

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCLXXXIX.

1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

PUBBLICATI PER CURA DEI SEGRETARI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

• Se i due capi della spirale indotta del rocchetto sono in comunicazione coi soliti grandi condensatori, il fenomeno non muta, tutt'al più si manifesta appena appena la tendenza alla formazione di una scarica diametrale.

• Aumentando la distanza esplosiva della scintilla addizionale, in modo che questa più non si formi, il fenomeno si conserva lo stesso.

• Ho quindi cambiata la disposizione, mettendo uno solo dei capi dell'elica in comunicazione con una delle aste di un piccolo spinterometro unito al rocchetto e fra le quali scoccavano le scintille. Il fenomeno luminoso all'interno della spirale si ha come prima, anzi più bello; sparisce se si deriva al suolo il secondo capo dell'elica.

• Al piccolo spinterometro, ne ho sostituito uno ad aste molto lunghe, munite di lastre metalliche, quale mi ha servito in altra occasione, alla ripetizione di alcune delle esperienze di Hertz. In questo caso pure il fenomeno si mostrò assai evidente.

• Noterò che si osservano delle differenze nei fenomeni luminosi secondari, specialmente di fosforescenza, che accompagnano le scariche, a seconda del senso della corrente eccitatrice del rocchetto; ma queste differenze spariscono quando si passa alle massime rarefazioni.

Chimica. — *Sulla decomposizione di alcune combinazioni ossigenate dell'azoto in soluzioni di acido nitrico.* Nota del dott. CLEMENTE MONTEMARTINI (1), presentata dal Socio A. COSSA.

• In un lavoro presentato alla R. Accademia delle Scienze di Torino nella seduta del 3 gennaio 1892, ho dimostrato che nella reazione tra lo zinco e l'acido nitrico la produzione di ammoniaca non è indipendente dalla concentrazione dell'acido, come aveva asserito H. S-C. Dewille (2), e che di più la produzione dell'acido nitrico cessa quando l'acido ha raggiunta una certa concentrazione. Per spiegare questi risultati si possono fare due ipotesi, cioè che, o la reazione tra acido nitrico e zinco vari col cambiare della concentrazione, oppure che la reazione si mantenga sempre identica, e che i prodotti finali di essa cambino solo perchè varia la loro stabilità di fronte a soluzioni di acido nitrico aventi un diverso grado di concentrazione. Appunto per verificare se a questa seconda causa vanno ascritti i risultati da me ottenuti ho eseguite le ricerche riassunte in questa Nota.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio chimico della R. Scuola d'applicazione per gli Ingegneri di Torino.

(2) C. R. LXX, pag. 20 e 500.

I.

Nitrato d'ammonio.

• Le prime ricerche si riferiscono al nitrato d'ammonio perchè in questo stato appunto si trova l'ammoniaca nelle soluzioni da me studiate.

• Titolai una soluzione acquosa del sale puro, determinando in porzioni di essa l'ammoniaca che spostavo con ossido di magnesio. Partendo da questa soluzione, preparai soluzioni così neutre come acidificate con acido nitrico nelle quali ho determinata l'ammoniaca a vari intervalli di tempo. La temperatura delle soluzioni durante tutto il tempo delle esperienze si mantenne da 10° a 15°. Le quantità di ammoniaca riportate nel seguente prospetto si riferiscono ad un litro di soluzione; ognuna di esse poi è la media di almeno due determinazioni. Sotto la colonna HNO₃ vi è il titolo acido della soluzione; la seconda colonna indica l'ammoniaca contenuta nella soluzione al principio dell'esperienza, le altre colonne le quantità di ammoniaca trovate rispettivamente dopo 30, 80, 120 giorni.

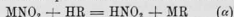
HNO ₃	AMMONIACA			
	al principio	30 giorni	80 giorni	120 giorni
—	0.0047	0.0048	0.0050	—
—	0.0332	0.0336	0.0336	—
—	0.0936	0.0869	0.0932	—
—	4.43	—	4.43	4.60
0.10	0.0056	0.0051	0.0049	—
0.50	0.0360	0.0344	0.0360	—
2.00	0.0897	0.0838	0.0845	—
60.00	0.9071	—	0.9065	—

Dunque, anche dopo un tempo abbastanza lungo, il nitrato d'ammonio alla temperatura ordinaria non si decompone nè in soluzione diluita, nè in soluzione concentrata, neppure se la soluzione è acida.

