

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

Chimica. — *Sui borati*. Sistema  $\text{CaO-B}^2\text{O}^3\text{-H}^2\text{O}$  a  $30^\circ$  <sup>(1)</sup>. Nota II di U. SBORGI, presentata dal Socio R. NASINI.

La parte preliminare dello studio di questo sistema venne riferita in una Nota precedente <sup>(2)</sup>. Le esperienze sulle quali sto per riferire vennero condotte — come già dissi — facendo reagire, invece che miscugli di  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}^3\text{BO}^3$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ , miscugli di un borato di calcio con  $\text{CaO}$  ed acqua o con  $\text{H}^3\text{BO}^3$  ed acqua in proporzioni variabili. Nella Nota precedente si parlò del modo di reagire dei due miscugli per quanto riguarda il passaggio all'equilibrio: sostanzialmente col secondo modo di reazione il sistema perviene all'equilibrio assai più rapidamente che non col primo. Il borato di calcio prescelto fu — come già dissi — il metaborato esaidrato che preparai col metodo di Van 't Hoff e Meyerhoffer <sup>(3)</sup>. Mi attenni alle indicazioni date dagli autori ed ottenni dopo circa 12 ore da quando la soluzione borica era stata aggiunta al latte di calce dei bellissimi cristalli facilmente filtrabili e lavabili. Debbo solo osservare che mentre gli autori dicono essenziale l'aggiunta di alcuni cristalli preformati per provocare la cristallizzazione della massa amorfa io ottenni questa cristallizzazione semplicemente lasciando in riposo.

L'aggiunta della soluzione borica al latte di calce era però stata fatta a piccole proporzioni e con continua agitazione.

L'analisi dette:

	Ca O %	B <sup>2</sup> O <sup>3</sup> %	H <sup>2</sup> O %
1 <sup>a</sup> determinazione . . . . .	24,58	30,01	45,41
2 <sup>a</sup> determinazione . . . . .	24,87	29,96	45,17
Teoricamente . . . . .	23,9	29,9	46,2

Come si vede, il composto conteneva una traccia di calce, ma non vi ha dubbio che si trattasse dell' 1-1-6: oltrechè dall'analisi questo risultava anche dalle sue caratteristiche.

Piccole quantità di questo borato ben polverizzato si ponevano a reagire nei soliti palloncini con calce ed acqua oppure con soluzioni di acido borico sature a diverse temperature. Qualche volta si provò a scaldare il miscuglio prima di porlo in termostato ma non si notarono differenze notevoli nel tempo necessario alla reazione. La presa di campione delle soluzioni e l'analisi si faceva come è stato detto nella Nota precedente. Nella seguente Tabella riporto i risultati ottenuti indicando nella colonna 2 i miscugli posti a reagire: nell'ultima colonna i corpi di fondo. Debbo avvertire che per quanto riguarda i due corpi di fondo 2-3-9 e 1-3-12 i risultati sperimentali indicarono rispettivamente 9 e 12 molecole di  $\text{H}^2\text{O}$ . Ma questo non può essere certissimo perchè pochi decimi per % di differenza nel contenuto in  $\text{CaO}$  nel Resto sposterebbero le linee di coniugazione in modo da ottenere un numero diverso

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Pisa.

<sup>(2)</sup> Rend. Acc. Lincei, fasc. . . . ., vol. . . . ., pag. . . . .

<sup>(3)</sup> Ann. 351 (1907), pag. 109.

di molecole di acqua, date le condizioni speciali del diagramma ottenuto. Mi riserbo di controllare dopochè il sistema sia studiato ad altre temperature.

TABELLA I.

