

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 fisica. — *Volatilità dell'acido borico nel vapor di acqua, ed ebullizione delle sue soluzioni sature con fase solida.*

Nota del Socio R. NASINI e di F. AGENO ⁽¹⁾.

La volatilità dell'acido borico nel vapor d'acqua fu scoperta insieme colla esistenza dell'acido borico. E fu lo Homberg nel 1702, che, distillando vetriolo deacquificato con borace, ottenne nell'acqua di distillazione quella sostanza — l'acido borico — che per molto tempo fu chiamata sale sedativo del Homberg e che poi dal Hoefer nel 1776 fu ritrovata nelle acque del lagone Cerchiaio di Monterotondo marittimo.

Diversi studi sono stati fatti rispetto alla volatilità dell'acido borico nel vapor d'acqua; ma il fenomeno non è ancora, da diversi punti di vista, perfettamente chiaro. Infatti, mentre la volatilità dell'acido borico nel vapore aumenta colla temperatura del vapore stesso, invece la volatilità dei prodotti di disidratazione, considerati in sè, va successivamente diminuendo sino a che si arriva all'anidride borica che, anche a temperatura elevata, ha una piccolissima tensione di vapore: e così può dirsi che resta sempre aperta la quistione in quale stato l'acido borico passa in così grande quantità nel vapor d'acqua. Come verrà mostrato in altre nostre ricerche, la sua volatilità è piccolissima nei solventi in cui esso è insolubile o quasi, d'accordo questo colla sua piccola tensione di vapore.

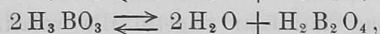
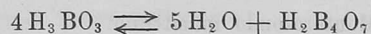
Le recenti esperienze nostre ⁽²⁾ hanno dimostrato che, contrariamente a quello che da alcuni era stato supposto, in soluzioni acquose anche a concentrazioni elevate, sia a temperature molto basse, sia a temperature molto alte, non esiste che H_3BO_3 , o HBO_2 , e che la formula dell'acido metaborico è HBO_2 e non $H_2B_2O_4$ come si era ammesso dal Walden. Se poi in soluzione esiste HBO_2 o H_3BO_3 non vediamo come sul momento possa decidersi. Resterebbe sin qui dimostrato che, distillando soluzioni acquose di acido borico, i soli cambiamenti che si possono invocare sono quelli che corrispondono a trasformazioni di H_3BO_3 in HBO_2 o ad altri cambiamenti pei quali però non vi siano nè in soluzione, e neppure nel distillato, composti più complessi, vale a dire contenenti più di 1 atomo di boro nella molecola. Possono invece ammettersi combinazioni del tipo $HBO_2 \cdot nH_2O$ o $H_3BO_3 \cdot nH_2O$, composti

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa. — Pervenuto all'Accademia il 30 giugno 1912.

⁽²⁾ R. Nasini e F. Ageno, *Solubilità dell'acido ortoborico, suo peso molecolare e sua trasformazione negli altri idrati*. Gazz. chim. 41, 1, 1911.

dei quali non è facile stabilire l'esistenza e che potrebbero anche esistere solo allo stato aeriforme. Le molecole di acqua darebbero in un certo modo la volatilità ad acidi borici contenenti un solo atomo di boro nella molecola.

A questo proposito è da ricordarsi un lavoro di F. W. Skirrow ⁽¹⁾ il quale si propose direttamente di studiare se distillando soluzioni di acido borico, la composizione del vapore era della stessa natura di quella del liquido sottoposto alla distillazione. Egli stabilì, partendo da soluzioni di diversa concentrazione, il % di acido borico nel distillato, e trovò che le concentrazioni, senza essere proporzionali, variavano però nello stesso senso: riportando sull'asse delle ascisse le concentrazioni delle soluzioni che si distillavano, e su quello delle ordinate le concentrazioni dei distillati, appariva che la concentrazione nel vapore aumentava più lentamente che non la concentrazione delle soluzioni: e questo lo Skirrow, ammettendo gli equilibri



disse parlare in favore della ipotesi che passassero allo stato di vapore le molecole H_3BO_3 , giacchè il numero di queste veniva a diminuire con lo aumentare della concentrazione, mentre invece il numero delle molecole $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_4$ o $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, veniva ad aumentare. Trovò poi lo Skirrow valori assai discordanti quando si distillavano soluzioni sature in presenza della fase solida; mentre ciò non avrebbe dovuto essere. poichè, disse lo Skirrow, la concentrazione della soluzione essendo quella della saturazione alla temperatura di ebullizione, si dovrebbe aver sempre una costante concentrazione nel distillato.

