

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI
1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1924

È noto d'altra parte che l'incenerimento di sezioni di cervello mostra la presenza della silice, e si sa che la potassa esiste dappertutto negli organismi.

Un'analisi accurata della potassa mostra tracce di silicato, e la soluzione alcoolica fornisce membrane giallastre di silicato di calcio triturato con cloruro di calcio.

Questi risultati mostrano che l'associazione delle sostanze minerali alle organiche fornisce strutture più simili alle naturali, ciò che potrebbe essere invocato in appoggio alla mia teoria biogenetica, tanto più che l'alcool ed il silicato alcalino danno delle strutture cellulari nucleate per formazione di un alcoolgelo silicico (1).

Chimica. — *Reagibilità allo stato solido dell'anidride borica con gli ossidi metallici* (2). Nota di C. MAZZETTI e F. DE CARLI, presentata dal Corrisp. N. PARRAVANO (3).

Tra i sali anidri dell'acido borico sono stati bene studiati quelli alcalini (4) e alcalino-terrosi (5): poche notizie si hanno invece sulla composizione dei borati anidri degli altri metalli (6).

Noi abbiamo intrapreso in proposito una serie di ricerche di cui verremo dando in seguito notizia. Esse mirano a stabilire composizione e proprietà dei prodotti di natura cristallina e vetrosa che si ottengono dalla reazione tra ossidi metallici ed anidride borica in assenza di acqua.

Le esperienze, intorno alle quali riferiamo nella Nota presente, hanno semplicemente lo scopo di accertare in modo qualitativo l'esistenza o meno di attività chimica tra anidride borica ed una serie di ossidi metallici, allo stato solido, a temperature cioè inferiori a quelle alle quali i rispettivi miscugli si convertono in masse fuse.

Le conoscenze delle reazioni in sistemi solidi sono molto scarse nei riguardi di tutte le sostanze che non siano metalli; soltanto le leghe infatti sono state molto studiate sotto questo punto di vista, e uno dei metodi che si è mostrato bene adatto è l'analisi termica.

Questo stesso mezzo ha adoperato Hedwall (7) per lo studio delle reazioni allo stato solido tra silice ed ossidi alcalino-terrosi. E di esso ci siamo serviti pure noi nella ricerca di cui rendiamo conto.

(1) Ved. questi Rendiconti, 6 maggio 1923, 508.

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

(3) Presentata nella seduta del 4 maggio 1924.

(4) Zeit. f. anorg. chem., 39, 333, 1914.

(5) Zeit. f. anorg. chem., 40, 337, 1904.

(6) Zeit. f. anorg. chem., 40, 225, 1904.

(7) Zeit. f. anorg. chem., 98, 57, 1916

Per mettere in evidenza il manifestarsi di reazioni nei miscugli solidi di anidride borica ed ossidi metallici abbiamo operato a questo modo.

I due ossidi finemente macinati ed intimamente mescolati venivano introdotti in un crogiuolo di terra refrattaria il quale veniva riscaldato in un piccolo forno elettrico. Mediante una resistenza a liquido, variabile, si faceva crescere la temperatura del forno in modo uniforme in funzione del tempo. La curva di riscaldamento del forno veniva così ad essere rappresentata da una retta.

Una pinza termoelettrica immersa nella polvere permetteva di leggere su un indicatore pirometrico le successive temperature del miscuglio.

L'anidride borica usata nelle esperienze fu mantenuta a lungo a circa 800° per deacquificarla completamente.

Quando non è diversamente indicato, le composizioni dei miscugli studiati corrispondono sempre ad una molecola di anidride per una di ossido metallico.

*
* *

Borato di calcio. — I fenomeni osservati sono riprodotti nel diagramma n. 1. Fino a 625° la salita della temperatura è regolare; a 625° le sostanze reagiscono e la reazione è accompagnata da fortissimo sviluppo di calore; tanto che in pochi secondi la massa raggiunge la temperatura di 1020°.

La temperatura torna quindi ad abbassarsi rapidamente e poi più lentamente, raggiungendo così gli 860° e poi torna a salire. Il calore sviluppatosi porta la massa quasi a fusione.

Si ottiene un prodotto bianco poroso e molto duro.

Borato di bario. — La reazione ha inizio a 315° e lo sviluppo di calore è così rilevante che la massa in 40" raggiunge la temperatura di 1000°. Il prodotto ottenuto è di aspetto simile al borato di calcio (diagr. 2°).

Borato di magnesio. — La curva di riscaldamento del miscuglio MgO. B₂O₃ non presenta alcun punto caratteristico che possa far pensare ad una reazione.

Usando invece un miscuglio costituito da tre molecole di MgO per una di B₂O₃, si nota, dopo 520°, un rapido innalzamento di temperatura fino a 655°. Questa volta le sostanze hanno reagito dando luogo ad una massa bianca compatta (diagr. 3°).

Borato di zinco. — Gli effetti termici osservati sono due, ciascuno dei quali è probabilmente dovuto ad una reazione diversa che si effettua nella massa.

Infatti sia il primo che il secondo arresto sono preceduti da un aumento rapido della temperatura, aumento che denota il verificarsi di una reazione.

