

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1922

Chimica. — *Sui borati. Sistema* $(\text{NH}_4)_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (a 45° e a 90°) (1). Nota VI di UMBERTO SBORGI e LELIO FERRI, presentata dal Socio R. NASINI (2).

Lo studio di questo sistema ci sembrò che dovesse essere esteso a varie temperature, superiori ai 30° , perchè mentre a 0° , a 10° e a 30° erano stati trovati come composti stabili solo i borati 1-5-8 e 1-2-4, a 60° era stato trovato anche un borato della composizione 1-4-6. Le ricerche eseguite precedentemente alle presenti sono state descritte in questi Rendiconti (3), e rimandiamo ad esse per quanto riguarda i metodi analitici e i dispositivi sperimentali generali. Di qualche particolare artificio che si è dovuto usare per queste ricerche a 45° e a 90° diremo nel corso di questa Nota.

Come risulta dalla seguente Tabella I, a 45° si è trovato, oltre i composti 1-5-8 e 1-2-4, il composto 1-4-6 già riscontrato a 60° . L'individuazione di questo composto, a 45° , è stata dapprima assai difficile. Pure avendosi sicuramente una curva di solubilità intermedia tra quella dell'1-5-8 e quella dell'1-2-4, il fascio delle linee di coniugazione non convergeva dapprima decisamente in un punto: si poteva pensare tanto a un composto del tipo 1-3, che ad uno del tipo 1-4. Anche preparando miscugli tali che rimanessero per il corpo di fondo quantità da dare, o l'1-3 o l'1-4, anche agitando fortemente e tenendo in termostato per tempi assai lunghi, i risultati rimanevano incerti. È noto che i borati persistono talvolta lunghissimamente in condizione di metastabilità (4). Potremmo risolvere la questione solo scaldando prima a una temperatura più elevata (verso 60°) e poi portando il miscuglio in termostato a 45° per un tempo sufficiente. Allora il fascio delle linee convergeva nettamente nel punto 1-4-6.

I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente Tabella I ed espressi poi nel diagramma I.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.

(2) Presentata nella seduta del 5 marzo 1922.

(3) Vedi vol. XXX, serie 5^a, 2° sem., pag. 189. Nella nota 3 a pie' di pagina 189 sono riportate le indicazioni di tutte le note precedenti.

(4) Confr. Van't Hoff, *Untersuchung über die Bildungsverhältn. der Ozean. Salzablag.* Leipzig, 1912, n. XXVII, pag. 204.

TABELLA I — Temperatura 45°.

