

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Sulla presenza di notevoli quantità di acido borico nelle acque minerali di Salsomaggiore* ⁽¹⁾. Nota del Socio R. NASINI e di C. PORLEZZA ⁽²⁾.

La presenza dell'acido borico nelle acque minerali di Salsomaggiore, che era sfuggita ai precedenti analizzatori, fu accertata da uno di noi insieme col dott. Anderlini quando nel 1898 fu fatta la nuova analisi completa di quelle acque per incarico della Società G. Dalla Rosa, G. Corazza e C. ⁽³⁾. Ma per varie ragioni, che qui è inutile indagare, ne fu trovata una quantità assai minore di quella effettivamente contenuta. In parte ciò si deve anche al fatto che i metodi rapidi, semplici e sicuri quali adesso li possediamo, non erano ancora entrati nell'uso comune dell'analisi. Non è a credersi a un cambiamento nella composizione delle acque, giacchè noi ci siamo assicurati varie volte che in riguardo al residuo fisso e agli altri componenti, compreso lo jodio, la composizione loro si è mantenuta costante, onde si dovrebbe ritenere che non fosse variata che la proporzione dell'acido borico, il che, per quanto non impossibile, non è veramente probabile.

Noi fummo messi sulla strada per riconoscere le notevoli, diciamo pure grandi, quantità di acido borico contenute nelle acque di Salsomaggiore, nell'occasione che facemmo l'anno decorso una nuova analisi dell'acqua madre e di altri prodotti delle RR. Saline. Le quantità veramente cospicue di acido borico riscontrate in questi diversi prodotti non potevano spiegarsi che ammettendo nell'acqua naturale, da cui essi derivano, proporzioni di acido borico molto maggiori di quelle che corrispondevano all'analisi sopra rammentata. Ripetemmo allora la determinazione dell'acido borico con tutti i metodi più sicuri; e, dopo avere stabilito che il metodo volumetrico, del quale abitualmente poi ci siamo serviti, nelle nostre condizioni ci dava risultati perfettamente esatti, potemmo stabilire che la proporzione di acido borico nelle diverse acque si aggira intorno a gr. 2,5 per litro: proporzione, come è facile vedere, veramente notevole e che corrisponde presso a poco a quella delle acque dei lagoni o del sottosuolo ehe nella industria boracica toscana si immettono nei bacini di svaporamento. Le nostre determinazioni si riferiscono alle acque di proprietà demaniale di cui è concessionaria la Società G. Dalla

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

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 9 ottobre 1912.

⁽³⁾ R. Nasini e F. Anderlini, *Relazione sull'analisi chimica delle acque minerali di Salsomaggiore*. Gazzetta chimica italiana, tomo XXX, parte 1^a, pag. 305. Anno 1900.

Rosa, G. Corazza e C. Come media di molte determinazioni riportiamo i seguenti numeri:

Acqua del Pozzo delle Saline	gr. 2,63	di ac. borico	per litro
" " " Dalla Rosa	" 2,55	" "	" "
" " " N.° 6	" 2,65	" "	" "

Come si vede, le differenze sono assai piccole e tali che si può ammettere che rientrino negli errori di osservazione. Oltre che l'acqua naturale, esaminammo altri prodotti, alcuni dei quali si mostrarono ricchissimi in acido borico che in essi si accumula nei processi di fabbricazione: così nell'acqua madre fu trovato sino a gr. 16 per litro e nei sali jodobromici posti in commercio sino a gr. 13 per chilogrammo di acido borico.

Come già dicemmo, il metodo di cui ci siamo attualmente serviti è quello volumetrico. Le acque naturali non contengono altro che il ferro tra le sostanze che possano nuocere alla titolazione, e questo si eliminava facilmente, poichè a contatto dell'aria si ossida e precipita in fiocchi brunastri ed in tempo relativamente breve. Le titolazioni vennero sempre eseguite dopo precipitazione e filtrazione del ferro. Ma, per maggiore scrupolo, ne eseguimmo anche dopo trattamento con idrato sodico, facendo bollire per scacciare quella piccola quantità di ammoniaca che è presente nelle acque di Salsomaggiore: i risultati furono sempre concordanti. Per i prodotti più concentrati e più ricchi in sali di calcio e di magnesio, o si diluiva convenientemente la soluzione per non avere poi da temere errori nella titolazione, oppure si eseguiva la precipitazione con idrato o carbonato sodico ⁽¹⁾. Per effettuare la titolazione si neutralizzava prima l'alcalinità rispetto al metilarancio con acido cloridrico, poi si scacciava all'ebullizione l'anidride carbonica e si titolava l'acido borico con idrato sodico $\frac{N}{2}$ privo di anidride carbonica aggiungendo glicerina e adoperando come indicatore la fenoltaleina.

