

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTI. PIO BEFANI

1916

Non prestandosi però bene l'apprezzamento della variazione di grado radiocromometrico a misure quantitative, ho proceduto alla seguente esperienza: ho incollato su un cartoncino sottile quattro lamine rispettivamente di alluminio, cadmio, argento e palladio e ne ho eseguito due radiografie su due parti di una stessa pellicola; una con schermo di rinforzo (usato nel modo descritto sopra), l'altra senza schermo. Il tubo era nei due casi esattamente nelle stesse condizioni e le pose erano regolate per avere eguale annerimento sotto la carta.

Misurata la opacità delle negative nei punti corrispondenti ai vari metalli e sotto la carta, ho avuto i seguenti valori:

Senza schermo					Con schermo				
Opacità sotto:					Opacità sotto:				
Carta	Cd	Ag	Pd	Al	Carta	Cd	Ag	Pd	Al
32	12	8,2	14,4	17	32	13,5	13,8	17	17,5

Come si vede a pari annerimento sotto la carta sono quasi eguali gli annerimenti sotto l'alluminio: invece sotto gli altri tre metalli le opacità della radiografia eseguita senza schermo di rinforzo sono sempre notevolmente inferiori a quelle ottenute con lo schermo, il che conferma la spiegazione del fenomeno riferito in principio.

Chimica. — *Sui borati.* - Sistema Na_2O , B_2O_3 , H_2O a 60° (1).
Nota III di U. SBORGI e F. MECACCI, pres. dal Socio R. NASINI (2).

In base alle esperienze pubblicate in due Note precedenti (3) su questo sistema, si costruisce il diagramma della figura seguente.

Il diagramma è completo e va dall'acido borico alla soda caustica: la curva ab è la curva dell'acido borico B; la bc quella del pentaborato decaidrato 1-5-10 P; la cd quella del diborato pentaidrato 1-2-5 D; la de quella del metaborato tetraidrato 1-1-4 M; la fm quella del metaborato monoidrato 1-1-1 M', della quale la porzione fe è stabile e la porzione em metastabile, la fg è la curva di un borato della formula 2-1-1 che, seguendo la nomenclatura precedente, dovrebbe essere chiamato emiborato E; la curva gh infine è quella della soda caustica monoidrata S.

I punti B, P, D, M, M', E, S, punti di convergenza dei fasci di coniugazione uscenti dalle varie curve, rappresentano i vari composti sopra nominati. Le tratteggiate x rappresentano le divergenti.

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

(2) Pervenuta all'Accademia il 10 ottobre 1916.

(3) Questi Rendiconti, vol. XXIV, serie 5ª, 1º sem., pag. 443 e vol. XXV, serie 5ª, 2º sem., pag. 327.

Nella costruzione delle curve *ab*, *bc* e *cd* non constatammo alcunchè di particolare, tranne quanto abbiamo rilevato nelle precedenti Note a proposito dei punti invarianti *c* e *d*. Nella Nota I abbiamo poi già riportato i dati di solubilità del pentaborato e del diborato in acqua pura, ricavabili dalle curve e dalle esperienze.