N. d'ordine	Sostanze poste a reagire	Tempo di agitazione ore	Composizione della soluzione			Composizione del resto			Corpi di fondo
			(NH ₄) ₂ O %	B ₂ O ₃ %	H ₂ O %	(NH ₄) ₂ O %	B ₂ O ₃ %	H ₂ O %	
1	H ₃ BO ₃ + H ₂ O	19	—	5.27	94.73	—	—	—	H ₃ BO ₃
2	"	21	—	5.31	94.69	—	—	—	"
3	H ₃ BO ₃ + 1-5-8 + H ₂ O	26	0.46	7.75	91.79	0.12	39.61	60.27	"
4	"	31	0.98	9.41	89.61	0.37	36.47	63.16	"
5	"	4	1.05	10.60	88.35	4.29	47.46	48.25	H ₃ BO ₃ + (1-5-8)
6	"	4	1.04	10.59	88.37	4.29	47.46	48.25	"
7	"	50	1.05	10.60	88.35	3.42	44.75	51.83	"
8	1-5-8 + H ₂ O	12	1.65	11.17	87.18	—	—	—	1-5-8
9	"	8	1.64	11.10	87.26	—	—	—	"
10	1 5-8 + 1-2-4 + H ₂ O	16	2.46	13.15	84.39	7.03	45.50	47.47	"
11	"	10	3.39	15.82	80.79	5.42	31.96	62.62	"
12	"	14	3.40	15.84	80.76	5.01	29.00	65.99	"
13	"	15	3.57	16.38	80.05	7.03	43.29	49.68	"
14	"	25	3.60	16.61	79.79	8.25	40.55	51.20	(1-5-8) + (1-4-6)
15	"	27	3.60	16.61	79.79	8.27	40.31	51.42	"
16	"	24	4.18	17.12	78.70	6.90	34.27	58.83	"
17	"	26	4.19	17.10	78.71	6.90	34.18	58.92	1-4-6
18	"	11	4.35	17.27	78.38	7.61	34.34	58.05	"
19	"	14	4.30	17.31	78.39	7.92	41.09	50.99	"
20	"	15	4.32	17.21	78.47	—	—	—	"
21	"	18	4.18	16.99	78.83	7.68	34.91	57.41	"
22	"	24	4.57	17.59	77.84	8.29	38.44	53.27	"
23	"	19	4.60	17.80	77.60	7.41	36.51	56.08	"
24	"	23	4.59	17.81	77.60	7.35	36.48	56.17	"
25	"	27	4.59	17.85	77.56	—	—	—	"
26	"	14	4.96	18.44	76.60	8.35	36.92	54.73	"
27	"	32	4.99	18.59	76.42	7.92	34.44	58.64	"
28	"	40	4.99	18.57	76.44	7.91	34.45	57.64	"
29	"	18	5.45	19.30	75.25	7.60	35.03	57.37	"
30	"	23	5.45	19.27	75.28	7.60	35.02	57.38	"
31	"	6	5.55	19.54	74.91	9.43	39.46	60.11	"
32	"	27	5.58	19.90	74.52	10.19	37.55	52.26	"
33	"	24	5.58	19.82	74.60	10.49	39.59	49.92	1-4-6 + 1-2-4
34	"	16	5.59	19.82	74.59	9.53	37.80	52.67	"
35	"	6	5.41	19.10	75.49	14.68	41.43	43.89	1-2-4
36	"	14	5.13	16.84	77.98	15.12	41.03	43.85	"
37	1-2-4 + H ₂ O	17	4.98	13.43	81.59	—	—	—	"
38	1-2-4 + NH ₄ OH + H ₂ O	20	5.38	10.42	81.20	12.70	32.08	55.22	"
39	"	22	5.57	9.72	84.71	13.05	32.10	54.85	"
40	"	18	6.10	8.77	85.13	13.60	33.26	53.14	"
41	"	16	10.17	5.91	83.92	17.05	39.02	43.93	"
42	"	18	13.24	4.61	82.15	18.28	42.00	39.72	"
43	"	16	13.86	4.51	81.63	18.20	39.60	42.20	"
44	"	16	30.84	1.61	67.55	22.66	40.59	36.75	"

Per maggior chiarezza, nella figura è riportata solo la porzione di triangolo che contiene le curve di solubilità: vi è indicata la direzione dei fasci delle linee di coniugazione che convergono rispettivamente verso i punti rappresentativi di H_3BO_3 , 1-5-8, 1-4-6, 1-2-4: *ab* è la curva di solubilità di H_3BO_3 , *bc* quella dell'1-5-8, *cd* quella dell'1-4-6, *de* quella dell'1-2-4.

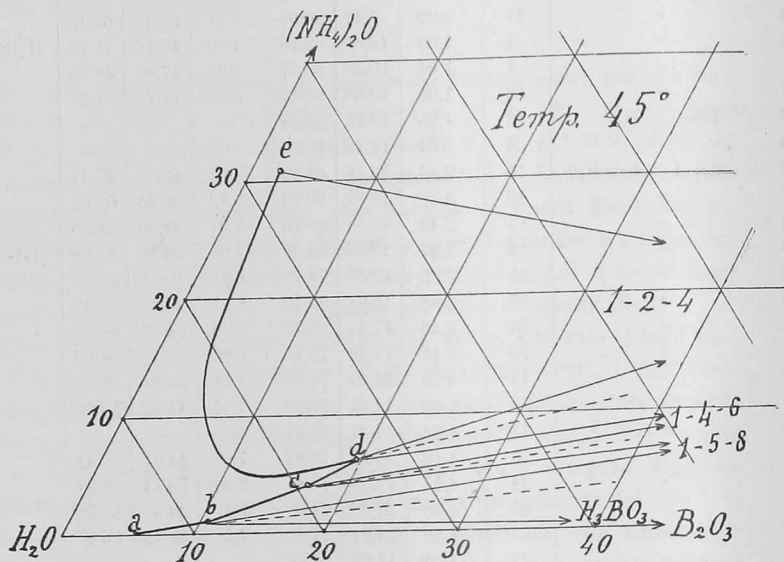


FIG. 1.