Non vi ha nessun dubbio che le acque di Salsomaggiore sono le più ricche in acido borico tra quelle conosciute. Tra le acque che sin qui si citavano come le più concentrate in acido borico, erano alcune ungheresi, ma la proporzione di acido in esse contenuto si aggira appena intorno a gr. 0,25-0,30 per litro: così pure ricchissime in acido borico si consideravano le acque di Tarasso che ne contengono però solo gr. 0,2417 per litro. Non esitiamo quindi ad affermare che, per quanto sappiamo, salvo alcune acque che si conside-

⁽¹⁾ Si ritiene che la presenza di sali di calcio e di magnesio, come $MgCl_2$ e $CaCl_2$, disturbi la titolazione dell'acido borico colla soda in presenza di mannite e fenoltaleina. Per quanto in una recentissima Nota di W. Biltz ed E. Marcus (*Zeitschrift für anorganische Chemie*, 77, pag. 131) si affermi che tale determinazione non è affatto influenzata, pure noi abbiamo evitato in ogni esperienza di trovarci in presenza di grandi quantità dei due sali.

rano addirittura quali sorgenti atte alla utilizzazione dell'acido borico, e che non hanno usi terapeutici, come quelle di alcuni lagoni naturali della regione boracica toscana, e di alcuni laghi vulcanici, le acque di Salsomaggiore hanno una posizione eccezionale tra quelle congeneri anche per l'elevatissima quantità di acido borico che contengono.

Come abbiamo detto, l'acido borico si trova, e spesso anzi si accumula, nei diversi prodotti che si ricavano dalle acque di Salsomaggiore. Così era già noto che il sale di cucina, del resto bianchissimo e di ottima qualità, che si ottiene nelle saline di Salsomaggiore, è molto ricco in acido borico, cosicchè lo si preferisce nell'industria delle carni conservate, della salumeria nell'Emilia. Ne vennero anzi delle controversie, giacchè nei prodotti fabbricati si riscontrò l'acido borico, il cui uso sarebbe proibito per ragioni di igiene, e che si credette aggiunto, mentre derivava semplicemente dal sale da cucina adoperato e che proveniva appunto dalle Saline di Salsomaggiore. Recentemente il Villavecchia e il Barboni ⁽¹⁾ in un loro studio hanno realmente accertato che fra tutti i sali da cucina italiani quello di Salsomaggiore contiene quantità talora assai grandi di acido borico: per un campione trovarono perfino gr. 3,25 per chilogrammo e numeri dello stesso ordine trovammo anche noi: le quantità del resto sono assai oscillanti e ciò sta in relazione col processo di svaporamento dell'acqua naturale.

Si presenta la questione se l'acido borico nell'acqua di Salsomaggiore sia allo stato libero o allo stato di combinazione. Sembrerebbe non esservi dubbio che, per la quasi totalità, esso deve trovarsi allo stato libero. L'acqua naturale ha, è vero, reazione alcalina al metilarancio, ma l'alcalinità non è espressa che da 2 centimetri cubi di acido cloridrico $\frac{n}{2}$ per litro. Inoltre riferendoci all'analisi del 1898, che crediamo corrisponda sempre perfettamente alla composizione dell'acqua, noi troviamo una corrispondenza quasi perfetta, una quasi perfetta equivalenza tra le basi e gli acidi, cosicchè non è nemmeno a ritenersi probabile l'esistenza nell'acqua tale e quale di borati acidi, sia pure con grande eccesso di acido borico; diciamo nell'acqua tale e quale perchè non si potrebbe escludere che, svaporandola, non si avesse la deposizione di borati alcalini e terrosi complessi. Volendo esprimere la composizione dell'acqua di Salsomaggiore tenendo conto dell'analisi del 1898 e delle quantità di acido borico ora da noi trovate, ed ammettendo che una piccola parte si trovi allo stato di combinazione (borato ammonico acido), giungeremmo ai numeri riportati nella seguente tabella:

⁽¹⁾ V. Villavecchia e I. Barboni, *Sulla composizione dei prodotti di salumeria italiani e sulla eventuale presenza in essi di acido borico*. Annali del Laboratorio chimico centrale delle Gabelle, vol. VI (1912), pag. 63.

