

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

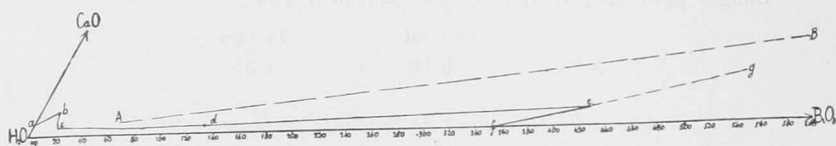
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica. — *Sui borati*. Sistema $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 30° . Nota III di U. SBORGI, presentata dal Socio R. NASINI (1).

In due Note precedenti (2) sono state riferite le esperienze da me eseguite per lo studio del sistema $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 30° . Riportando i risultati della tabella della Nota II su uno dei soliti diagrammi triangolari di Roozeboom si ottengono le linee di solubilità *ab, bc, cd, de, ef* della fig. 1.

Non sono segnate le rette di coniugazione perchè trattandosi di composti pochissimo solubili è stato necessario riportare solo una piccola parte del triangolo per mettere in evidenza le linee di solubilità. Ma sono stati eseguiti naturalmente diagrammi più in grande e questi possono ricavarsi sempre dai dati delle tabelle. Il tratto *ab* della fig. 1 è la curva di solubilità della Ca(OH)_2 . In *b* si ha per corpo di fondo Ca(OH)_2 e 1-1-6.



La *bc* è la curva di solubilità del composto 1-1-6, la *cd* del 2-3-9, la *de* quella dell' 1-3-12, la *ef* quella dell'acido borico. Dei borati ora detti possono esistere senza decomporsi in presenza di acqua pura a 30° l' 1-1-6 e il 2-3-9, come risulta coi soliti metodi grafici dal diagramma triangolare (3). La solubilità dell' 1-1-6 è espressa dai dati delle esperienze 8 e 9 ed ammonta come si vede a 0,24 % del sale anidro: la solubilità del 2-3-9 ricavata graficamente è di circa 0,29 % del sale anidro.

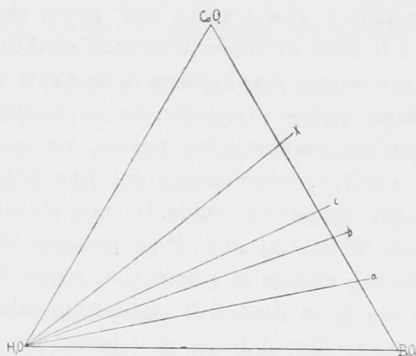
Nella figura 1 sono tracciate anche due linee tratteggiate, la *AB* e la *eg*. Queste linee si riferiscono ai risultati della tabella I della Nota I^a sui quali dicemmo di tornare dopo esaminate le curve stabili del sistema. Vedemmo che alcuni punti di solubilità ricavabili dalle esperienze della tabella I della Nota I^a giacciono su curve stabili: quelli indicati colla notazione Triborato giacciono sulla linea *de* e in prossimità di *e*, quelli indicati colla notazione Triborato, Acido borico coincidono dentro i limiti degli errori sperimentali nel punto *e*. Corrispondentemente a questo le linee di

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Pisa.

(2) Rend. Acc. Lincei, vol. XXII, 1° sem. 1913, pagg. 636 e 715.

(3) Il punto rispondente alla soluzione saturo del 2-3-9 indecomposto è vicinissimo al punto *c*.

coniugazione per i primi decorrono verso il punto rispondente al triborato: le altre sono divergenti e intermedie tra triborato ed acido borico. I punti di solubilità ricavabili dalle altre esperienze che nell'ultima colonna della Tabella I della Nota I^a non portano alcuna indicazione di corpo di fondo sono situati alcuni in vicinanza di $a b$ e sono irregolarmente disposti: le loro linee di coniugazione hanno varie direzioni: il sistema è certamente in uno stato di trasformazione e i risultati sperimentali non possono perciò fornire alcun indizio sui corpi di fondo presenti. Altri punti giacciono in una posizione intermedia tra A B e le curve di solubilità sottostanti e anche le rette di coniugazione che partono da essi sono divergenti e irregolari: qui pure il sistema è in piena trasformazione.



Si hanno poi tre punti quelli ricavabili dalle esperienze 57, 59 e 63 della tabella della Nota I^a i quali si trovano sulla linea di prolungamento della curva stabile di solubilità dell'acido borico: le linee di coniugazione indicano che si ha come corpo di fondo appunto l'acido borico. La eg è dunque il prolungamento metastabile della $f e$. Rimane finalmente una serie di punti i quali giacciono molto regolarmente sulla linea A B. Questo fatto fu accennato e in parte discusso nelle Note precedenti e fu detto allora come da questo si potesse sperare di avere qualche indizio sulla costituzione del precipitato amorfo attraverso il quale il sistema giunge all'equilibrio. Le linee di coniugazione che partono dai vari punti della linea A B formano più o meno regolarmente un fascio convergente situato nel diagramma triangolare in una posizione indicante un composto più ricco in calce che non il meta-borato. È noto che nei diagrammi di Roozeboom una linea diretta da un vertice al lato ad esso opposto rappresenta in tutti i suoi punti un composto a rapporto costante dei due componenti posti agli estremi del lato stesso e precisamente il rapporto rispondente al punto in cui la linea attraversa il lato. Le linee dirette da H^2O al lato $CaO - B^2O^3$ della fig. 2 indicano dunque

composti a rapporto costante $\frac{\text{CaO}}{\text{B}^2\text{O}^3}$. In particolare le linee *a*, *b*, *c* indicano rispettivamente il rapporto costante che si ha nei composti



a cui appartengono i corpi di fondo stabili a 30°. La linea X rappresenterebbe poi la linea in cui il rapporto $\frac{\text{CaO}}{\text{B}^2\text{O}^3}$ è quello che si avrebbe nei composti della formula $1 \text{B}^2\text{O}^3 \cdot 2 \text{CaO} \cdot x \text{H}^2\text{O}$.

