

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCCX.  
1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

che Steger<sup>(1)</sup> trovò formazione di soluzioni solide tra  $HgI_2$  e  $AgI$  e G. Herrmann<sup>(2)</sup> tra il cloruro rameoso ed i cloruri di zinco e cadmio. Si può supporre che in questi cristalli misti il cloruro monovalente entri in molecole doppie  $Li_2Cl_2$ , ma non si possono portare fatti precisi in appoggio a questa supposizione.

Chimica. — *Sistema*  $CaO-B_2O_3-H_2O$  a  $30^\circ$ . Nota I di U. SBORGI, presentata dal Socio R. NASINI<sup>(3)</sup>.

Colla presente Nota si inizia lo studio dei borati alcalino-terrosi coi metodi indicati in un lavoro precedente<sup>(4)</sup>.

I borati di calcio preparati per via umida che sono stati più sicuramente descritti fin qui sono i seguenti:

	Molecole $CaO B_2O_3$ $H_2O$	CaO %	$B_2O_3$ %	$H_2O$ %	
I	1-1-2	34.59	43.18	22.23	Rose <sup>(5)</sup>
II	1-1-4	28.30	35.3	36.40	Van' t' Hoff e Meyerhoffer <sup>(6)</sup>
III	1-1-6	23.90	29.9	46.20	Ditte <sup>(7)</sup>
IV	4-5-9	31.40	48.9	18.90	Van' t' Hoff <sup>(8)</sup>
V	2-3-5	27.20	50.9	21.90	Van' t' Hoff <sup>(8)</sup>
VI	2-3-7	25.10	46.8	28.10	Van' t' Hoff e Meyerhoffer <sup>(10)</sup>
VII	2-3-9	23.10	43.4	33.50	Van' t' Hoff e Meyerhoffer <sup>(11)</sup>
VIII	3-5-9	24.70	51.4	23.90	Van' t' Hoff <sup>(12)</sup> (Rose)
IX	1-2-5	19.59	48.93	31.48	Ditte <sup>(13)</sup>
X	1-2-8	16.48	41.15	42.37	Popp <sup>(14)</sup>
XI	1-3-4	16.60	62.10	21.30	Ditte <sup>(15)</sup> Van' t' Hoff e Meyerhoffer <sup>(16)</sup>
XII	1-3-8	13.70	51.20	35.10	Van' t' Hoff e Meyerhoffer <sup>(17)</sup>
XIII	1-3-12	11.70	43.50	54.80	Van' t' Hoff e Meyerhoffer <sup>(18)</sup>
XIV	1-4-9	11.20	56.20	32.60	Laurent <sup>(19)</sup>
XV	1-4-12	10.14	50.72	39.15	Ditte <sup>(20)</sup>

(1) Zeitschr. f. Phys. Chem. 43, 595 (1903).

(2) Zeitschr. f. an. Chem. 71, 257 (1911).

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.

(4) Rendic. R. Accad. Lincei, vol. XXI, 2, fasc. 12, pag. 855.

(5) Pogg. 86, 561; J. B. 1852, 312; V. anche Van' t' Hoff e Meyerhoffer Ann. 351 (1906) 102 e Van' t' Hoff e Behn. Ber. Berl. Ak. 1906, 653.

(6) Ann. 361 (1907) 100.

(7) Ann. Chim. Phys. [5] 30, 1883, 248; Compt. rend. 96, 1883 1663; V. anche van' t' Hoff e Meyerhoffer, loc. cit.

(8) Ber. Berl. Akad. 1906, II 572.

(9) Id. id. pagg. 690, 653.

(10) Loc. cit.

(11) Loc. cit.

(12) Ber. Berl. Akad. 1906, II, 568.

(13) Loc. cit.

(14) Ann. Suppl. 8, 1872 10.

(15) Compt. rend. 77, 1873, 783.

(16) Loc. cit.

(17) Id. id.

(18) Id. id.

(19) Compt. Chim. 1850, 33; Ann. 76, 264; J. B. 1850, 257.

(20) Ann. Chim. Phys. [5] 30, 1883, 252; Compt. rend. 1883, 1663.

