

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Sui borati. Sistema* $B^2O^3-(NH^4)^2O-H^2O$ a 30° ⁽¹⁾.
Nota di U. SBORGI, presentata dal Socio R. NASINI.

La composizione dei borati è nota solo incompletissimamente. Anche per i borati delle basi più comuni non si hanno nella letteratura — fatte alcune eccezioni — che dati manchevoli: non di rado erronei.

Ciò — come è noto — proviene principalmente da due ragioni. Con quasi tutte le basi colle quali si combina l'acido borico dà origine, per via umida, a borati diversissimi a seconda delle condizioni di concentrazione, di temperatura ecc. e di tutti i borati ottenibili per una stessa base non ne sono stati studiati e descritti che pochi. Inoltre lo studio di quasi tutti questi borati è stato eseguito quando i mezzi di indagine si riducevano alla sola analisi del composto, nè si poteva giungere a fissarne la composizione per una via indiretta. Data la difficoltà che si ha per molti di questi composti a isolare il corpo di fondo separantesi da una soluzione, lavarło, seccarlo, pesarlo per l'analisi senza che esso subisca alterazioni, dato che non sempre, salvo i casi più chiari, l'analisi può dire se si tratti di un solo composto o di un miscuglio di due o di più, e dato infine che i metodi di determinazione dell'acido borico che si hanno oggi sicuri e rapidi mancavano quasi del tutto prima, si capisce come i risultati che si trovano nella letteratura siano spesso malsicuri e contraddittori.

Ora la conoscenza esatta e completa della composizione dei borati mi è sembrata di importanza non trascurabile, prima di tutto dal punto di vista strettamente chimico specialmente per l'attitudine dell'anidride borica a dare origine ad aggruppamenti polimolecolari; di importanza non trascurabile poi anche dal punto di vista industriale in Italia, dove si ha nei soffioni di Larderello la maggior sorgente e la maggior industria borica del mondo; industria, il cui sviluppo è di necessità connesso anche colla conoscenza più precisa della chimica del boro.

Per queste ragioni mi sono proposto di studiare, servendomi specialmente della teoria delle fasi, la composizione dei borati di diverse basi e questo studio sarà argomento di una serie di Note. Si ha già lo studio dovuto a Dulkeski dei borati di sodio ⁽²⁾, di potassio ⁽³⁾ e di litio ⁽⁴⁾ a 30° .

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Pisa.

⁽²⁾ Dulkeski, Zeitschr. f. anorg. Ch., 50, 38.

⁽³⁾ Id. id., 50, 38.

⁽⁴⁾ Id. id., 54, 45.

La presente Nota riguarda il sistema $(\text{NH}_4)_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ a 30° .

I principali borati di ammonio formantisi per via umida che si trovano descritti sono i seguenti ⁽¹⁾ espressi colla notazione $x-y-z$ in $((\text{NH}_4)_2\text{O})^x (\text{B}_2\text{O}_3)^y (\text{H}_2\text{O})^z$:

- I 1. 2. 4 Gmelin (Schw. 15 (1815) 258.
- II 1. 2. 5 A. Atterberg (Bull. Soc. Chim. (2) 22, 351).
- III 1. 3. 7 Schleisner (Ber. 26 (1893) Ref. 112).
- IV 1. 4. 4 (*Larderellite*).
- V 1. 4. 6 Gmelin.
- VI 1. 5. 8 A. Atterberg (Bull. Soc. Chim. (2) 22, 351).
- VII 1. 6. 9 (Secondo Bechi, si forma dalle soluz. acqu. calde della Larderellite).
- VIII 2. 1. 2 (?) Berzelius (Pogg. 2 (1824) 126).
- IX 2. 5. 5 Arfvedson.
- X 3. 4. 3 Arfvedson (Pogg. 2 (1824) 130).
- XI 3. 4. 9 Arfvedson.

Si trovano anche accennati 1. 4. 9, 1. 4. 7, 2. 5, z ecc. ecc.

La composizione percentuale di questi borati è la seguente:

Borato	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$ % gr.	B_2O_3 % gr.	H_2O % gr.
1. 2. 4	19.70	53.03	27.27
1. 2. 5	18.44	49.64	31.915
1. 3. 7	13.402	54.123	32.475
1. 4. 4	12.871	69.307	17.822
1. 4. 6	11.82	63.64	24.54
1. 5. 8	9.523	64.102	26.375
1. 6. 9	8.202	66.204	25.552
2. 1. 2	49.524	33.333	17.143
2. 5. 5	19.118	64.34	16.544
3. 4. 3	31.837	57.143	11.020
3. 4. 9	26.087	46.823	26.99

Secondo quanto si trova nella letteratura, i borati più sicuramente esistenti degli 11 sopra citati sono l'1-5-8 e l'1-2-5 ⁽²⁾.