II.

Acido nitroso.

• Berthelot (1) ha dimostrato che mettendo dei nitriti in soluzioni diluite di vari acidi si ha intero spostamento dell'acido nitroso secondo l'equazione



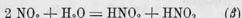
(1) Ann. de Chim. et de Phys. (5) VI, pag. 147.

ove M è metallo monovalente ed R un residuo d'acido monobasico. La reazione avviene diversamente quando l'acido è concentrato; è noto che in tal caso si ha produzione di ipozotide che, a seconda degli acidi, si libera o si combina con essi.

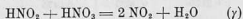
• Considero solamente ciò che avviene per l'acido nitrico. Con questo acido concentrato e nitrito potassico si ha istaneamente formazione dell'ipozotide; ciò si rileva dal colore giallastro assunto dalla soluzione e dai vapori rutilanti che si svolgono. Dalla seguente esperienza si può dedurre come si compia la reazione.

• A 50 c. c. di acido nitrico di ordinaria concentrazione (70 % di HNO_3) tenuti in ampio matraccio a collo molto lungo, aggiunti 10 c. c. di una soluzione titolata di nitrito potassico corrispondenti a gr. 0.1724 di acido nitroso; la soluzione si colorò in giallo ed incominciarono a svolgersi vapori rossi. Senza dar tempo a questi vapori di uscire dal matraccio, aggiunti d'un colpo molt'acqua in guisa da non avere elevazione sentita di temperatura per le calorie di diluizione dell'acido nitrico. Determinai poscia immediatamente l'acido nitroso contenuto nel liquido col permanganato di potassio, ed ebbi gr. 0.1718 cioè l'intera quantità di acido nitroso impiegato.

• Ora ammettendo che tutto l'azoto del nitrito potassico si converta in ipozotide, siccome per l'aggiunta di molt'acqua ed a freddo l'ipozotide si converte in acido nitroso secondo la reazione



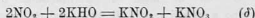
si dovrebbe nella determinazione fatta col permanganato potassico trovare solo la metà dell'acido nitroso impiegato e non l'intera quantità. Il risultato avuto si può solo spiegare ammettendo che, nella decomposizione dell'acido nitroso in presenza di acido nitrico concentrato, la produzione dell'ipozotide provenga anche da riduzione dell'acido nitrico, e per l'esperienza riportata la reazione tra i due acidi deve rappresentarsi coll'equazione:



• Si può quindi concludere che l'esistenza dell'acido nitroso in presenza dell'acido nitrico non sarà più possibile quando quest'ultimo abbia una concentrazione tale che invece dell'equazione (α) si verifichi la (γ). Per studiare in quali speciali condizioni si manifesta l'una reazione piuttosto dell'altra ho eseguite le esperienze seguenti.

• Misi porzioni di 60 c. c. di soluzioni di acido nitrico a vario titolo in una boccia a tre tubulature. Per una delle tubulature laterali passava un tubo che pescava sino al fondo della boccia e dava passaggio ad una corrente di idrogeno puro. Dall'altra tubulatura laterale partiva un tubo che serviva per l'efflusso dell'idrogeno e che comunicava con una bolla di Liebig contenente una soluzione di potassa caustica. Finalmente per la tubulatura centrale passava l'estremità affilata di una buretta graduata chiusa da rubinetto.

Quando l'idrogeno aveva spostata tutta l'aria dall'apparecchio, si lasciava cadere dalla buretta graduata una certa quantità di soluzione titolata di nitrito potassico il quale si decomponeva secondo l'equazione (α) o (γ). La corrente di idrogeno impediva che il biossido d'azoto svolgentesi per la decomposizione dell'acido nitroso nel caso della reazione (α), si convertisse in presenza dell'aria in ipozotide e quindi rigenerasse acido nitroso. Trascorso un certo tempo, 20 minuti sempre, determinavo l'acido nitroso rimasto nella boccia, oppure, se la soluzione si colorava in giallo, determinavo l'acido nitroso che si aveva nella boccia dopo l'aggiunta di molt'acqua (ponendo ogni cura nel non lasciar sfuggire vapori di ipozotide) e l'acido nitroso che si generava nella bolla di Liebig in causa dell'ipozotide trasportatavi dall'idrogeno. La reazione che si ha nella bolla di Liebig avviene esattamente secondo l'equazione.