Per quanto riguarda la curva *de* dell'1-1-4 dobbiamo notare quanto segue. Nella prima parte della curva e precisamente nel tratto costruito in base alle esperienze che vanno dal n. 55 al n. 70 circa, non si ebbe alcunchè di anormale nel decorso delle esperienze: nel tratto seguente cominciarono moltissime difficoltà: era difficilissimo ottenere il corpo di fondo che nella prima parte della curva (e anche qui, quando si riusciva a ottenerlo) era costituito da cristalli di forma macroscopicamente tabulare molto aderenti al recipiente: qui si avevano spesso liquidi densi e sciropposi senza nessuna fase solida, oppure — dopo estratto un primo campione — si aveva solidificazione completa di tutta la massa. La spiegazione di tutto questo la trovammo quando cominciò a delinearci anche la curva metastabile *em* del metaborato monoidrato: evidentemente si avevano passaggi dall'uno all'altro idrato: devesi notare che del metaborato monoidrato noi trovammo punti metastabili anche molto più in basso del punto *m*, e se non li riportiamo nel diagramma e nelle esperienze citate, è soltanto perchè non ne avemmo sempre una conferma sufficiente. Ma è chiaro che la presenza della fase metastabile influisce ben presto sull'andamento delle esperienze. Quando, dopo tentativi riuscimmo ad avere il corpo di fondo, trovammo — sia per la curva stabile, sia per la metastabile — risultati ben sicuri e in campioni successivi perfettamente concordanti. Anzi potemmo seguire con chiarezza in alcune esperienze il passaggio dalla fase metastabile alla stabile. Così nel campione *a* dell'esperienza 78 ottenemmo una soluzione, il punto rappresentativo della quale si trova sulla curva metastabile: lasciando sufficientemente in termostato, il punto si sposta e passa alla curva della fase stabile. Lo stesso avviene nella esperienza 80: in questa anzi osservammo anche considerevoli variazioni nella quantità del corpo di fondo quando si era passati dalla fase metastabile alla stabile.

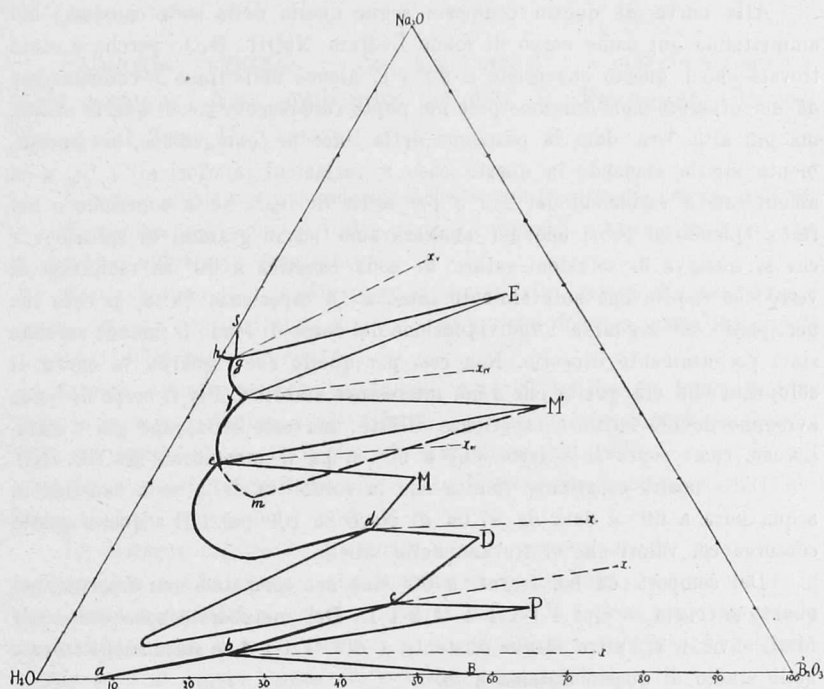
Il metaborato tetraidrato può esistere senza decomporsi in presenza di acqua pura: ricavando con i soliti mezzi grafici dalla curva *de* la sua solubilità, si trova che si sciolgono 62.73 parti di sale anidro in 100 parti di acqua.

Alla curva dell'1-1-4 segue la curva dell'1-1-1, il quale esiste — secondo quanto abbiamo detto — anche in forma metastabile. Il metaborato monoidrato si ottenne sempre in forma pulverulenta: lungo questa curva si raggiungeva l'equilibrio con molta lentezza. Il fascio delle linee di coniugazione converge assai nettamente nel punto 1-1-1, ma, a maggior sicurezza, si cercò di controllare anche analizzando il corpo di fondo dopo averlo rapi-

damente separato ed asciugato quanto più fosse possibile. Si ottennero in due esperienze i seguenti risultati che sono quelli riportati nella esperienza 94.