Lo Skirrow stabilì anche per una determinata temperatura la tensione di vapore delle soluzioni, e costruì la curva che esprime gli abbassamenti della tensione di vapore in funzione delle concentrazioni delle soluzioni stesse; costruì inoltre delle curve, diremo così, teoriche, in base cioè alle ipotesi espresse dagli equilibri sopra accennati. In un caso il numero delle molecole diminuisce nel rapporto di 4 ad 1, nell'altro da 2 ad 1: quindi le diminuzioni nelle tensioni di vapore dovrebbero essere minori che non supponendo inalterato il numero delle molecole di H_3BO_3 , caso pel quale costruì un'altra curva teorica. Poichè la curva sperimentale è più in alto, e quindi corrisponde a tensioni di vapore maggiori di quelle espresse dalla curva che corrisponde ad ammettere le molecole H_3BO_3 inalterate, così lo Skirrow, calcolando i rapporti delle concentrazioni nel liquido primitivo e nel distillato corrispondente in relazione alle tre ipotesi, giunse alla conclusione che tutti e due gli equilibri sussistano.

Noi non crediamo veramente che le deduzioni dello Skirrow abbiano un valore decisivo: prima di tutto è dimostrato che in soluzione acquosa non

⁽¹⁾ F. W. Skirrow, *Ueber die Flüchtigkeit der Borsäure mit Wasserdämpfen*. Zeitschr. f. physikalische Chemie, 37, 84, anno 1901.

ci sono acidi contenenti più di 1 atomo di boro nella molecola, e quindi il passaggio da acido ortoborico ad acido metaborico non sarebbe accompagnato da cambiamento nel numero delle molecole: inoltre crediamo che gli abbassamenti della tensione di vapore possano dipendere non solo dal numero delle molecole, ma anche dalla tensione che ha l'acido borico, qualunque sia il modo in cui esso passa nel vapore; quindi naturalmente la tensione di vapore è maggiore di quella calcolata nella ipotesi che esso non ne abbia affatto, come in fondo suppone lo Skirrow.

Noi ci siamo occupati della distillazione delle soluzioni acquose di acido borico in diverse condizioni. Abbiamo trovato che, aumentando la concentrazione delle soluzioni iniziali, aumenta la quantità di acido borico nel distillato. Non abbiamo creduto opportuno di stabilire curve, perchè reputiamo che gli inevitabili errori di osservazione influiscono troppo sui risultati finali: e ciò per diverse ragioni: le soluzioni che distillano sono sempre, in modo assoluto, a basso tenore in acido borico; d'altra parte non si possono prelevare troppo grandi quantità di distillato, altrimenti si cambia di troppo la concentrazione iniziale; inoltre il metodo di analisi, titolazione con soda in presenza di manite o di glicerina, per quanto buono, non è di tale esattezza da potersi impiegare volendo costruire curve rigorose. Nondimeno le nostre osservazioni hanno un valore assai grande anche per molte questioni che si riferiscono ai soffioni boraciferi e alla condensazione e successiva concentrazione delle acque. Le misure segnate con * si debbono al compianto dott. Aldo Bringhenti, che fu assistente in questo Istituto, e di cui tutti ancor deplorano la immatura perdita avvenuta quando con maggiore entusiasmo egli dava alle ricerche e agli studi l'opera sua intelligente e infaticabile.

