

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.
1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1921

come si trova facilmente calcolando da $\frac{dL_n}{dn}$ (si considera n come variabile continua) e facendo vedere che essa è negativa: basta perciò sostituire a $1_0(ix)$ la sua espressione $\sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{1}{(\lambda!)^2} \left(\frac{x}{2}\right)^{2\lambda}$.

Ma allora, applicando il lemma di Abel, si può dimostrare che la serie (12) è equiconvergente nel rettangolo $0 \leq r \leq 1$, $0 \leq z \leq a$: quindi la nostra (5), che è formata di serie equiconvergenti i cui termini sono funzioni armoniche, è, come è ben noto, una funzione armonica e soddisfa alle condizioni poste.

Chimica. — *Sulla trasformazione della magnesia leggera in magnesia pesante* (1). Nota di N. PARRAVANO e C. MAZZETTI, presentata dal Socio E. PATERNÒ (2).

È noto che la magnesia, quando venga calcinata, subisce una forte diminuzione di volume. Nei refrattari di magnesia che si usano nei forni metallurgici deve perciò, prima della messa in opera, provocarsi la trasformazione di MgO dalla forma meno densa in quella più densa.

Questa trasformazione è irreversibile ed è stata attribuita all'esistenza di due forme di ossido di magnesio le quali, oltre al peso specifico, hanno pure altre proprietà fisiche e chimiche differenti (3).

In che rapporto le due forme stiano fra loro e in che condizioni esse siano trasformabili l'una nell'altra non si conosce però con precisione. La prescrizione da tutti seguita di cuocere la magnesite a temperatura elevata prima di foggiarne refrattari indica che la trasformazione della varietà leggera in quella pesante richiede un'alta temperatura per compiersi, mentre d'altra parte le misure di densità fatte da Ditte su MgO mantenuto a temperature crescenti da 350° a 1200° dimostrano la possibilità che la forma pesante si origini da quella leggera a temperature molto più basse di quelle comunemente adoperate in pratica per cuocere la magnesite.

La conoscenza delle condizioni esatte in cui si compie la trasformazione e delle cause che possono agire favorendola od ostacolandola sarebbe di notevole interesse, perchè essa potrebbe infatti dare utili indicazioni sul modo migliore come eseguire in pratica la cottura della magnesia.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) Presentata nella seduta del 2 gennaio 1921.

(3) Ditte, C. R., 73, 111, 191, 270 (1871); id., 76, 108 (1877); Anderson, J. Ch. S., 87, 257 (1905); Mellor, Trans. Cera. Soc., 16, 1918, parte I, 89; Fearnside, id. id., pag. 97.

Si è creduto perciò opportuno compiere in questo senso una serie di ricerche su magnesite derivanti da magnesite italiane e confrontarne il comportamento con quello dell'ossido di magnesio proveniente da carbonato quasi puro, e ciò per stabilire l'influenza che esercitano le varie impurezze sempre presenti nelle magnesite.

A questo scopo è stata esaminata la velocità con cui si idrata MgO derivante dalla scomposizione di carbonati di diversa provenienza, mantenuti per tempi diversi a temperature successivamente crescenti da 800° a 1400°.

È noto infatti che i refrattari di magnesia debbono le loro eccellenti qualità, fra l'altro, anche alla proprietà di idratarsi lentamente a contatto dell'acqua. Infatti l'uso della calce, che pure potrebbe fornire buoni refrattari, non si è mai esteso appunto per la facilità con cui essa si spegne anche nella forma più compatta che può ottenersi quando la si calcina in presenza di piccole quantità di fondente come argilla ed ossido di ferro.

Sulla velocità di idratazione dell'MgO si conoscono solo i risultati ottenuti da P. De Mille Campbell⁽¹⁾ idratando l'ossido proveniente dalla calcinazione a temperature successivamente crescenti — fino a 1450° — di una magnesite naturale contenente: 1,24 % SiO₂, 1,32 % Fe₂O₃ + Al₂O₃, 1,94 % CaO. Dalle sue esperienze Campbell ha concluso, fra l'altro, che tra 1000° e 1100° si verifica una variazione nella costituzione dell'ossido di magnesio accompagnata da diminuzione marcata della velocità di idratazione. Il Campbell perciò in sostanza ha confermato l'esistenza di due forme di magnesia e ne ha fissato — nel caso del prodotto da lui studiato — il punto di trasformazione intorno a 1100°.