Na ₂ O %	38.39	B ₂ O ₃ %	35.78	H ₂ O %	25.83
"	37.11	"	34.79	"	28.10

Come si vede il metodo di analisi diretta qui non aiuta affatto ed è più sicuro il metodo del resto. Le ragioni sono queste: non potendosi lavare



il composto (perchè — come indica la posizione della sua curva di solubilità — non è stabile in presenza di acqua pura) comunque poi si tenti di asciugarlo, rimane un po' di soluzione la quale, col raffreddarsi della massa, depone — durante l'asciugamento stesso — il soluto ricco in Na₂O e povero in B₂O₃. I risultati ottenuti risentono di questa alterazione dei rapporti dei costituenti che così si produce, e la linea di coniugazione della esperienza 94 è assolutamente anomala: infatti questo modo di esperienza non è né l'analisi diretta di un composto puro, né un'applicazione del metodo del resto. Analoghe cose possono ripetersi per i tentativi fatti (vedi i risultati della esperienza 111 *a* e *b*) di analizzare direttamente il composto 2-1-1 della curva seguente: anzi qui le cose da un punto di vista erano ancora peggio-

rate, perchè il B_2O_3 nella soluzione diminuisce ancora in rapporto alla Na_2O . In tutti e due i casi, dunque, è soltanto il metodo del resto che ci ha permesso di individuare il composto con sufficiente sicurezza: e se citiamo i tentativi di analisi diretta è perchè, attraverso lo studio di altri sistemi, ci è risultato consigliabile di non tralasciare mai di compierli.

Per quanto riguarda il composto 2-1-1 dobbiamo notare che esso si presenta polverulento come l'1-1-1: si forma rapidamente, cosicchè si raggiunge assai presto l'equilibrio.

Alla curva di questo composto segue quella della soda caustica: noi ammettiamo qui come corpo di fondo l'idrato $NaOH \cdot H_2O$, perchè è stato trovato che è questo che esiste a 60° (1); alcune delle linee di coniugazione da noi ottenute non finiscono però nel punto rappresentativo di questo idrato, ma più alto. Ora, data la posizione delle linee di coniugazione, uno spostamento simile risponde in questo caso a variazioni inferiori all'1 %, e in alcuni casi a variazioni del 2 o 3 per mille di B_2O_3 nella soluzione o nel resto. Quando si pensi che noi analizzavamo pochi grammi di soluzione e che si trattava di soluzioni sature di soda caustica a 60° in recipienti di vetro che risultavano notevolmente intaccati a esperienza finita, si vede che per quello che riguarda l'individuazione del corpo di fondo il metodo sarebbe stato perfettamente illusorio. Non così per quello che riguarda la curva di solubilità che era quella che a noi interessava stabilire. Per il corpo di fondo avremmo dovuto istituire esperienze dirette: ma esse esistevano già e stabiliscono, come sopra si è detto, che a 60° si ha il monoidrato $NaOH \cdot H_2O$.

Dalle nostre esperienze risulta che la solubilità della soda caustica in acqua pura a 60° è data da 97.04 di Na_2O in 100 parti di acqua, e questo concorda coi valori che si trovano nelle tabelle.

Dei composti da noi trovati a 60° due non sono stati mai descritti, per quanto ci consta, e cioè l'1-1-1 e il 2-1-1. Del metaborato sono conosciuti idrati diversi, e l'altro idrato esistente a 60° , l'1-1-4, è stato anche trovato nello studio di questo sistema a 30° .

Il composto 2-1-1 è invece nuovo come aggruppamento $Na_2O \cdot B_2O_3$: rappresenta la forma intermedia tra i metaborati e gli ortoborati.

Il composto 1-2-5 non è stato trovato a 30° , ma era già stato descritto da vari autori (2).

Il composto 1-5-10 infine è stato descritto da molto tempo, ed è stato trovato sia nel diagramma a 30° , sia in questo a 60° .

Fisica. — *Sulla depolarizzazione della luce.* Nota del prof. ERNESTO DRAGO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) Confr. Landolt-Börnstein Tabellen.

(2) Confr. la Nota I su questo sistema, già citata.