Ora il fascio di linee di coniugazione partenti dalla curva AB di cui ho parlato prima tende più o meno regolarmente verso questa linea X. Ho detto più o meno regolarmente perchè alcune delle linee di coniugazione sono leggermente spostate e questo anche nell'ipotesi che il corpo di fondo amorfo della linea AB fosse un composto definito sarebbe sempre spiegabile perchè è certo che non sempre potè cogliersi al momento dell'analisi il punto in cui il corpo di fondo amorfo e la soluzione sovrastante non avessero cominciato a subire qualche trasformazione piccola, ma tuttavia tale da farsi sentire sui risultati analitici. Ora composti del tipo $\text{B}^2\text{O}^3 \cdot 2 \text{CaO} \cdot x \text{H}^2\text{O}$, sono stati preparati ma non per via umida. Ouvrard ⁽¹⁾ ottenne il sale anidro $2 \text{CaO} \cdot \text{B}^2\text{O}^3$ fondendo B^2O^3 , CaO , CaCl^2 in presenza di NaCl o KCl . Il composto così preparato è stabile in presenza di acqua. Se anche nel caso nostro il precipitato di cui la linea AB rappresenterebbe la curva di solubilità sia un composto del tipo 1-2-*x*, cioè il borato più semplice di quelli fin qui conosciuti immediatamente più basico del borato neutro (metaborato) del tipo 1-1-*x* (vedi anche fig. 2), parrebbe per lo meno possibile dati tutti i risultati sperimentali esposti nel corso di questa Nota e nelle precedenti. Può sembrare a prima vista strano che tale composto più basico esista in presenza di soluzioni fortemente concentrate in H^3BO^3 , ma si tratterebbe intanto di un'esistenza labile ed è inoltre certo, per quanto risulta dalle esperienze e comunque si vogliono interpretare, che nel precipitato amorfo si ha nel rapporto $\frac{\text{CaO}}{\text{B}^2\text{O}^3}$ un eccesso di CaO in confronto a quello che si trova nei composti neutri, cosicchè è sempre inevitabile ammettere che o qualche borato basico o della $\text{Ca}(\text{OH})^2$ esistano temporaneamente in presenza di soluzioni concentrate in acido borico. Ho già detto come dai punti di solubilità situati irregolarmente tra la AB e le curve stabili sottostanti si partano delle linee di coniugazione irregolari e divergenti. Aggiungo ora che queste linee sono tutte intermedie tra la direzione X e le direzioni *a*, *b*, *c* (ved. fig. 2) dei composti stabili. Anche questo è un indizio che il sistema si trasforma dalla configurazione che ha in AB a quella che

(¹) Compt. rend. 411 (1905), 353, 1023.

ha sulle curve stabili. Ho pure già detto che partendo da metaborato, acido borico ed acqua il sistema segue la stessa via di trasformazione che partendo da CaO , H^3BO^3 , H^2O .

È per tutte queste ragioni che ho creduto opportuno di riportare e di illustrare anche le esperienze che forniscono i punti non situati sulle curve stabili, perchè, anche prescindendo da qualunque interpretazione teorica, quelle esperienze indubbiamente stabiliscono una continuità di fenomeni — quella espressa dalla linea A B — che caratterizza lo stadio iniziale per cui passa il sistema prima di pervenire all'equilibrio.

Il presente sistema verrà studiato anche ad altre temperature.

Mineralogia. — *Grothina*, un nuovo minerale. Nota preliminare di FERRUCCIO ZAMBONINI⁽¹⁾, presentata dal Corrisp. G. DE LORENZO.

Grazie all'opera indefessa di Arcangelo Scacchi sono ben noti a tutti i mineralisti quei singolari blocchi di calcare più o meno metamorfosato, ricchi in fluorite ed in nocerina, che si rinvencono inclusi nel tufo pipernoide della Campania, specialmente nei dintorni di Nocera e di Sarno. Da vario tempo mi sto occupando dello studio dei minerali importantissimi di quei blocchi, ed in attesa che la monografia alla quale attendo sia compiuta, reputo opportuno il riferire brevemente fin da ora su uno di quei minerali, che, almeno per quanto io so, dovrebbe essere nuovo per la scienza.

Il nuovo minerale è stato da me osservato sotto forma di piccoli, ma bellissimi cristallini tabulari, vivamente splendenti, in un piccolo frammento di un blocco, particolarmente importante, per presentare sulla sua superficie esterna dei numerosi cristallini di microsommite, che sono i più nitidi tra tutti quelli finora rinvenuti nel tufo campano. Sotto la microsommite si hanno degli straterelli di pirosseno bruno, di mica bruna ed incolore, poi uno strato con spessore variabile di fluosiderite, ovvero sulle pareti di alcune fenditure, si rinvencono i cristallini del nuovo minerale, isolati o riuniti in gruppi, a formare, talvolta, delle piccole massecole. Come si verifica di solito nei blocchi del tipo di quello descritto, diffusa ovunque è la fluorite.

I cristallini del nuovo minerale sono perfettamente limpidi ed incolore, possiedono splendore vitreo assai pronunciato, e quelli che io ho finora misurato sono tutti fortemente tabulari.

Appartengono al sistema rombico, e le forme semplici che io ho riscontrato in essi sono le seguenti: $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $e\{101\}$, $o\{111\}$, $r\{121\}$. Queste forme si riuniscono nelle seguenti combinazioni: bmo ;

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Palermo, diretto dal prof. F. Zambonini.