La preparazione di questi borati di calcio ben definiti e nella massima parte ben cristallizzati, venne effettuata quasi sempre per doppia decomposizione tra un sale di calcio ed un borato alcalino. Il metodo usato da Van'tHoff e Meyerhoffer <sup>(1)</sup> per la preparazione del composto 1-1-6 è invece una reazione tra latte di calce ed acido bórico fatta avvenire in presenza del cloruro potassico formatosi per doppia decomposizione tra potassa caustica e cloruro di calcio. Ma in assenza del cloruro alcalino la reazione tra latte di calce e acido bórico è difficile: di solito dà origine a precipitati amorfi di composizione che varia di continuo per giorni e giorni, talvolta anche per mesi <sup>(2)</sup>: da questi composti intermedi amorfi si può poi passare in particolari condizioni a composti ben definiti e ben cristallizzati.

Malgrado questo, io adoprai dapprima miscugli di  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}^3\text{BO}^3$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ , perchè ponendo a reagire piccole quantità quali occorreavano al mio scopo, si poteva sperare che anche per questa via si potesse raggiungere assai rapidamente l'equilibrio, ma principalmente poi per tentare di avere qualche luce sui composti amorfi intermedi sui quali, malgrado le molte analisi che si trovano nella letteratura, si hanno notizie assai incerte e contraddittorie.

Il modo di esperienza era il seguente. In palloncini della capacità di 30-40  $\text{cm}^3$  si poneva il miscuglio dei componenti. Si agitava in termostato a 30° coll'apparecchio descritto in una Nota precedente <sup>(3)</sup> e si estraeva poi la soluzione da analizzare (tenendo sempre il palloncino in termostato) con una pipetta due volte ricurva chiusa da tela fitta. Si aveva il peso della soluzione da analizzare pesando prima la pipetta vuota e poi piena. Analogamente si aveva il peso del resto pesando i palloncini vuoti e pieni. L'analisi si eseguiva titolando direttamente la calce con  $\text{HCl}$  in presenza di metilorange: si adoperava  $\text{HCl}$   $n/1$  o  $n/10$  a seconda dei casi. Di solito nella soluzione occorreva titolare con  $\text{HCl}$   $n/10$ : nel Resto con  $\text{HCl}$  normale. Dopo la titolazione della calce si aggiungeva mannite e fenolftaleina e si titolava l'acido bórico con  $\text{Na OH}$   $n/2$  o  $n/10$  esente da carbonati. Nella preparazione dei miscugli posti a reagire si adoprò calce caustica purissima che si calcinava fortemente a piccole porzioni per cacciare le ultime tracce di  $\text{CO}^2$ : l'acido bórico era stato più volte cristallizzato: l'acqua era prima bollita per cacciare l'anidride carbonica disciolta.

Partendo da miscugli di  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}^3\text{BO}^3$ ,  $\text{H}^2\text{O}$  si aveva quasi sempre la formazione di composti amorfi e la composizione della soluzione variava lentamente e continuamente come dirò meglio dopo. Questo avveniva anche adoperando calce ed acido bórico ben polverizzati ed anche se si evitava il raggrupparsi del precipitato schiacciandolo di tanto in tanto con una bacchetta

<sup>(1)</sup> Annal. d. Chemie, 1907, 351, pag. 100.

<sup>(2)</sup> Cfr. Mandelbaum, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 1909 (62), pag. 371.

<sup>(3)</sup> Rend. Acc. Linci, loc. cit.

di vetro contro le pareti del palloncino, come avveniva anche se si partiva da calce e da soluzioni di acido borico sature a freddo o a caldo o se prima di porre in termostato a 30° si scaldava il miscuglio a diverse temperature.

Il variare della composizione della soluzione, cioè lo spostamento verso la condizione di equilibrio si faceva più lento a mano a mano che si aumentava la quantità relativa dell'acido borico nel miscuglio posto a reagire: quando però questa quantità era tale che si aveva come corpo di fondo finale il triborato in presenza di una soluzione concentratissima in  $H^3BO^3$ , allora l'equilibrio si raggiungeva un po' più rapidamente e più rapidamente ancora quando la soluzione era satura anche rispetto ad  $H^3BO^3$ , cioè quando si avevano due corpi di fondo: il triborato e l'acido borico.

Se poi invece che  $CaO \cdot H^3BO^3 \cdot H^2O$  si ponevano a reagire un borato già formato e ben cristallizzato, il metaborato esaidrato (1-1-6), insieme con calce ed acqua o insieme ad acido borico ed acqua, la reazione decorreva con maggior rapidità e si arrivava di solito all'equilibrio dopo alcuni giorni di agitazione in termostato. Anche qui si aveva però un variare continuo della composizione della soluzione che si seguiva analizzandone dei campioni ogni qualche giorno. E anche qui lo spostamento verso l'equilibrio si faceva tanto più lento a mano a mano che si aumentava la quantità relativa dell'acido borico nel miscuglio posto a reagire finchè non si fosse raggiunta una certa quantità, oltrepassata la quale si raggiungeva l'equilibrio assai rapidamente con formazione del triborato come corpo di fondo.