La preparazione di questi composti consiste di solito nella precipitazione da soluzioni acquose in diverse condizioni di temperatura e di concentrazione dei costituenti che non è qui il caso di riportare: la composizione veniva determinata dai dati detratti dall'analisi diretta del composto. Per

⁽¹⁾ Confr. Gmelin Kraut, Handbuch der anorg. Ch. 7 Aufl. Bd I Abt. 3, 441.

⁽²⁾ Cfr. Gmelin Kraut, loc. cit.; Abegg, Handb. d. anorg. Ch. Bd III Abt. 3, 339, Atterberg, Zeitschr. f. anorg. Ch. 48, 371.

le ragioni espresse in principio di questa Nota i risultati così ottenuti sono per lo meno incompleti e talvolta incerti, in questo caso particolare più che altrove data la volatilità di uno dei componenti.

Ma attualmente la teoria delle fasi permette di ricercare sistematicamente tutti i composti che possono formarsi, di determinarne la composizione anche quando non sia possibile separare il corpo di fondo ottenuto e di decidere se il corpo di fondo sia un solo composto o un miscuglio di composti.

Le esperienze da me eseguite sono le seguenti.

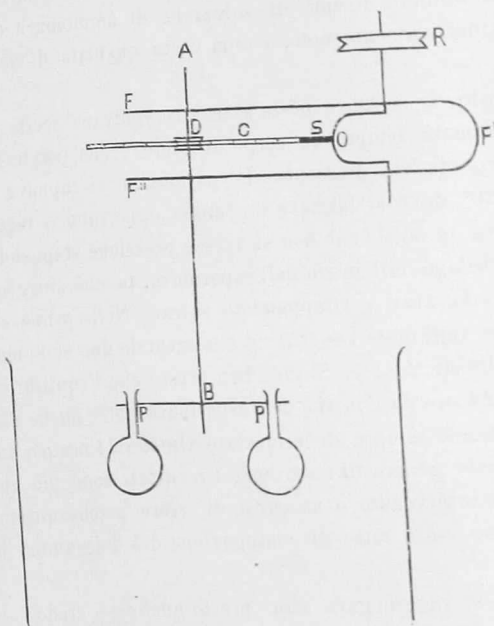
In palloncini a vetro sottile della capacità di circa 30 cm³ si poneva una quantità pesata approssimativamente di acido bórico purissimo; si aggiungeva un certo numero di cm³ di soluzione di ammoniaca esente da CO² a titolo approssimativamente noto, e una certa quantità di acqua pure esente da CO².

Le quantità di sostanza poste a reagire venivano scelte in modo che si avesse naturalmente sempre un corpo di fondo e che poi le quantità di ammoniaca fossero via via crescenti. Il palloncino si tappava e si poneva in termostato a 30° dove si lasciava un tempo opportuno a raggiungere l'equilibrio: si faceva in modo che non si avesse pressione stappando il palloncino dopo un po' di tempo dall'inizio dell'esperienza, perchè sfuggisse l'ammoniaca eventualmente liberatasi e ritappandolo subito. Nelle prime esperienze ci si assicurò di aver raggiunto l'equilibrio analizzando due campioni di soluzione presi a intervalli di 24 ore. Si vide ben presto che l'equilibrio era raggiunto di solito dopo 24 ore dall'inizio dell'esperienza, forse anche assai prima, ma in ogni caso si tenne sempre in termostato almeno 24 ore per tutta sicurezza: del resto in questo genere di esperienze i risultati sono più che altrove una riprova se siano intervenute o no cause di errore, perchè questo si manifesta subito nel decorso delle rette di coniugazione del diagramma in cui essi si esprimono.

L'equilibrio si raggiungeva assai presto anche — credo — per il modo di agitazione impiegato che mi pare il caso di descrivere perchè — che io mi sappia — non è stato fin qui adoprato mai. L'apparecchio di agitazione è quello della figura schematica seguente.

Un asse verticale AB porta in D una piccola ruota dentata, la quale ingrana su una cremagliera C. Questa cremagliera ha un movimento di vai e viene per mezzo di una testa di cavallo O e di una piccola asta snodata S che unisce C ad O. La testa O è solidale coll'asse della ruota R azionata da un motorino. La forcilla FF'F'' sostiene l'asse AB e l'asse della ruota. La cremagliera si muove lungo guide appoggianti sulla FF'F'', che nel disegno non sono riportate. L'asse AB compie allora per ogni movimento di andata della cremagliera C una rotazione in un senso, per ogni movimento di ritorno una rotazione in senso opposto: si ha cioè un moto rotatorio invertito di continuo.