*Sostanze disciolte in un litro d'acqua di Salsomaggiore
espresse in sali.*

Cloruro di sodio	Na Cl	153.99003
" " litio	Li Cl	0.73469
" " ammonio	NH ₄ Cl	0.58341
" " calcio	Ca Cl ₂	15.84798
" " stronzio	Sr Cl ₂	0.25565
" " magnesio	Mg Cl ₂	5.59053
" " ferroso	Fe Cl ₂	0.08786
" " alluminio	Al Cl ₃	0.05884
" " manganoso	Mn Cl ₂	0.00567
Bromuro di magnesio	Mg Br ₂	0.30374
Joduro di magnesio	Mg J ₂	0.06632
Borato d'ammonio acido	(NH ₄) ₂ O . 6 B ₂ O ₃	0.23605
Bicarbonato ferroso	Fe(HCO ₃) ₂	0.04121
Solfato di stronzio	Sr SO ₄	0.60334
Silice	Si O ₂	0.02304
		<hr/>
		178.42836
Acido borico libero	H ₃ BO ₃	2.22793
Anidride carbonica libera	CO ₂	0.00887
		<hr/>
		180.66516

La presenza di quantità così grandi di acido borico nell'acqua di Salsomaggiore riteniamo che abbia una notevole importanza da diversi punti di vista:

1°. Poichè si tratta di un'acqua la cui azione terapeutica è ormai universalmente riconosciuta e ben specificata, sarà certamente utile di stabilire se e quale parte dei benefici effetti che produce sia da ascrivere alla forte concentrazione dell'acido borico; e ciò va inteso tanto per l'acqua naturale, quanto per l'acqua madre, che ne è così straordinariamente ricca, e per gli altri prodotti. D'altra parte la scoperta di questa eccezionale quantità di acido borico può suggerire nuove applicazioni dell'acqua stessa. Resta intanto provato — ciò che si asseriva da tutti — che essa deve avere un'azione profondamente antisettica.

2°. Nelle acque di Salsomaggiore si ha acido borico ed insieme ammoniaca e petrolio, precisamente come si ha nelle acque di condensazione dei soffioni boraciferi della Toscana: si ha inoltre l'associazione con il cloruro di sodio dei prodotti più solubili, come sarebbero i bromuri e gli ioduri e i sali di calcio, magnesio e litio mentre mancano i sali di potassio. Tutto

questo crediamo sia di molto interesse per la mineralogia e la geologia e saremmo ben lieti se questo nostro studio ne provocasse altri in questi due rami di scienza. Noi per parte nostra speriamo di poter iniziare delle ricerche di indole chimica fisica, nell'indirizzo stesso che dette il van't Hoff ai suoi celebri studi sulle deposizioni marine in relazione coi sali di Stassfurt.

3°. La grande quantità di acido borico che si ha nelle acque di Salsomaggiore e nei prodotti che ne derivano, dato il loro largo e molteplice uso, è una nuova conferma dell'innocuità di questo acido; come ne è conferma l'uso larghissimo che si è sempre fatto del sale da cucina in tutta la regione parmense ed emiliana e l'ottima salute di cui godono in Toscana coloro che lavorano nell'industria boracica, i quali vivono sempre in una atmosfera ricca in acido borico e usano per bevanda acque che, più o meno, contengono in soluzione l'acido stesso in quantità più che dosabili.

Matematica. — *Intorno ad una nuova classe di superficie.*
Nota del Socio LUIGI BIANCHI (1).

1. Ho dato un primo saggio dei miei studi recenti sulla *teoria delle trasformazioni in geometria infinitesimale* in una Nota pubblicata lo scorso maggio in questi Rendiconti (2). La continuazione di questi studi mi ha condotto a riconoscere un principio generale che, applicato ai singoli enti geometrici di una classe, per la quale valga una teoria delle trasformazioni, fa nascere nuovi enti più complessi *mediante una successione continua di trasformazioni infinitesime.*

Questo principio offre le più strette analogie con quello che Lie ha posto a fondamento della sua teoria dei gruppi continui, ove questi gruppi vengono appunto generati con una successione continua di trasformazioni infinitesimali. Ed appare già dalle prime applicazioni che il principio stesso è fecondo di nuovi risultati anche nel campo della geometria infinitesimale.

Riserbandomi di sviluppare in un'ampia Memoria di prossima pubblicazione alcune nuove ricerche in questo indirizzo, mi propongo di dare notizia nella presente Nota di una nuova classe di superficie a cui si perviene applicando il principio generale accennato alle curve di Bertrand.

2. Ricordiamo innanzi tutto, per maggior chiarezza del seguito, le proprietà fondamentali di siffatte curve.

Una *curva di Bertrand* è caratterizzata analiticamente da una relazione lineare a coefficienti costanti

$$(1) \quad \frac{A}{e} + \frac{B}{T} = 1$$

(1) Pervenuta all'Accademia il 1 ottobre 1912.

(2) *Sopra certi sistemi di superficie pseudosferiche collegati ai sistemi di Weingarten*, Rendiconti, vol. XXI della serie 5^a, fasc. 10^o.