Sia partendo da miscugli di  $CaO \cdot H^3BO^3 \cdot H^2O$ , sia partendo da miscugli del borato 1-1-6,  $H^3BO^3 \cdot H^2O$ , la soluzione presentava nei primi giorni un contenuto in  $CaO$  assai superiore a quello che si aveva dopochè si era giunti all'equilibrio e si passava per una diminuzione lenta ma continua di  $CaO$  nella soluzione fino a un valore molto basso. Anche il contenuto in  $B^2O^3$  andava a mano a mano diminuendo. Ci si accorgeva poi che si era giunti all'equilibrio quando due analisi successive su campioni presi a intervalli di alcuni giorni dimostravano che la soluzione non aveva più variato o aveva variato in modo non apprezzabile. L'analisi del resto che allora si eseguiva era naturalmente da riferirsi agli ultimi valori trovati.

Ora non solo, come ho già detto, si avevano nei primi giorni da quando il miscuglio si era posto a reagire, valori molto alti per il % in  $CaO$  in confronto ai valori finali, ma più precisamente si vedeva che riportando quei valori su uno dei soliti diagrammi triangolari, si veniva a descrivere una linea regolare e continua. Pure non essendo giunti all'equilibrio come era dimostrato dal fatto che poi la composizione della soluzione variava di continuo per molti e molti giorni, volli vedere se l'analisi del Resto non fornisce qualche indizio sulla composizione dei composti amorfi presenti intermedariamente prima dell'equilibrio finale. È vero che nello studio degli equilibri eterogenei la condizione fondamentale è che i dati sperimentali si ri-

feriscano appunto ad una condizione di equilibrio e per quanto riguarda questi precipitati amorfi e la soluzione in presenza di essi, non si è intanto in una condizione di equilibrio stabile. Ma supponiamo, per fare l'ipotesi più semplice, che calce ed acido borico reagiscano a dare un composto amorfo ma di composizione costante (dal quale composto amorfo si originino poi in certe condizioni uno o più precipitati cristallini). Se questa trasformazione in composti cristallini avviene lentamente (e l'esperienza dimostra che avviene con lentezza addirittura estrema, talvolta anzi non avviene in modo apprezzabile nemmeno in lunghissimo tempo), si può sempre pensare che in primo momento essa sia come praticamente non iniziata: che si possano cioè ottenere dalla analisi della soluzione e del Resto dati praticamente uguali a quelli che si avrebbero se tale trasformazione non fosse iniziata. E lo stesso varrebbe — sempre ammesso che la trasformazione avvenisse con estrema lentezza — anche nel caso che si formasse più di un composto. Riuscendo insomma, per così dire, a sorprendere il sistema in questo suo primo stadio, i risultati avrebbero il significato dello studio di un sistema metastabile. Che se poi al momento dell'analisi non fosse avvenuta la combinazione di tutta la calce coll'acido borico, oppure se dal composto o dai composti amorfi si fossero già formati in grande quantità prodotti cristallini; se cioè il sistema si esaminasse in piena trasformazione, i risultati non avrebbero più alcun significato conclusivo: ma in questo caso, a meno di coincidenze casuali presumibilmente difficili a ripetersi, si dovrebbero avere sui diagrammi dei punti disposti irregolarmente e incoerentemente.

Ora ho già detto che analizzando le soluzioni dopo pochi giorni da quando i miscugli si trovavano in termostato, si ottenevano valori tali che riportati nel diagramma triangolare venivano a disporsi lungo una linea ben definita e questo poteva essere un indizio che credevi opportuno non trascurare. Perciò eseguii una serie di esperienze partendo da miscugli di  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}^3\text{BO}^3$ ,  $\text{H}^2\text{O}$  lasciando in termostato qualche tempo fino ad avere un precipitato amorfo di apparenza — fin dove questo poteva constatarsi — omogenea, e analizzando poi la soluzione ed il Resto. Eseguì un gran numero di esperienze appunto per mettermi nelle condizioni in cui le coincidenze casuali avessero minor probabilità di riprodursi, ed ottenni i risultati della seguente tabella:

TABELLA I.

