

B

Cat.

Prof. Dr. M. Reinhard
Mineralogisches Institut
Basel

EMANUELE GRILL

Sulla Lüneburgite di Mejellones (Chile)



PISA

STAB. TIPOGRAFICO SUCCESSORI FF. NISTRI

1920

B

Cat.

Prof. Dr. M. Reinhard
Mineralogisches Institut
Basel

EMANUELE GRILL

Sulla Lüneburgite di Mejellones (Chile)

PISA

STAB. TIPOGRAFICO SUCCESSORI FF. NISTRI

—
1920

Estratto dai *Processi Verbali della Società Toscana di Scienze Naturali*
Vol. XXIX. adunanza del 7 marzo 1920.

E. GRILL.

Sulla lüneburgite di Mejellones (Chile).

Il minerale qui studiato appartiene alle collezioni del Museo Mineralogico di Firenze ed è indicato, sul cartellino che l'accompagna, come « boro-fosfato di calce e di magnesio di Mejellones, Chile (Prof. G. ROSE, novembre 1883) ».

Il minerale si presenta in masse mammillari, assai pure, di colore giallino chiaro, minutamente cristalline. I minutissimi cristalli, osservati al microscopio, appaiono trasparenti ed in forma di laminette rettangolari, con tracce di sfaldatura fra loro ortogonali. L'allungamento ha segno ottico negativo. L'estinzione è a zero. Il pleocroismo manca e la birifrazione è molto elevata.

La durezza, non bene precisata a causa della struttura minutamente granulare del minerale, s'aggira intorno a 3-3,5. Il peso specifico, determinato col metodo della sospensione in liquido pesante, è compreso fra 2,00 e 2,14.

La polvere del minerale, d'un color giallo molto chiaro, si scioglie solo parzialmente in acqua bollente, ma la soluzione avviene in modo completo aggiungendo alcune gocce di acido cloridrico o nitrico.

L'analisi chimica qualitativa mi rivelò la sola presenza di magnesio, acido fosforico, acido borico ed acqua. Per la quantitativa procedetti come è indicato qui appresso:

Il magnesio, precipitato dalla soluzione cloridrica mediante trattamento con idrato sodico in eccesso, venne dosato infine come pirofosfato. L'acido fosforico fu determinato, previa precipitazione con molibdato ammonico, sotto forma pure di pirofosfato di magnesio. L'acido borico fu dosato per via volumetrica col metodo HÖNIG-SPITZ-JÖRGENSEN. Alla soluzione acida del minerale, resa esattamente neutra mediante idrato sodico, furono aggiunte poche gocce di fenoltaleina e poi glicerina pura. Si titolò l'acido borico, liberato dal borato alcalino, con soda caustica $n/2$.

Del materiale che era a mia disposizione analizzai tanto la porzione centrale più compatta (I), quanto la parte esterna friabile (II), nel dubbio che si potesse avere, fra le due porzioni, composizione chimica un poco diversa; ma in realtà i risultati concordano abbastanza bene, avendo ottenuto :

	I	II
P ₂ O ₅	29,35	29,41
B ₂ O ₃	14,02	13,89
Mg O	24,27	24,41
H ₂ O	32,74	32,99
	100,38	100,70

Questa composizione corrisponde a quella della lüneburgite, specie minerale ritrovata cinquanta anni fa a Lüneburg nell'Hannover e descritta e analizzata da C. NÖLLNER ¹⁾, con peso specifico 2,05.

Della lüneburgite, almeno che io sappia, non si conoscevano finora altri giacimenti, oltre a quello indicato da NÖLLNER nelle formazioni gessose e saline dell'Hannover. Però in questa ultima località la lüneburgite si presenta sotto forma di masse appiattite con struttura fibrosa finamente cristallina o terrosa.

Dopo NÖLLNER nessuno ha più stuciato la lüneburgite, che è stata considerata in tutti i trattati come una specie ben definita di formula : 3 MgO. B₂ O₃. P₂ O₅. 8H₂ O.

Calcolando i rapporti molecolari della media delle analisi della lüneburgite del Chile da me eseguite si ha :

	Media	Rapporti molecolari	
P ₂ O ₅	29,39	0,2101	1,057
B ₂ O ₃	13,96	0,1988	1,000
Mg O	24,34	0,6037	3,036
H ₂ O	32,86	1,8239	9,174
	100,55		

Risulta quindi chiaro che la lüneburgite del Chile ha una composizione chimica esprimibile mediante la formula : 3 Mg O. B₂ O₃. P₂ O₅. 9 H₂ O.

¹⁾ Sitzungsberichte der König. Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München. Jahrg. 1870, Bd. I, s. 291.

A questa formula bruta corrispondono le percentuali teoriche seguenti, le quali si accordano assai bene con quelle ottenute all'analisi :

$P_2 O_5$	28,79
$B_2 O_3$	14,15
$Mg O$	24,38
$H_2 O$	32,68
	<hr/>
	100,00

La lüneburgite del Chile conterrebbe dunque 9 molecole d'acqua invece di 8 ; e questa molecola in più non credo debba attribuirsi ad acqua puramente igroscopica perchè i campioni da me esaminati ne contenevano pochissima. Infatti gr. 0,8004 di minerale subirono a 95°-100° una perdita di peso corrispondente a 0,16%. Quindi anche se si defalca dall'acqua totale questa piccola percentuale si ha sempre una perdita di 32,70%¹⁾.