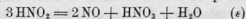
come ho dimostrato nel lavoro accennato al principio di questa Nota.

• Le esperienze furono eseguite alla temperatura di 18°; esse si trovarono riunite nella seguente tavola, ove sotto la colonna *Somma* sta la somma dell'acido nitroso rimasto nella boccia e di quello prodottosi nella bolla di Liebig.

HNO ₂	HNO ₂ impiegato	HNO ₂ trovato nella		Somma
		boccia	bolla	
0.00	0.2100	0.2088	—	—
10.45	0.2069	0.1860	—	—
20.00	0.2112	0.1595	—	—
30.50*	0.2156	0.1373	—	—
40.00	0.2155	0.0924	0.1221	0.2115
50.00	0.2143	0.0752	0.1363	0.2115
60.00	0.2170	0.0625	0.1475	0.2100

* Cominciano ad aversi tracce di vapori rossi.

• Come si vede le quantità di acido nitroso rimasto nella boccia crescono al crescere della concentrazione dell'acido nitrico. Per le prime quattro esperienze in cui non compaiono vapori rossi, questo significa che la velocità di decomposizione dell'acido nitroso che si compie secondo l'equazione



aumenta insieme alla concentrazione dell'acido. Nelle altre tre esperienze l'idrogeno esporta ipozotide che va a fissarsi sulla potassa.

• Se ora si considera la *Somma* delle porzioni di acido nitroso rimasto nella boccia e generatosi nella bolla di Liebig, si può ritenere, viste le perdite inevitabili, che essa rappresenti tutto l'acido nitroso impiegato. Questo

non potrebbe accadere, se tutto l'acido nitroso non reagisse col nitrico secondo l'equazione (γ), perchè se parte reagisse secondo la (α) vi dovrebbero essere perdite per biossido d'azoto non fissato dalla potassa. È pertanto giusto dedurre che la reazione (γ) la quale comincia a presentarsi per soluzioni d'acido nitrico al 30 per cento circa insieme alla (α), rappresenta poi da sola la decomposizione dell'acido nitroso in presenza di acido nitrico al 40 per cento.

• Nelle prime quattro esperienze in cui il nitrito si decompone secondo la reazione (α) e l'acido nitroso secondo la (ϵ), la concentrazione rispetto all'acido nitroso varia tanto poco che è lecito coi riferiti risultati calcolare le quantità di acido nitroso che si decomporrebbero in venti minuti, per soluzioni aventi una concentrazione (rispetto all'acido nitroso) eguale alla media delle date. Si potrà con tali calcoli vedere come cresce la decomposizione dell'acido nitroso al crescere della concentrazione dell'acido nitrico.

• Un altro criterio dell'influenza della concentrazione dell'acido nitrico nella velocità di decomposizione dell'acido nitroso si può avere deducendo dall'equazione

$$k = \frac{1}{T} \log \frac{C_0}{C}$$

di decomposizione sua (¹), la costante k nelle singole esperienze. Tale deduzione è possibile sempre, perchè le concentrazioni rispetto all'acido nitroso sono pressochè identiche.

• Nel seguente prospetto sono esposti i dati in questione:

HNO ₂	Perdita in HNO ₂	k
0.00	0.0012	0.0406
10.45	0.0213	0.1386
20.00	0.0516	0.3657
30.50	0.0766	0.5880

• Prendendo due assi e costruendo le curve rappresentanti le perdite in acido nitroso ed i valori di k in funzione delle concentrazioni dell'acido nitrico, si vedrebbe che tali curve si riducono a rette, eccezion fatta per punti corrispondenti a piccole concentrazioni (inferiori al 5 per cento). Si può quindi dire che *la velocità di decomposizione dell'acido nitroso in soluzioni acide per acido nitrico, cresce proporzionalmente alla concentrazione dell'acido nitrico*. Questa legge sussiste per soluzioni tra 5 e 30 per cento, per concentrazioni superiori la reazione (γ) entra nella rappresentazione del fenomeno.

(¹) Il simbolo C_0 rappresenta la concentrazione iniziale, C la concentrazione dopo il tempo T