Esperienza N.	Tempo di reazione in ore	SOLUZIONE			RESTO		
		B <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	CaO	H <sup>2</sup> O %	B <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	CaO	H <sup>2</sup> O %
		% gr.	% gr.	gr.	% gr.	% gr.	gr.
1	120	0.089	0.2144	99.696	0.1194	6.9730	92.907
2	130	0.1335	0.2294	99.637	16.669	13.112	70.519
3	130	0.1402	0.2239	99.636	15.319	18.99	65.691
4*	48	0.2126	0.3183	99.469	0.2083	1.637	98.16
5	48	0.2402	0.3184	99.441	0.3246	7.421	92.254
6	62	0.2439	0.2464	99.509	0.1778	4.3125	95.510
7	65	0.2573	0.1774	99.565	9.406	6.997	83.596
8*	45	0.2873	0.3592	99.353	0.2873	0.865	98.85
9	45	0.3270	0.3894	99.283	1.8063	3.171	95.022
10	96	0.4215	0.1201	99.458	11.205	11.54	77.255
11	72	0.6206	0.1189	99.261	14.338	12.373	73.289
12	65	0.6286	0.1189	99.252	7.208	9.161	83.630
13	88	0.6887	0.1203	99.191	10.12	10.10	79.78
14*	44	0.8353	0.1296	99.035	1.555	0.872	97.57
15	90	0.8994	0.1308	98.970	12.544	16.092	71.364
16	90	1.438	0.190	98.372	12.006	10.513	77.481
17	64	1.7814	0.208	98.010	15.565	22.51	61.925
18	40	1.9274	0.1798	97.893	30.07	9.63	60.30
19	90	1.942	0.2022	97.856	23.526	7.535	68.939
20	140	2.002	0.182	97.816	17.25	6.167	76.583
21	70	2.003	0.2006	97.796	31.512	9.06	59.788
22	42	2.1675	0.2221	97.61	29.09	9.705	61.205
23	210	2.203	0.2384	97.558	15.048	6.011	78.941
24	48	2.2298	0.2376	97.533	29.59	9.985	60.425
25*	48	2.4614	0.2784	97.266	2.7844	0.6905	96.52
26	40	2.508	0.282	97.21	12.664	18.065	69.271
27	48	2.7213	0.3063	96.972	13.728	19.057	67.215
28	120	2.7813	0.3013	96.9174	31.025	8.986	59.989
29	186	2.852	0.3056	96.843	12.79	9.614	77.595
30	68	2.9106	0.3152	96.7742	28.324	11.634	60.042
31	40	2.9555	0.3395	96.705	11.601	14.607	73.792
32	87	3.128	0.1304	96.7416	25.627	6.7607	67.6123
33	69	3.302	0.3810	96.317	11.906	13.95	74.144
34	67	3.313	0.1433	96.5434	33.053	9.1344	57.8126
35	40	3.315	0.1661	96.519	30.508	8.899	60.593
36	90	3.3202	0.3865	96.2843	10.873	11.812	77.315

Triborato

"

"

Segue: TABELLA I.

Esperienza N.	Tempo di reazione in ore	SOLUZIONE			RESTO			
		B <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Ca O	H <sup>2</sup> O %	B <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Ca O	H <sup>2</sup> O %	
		% gr.	% gr.	% gr.	% gr.	% gr.	% gr.	
37	64	3.470	0.3778	96.1522	23.04	14.431	62.53	
38	40	3.622	0.4085	95.97	19.75	12.09	67.16	
39	93	3.832	0.4287	95.74	11.104	8.736	80.16	
40	42	3.84	0.1528	96.006	21.472	5.485	73.043	Triborato
41	40	3.9474	0.1660	95.8866	28.62	7.99	63.39	"
42	45	3.9796	0.4419	95.5785	20.91	14.11	64.98	
43*	120	4.1534	0.1376	95.809	6.750	0.5505	92.70	Triborato e acido borico
44	44	4.1793	0.1412	95.6715	21.09	1.397	77.52	"
45	43	4.1793	0.1368	95.6839	21.25	0.089	74.661	Acido borico
46 <sup>(1)</sup>	65	4.180	0.1424	95.678	17.97	0.70	81.33	Triborato e acido borico
47	40	4.185	0.1636	95.652	19.051	3.596	77.353	"
48	64	4.1964	0.1527	95.6509	10.612	1.8525	87.5355	"
49	40	4.217	0.1544	95.6286	—	—	—	
50	40	4.226	0.152	95.622	18.60	1.905	79.495	"
51*	100	4.237	0.1487	95.6138	9.634	1.234	89.134	"
52	70	4.239	0.1583	95.603	28.578	4.2001	67.222	"
53	40	4.287	0.5096	95.203	11.47	13.082	75.448	
54	43	4.279	0.1581	95.563	27.966	4.248	67.786	"
55	40	4.320	0.1598	95.521	23.705	3.858	72.437	"
56	38	4.6375	0.5377	94.8318	13.00	8.5305	78.4695	
57	64	4.678	0.256	95.0601	33.87	0.1451	65.985	Acido borico
58	40	4.743	0.5904	94.6664	12.796	14.496	72.708	
59	40	4.811	0.2741	94.915	27.512	0.1343	72.354	"
60	40	4.869	0.598	94.533	11.143	12.19	76.667	
61	44	4.9555	0.6151	94.4.94	12.20	12.967	74.833	
62	40	5.1443	0.6369	94.2188	13.25	14.19	72.56	
63	20	5.357	0.4054	94.2376	31.308	0.212	68.48	"
64	40	5.6678	0.7135	93.619	9.323	5.3865	85.2905	
65	16	5.927	0.5372	93.536	16.846	1.546	81.608	
66	44	7.2245	0.8425	91.933	30.802	5.4398	63.758	

