo sistema a 30°) sono incorsi errori di stampa nelle cifre riportate ma non, comunque, nel risultato del calcolo per la composizione del corpo di fondo: inutile indicare le correzioni dopo stabilito in questa Nota che detto corpo di fondo è l'1-2-4.

In essa la curva ab è quella dell'acido borico B, la curva bc è quella del composto 1-5-8 pentaborato ottoidrato P, la cd è quella dell'1-2-4 diborato tetraidrato D. Le tratteggiate x e x_1 sono divergenti: il punto d è quello di massima concentrazione in ammoniaca che si possa ottenere



comunque si saturi la soluzione in presenza di qualunque quantità di acido borico.

Per quanto riguarda la solubilità del composto 1-5-8 in acqua pura valgono i dati esposti nella Nota II citata. Quanto alla solubilità del diborato essa non si poté dare, come si avvertì, mancando allora il tratto di curva ove si trova il punto rispondente alla soluzione del diborato in acqua pura. Dal diagramma che ora pubblichiamo risulta che essa è data da 12.11 parti di sale anidro in 100 parti di acqua.

Avevamo già iniziato lo studio di questo sistema a 90°, che servirebbe di completamento generale e darebbe adito anche ad istituire confronti fra i borati di ammonio artificiali e quelli naturali; doveri maggiori hanno interrotto le esperienze iniziate.