Come già si vede nella figura qui riportata e come meglio si vedrebbe dal triangolo completo, cioè là dove si avessero anche i punti rappresentativi di 1-5-8, 1-4-6 e 1-2-4, il primo e l'ultimo di questi composti esistono inalterati in presenza di acqua pura: l'1-4-6 no, vale a dire che le soluzioni delle quali esso si trova in presenza contengono sempre un eccesso di $(NH_4)_2O$ in confronto a quello rispondente al rapporto 1-4. Questo si ricava dal diagramma coi soliti mezzi grafici. E questo dà anche la più probabile spiegazione di come sia stata da taluni affermata — con riserva — l'esistenza di questo composto e da altri senz'altro negata ⁽¹⁾. Come apparisce dai resul-

⁽¹⁾ Confr. Gmelin Kraut's Handbuch der Anorg. Chem, 7^a Aufl. (1911), Band I, Abt. 3, pag. 441.

tati da noi ottenuti, il composto 1-4-6 esiste solo a temperatura superiore a quella ambiente e per particolari concentrazioni dei componenti. È molto verosimile che il composto sia stato talvolta ottenuto da qualche sperimentatore, ma poi il lavaggio con acqua fredda abbia operato una decomposizione più o meno profonda, sicchè in ultimo si sia avuto, per l'analisi, un miscuglio di borati di composizione assai vicina a 1-4-6. Torneremo su questo punto quando discuteremo in una prossima nota i risultati complessivi ottenuti nello studio di questo sistema.

*
* *

A 90° le esperienze si facevano assai più difficili. Qui si aveva, dai miscugli posti a reagire, un forte sviluppo di ammoniaca e operando in recipiente chiuso, come era necessario, si potevano avere poi nella presa del campione variazioni notevoli nel contenuto in ammoniaca della soluzione. Per questo trovammo adatto di operare così: ponevamo i miscugli delle sostanze in un palloncino piccolo e resistente, e, nel collo del palloncino, attraverso a un tappo fortemente assicurato ad esso, ponevamo un tubo munito in basso di un filtro di tela e in alto, nella parte sporgente dal tappo, un tubo di gomma chiuso da una pinza. Dopo tenuto in termostato per un tempo sufficiente, affondavamo il tubo di vetro nella soluzione: innestavamo nel tubo di gomma la pipetta preriscaldata e, aprendo la pinza, facevamo salire il liquido che quasi subito cristallizzava completamente (talvolta avevamo sopraffusione per un tempo assai lungo). Così, ed usando poi anche altri artifici che l'esperienza di mano in mano ci dettava, abbiamo potuto stabilire con sicurezza le varie curve fino a quelle ad alto contenuto in ammoniaca dove le difficoltà si facevano naturalmente maggiori. Nella Tabella II e nel diagramma II si hanno i risultati ottenuti.

TABELLA II — Temperatura 90°.

N. d'ordine	Sostanze poste a reagire	Tempo di agitazione ore	Composizione della soluzione			Composizione del resto			Corpi di fondo
			(NH ₃) ₂ O %	B ₂ O ₃ %	H ₂ O %	(NH ₄) ₂ O %	B ₂ O ₃ %	H ₂ O %	
1	H ₃ BO ₃ + H ₂ O	8	—	13.51	86.49	—	—	—	H ₃ BO ₃
2	"	10	—	13.50	86.50	—	—	—	"
3	H ₃ BO ₃ + 1-5-8 + H ₂ O	18	2.47	25.28	72.25	4.72	47.98	47.30	H ₃ BO ₃ + 1-5-8
4	"	12	2.45	24.20	73.35	5.38	45.28	49.34	"
5	"	9	2.42	25.01	72.57	6.35	47.95	45.70	"
6	1-5-8 + H ₂ O	8	3.93	26.36	69.71	—	—	—	1-5-8
7	1-5-8 + 1-2-4 + H ₂ O	10	5.81	31.01	63.18	7.93	51.48	40.59	"
8	"	6	5.87	31.52	62.61	8.08	45.63	46.29	"
9	"	9	6.10	31.51	62.39	8.81	49.52	41.67	1-5-8 + 1-4-6
10	"	13	6.11	31.50	62.39	8.31	53.48	38.21	"
11	"	8	6.31	31.75	61.94	9.01	48.00	42.99	1-4-6
12	"	8	6.69	31.40	61.91	9.68	45.21	45.11	"
13	"	5	6.81	31.90	61.29	9.02	48.07	42.91	"
14	"	48	6.89	32.40	60.71	—	—	—	"
15	"	5	7.22	31.88	60.90	9.47	44.11	46.42	"
16	"	8	7.42	33.18	59.40	9.58	42.96	47.46	"
17	"	6	8.10	32.75	59.15	10.22	45.51	44.27	"
18	"	8	8.64	36.60	54.76	10.19	45.91	43.90	"
19	"	4	9.51	35.92	54.57	10.25	56.55	33.20	"
20	"	20	10.39	37.41	52.20	12.45	58.90	28.65	"
21	"	18	11.38	38.32	50.30	11.67	50.22	38.11	"
22	"	7	12.02	39.61	48.37	12.08	55.38	32.54	"
23	"	12	12.00	39.71	48.29	11.50	52.00	36.50	"
24	"	6	12.42	39.99	47.59	12.54	45.44	42.02	1-4-6 + 1-2-4
25	"	6	12.62	40.12	47.26	13.76	44.72	41.52	"
26	"	14	12.80	40.65	46.55	15.70	50.31	33.99	"
27	"	7	13.11	39.39	47.50	15.56	47.79	36.65	"
28	1-2-4 + H ₂ O	8	14.28	38.43	47.29	—	—	—	1-2-4
29	1-2-4 + NH ₄ OH + H ₂ O	9	14.27	34.61	51.12	17.01	44.98	38.01	"
30	"	9	14.27	—	—	17.20	48.02	34.78	"
31	"	7	15.50	30.61	53.89	17.80	42.90	39.30	"
32	"	10	16.80	26.52	56.68	18.31	44.38	37.31	"
33	"	8	17.54	25.72	56.74	19.10	46.02	34.88	"

