

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 — *Ossidazione anodica dell'ammoniaca in ambiente acido in presenza dei sali d'argento* (1). Nota di G. SCAGLIARINI e A. CASALI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Marshal (2) aveva notato che l'ossidazione dell'ammoniaca coi persolfati avviene in modo tumultuoso soltanto, quando siano presenti sali d'argento. Facendo agire un persolfato sopra un sale di ammonio in presenza di un sale di argento, lo stesso autore riconobbe che non si liberava la quantità calcolata di ossigeno, ma parte dell'ossigeno attivo andava ad ossidare ad acido nitrico l'ammoniaca combinata. In assenza di sali d'argento, tale ossidazione è appena avvertibile. Però Marshal non fece determinazioni quantitative; soltanto asserì che con soluzioni più concentrate sia rispetto al persolfato, sia rispetto al sale d'argento si sarebbero forse potute ottenere quantità rilevanti di acido nitrico, specialmente a temperatura elevata.

Lo studio del fenomeno fu ripreso da R. Kempf (3) il quale, ossidando il solfato ammonico con persolfato in soluzione diluita di acido solforico, trovò che in presenza di un sale d'argento, e con eccesso di persolfato, si può avere l'ossidazione quasi completa dell'ammoniaca ad azoto e in piccola parte, ad acido nitrico. L'energica azione ossidante fu dall'autore attribuita solo al perossido d'argento, non all'acido persolforico od agli altri agenti che da esso prendono origine (come ozono, acido di Caro, ed acqua ossigenata), perchè, in assenza di un sale d'argento, l'ammoniaca combinata non viene dal persolfato in soluzione acida ossidata ad acido nitrico.

Non molto tempo prima degli autori surriferiti, W. Traube e Biltz (4) osservarono che l'ammoniaca può venir ossidata coll'ossigeno anodico ad acido nitroso e nitrico, qualora l'elettrolita contenga disciolto un sale ramico.

Data però la grandissima somiglianza di comportamento del rame e dell'argento, spiegata dalla loro posizione nel sistema periodico, pensammo di riunire le condizioni di esperienza, realizzate da Traube e Biltz, colle altre di Marshal e Kempf; e precisamente vedere se si poteva ossidare anodicamente ad acido nitrico una soluzione acida di solfato ammonico, al rame sostituendo l'argento come catalizzatore. Tanto più che a questo nostro modo di vedere stava in appoggio il fatto che l'ossigeno dei persolfati quasi sempre agisce analogamente all'ossigeno che si svolge nell'elettrolisi.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Chem. N. 83, 76; Proc. Roy. Soc., 23, 163.

(3) Berichte, 38, 3792.

(4) Berichte, III (1904), pag. 3180.

Difatti, come avevamo previsto, il risultato sperimentale fu positivo, giacchè, anche tenuto conto della piccolissima quantità di acido nitrico formatosi nella ossidazione per la presenza dell'acido solforico (¹), la reazione dell'acido nitrico nel liquido anodico riuscì sensibilissima, tanto che ci parve non privo di interesse lo studiare il fenomeno dal lato quantitativo; il ricercare cioè l'influenza che ha nel processo la temperatura, la concentrazione dell'ammoniaca sottoposta all'ossidazione, la concentrazione del catalizzatore, ed infine l'influenza del tempo, tentando di afferrare, se era possibile, le condizioni in cui si verifica il massimo di rendimento.

Come recipiente per l'elettrolisi ci servimmo di una cellula porosa del diametro di 47 mm., alta 125 mm. e di circa 3 mm. di spessore, e di un bicchiere di vetro del diametro di 94 mm. ed alto 165 mm. L'interno del vaso da pile servì come spazio anodico; in esso era contenuta la soluzione di solfato ammonico e di solfato d'argento che funzionava da catalizzatore, nel bicchiere di vetro una soluzione di acido solforico al dieci per cento circa, nella quale era immersa la cellula. Gli elettrodi erano di platino; l'anodo, di forma cilindrica, della superficie complessiva di cm² 45, ed il catodo che pescava nella soluzione di acido solforico al dieci per cento, era in forma di lastra, della superficie complessiva di cm² 54. Osservammo che nel processo non si forma affatto acido nitroso.

Il modo di procedere per le determinazioni quantitative era il seguente: si prelevavano dal liquido anodico determinate quantità di soluzione trascurando un po' arbitrariamente il liquido esterno che conteneva appena tracce di acido nitrico migrato per conduzione. Scacciavamo completamente con barite tutta l'ammoniaca, si faceva passare nel liquido una corrente di anidride carbonica per eliminare l'eccesso di barite e si concentrava il liquido filtrato, sia per scomporre il bicarbonato che si fosse eventualmente formato, sia per ottenere una minore quantità di liquido su cui operare.