Nel mio apparecchio l'inversione di rotazione avveniva ad ogni giro dell'asse A B. All'estremità inferiore di questo sono ora posti due o più bracci fissi, i quali portano ai loro estremi delle morsette. In queste si fissano i palloncini per il collo in modo che essi sieno immersi fino all'orlo nel liquido del termostato. È chiaro che nel mio apparecchio per ogni giro dell'asse ogni palloncino descriveva una circonferenza di raggio P B una volta in un senso, una volta in senso opposto. Questo agitava viramente il contenuto del palloncino ed insieme il liquido del termostato.



Per estrarre la soluzione mi serviva di una pipetta due volte ricurva: all'estremità che si introduceva nel palloncino ponevo della tela fitta per avere la soluzione ben filtrata: dall'altra estremità facevo aspirazione. L'estrazione si eseguiva senza togliere il palloncino dal termostato dopo averlo lasciato alcun tempo in riposo, perchè il corpo di fondo si depositasse. Estratto il liquido si tappava la pipetta alle due estremità e si pesava così. Parimente si pesava il palloncino contenente il Resto. Prima di ogni esperienza si faceva sempre di nuovo la tara della pipetta e del palloncino.

Nella soluzione e nel Resto pesati si determinava ora l'ammoniaca con HCl titolato e metilorange. Naturalmente si adoperavano tutte le precau-

zioni possibili per non perdere ammoniaca: a seconda dei casi si faceva arrivare la soluzione in una beuta contenente già HCl titolato: per il Resto si metteva direttamente una porzione di HCl titolato nel palloncino prima di trasportare in beuta ecc. ecc.: si cercava poi di operare il più rapidamente possibile. Si cacciava poi l'ammoniaca con KOH, si neutralizzava con HCl, si poneva a bollire in refrigerante a ricadere per cacciare la CO², infine si determinava l'acido bórico con soda titolata esente da CO² in presenza di mannite e fenolfaleina.

Esprimendo graficamente i risultati sperimentali (che pubblicherò per esteso tra breve) in diagramma triangolare di Roozeboom, si ha che dei borati ammoniaci ricordati in principio della presente Nota si forma a 30° soltanto l'1-5-8; inoltre che si forma a questa temperatura un borato 2-4-5 mai descritto prima di ora.

Botanica farmaceutica. — *Sull'anatomia del Jequirity (Seme dell'*Abrus precatorius* L.) e dei semi delle piante comunemente usate per sofisticarlo* (1). Nota preliminare di ROSA BARIOLA, presentata dal Socio G. BRIOSI.

Il seme dell'*Abrus precatorius* L. (Jequirity) ebbe fin dai tempi più antichi applicazioni varie; oggidi esso viene largamente usato in terapeutica, specialmente in oculistica, e recentissimamente venne applicato dal prof. Roberto Rampoldi alla cura di alcune forme di cancro.

Come fece notare recentemente il dott. Gino Pollacci (2), i semi di *Abrus precatorius*, non ostante il loro aspetto singolare, si possono facilmente confondere con quelli di altre leguminose: tali i semi di *Rhynchosia precatoria* o *phaseoloides* D. C.; di *Adenanthera pavonina* L.; di *Ormosia dasycarpa* Jacks; tutti pure di un colore rosso vivace e talvolta provvisti anche della macchia nera, benchè in posizione diversa da quella dei semi dell'*Abrus*.

L'anatomia del seme dell'*Abrus* non fu studiata sin'ora, in modo esauriente, da nessun autore (3); nè alcuno studiò la struttura dei semi delle specie sopra citate, che gli assomigliano e che, involontariamente o per frode, si impiegano per sofisticare i preparati farmaceutici a base di *Abrus*.

(1) Il lavoro completo, corredato da disegni e tavole a colori, apparirà negli Atti dell'Istituto Botanico di Pavia, nel quale fu eseguito.

(2) G. Pollacci, *Sull'*Abrus precatorius* L.* (Acc. Lincei, XXI, pag. 420, 1912).

(3) L'unico che se ne sia occupato, ma in modo incompleto, è stato il Tichomirow. (W. Tichomirow, *Die paternosterbohnen *Abrus precatorius* L. mit einigen anderen Papilionaceen-samen verglichen*, Mosckau, 1884).