Il tratto orizzontale, che segue il primo ed il secondo aumento rapido,

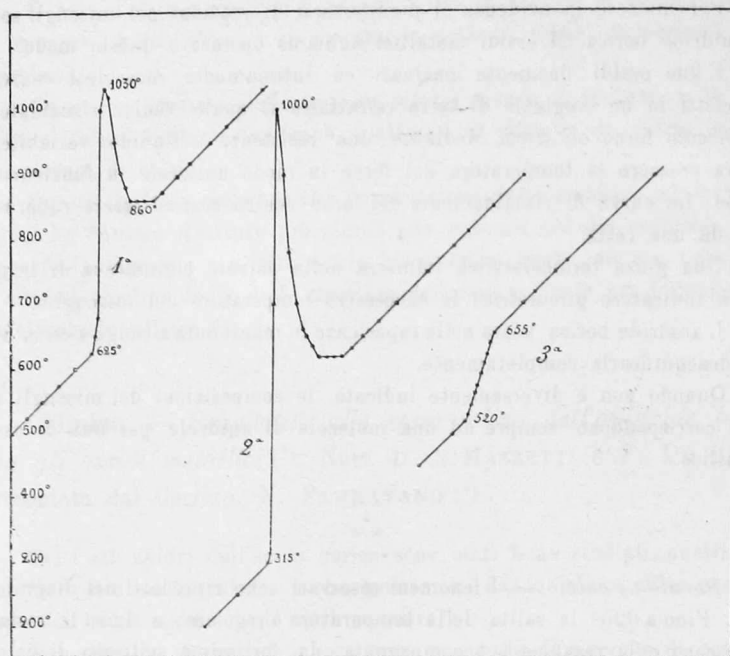


FIG. 1.

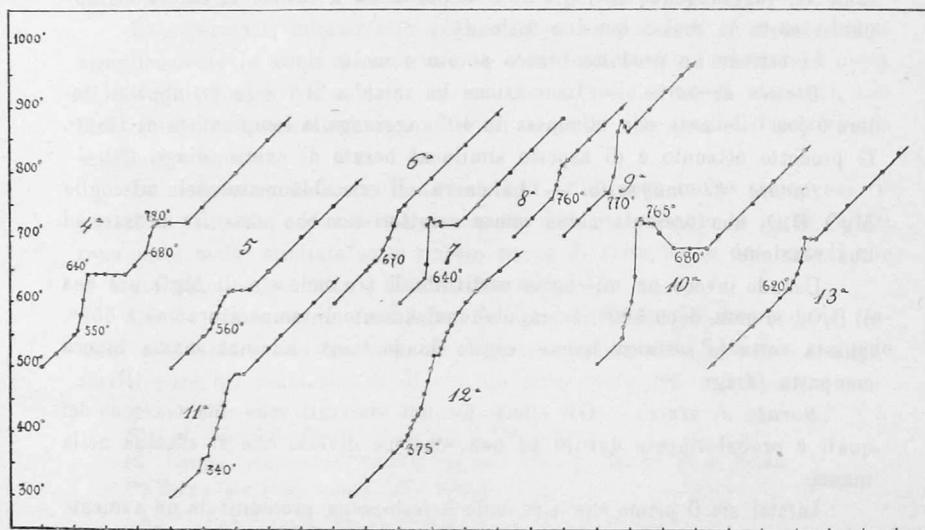


FIG. 2.

può essere dovuto a equilibri invarianti originatisi per effetto della reazione (miscela eutettiche, composti ecc.).

Nel miscuglio $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ si osserva invece un solo effetto termico a temperatura che sembra diversa dalle prime due.

Lo studio del diagramma di fusione del sistema $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ci darà in seguito più precisa spiegazione dei fenomeni osservati (diagr. 4° e 5°).

Borato di rame. — La curva rappresentante il riscaldamento del miscuglio $\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ presenta un effetto termico molto debole verso 670° (diagr. 6°).

Il miscuglio $2\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ reagisce invece molto vivacemente, la temperatura sale in pochi secondi da 540° a 730° ; si ottiene una sostanza polverulenta di colore verde (diagr. 7°).

Borato di nichel. — Il miscuglio $\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ incomincia a reagire a 760° , ma anche qui come nel caso del rame l'effetto termico è molto debole (diagr. 8°).

Il miscuglio $3\text{NiO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ reagisce invece molto vivacemente da 770° fino a 875° . Il prodotto che si ottiene è polverulento e colorato in verde (diagramma 9°).

Borato di cadmio. — A 540° si ha inizio di reazione con rapido innalzamento di temperatura fino a 725° . Da 725° si scende fino a 680° dove si ha un sensibile arresto.

Questa volta il prodotto che si ottiene è fuso e di colore bianco-giallastro.

Molto probabilmente l'arresto osservato a 680° è dovuto alla solidificazione di un eutettico (diagr. 10°).

Borato di piombo. — La reazione ha inizio a 340° , il prodotto è fuso e di colore giallo (diagr. 11°).

Borato di stagno. — La reazione si inizia a 375° , ma l'innalzamento di temperatura non è così rapido come per i casi precedenti.

Si ottiene così una sostanza fusa di colore bianco-giallastro (diagr. 12°).

Borato di cobalto. — La reazione ha inizio a 620° . Il prodotto è polverulento e colorato in violetto (diagr. 13°).

Sono stati sperimentati pure miscugli di B_2O_3 con F_2O_3 , Al_2O_3 , SnO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 . Solo nel caso di F_2O_3 si è avuto a 820° un leggero accenno di sviluppo termico che potrebbe fare pensare ad una reazione, in tutti gli altri casi invece, non si nota nessun sviluppo di calore. Ciò può non apparire strano se si pensa che questi ossidi hanno la capacità di reagire come anidridi acide oltre che come ossidi basici.