Su questo liquido contenente l'acido nitrico allo stato di nitrato di bario, si procedeva o col metodo Schulze-Tiemann o, meglio, precipitando il bario legato all'acido nitrico come solfato. Naturalmente, in questo ultimo caso si dovette tener conto della piccola solubilità del carbonato di bario facendo le debite correzioni.

Nelle seguenti tavole sono riportati i risultati delle nostre esperienze, con le relative deduzioni.

INFLUENZA DELLA TEMPERATURA.

Liquido anodico. Soluzione solfato ammonico dieci per cento satura di solfato di argento a 15°.

(¹) I dati riportati nelle tabelle che seguono, furono corretti sottraendo ad essi la quantità di acido nitrico che si forma durante il processo ossidativo per la presenza dell'acido solforico.

Liquido catodico. Soluzione di acido solforico al nove o dieci per cento.
Intensità di corrente: A $2\frac{1}{2}$. — *Caduta di potenziale:* Volts 15.
Durata dell'esperienza: Ore 3.

| Temperatura | Acido nitrico in grammi contenuto in 50 cc. di elettrolita | Quantità di acido nitrico formatosi per 100 gr. di solfato ammonico |
|-------------|--|---|
| 0° | 0,00648 | 0,1296 |
| 10 | 0,01312 | 0,2624 |
| 45 | 0,01458 | 0,2916 |
| 57 | 0,04870 | 0,9740 |
| 72 | 0,13574 | 2,7148 |
| 90 | 0,15766 | 3,1532 |

INFLUENZA DELLA CONCENTRAZIONE DEL SOLFATO AMMONICO.

Liquido anodico: Soluzioni di solfato ammonico alle varie concentrazioni sature di solfato d'argento a 15°.

Liquido catodico: Come precedente. — *Intensità di corrente:* come precedente. — *Caduta di potenziale:* Come precedente.

Durata dell'esperienza: Come precedente.

Temperatura: 90°.

| Concentrazioni | Acido nitrico in grammi contenuto in 50 cc. di elettrolita | Quantità di acido nitrico formatosi per 100 gr. di solfato ammonico |
|----------------|--|---|
| 10 % | 0,15766 | 3,1532 |
| 30 % | 0,15982 | 1,0655 |
| 50 % | 0,16284 | 0,6514 |

INFLUENZA DEL TEMPO.

Liquido anodico: Come nella prima tabella.

Liquido catodico: Come precedente.

Intensità di corrente: Come precedente. — *Caduta di potenziale:* Come precedente.

A 72° di temperatura

A 15° di temperatura

| Ore | Acido nitrico in grammi contenuto in 50 cc. di elettrolita | Quantità di acido nitrico in grammi formatosi per 100 gr. di solfato ammonico | Ore | Acido nitrico in grammi contenuto in 50 cc. di elettrolita | Quantità di acido nitrico in grammi formatosi per 100 gr. di solfato ammonico |
|-----|---|---|-----|---|---|
| 3 | 0,13574 | 2,7148 | 3 | 0,01312 | 0,2624 |
| 5 | 0,15852 | 3,1704 | 6 | 0,02009 | 0,4018 |
| 7 | 0,16996 | 3,3992 | 9 | 0,02305 | 0,4610 |

Sono state fatte, queste due esperienze, una a 15° e l'altra a 72°, per varie ragioni, e principalmente a temperatura bassa, perchè, data la piccola concentrazione del catalizzatore, era permesso di condurre l'esperienza per oltre nove ore senza che il liquido s'impoverisse completamente di esso, mentre che questo inconveniente succedeva dopo poco più di sette ore, mantenendo la temperatura a 72°. Per ragioni di comodità di esperienza, data la lunga durata di essa, si è tenuto i 72° come *optimum*, anzichè i 90°.

Dai risultati riportati in queste tavole, si può concludere quanto segue:

1°) che la temperatura ha influenza positiva nel processo, tanto che a 90°, circa in tre ore, su 100 gr. di solfato ammonico si ottengono quasi 3,5 gr. di acido nitrico;

2°) che la concentrazione del solfato ammonico esercita al contrario un'azione negativa, tanto da sussistere una proporzionalità fra l'aumento della concentrazione di esso e la diminuzione della quantità di acido nitrico che si forma;

3°) che non esiste perfetta proporzionalità fra durata dell'esperienza e rendimento in acido nitrico, il che dipende, molto probabilmente, dall'impoverirsi della soluzione anodica di catalizzatore per migrazione di esso al catodo. Il catalizzatore, per altro, sembrerebbe esercitare, oltre che un'azione di presenza, anche una azione di quantità. Ciò ci proponiamo di dimostrare in un prossimo lavoro.