* *Distillazione semplice delle soluzioni acquose di acido borico.*

| Titolo in H_3BO_3 % della soluzione che distilla | Titolo in H_3BO_3 del distillato ‰ |
|---|---|
| Satura alla temperat. di ebullizione | 0.30 |
| Id. | 0.30 |
| Id. | 0.32 |
| Id. | 0.30 |
| 24.0 | 0.16 |
| 23.8 | 0.20 |
| 20.5 | 0.12 |
| 18.59 | 0.15 |
| 15.0 | 0.19 |
| 14.5 | 0.13 |
| 3.0 | 0.14 |
| 2.26 | 0.17 |
| 2.0 | 0.13 |

* *Distillazione in corrente di vapore.*

| | |
|------|------|
| 15.0 | 0.23 |
| 10.0 | 0.27 |
| 5.0 | 0.23 |
| 1.1 | 0.25 |

**Distillazione in corrente di vapore e dei gas naturali dei soffioni.*

| | |
|-------|-------|
| 23.43 | 0.46 |
| 12.3 | 0.21 |
| 10.04 | 0.16 |
| 9.36 | 0.19 |
| 5.85 | 0.108 |
| 3.64 | 0.10 |
| 1.56 | 0.073 |
| 1.1 | 0.045 |
| 0.46 | 0.039 |

**Distillazione in corrente di vapore e di aria.*

| | |
|------|-------|
| 20.5 | 0.22 |
| 18.4 | 0.25 |
| 13.8 | 0.23 |
| 10.0 | 0.22 |
| 6.2 | 0.143 |
| 4.7 | 0.12 |
| 2.76 | 0.095 |
| 1.08 | 0.088 |

Come si vede, la quantità di acido borico che passa nel distillato si aggira intorno a 0.1-0.2 ‰. Solo per soluzioni molto concentrate si hanno valori più alti, e solo per quelle molto diluite se ne hanno di più bassi: è però da notarsi che le esperienze del dott. A. Bringhenti si proponevano naturalmente uno scopo tecnico.

Come media di molte determinazioni noi abbiamo ottenuto:

| H ₃ BO ₃ ‰ nella soluzione | H ₃ BO ₃ ‰ nel distillato |
|---|--|
| 5 | 0.06 |
| 15 | 0.149 |
| 20 | 0.172 |

Ci siamo poi occupati delle soluzioni sature, ed abbiamo voluto ripetere le esperienze di Skirrow sulle soluzioni stesse in presenza di fase solida. Abbiamo potuto ottenere soluzioni che distillano a una determinata temperatura fissa che corrisponde al punto di ebullizione della soluzione satura, o, per dir meglio, al primo punto di ebullizione della soluzione satura; e possiamo dire che questo punto di ebullizione è 103°.12 alla pressione di

760 mm. Ma per ottenere questo risultato, è necessario prendere tutte le più scrupolose precauzioni per impedire il sovrariscaldamento: in tal caso l'ebullizione comincia ad una temperatura costante, sempre la stessa ripetendo l'esperienza; ed allora si ha anche una quantità costante di acido borico nel distillato, che corrisponde al 0.39 ‰, ossia a 0.0113 molecole di H_3BO_3 per 100 molecole di acqua, contrariamente a quanto aveva trovato lo Skirrow che non era riuscito ad avere valori fissi.

Se però non si prendono precauzioni speciali, allora si hanno valori discordanti sia nella temperatura di ebullizione, sia nelle quantità di acido borico nel distillato, a seconda del come si procede nel riscaldamento. Se si fa in modo che la soluzione con la fase solida si trovi a temperatura maggiore di quella corrispondente alla temperatura di ebullizione della soluzione satura, allora la temperatura di ebullizione va continuamente crescendo, e continuamente e rapidamente va crescendo la quantità di acido borico nel distillato. Così noi abbiamo ottenuto i seguenti risultati, scaldando in appositi bagni il recipiente contenente la soluzione:

| Temperatura della soluzione | Temperatura del vapore | H_3BO_3 ‰ nel distillato |
|-----------------------------|------------------------|----------------------------|
| 104°-105° | — | 0.6 |
| 105°-106° | — | 0.75 |
| 110°-111° | 101° | 1.06 |
| 115°-116° | — | 2.5 |
| 119°-120° | 102° | 3.43 |