Esperienza N.	Sostanze poste a reagire	Tempo di agitazione	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	
			%	%	%	%	%	%	
1a	CaO + una traccia di 1-1-6 + H <sup>2</sup> O	120 ore	0.0141	0.1251	99.8608				
b		216 "	0.0140	0.1263	99.8596	0.0363	4.1403	95.8234	Ca(OH) <sup>2</sup>
2a	"	120 "	0.0321	0.1371	99.831				
b		168 "	0.0321	0.1398	99.828	0.0459	3.226	96.728	"
3a	CaO + 1-1-6 + H <sup>2</sup> O	72 "	0.1014	0.1967	99.7019				
b		94 "	0.1012	0.1954	99.7034				
c		122 "	0.0978	0.1938	99.7084	0.2541	5.0575	94.6884	
4	"	9 giorni	0.127	0.2174	99.6556	5.4635	8.9605	85.576	Ca(OH) <sup>2</sup> e 1-1-6
5a	"	120 ore	0.1279	0.2085	99.6636				
b	"	216 "	0.1324	0.2116	99.656				
c	"	264 "	0.1293	0.2079	99.653	14.2	11.9	73.9	"
6	CaO gr. 2 + B <sup>2</sup> O <sup>3</sup> gr. 2.38 + H <sup>2</sup> O g. 95	148 "	0.1335	0.22	99.6465	16.669	13.112	70.519	1-1-6
7a	1-1-6 + una traccia CaO + H <sup>2</sup> O	96 "	0.1320	0.1194	99.7486				
b		120 "	0.1342	0.1202	99.7456				
c		148 "	0.1379	0.1177	99.7444	15.885	13.146	70.969	"
8a	1-1-6 + H <sup>2</sup> O	96 "	0.1429	0.1074	99.7497				
b		120 "	0.1395	0.1080	99.7525				
c		148 "	0.1395	0.1085	99.7524	21.111	17.505	61.444	"
9	"	72 "	0.140	0.110	99.7500	22.93	18.93	58.14	"
10a	1-1-6 + H <sup>2</sup> BO <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O	72 "	0.1619	0.1064	99.7317				
b		96 "	0.1573	0.1060	99.7367				
c		120 "	0.1663	0.1073	99.7264	16.03	9.9615	74.0085	1-1-6 e 2-3-9
11a	"	96 "	0.1641	0.1082	99.7277				
b		120 "	0.1609	0.1058	99.7333				
c		148 "	0.1687	0.1086	99.7227	19.022	14.315	66.665	"
12a	"	96 "	0.1620	0.1101	99.7279				
b		120 "	0.1649	0.1085	99.7266				
c		192 "	0.1690	0.1150	99.716	20.635	11.665	32.300	"

Segue: TABELLA I.

N. Esperienza	Sostanze poste a reagire	Tempo di agitazione	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 %	
13	1-1-6, H <sup>2</sup> BO <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O	14 giorni	0.171	0.1091	99.7192	23.770	16.000	60.230	1-1-6 e 2-3-9
14a	"	72 ore	0.2862	0.0509	99.663				
b	"	168 "	0.2897	0.0516	99.6587	19.35	10.300	70.350	2-3-9
15a	"	72 "	0.5817	0.0670	99.3513				
b	"	96 "	0.3306	0.0555	99.6139	—	—	—	
16a	"	168 "	0.6097	0.0543	99.3360				
b	"	192 "	0.6138	0.0539	99.3323				
c	"	216 "	0.6117	0.0471	99.3412	17.520	9.096	73.384	"
17	"	240 "	0.7669	0.0595	99.1736	—	—	—	
18a	"	120 "	0.8931	0.0659	99.041				
b	"	216 "	0.8691	0.0666	99.064	17.232	9.193	73.525	"
19a	"	72 "	1.160	0.1288	98.7112				
b	"	120 "	1.0925	0.1285	98.779				
c	"	168 "	1.025	0.0772	98.898	18.712	7.9805	73.3075	—
20a	"	11 giorni	1.128	0.0795	98.7925				
b	"	14 "	1.125	0.0788	98.7962				
c	"	15 "	1.116	0.0759	98.8081	19.185	10.383	70.432	2-3-9
21a	"	3 "	2.6255	0.2872	97.0873				
b	"	14 "	1.984	0.1982	97.8178				
c	"	26 "	1.339	0.0928	98.6610	13.580	5.880	80.540	2-3-9 e 1-3-12
22a	"	3 "	2.154	0.2353	97.6107				
b	"	13 "	1.422	0.0966	98.4814				
c	"	18 "	1.3784	0.09435	98.5273	12.240	6.225	81.355	"
23a	"	5 "	2.173	0.236	97.591				
b	"	9 "	1.987	0.1885	97.8245				
c	"	11 "	1.64	0.1436	98.2164	15.237	9.1325	75.6305	—
24a	"	7 "	2.1263	0.1061	97.7676				
b	"	11 "	2.0588	0.0728	97.8484	24.915	6.513	68.572	1-3-12
25a	"	7 "	2.702	0.2799	97.0181				
b	"	10 "	2.453	0.2427	97.3043				
c	"	12 "	2.178	0.2153	97.6067	—	—	—	—

Segue: TABELLA I.