(<sup>1</sup>) In questa e nelle altre esperienze in cui si avevano triborato e acido borico come corpi di fondo, la soluzione estratta dal termostato deponera cristalli di acido borico. Lo stesso avveniva anche se si aveva acido borico solo.

Nelle 6 esperienze contrassegnate di asterisco non si eseguì l'analisi del Resto, ma si pesarono le quantità di  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}^3\text{BO}^3$ ,  $\text{H}^2\text{O}$  poste a reagire. Queste quantità sono espresse in % di  $\text{CaO}$ ,  $\text{B}^3\text{O}^3$ ,  $\text{H}^2\text{O}$  nelle colonne stesse in cui nelle altre esperienze è riportata la composizione del Resto. Le indicazioni dell'ultima colonna si riferiscono ai corpi di fondo quale è dimostrata dal decorso delle linee di coniugazione ricavabili dai dati della tabella. Vedremo nello studio del sistema stabile a  $30^\circ$  la formazione del triborato 1-3. Ora le esperienze della precedente tabella dimostrano che anche partendo da miscugli di  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}^3\text{BO}^3$ ,  $\text{H}^2\text{O}$  si può avere come corpo di fondo in un tempo relativamente breve il triborato o il triborato e acido bórico. In questi casi i punti esprimenti la composizione della soluzione giacciono su curve stabili. Per questo si è detto in principio che quando la quantità relativa dell'acido bórico nel miscuglio posto a reagire oltrepassava un certo valore, l'equilibrio si raggiungeva assai rapidamente.

Per quanto riguarda gli altri risultati della tabella che non portano alcuna indicazione nell'ultima colonna, si ha che i punti esprimenti la composizione della soluzione o giacciono assai regolarmente su una curva sovrastante alle curve di solubilità stabili o sono disposti irregolarmente in una posizione intermedia tra quella e queste. Le linee di coniugazione uscenti dai punti disposti regolarmente sulla curva, tendono più o meno a formare un fascio convergente: le altre sono divergenti ed hanno direzioni qualunque.

Tornerò su questi risultati in una prossima Nota dopo avere esposto quelli che si hanno studiando il sistema stabile a  $30^\circ$ .

**Mineralogia.** — *Sulla cosiddetta idrodolomite di Marino (Vulcano Laziale).* Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Vom Rath <sup>(1)</sup> nel 1866 diede l'analisi di alcuni inclusi dolomitici nel peperino del Vulcano Laziale, che egli chiamò in genere idrodolomiti per analogia con prodotti simili del Vesuvio, pur facendo notare la somiglianza di costituzione chimica di alcuni di essi con le predazziti. Però gli inclusi analizzati dal Vom Rath sono, come risulta dalla descrizione che egli ne dà, dei frammenti di rocce calcareo-dolomitiche più o meno metamorfosate e conglobate nel peperino. Ma nel peperino si trovano anche dei blocchi che hanno la stessa struttura e lo stesso aspetto di quel materiale vesuviano, che Rammelsberg <sup>(2)</sup> chiamò idromagnocalcite o idrodolomite, cioè aggregati di ste-

<sup>(1)</sup> G. vom Rath, *Mineralogisch-geognostische Fragmente aus Italien*. Zeitsch. d. dents. geol. Genelsch., XVIII, 1866 (487-642).

<sup>(2)</sup> Rammelsberg, *Handwörterbuch des chemischen Theiles der Mineralogie*. dritt. Suppl., 1847, 58; fünftes Suppl., 1853, 137.