

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

25 Agosto — PLAIA.

MATTINO

POMERIGGIO

Ora	$z$ apparen.	$\varepsilon$	$q$ osserv.	$q$ calcolato	$\Delta q$ oss.-calc.	Ora	$z$ apparen.	$\varepsilon$	$q$ osserv.	$q$ calcolato	$\Delta q$ oss.-calc.
10	37°,41	1,257	10,82*	10,82	0	12,30	27,44	1,126	11,96	11,97	-0,01
10,30	33,01	1,191	11,19	11,25	-0,06	13	29,94	1,153	11,85*	11,85	0
11	29,48	1,148	11,57*	11,57	0	13,30	33,64	1,200	11,65	11,67	-0,02
11,30	27,19	1,124	11,62	11,73	-0,11	14	38,14	1,269	11,40*	11,40	0
12	26,47	1,117	11,79*	11,79	0	14,30	43,22	1,371	11,00	10,98	+0,02
$\log q = 1,3696 - 0,2670 \varepsilon$						15	48,67	1,512	10,51	10,41	+0,10
CONDIZIONI METEORICHE						15,30	54,34	1,712	9,46	9,57	-0,11
CONDIZIONI METEORICHE						16	60,20	2,007	8,35*	8,85	0

$$\log q = 1,1711 - 0,0762 \varepsilon^{1,7}$$

	11 <sup>h</sup>	13 <sup>h</sup>	15 <sup>h</sup>
Termom. asciutto	27,0	27,0	27,3
Termom. bagnato	21,6	22,5	23,4
Tensione del vapore	15,86	17,49	19,0
Umidità relativa	60	66	70
Intensità del vento	leggero	leggero	leggero

Chimica. — *L'analisi termica del sistema  $Tl_2O-B_2O_3$*  <sup>(1)</sup>.  
Nota di G. CANNERI e R. MORELLI, presentata dal Corrispondente  
G. PELLIZZARI.

Lo studio dei borati del tallio fu intrapreso per la prima volta da H. Buctala [I. Pr. 88, 771 (1913)] il quale preparò una serie numerosa di poliborati tallosi (non pare possibile l'esistenza di composti stabili tra acido borico e l'ossido tallico), per cristallizzazione di soluzioni contenenti carbonato talloso e acido borico in rapporti variabili. Talvolta, facendo avvenire la reazione per via ignea e cristallizzando frazionatamente il prodotto della fusione, l'autore pervenne a stabilire che il composto più ricco rispetto all'ossido metallico ottenibile in soluzione è il tetraborato talloso dalla formula:  $Tl_2B_4O_7$ .

Solo modificando le condizioni di esperienza avremmo potuto estendere lo studio ad un campo più vasto di concentrazioni tra acido borico e ossido talloso. Per questo abbiamo eseguito l'analisi termica del sistema.

L'anidride borica che ci servì alla ricerca fu mantenuta fusa per lungo tempo a circa 1300° fino a che la schiuma era completamente allontanata,

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica inorganica e chimica fisica del R. Istituto di studi superiori. Firenze, ottobre 1921.

poi versata su lastra metallica, rapidamente spezzata e posta in essiccatore. Assieme a questa veniva fuso non l'ossido, ma il carbonato talloso e ciò per la difficoltà di ottenere il  $Tl_2O$  esente da  $Tl_2O_3$ . Il carbonato fu ottenuto purissimo per doppio scambio tra  $BaCO_3$  e  $Tl_2SO_4$ .

Abbiamo adoperato in tutte le esperienze pesi uguali di miscugli e le concentrazioni sono state variate tenendo costante un equivalente di anidride borica e aumentando gradatamente la quantità in equivalenti di ossido talloso. Le miscele polverizzate finemente e intimamente mescolate erano fuse in erogiolo di platino in un forno elettrico a resistenza di nichel. Il raffreddamento, sempre molto lentamente, si faceva compiere entro lo stesso forno dopo avere mantenuta la massa fusa per un certo tempo a temperatura superiore a quella di fusione.

