ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

pur essendo molti quelli che occorrerebbe ricercare; si può osservare che gli strati *d* e *g* pare si presentino di preferenza al contatto col metallifero e che gli *e* ed *f* si accompagnano spesso a piccole distanze fra loro ed hanno speciale importanza per lo studio della tettonica, data la facilità con cui si possono riconoscere e la loro frequenza, dimostrata quest'ultima dal numero delle località citate, la maggior parte delle quali è nuova, e di quelle che le pubblicazioni di varî autori sull'Iglesiente possono somministrare.

Chimica-fisica. — *Sulla ripartizione della soda fra acido borico e acido carbonico* [1]. Nota preliminare di F. Ageno, presentata dal Socio R. Nasini.

E. Schweizer [2], studiando il comportamento del borace verso gli acidi deboli, rileva come una soluzione satura a freddo di borace assorba tanta anidride carbonica, quanto basta per trasformare la soda corrispondente in bicarbonato, e come una tale soluzione reagisca debolmente acida e, per evaporazione o trattamento con un acido più forte, sviluppi anidride carbonica in abbondanza. D'altra parte nel processo usuale di fabbricazione del borace si tratta il carbonato sodico con acido borico in quantità calcolata e si elimina col riscaldamento l'anidride carbonica. La reazione è dunque invertibile, e la posizione di equilibrio dipende soprattutto dalla temperatura e dalla concentrazione dell'anidride carbonica. Presenta inoltre speciale interesse, perchè sono stati escogitati alcuni processi per la fabbricazione della soda, fondati appunto sull'uso del borace [3], e soprattutto per esperienze tecniche che il prof. Nasini ha fatto intraprendere.

L'equazione che regola la ripartizione della soda caustica fra i due acidi è la seguente:

$$H_2CO_3 + BO_2' = HBO_2 + HCO_3',$$

quando la soluzione sia satura di anidride carbonica per modo che si formi solo del bicarbonato.

La costante

$$K = \frac{(HCO_3')(HBO_2)}{(BO_2')(H_2CO_3)} = \frac{k_1}{k_2}$$

vien data dal rapporto delle costanti di dissociazione dei due acidi.

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

(2) Jahres. Ber., 1850, pag. 257.

(3) Lunge, *Handbuch der Soda-industrie*, III vol., pag. 165.

Per l'acido carbonico si ha, a 18°, $k_1 = 3{,}04 \times 10^{-7}$; per l'acido borico, pure a 18°, $1{,}7 \times 10^{-9}$. Quindi tale rapporto dovrebbe essere teoricamente uguale a $\frac{3{,}04 \times 10^{-7}}{1{,}7 \times 10^{-9}} = 178$.

Però già a priori ci si deve aspettare che il rapporto determinato sperimentalmente risulti ben diverso dal rapporto teorico. L'acido borico infatti ha estrema tendenza a formare anioni molto complessi, dotati quindi di una elettroaffinità notevolmente maggiore. Auerbach [1], studiando la ripartizione della soda fra acido borico e acido arsenioso, ha già messo in rilievo che l'acido borico manifesta un'energia assai superiore a quella prevista dalla sua costante di dissociazione, e che tale comportamento va indubbiamente ascritto alla formazione di complessi. Ad analoghe conclusioni giunge Mac Lauchlan [2] nella ripartizione fra acido borico e acido solfidrico.

Le esperienze qui riportate, si riferiscono solo alla temperatura di 25°; però per una conoscenza esatta della reazione presa in esame è necessario ricercare come si sposti l'equilibrio colla temperatura: quindi i dati finora ottenuti servono solo d'orientamento e come punto di partenza per ricerche ulteriori.

Con un dispositivo analogo nelle linee essenziali a quello che si adopera comunemente per le solubilità dei gas, e che sarà descritto in altra Nota, si determinò la quantità di anidride carbonica disciolta da un volume noto di soluzione di acido borico e borace a titolo determinato. Nella prima serie di esperienze la soluzione fu mantenuta satura di acido borico per avere una concentrazione costante in acido borico libero. Come acido carbonico libero si considerò quello disciolto alla stessa temperatura e pressione da un egual volume di acqua distillata: quindi la sua concentrazione, a pressione costante, era pure costante. La differenza fra questo e l'acido carbonico totale si riguardò come entrata in combinazione a formar bicarbonato. Indicando quindi con a la soda totale, con x quella richiesta dall'acido carbonico entrato in combinazione, con c la concentrazione totale dell'acido carbonico, siccome la concentrazione dell'acido borico in soluzione satura è 0,90 grammimolecole in un litro, si ha:

$$K = \frac{x \times 0{,}90}{(a - x)(c - x)}.$$

Tutte le concentrazioni sono date su equivalenti per litro.

[1] Zeit. f. anorg. Chem. *37*. 353.
[2] Zeit. f. phys. Chem. *44*, 600, 1903.

Volume di soluzione assorbente c. c.	Pressione in mm.	Soda totale a	Acido borico totale	H_2CO_3 libero $c-x$	H_2OC_3 combinato x	k
31.7	765	0.070	1.200	0.0342	0.0058	2.37
32.2	765	0.175	1.680	0.0340	0.0120	1.95
31.2	765	0.254	1.985	0.0341	0.0140	1.54
31 2	762	0.510	3.000	0.0413	0.0190	0.843
31.7	762	0.990	4.820	0.0340	0.030	0.827

La costante K, oltre che essere enormemente inferiore al valore teorico, va diminuendo man mano che aumenta la soda. Come una delle cause deve plausibilmente riguardarsi in primo luogo la variazione di solubilità della anidride carbonica, per la presenza così del borato come del bicarbonato; dalla formula si scorge subito che un errore nella determinazione di $(c-x)$ influisce enormemente sul valore del costante K. Tale presumibile causa va studiata determinando la variazione di solubilità di CO_2 per azione di bicarbonato, o di altri sali di sodio. In secondo luogo si potrebbe ricercare la ragione della variazione di K, nell'aumentare della concentrazione dei poliborati, coll'aumentare della concentrazione totale della soda.

Questo è reso plausibile già dalle esperienze di Christoff [1] il quale trova che la reazione fra borace e acido carbonico è tanto più incompleta, quanto più concentrata è la soluzione di borace. I suoi dati non permettono però di calcolare il coefficiente di ripartizione. L'influenza della concentrazione in soda è messa bene in rilievo dalle seguenti nostre esperienze:

Una soluzione satura di borace, 0,34 normale, ma senza borace solido come corpo di fondo, fu saturata di anidride carbonica alla pressione di 763 e alla temperatura di 25°. Il rapporto $\frac{(HCO_3')}{(BO_2')}$ fu trovato uguale a 2,27.

La stessa soluzione, ma con borace come corpo di fondo, fu saturata con anidride carbonica nelle stesse condizioni. L'alcalinità salì a 0,932 normale, e il rapporto $\frac{(HCO_3')}{(BO_2')}$ fu trovato uguale a 1,7.

Dunque nella prima esperienza il 67,7 % di soda in soluzione fu trasformata in bicarbonato, mentre nella seconda solo il 63,5 %.

Inoltre il coefficiente di ripartizione si sposta notevolmente con la temperatura: da prove per ora d'indole qualitativa si deduce che a bassa temperatura si forma bicarbonato in proporzione più notevole che non ad alte temperature.

Le esperienze ora in corso tendono a stabilire la dipendenza del coefficiente di ripartizione da tutte queste cause, come pure a determinare la natura degli anioni complessi poliborici che si formano.

[1] Zeit. f. phys. Chem. *53*. 336, 1905.