Esperienza N.	Sostanze poste a reagire	Tempo di agitazione	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 %	
26a	1-1-6, H <sup>2</sup> BO <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O	2 giorni	2.4648	0.2746	97.2606				
b	"	3 "	2.4710	0.2743	97.2547	22.745	17.505	59.75	—
27a	"	10 "	3.004	0.3131	96.6829				
b	"	12 "	2.509	0.2484	97.2426				
c	"	14 "	2.434	0.2232	97.3428	23.710	12.770	63.520	—
28a	"	3 "	3.070	0.1386	96.7914				
b	"	7 "	2.570	0.1006	97.4294				
c	"	9 "	2.509	0.0991	97.392	13.305	3.2725	83.4225	1-3-12
29a	"	10 "	2.904	0.1282	96.968				
b	"	12 "	2.730	0.1114	97.159				
c	"	13 "	2.55	0.1095	97.3405	28.540	7.817	63.643	"
30a	"	6 "	3.732	0.3247	95.9433				
b	"	8 "	2.6055	0.2633	97.1312	23.21	14.61	62.18	—
31a	"	5 "	3.212	0.1278	96.6602				
b	"	7 "	2.798	0.1085	97.0935	13.75	3.2532	82.9968	1-3-12
32	CaO + H <sup>2</sup> BO <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O	4 "	3.128	0.1304	96.7416	25.627	6.7607	67.6123	"
33	"	3 "	3.3133	0.1433	96.5434	33.053	9.1344	57.8126	"
34	1-1-6 + H <sup>2</sup> BO <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O	2 "	4.516	0.5471	94.937				
		3 "	3.643	0.3719	95.9851	18.320	9.106	72.574	—
35	CaO + H <sup>2</sup> BO <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O	2 "	3.841	0.152	96.007	21.472	5.4854	73.043	1-3-12
36 (1)	CaO + H <sup>2</sup> BO <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O		4.250	0.155	V. Esp. 46-56, tab. 1 <sup>a</sup> , Nota I <sup>a</sup>				1-3-12 e H <sup>2</sup> BO <sup>3</sup>
37	"	2 "	4.1793	0.1368	95.6839	25.250	0.0893	74.6607	H <sup>2</sup> BO <sup>3</sup>

(1) Nella 36 riporto i valori ricavabili dalle Esp. 46-56 della Tabella I della Nota precedente per la composizione della soluzione; per la composizione dei Resti vedere le suddette esperienze. Anche la 37 è tratta dalla Nota precedente.

Per molte esperienze sono riportati i risultati che si ottennero analizzando diversi campioni della soluzione presi agli intervalli di tempo che si possono ricavare dai dati della 3<sup>a</sup> colonna. È facile vedere che in una certa zona di concentrazioni il sistema stenta particolarmente a raggiungere l'equilibrio: ciò avviene quando la concentrazione in B<sup>2</sup>O<sup>3</sup> nella soluzione è tra

l'1 e il 2%, analogamente a quanto si aveva coi miscugli di  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}^3\text{BO}^3$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ . Per alcune esperienze anzi non è stato raggiunto l'equilibrio (in questo caso non si trova indicato naturalmente nell'ultima colonna il corpo di fondo). Specialmente da queste ultime esperienze risulta che il contenuto iniziale in calce nella soluzione è molto alto in confronto al contenuto finale. Di solito si tende ad un valore vicino a quello che si ha inizialmente quando si pongono a reagire  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}^3\text{BO}^3$ ,  $\text{H}^2\text{O}$  come si vede facilmente confrontando i valori qui riportati con quelli della tabella I della Nota precedente. Per esempio nella esperienza 27 *a* il contenuto in  $\text{CaO}$  dopo 10 giorni di reazione è 0,31% per 3% di  $\text{B}^2\text{O}^3$  e nella esperienza 31 della tabella I della Nota precedente si ha 0,34% di  $\text{CaO}$  per 2,95% di  $\text{B}^2\text{O}^3$ . Nè nel primo nè nel secondo caso si è all'equilibrio. Ma è notevole il fatto che partendo da un composto come il metaborato il quale si scioglie (ved. esperienze 8 e 9) con un contenuto di 0,14% circa di  $\text{CaO}$ , per arrivare a composti come quelli che si hanno qui per corpo di fondo (il 2-3-9 o l'1-3-12) sulle curve di solubilità dei quali il contenuto in  $\text{CaO}$  varia da 0,05 a 0,15% si passa per un contenuto in  $\text{CaO}$  molto più alto e vicino a quello che si ha partendo da  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}^3\text{BO}^3$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ . Questo può indicare che il sistema passa per uno o più composti uguali o simili sia partendo dal miscuglio dei componenti sia partendo da un borato preformato.

Pubblicherò quanto prima i diagrammi ricavabili dalle esperienze contenute in questa e nella precedente Nota, insieme alla discussione dei risultati sperimentali.

**Mineralogia.** — *Sulla cuspidina degli inclusi nel peperino dei Monti Albani.* Nota di F. STELLA STARRABBA, presentata dal Socio E. STRUEVER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.