Sembrerebbe quindi che non si avesse un punto di ebullizione costante delle soluzioni sature con fase solida, ma invece un primo punto di ebullizione al quale si arriva usando molte precauzioni per evitare un maggiore riscaldamento. Iniziatosi poi una volta questo riscaldamento, avverrebbe che una quantità maggiore di acido borico passerebbe in soluzione, giacchè la solubilità aumenta rapidamente coll'aumentare della temperatura, come dimostrano le nostre esperienze; e in corrispondenza a ciò si innalza il punto di ebullizione e aumenta notevolmente la quantità di acido borico che passa nel vapore. Non si può parlare nè di soluzioni soprasure, perchè è presente la fase solida, nè di soluzioni sopra riscaldate, perchè la ebullizione avveniva regolarmente. Il fenomeno ci sembra assai singolare, e non crediamo che in generale lo possano presentare le soluzioni sature in presenza di fase solida, che non sia volatile o trasformabile, per le quali è da ritenersi che sia una temperatura ben determinata e fissa quella del punto di ebullizione della soluzione satura con fase solida (¹); nè crediamo che vi sieno esempi di un comportamento

(¹) H. W. Bakhuis Roozeboom, *Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre*. II Heft *Systeme aus zwei Componenten*, I, pag. 346.

consimile (1). È a credersi che questo fatto stia in relazione con cambiamenti che si producono nella fase solida e come ipotesi più probabile si presenta quella che l'acido ortoborico cominci a trasformarsi in acido metatorico, e che, sino a quando la trasformazione non è completa, la temperatura cresca: secondo questa interpretazione il punto di ebullizione delle soluzioni sature di acido metatorico dovrebbe trovarsi assai elevato e superiore ad ogni modo alle temperature da noi raggiunte. Anche altre spiegazioni si potrebbero invocare: ma ci asteniamo per ora da parlarne, avendo già iniziato delle esperienze che speriamo ci permetteranno di decidere su questa interessante questione.

Abbiamo poi eseguito altre determinazioni sullo svaporamento delle soluzioni sature con fase solida: la soluzione si manteneva a temperatura costante e si distillava in una debole corrente di aria. Ottenemmo i seguenti risultati:

| Temperatura | ‰ di acido borico nell'acqua di condensazione |
|-------------|--|
| 49° | 0 |
| 61° | 0.14 |
| 65° | 0.20 |

Di qui appare che anche per le soluzioni sature di acido borico, solo tra 50° e 60° l'acido comincia a volatilizzarsi col vapore d'acqua.

(1) G. Th. Gerlach determinò il punto di ebullizione di molte soluzioni non sature e sature (*Ueber Siedetemperaturen der Salzlösungen und Vergleiche der Erhöhung der Siedetemperaturen mit den übrigen Eigenschaften der Salzlösungen*. Z. f. analyt. Chemie, 26, 413, 1887). Egli operava nel seguente modo: faceva bollire la soluzione sino a che non si formava un velo di sostanza solida, e determinava allora il % e la temperatura di ebullizione: notò che a volte la temperatura seguitava ad aumentare un poco, poi l'aumento si arrestava durante la precipitazione: si avrebbe così il punto di ebullizione della soluzione satura. Ora, per le soluzioni di borace il Gerlach trovò i seguenti numeri (loc. cit.):

| | | | | | |
|--------------------------------|------|--------|------|--------|--------|
| Punto di ebullizione | 103° | 103.5° | 104° | 104.5° | 104.6° |
| Concentrazione | 61.2 | 75.4 | 90.8 | 109 | 112.3 |

Nel « Handbuch der anorganischen Chemie » dell'Abegg (II, 1, pag. 310), riportandosi queste determinazioni è detto: « La soluzione che bolle a 103° è satura; le altre sono soprassature ». Ma per quanto noi abbiamo esposto, non si può parlare di soluzioni soprassature in presenza di fase solida, nè di soluzioni soprariscaldate. Si potrebbe invece invocare anche in tal caso l'ipotesi di trasformazioni che subisce il borace. È da osservarsi però che la descrizione che delle sue esperienze dà il Gerlach non è molto chiara, e parrebbe quasi che al di sopra di 103° non si avessero delle vere e proprie soluzioni, ma dei magmi cristallini.