È stato esaminato da noi il comportamento dell'ossido risultante da carbonati che avevano le composizioni seguenti:

	I	II	III	IV	V
MgO	40,85	41,86	41,54	44,10	44,04
CaO	2,58	2,96	1,60	1,07	3,25
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ .	assente	3,31	0,88	1,84	0,88
SiO ₂	assente	0,90	10,10	0,46	3,42
Perdita per calcina.	56,34	50,80	45,64	52,30	48,33

Il prodotto I è stato acquistato in commercio; il II era stato fornito dalla Società « Magnesite » di Castiglione e proveniva dagli scavi a giorno in località Poggio Nocini; il III proveniva dalle cave di magnesite della ditta Sclopis in località « Givoletto »; il IV era stato fornito dalla Società Magnesite di Val d'Elsa e proveniva dalla miniera « Querceto » in Casale d'Elsa; il V era stato fornito dalla stessa Società « Magnesite » di Casti-

(¹) J. Ind. Eng. Ch., 1, 665 (1909); id. id., 10, 595 (1918).

glioncello ed era stato estratto dalla galleria Cacciaguerra in località Mas-saccio (1).

Le esperienze saranno descritte estesamente altrove; qui ci limitiamo a riportare i risultati.

Si è trovato che la velocità di idratazione dell'MgO diminuisce:

1°) col crescere della temperatura di calcinazione,

2°) colla durata della calcinazione ad ogni temperatura,

senza che sia possibile osservare una discontinuità nella diminuzione di idratabilità in funzione della temperatura di cottura.

La velocità di idratazione dell'ossido proveniente dalla magnesite di Poggio Nocini (Castiglioncello) è molto minore che nel caso del carbonato puro, ed è influenzata in misura molto maggiore dalla durata di cottura. Tra 1000° e 1100° la velocità di idratazione, invece di continuare a diminuire in maniera regolare o diminuisce più lentamente o addirittura cresce per poi tornare a diminuire.

Evidentemente, tra 1000° e 1100°, si compiono reazioni fra gli ossidi di Mg e Ca e quelli di Si, Al, Fe con formazione di silicati, alluminati, ferriti, suscettibili non solo di idratarsi, ma di assorbire acqua in maggiore quantità e più facilmente di MgO e CaO.

Questi risultati permettono di trarre varie conclusioni:

1°) L'affermazione che l'ossido di magnesio si trasforma verso i 1600° (2) o verso i 1100° (3) è certamente inesatta. La trasformazione si inizia già alla prima temperatura da noi sperimentata (800°); a questa temperatura essa è però molto lenta. Questo risultato trova del resto conferma nelle determinazioni di densità eseguite da Ditte sopra MgO mantenuto per un certo tempo a temperature diverse. L'ossido leggero ha una densità di circa 3,2 e quello pesante di circa 3,7. Ebbene, la densità di quello leggero varia nella maniera seguente quando venga portato alle temperature indicate:

Temperature	350° (1 ora)	440° (1 ora)	560° (1 ora)	1200° (12 ore)
Peso specifico	3,1932	3,2014	3,2482	3,5699

2°) Le magnesiti naturali contengono impurezze le quali esercitano una influenza notevole sulla velocità di idratazione dell'MgO che risulta dalla calcinazione di esse, agevolando la trasformazione nella forma pesante.

3°) La trasformazione della magnesia leggera in quella pesante è lenta a compiersi e diventa tanto più rapida quanto più alta è la temperatura.

(1) Alle società che ci hanno gentilmente favorito campioni dei loro minerali esprimiamo i nostri più vivi ringraziamenti.

(2) Le Chatelier, *Le chauffage*, pag. 399.

(3) Campbell, loc. cit.

Per effettuarla non basta calcinare la magnesia ad una data temperatura, ma occorre mantenere l'ossido per un determinato periodo di tempo alla temperatura in questione affinché la trasformazione possa progredire in misura sufficiente (1).

4^o) Non si è riscontrata una vera discontinuità nella diminuzione della velocità di idratazione in funzione della temperatura e della durata di cottura, per modo che sembra probabile che un punto di trasformazione della magnesia leggera in pesante non esista.

Probabilmente la magnesia leggera è amorfa e quella pesante cristallina (periclasio). La trasformazione dell'una varietà nell'altra si compie a tutte le temperature, e le impurezze accelerano il processo forse nella maniera già suggerita da Le Chatelier per le varie forme di quarzo in tridimite (2). La forma amorfa è meno stabile della cristallina a tutte le temperature; essa perciò si scioglie nel flusso formato dalle impurezze generando soluzioni che sono soprassature rispetto alla forma cristallina, stabile, che così precipita.

(1) Mellor, loc. cit.

(2) C. R., 165, 218 (1917).