Anche qui, oltre l'1-5-8 e l'1-2-4 si ha il composto 1-4-6 e anche qui i due primi borati sono stabili in presenza di acqua pura. L'1-4-6 invece si decompone cosicchè questo borato, attraverso tutto il campo della sua esistenza, è stabile solo in presenza di soluzioni contenenti un eccesso di ammoniaca.

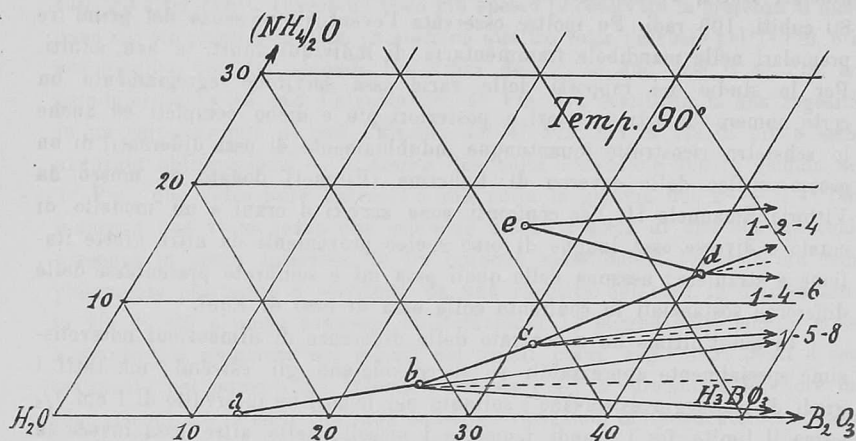


FIG. 2

Dalle Tabelle si possono ricavare facilmente le solubilità, a 45° e a 90°, dell' H_3BO_3 , dell' 1-5-8 e dell' 1-2-4. Non riportiamo qui in Tabella a parte le solubilità dei suddetti composti anidri e idrati, perchè daremo le curve di solubilità di essi in una prossima Nota dove riferiremo sul diagramma completo temperatura-concentrazione di questo sistema, per tutto il campo delle temperature sperimentate.

Geologia. — *Ricerche sulle ossa fossili di orso della Grotta di Equi in Lunigiana.* Nota riassuntiva del dott. G. FRACASSI, presentata dal Socio C. DE STEFANI.

Gli scavi iniziati nel 1911 nella Tecchia e nella caverna di Equi e proseguiti fino a tutto il 1917 sotto la direzione del prof. De Stefani e coll'assistenza quasi continua del capo tecnico del Museo di Paleontologia e di Geologia di Firenze sig. Beregoli, hanno dato grandissima copia di ossa fossili di animali diversi, compreso l'uomo, e di prodotti dell'industria umana.

Per parte mia mi sono occupato delle ossa di orso che furono rinvenute in quantità straordinariamente grande.

Le ricerche furono limitate ai crani dei quali il museo possiede 38 completi adulti, 4 completi di giovani o giovanissimi individui e molti più o meno incompleti; alla mandibola, al femore, alla tibia e perone, all'omero, cubito e radio. Soltanto le ossa di individui adulti complete furono misurate cioè 2 mandibole complete, oltre quelle unite col cranio rispettivo, 67 branche man-