Distillammo poi soluzioni sature di acido borico a pressione ridotta, provocando una vera ebullizione. Si ebbe così:

| Temperatura di ebullizione | H ₂ B O ₃ % nel distillato |
|-------------------------------|---|
| 43° | 0.09 |
| 54° | 0.15 |
| 65° | 0.18 |
| 80°-82° | 0.35 |

Le soluzioni sature di borace sottoposte alla distillazione non ci dettero acido borico nel distillato: anche aggiungendo acido borico sino al 5 %, non ne riscontrammo quantità apprezzabili: non escludiamo che, innalzando la temperatura, non si possano avere risultati diversi. A questo proposito dobbiamo notare come il Mueller e l'Abegg ⁽¹⁾ mostrarono che il borace in soluzione si scinde, colla diluizione, in metaborato ed acido borico libero: quest'ultimo essi determinarono basandosi sul suo coefficiente di spartizione fra la soluzione di borace e l'alcool amilico. Osservarono, però, che, coll'aumentare della concentrazione, sempre maggiori quantità di acido borico vengono consumate, per formare poliborati. Questo potrebbe spiegare il fatto che noi non abbiamo ottenuto acido borico distillando le soluzioni sature di borace anche con aggiunta del 5 % di acido borico.

CONCLUSIONI. In questo lavoro:

1) noi prendiamo in esame le esperienze dello Skirrow sulla volatilità dell'acido borico nel vapore d'acqua e sullo stato in cui esso trovasi in soluzione, e dimostriamo come le sue deduzioni possano ricevere altre interpretazioni, e che perciò le sue conclusioni non sono provate, ma urtano invece contro altri fatti;

2) determiniamo per soluzioni acquose di diversa concentrazione e in diverse condizioni la volatilità dell'acido borico nel vapor d'acqua;

3) stabiliamo il punto di ebullizione della soluzione satura di acido borico con fase solida, e troviamo che a questa temperatura passa nel vapore una quantità costante di acido borico, contrariamente a quanto aveva trovato lo Skirrow. Mostriamo, poi, che il punto di ebullizione di queste soluzioni va continuamente crescendo come pure continuamente crescendo va il contenuto di acido borico nel distillato: e di questo fatto singolare ed importante proponiamo delle spiegazioni;

⁽¹⁾ Borsäure, Amylalkohol und Wasser. Ein Beitrag zur chemischen Theorie der Lösungen. Nach der Breslauer Diss. von Paul Mueller für die Zeitschrift bearbeitet von R. Abegg, Z. f. physik. Chemie, 57, 513, 1907.

4) esaminiamo il comportamento delle soluzioni solide sature di acido borico con fase solida, sia a diverse temperature alla stessa pressione (l'atmosferica), sia facendole bollire a pressione ridotta, e determiniamo la quantità di acido borico che passa nell'acqua di condensazione;

5) troviamo che, facendo bollire soluzioni di borace sature con fase solida, nel vapore non passa acido borico.

Presto ritorneremo su questo argomento e su quello della volatilità dell'acido borico in vapori di solventi diversi dall'acqua.

Matematica. — *Sugli integrali curvilinei del Calcolo delle variazioni.* Nota III di LEONIDA TONELLI, presentata dal Socio S. PINCHERLE ⁽¹⁾.

1. Nella Nota precedente ⁽²⁾ stabilimmo il seguente teorema: *Se al tendere della curva C_1 alla C , la lunghezza della prima tende a quella della seconda, è*

$$\lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} F(x, y, x', y') ds = \int_C F(x, y, x', y') ds.$$

Tale proposizione non è che un caso particolare di quest'altra ben più generale. Indichiamo con $G(x, y, x', y')$ una funzione delle quattro variabili x, y, x', y' , soggetta alle stesse condizioni della F (vedi Nota I, n. 2) e di più soddisfacente all'altra

$$G(x, y, x', y') = \frac{G_{x'x'}}{y'^2} = -\frac{G_{x'y'}}{x'y'} = \frac{G_{y'y'}}{x^2} > 0 \quad (\text{oppure } < 0)$$

per tutti i punti (x, y) del solito campo A e per tutte le coppie di numeri x', y' non nulli insieme. Abbiamo allora il teorema

Se le curve C_1 e C sono rettificabili ⁽³⁾ e la prima tende alla seconda in modo che sia

$$\lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} G(x, y, x', y') ds = \int_C G(x, y, x', y') ds$$

è anche

$$\lim_{C_1 \equiv C} \int_{C_1} F(x, y, x', y') ds = \int_C F(x, y, x', y') ds.$$

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia il 12 luglio 1912.

⁽²⁾ *Sugli integrali curvilinei del Calcolo delle variazioni*, Nota II, questi Rendiconti, 5 maggio 1912.

⁽³⁾ Intenderemo sempre si tratti di curve continue.