Tenuta per 12 ore sul cloruro di calcio in capsula di platino la lüneburgite del Chile subisce una perdita di peso uguale a 0,12%; tenuta per oltre 50 ore circa nelle stesse condizioni la perdita di peso non aumenta. L'acqua così eliminata, e solo questa, è da considerarsi probabilmente, secondo me, come igroscopica. Per eliminare un quantitativo d'acqua molto più rilevante fa d'uopo innalzare assai la temperatura, ciò che già dimostra che la rimanente acqua è legata assai tenacemente.

Nell'intento di vedere di che tipo è l'acqua contenuta nel minerale ho sottoposto la polvere della lüneburgite all'azione delle diverse temperature di una stufetta a gas. I risultati ottenuti sono i seguenti :

¹⁾ Quando il presente scritto era già in tipografia è pervenuto al Laboratorio di Mineralogia il fasc. 6 del vol. LIV della Zeitsch. für Krystall. (1915) contenente una nuova analisi della lüneburgite dell'Hannover, fatta da W. BILTZ e MARCUS, dai cui valori : $P_2 O_5 = 29,61$; $B_2 O_3 = 12,9$; $Mg O = 25,13$, $Ca O = 0,15$; $H_2 O = 32,16$, abbastanza concordanti con i miei, i suddetti autori derivano la formula empirica $Mg_3 (PO_4)_2 \cdot 1,77 H_3 BO_3 \cdot 6 H_2 O$. Essi considerano la lüneburgite come il sale di un acido borofosforico complesso.

Temp.	Durata del riscaldamento fino a peso cost.	Perdita per % di H ₂ O	Molecole di H ₂ O
130°	9 ore	0,19	—
160	3 »	0,28	—
180	3 »	0,34	—
192-195	4 »	2,93	0,8
200	8 »	6,03	1,6
215	4 »	17,72	4,8
230	10 »	21,48	5,8
260	8 »	23,26	6,4
275	9 »	27,40	7,5
290-305	3 »	27,83	7,6
320	5 »	27,98	7,7
340	4 »	28,21	7,7
360	4 »	28,30	7,8
380	6 »	29,33	8,0
400	10 »	29,33	8,0
450 c. ^a	20 »	29,33	8,0

Come si vede l'acqua viene emessa in modo continuo, sebbene non regolarmente, fino a 380°. Infatti la perdita di peso cresce continuamente colla temperatura e non si ha intervallo di temperatura nel quale l'uscita dell'acqua sia ridotta a zero. Il fatto che non si ha mai un rapporto stechiometrico semplice fra l'acqua emessa alle diverse temperature al disotto di 380° e il minerale mi induce a considerare questa porzione di acqua della lüneburgite come acqua di soluzione solida e non di cristallizzazione. Ma, come ben si comprende, nulla può asserirsi di preciso, dato che non mi è stato possibile eseguire le esperienze circa il riassorbimento dell'acqua in ambiente umido alle diverse temperature.

Ad una temperatura non esattamente determinabile, ma superiore a 525° (temp. di fusione dell'antimonite) ed inferiore a 658° (temp. di fusione dell'alluminio) la polvere della lüneburgite diminuisce ancora di peso ed elimina in breve tempo tutta la sua acqua che ammonta al 32,86 %¹⁾.

¹⁾ Ho poi potuto constatare che innalzando la temperatura fino ad ottenere un debole arroventamento, non sufficiente a fondere il cloruro di sodio, quindi inferiore a 815°, si aveva ancora nella polvere in esame una ulteriore perdita

Considerando come acqua di costituzione quella perduta tra 525° e 658°, e che nel nostro minerale corrisponde precisamente ad una molecola, la lüneburgite può ritenersi come un sale doppio espresso dalla, formula $Mg [BO_2]_2 + 2 Mg H PO_4 \cdot n H_2 O$ in cui n nel caso mio è uguale a 8 e nel caso del minerale dell'Hannover uguale a 7.

La differenza di una molecola di acqua fra i due minerali sta in certo qual modo a dimostrare che almeno una gran parte dell'acqua è da considerarsi come chimicamente indipendente e quindi allo stato di soluzione solida.

di peso. Con appositi saggi ho stabilito che si aveva allora volatilizzazione di anidride borica.

Operando con una lampada Mecker piccola la lüneburgite perde tutta l'anidride borica entro 40 ore circa e precisamente con una velocità che rimane abbastanza costante.

Infatti si ha :

dopo 10 ore una perdita del	3,52 %
» 20 » » » »	7,26 %
» 30 » » » »	11,32 %
» 40 » » » »	14,02 %

Continuando a scaldare per altre 9 ore alla Mecker e poi con 20 minuti di soffieria non ebbi ulteriore diminuzione di peso. E analizzata qualitativamente la polvere non diede più tracce di acido borico.

Rimane così chiaramente provato che l'acqua dei borati non può determinarsi mediante la perdita per calcinazione come è detto in non pochi trattati di chimica analitica. E qualora si voglia determinare l'acido borico sotto forma di fluoborato potassico bisognerà procurare che la fusione con carbonato alcalino avvenga alla temperatura più bassa possibile.