Per la misura delle temperature ci siamo serviti di una coppia termoelettrica  $Pt - Pt + Rh$  la cui saldatura era immersa nel bagno fuso senza alcun rivestimento. I due fili del termoelemento erano tenuti separati tra loro da un tubo sottile di terra refrattaria e le loro estremità erano congiunte per mezzo di serrafili, mantenuti alla temperatura del ghiaccio fondente, con grossi fili di rame uniti ad un millivoltmetro Weston tarato.

I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella seguente:

Conc. in equiv. di $Tl_2O$ per 1 equiv. di $B_2O_3$	Temperatura di inizio della cristallizzazione	Durata in secondi della cristallizzazione	Temperature eutettiche	Durata d'arresto in secondi della separazione eutettica.
0.05	—	—	—	—
0.25	—	—	—	—
0.27	446°	240	—	—
0.30	466	270	—	—
0.33	472	420	—	—
0.45	448	210	410°	90
0.50	440	180	410	180
0.55	426	120	410	240
0.60	—	—	410	300
0.62	430	210	410	240
0.666	434	270	—	—
0.70	434	180	—	—
0.80	420	120	358	—
0.85	414	90	358	90
0.90	400	90	358	120
0.95	388	60	358	180
0.98	—	—	358	270
1.00	370	360	—	—
1.10	350	300	—	—

Fino alla concentrazione di 0.27 equiv. di  $Tl_2O$  per 1 equiv. di  $B_2O_3$  non fu possibile apprezzare alcuna evoluzione termica durante il raffreddamento, dato l'enorme attrito interno della massa fusa. Solo da questa concentrazione, con un raffreddamento molto più lento, si poterono osservare le deviazioni della curva con forte sopraraffreddamento. Questo fenomeno arrivò spesso a raggiungere il valore di  $80^\circ$ , ma l'inconveniente fu quasi sempre eliminato fondendo di nuovo incompletamente la massa e ripetendo la curva di raffreddamento.

Il diagramma, fig. 1, presenta tre punti di maximum corrispondenti a tre composti definiti. Sull'asse delle ordinate sono riportate le temperature.

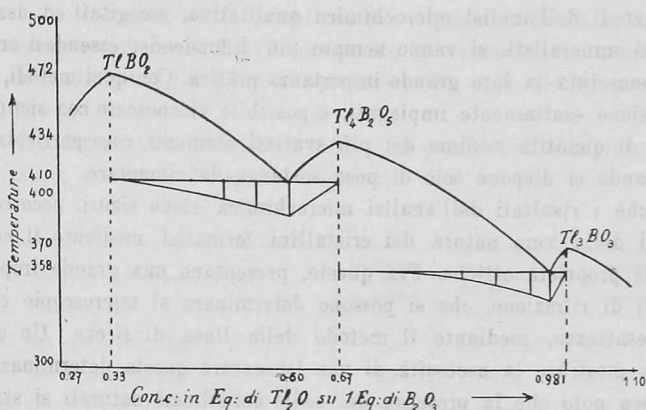


FIG. 1.

sull'asse delle ascisse le concentrazioni in ossido talloso per 1 equiv. di anidride borica. I tempi di fermata eutettica sono riportati sull'orizzontale eutettica con segmenti proporzionali alle durate di arresto.

Il punto di massimo alla concentrazione di 0.33 equiv. di  $Tl_2O$  rappresenta la composizione del metaborato talloso il cui punto di fusione corrisponde a  $474^\circ$  circa.

Alla concentrazione di 0.67 equiv. compare un secondo punto di massimo corrispondente alla composizione del piroborato talloso il cui punto di fusione si aggira intorno a  $434^\circ$ .

Infine un terzo punto di massimo si nota nel diagramma alla concentrazione del borato normale e in corrispondenza della temperatura di  $370^\circ$ . Data la piccola differenza di concentrazione e di temperatura tra la separazione eutettica e il massimo corrispondente al  $Tl_2BO_3$ , si può anche essere indotti a ritenere che alla concentrazione unitaria corrisponda un punto di transizione. In tal caso si dovrebbe ammettere che il borato normale fonda decomponendosi.