# SULL'ACQUA NITRIFERA DELLA GROTTA DI S. CATALDO A MODICA, ...

Digitized by Google

Digitized by Google

426.
21

S

# SULL' ACQUA
# NITRIFERA
## DELLA GROTTA DI S. CATALDO
### A MODICA (SICILIA)

(Proprietà di Francesco Terranova)

## RICERCHE CHIMICHE

Fatte nel Laboratorio di Chimica organica ed inorganica
della R. Università di Catania

DIRETTO DA

ORAZIO SILVESTRI

PRATO

TIPOGRAFIA FF. GIACHETTI

1866.

Digitized by Google

Digitized by Google

426.
21

# PREFAZIONE

La città di Modica in Sicilia — Idea generale topografica e geologica del suolo su cui giace — Località favorevoli a ricerche prestoriche — Grotta di S. Cataldo — La carrozza di oro e il maestro morto — Acqua nitrifera della grotta — Condizioni della sorgente — Fatti relativi alla origine del sal nitro — Perchè si sono intrapresi gli studj chimici analitici che ora si espongono.

Al mezzogiorno della parte orientale della Sicilia, a dieci miglia di distanza dal mare africano, in un suolo molto ineguale per valli, scoscendimenti e dirupi, giace la pittoresca città di Modica centro della antichissima contea dello stesso nome. Questa città orientata da S. E. al N. O. può dirsi divisa da tre valli o *Cave* due delle quali, quella del torrente S. Maria a greco e l'altra del torrente S. Francesco a maestro, confluiscono per costituire a guisa di una Y la valle più grande del torrente che attraversa Modica, il fabbricato della quale trovasi distribuito in modo bizzarro a varie altitudini sui versanti che si guardano di tre monti denominati con termine locale *Timpe,* cioè la Timpa dei Giganti, la Timpa Idria e la Timpa del Pizzo.

Queste timpe sulle cui creste si vedono vegetare rigogliosi i mandorli e le carubbe, ma del resto con aspetto

Digitized by Google

più o meno alpestre sul loro declive, si presentano geologicamente costituite nella loro parte superiore da uno strato di terreno di trasporto atto alla vegetazione e questo terreno è di recente data come lo dimostrano i resti di molluschi terrestri di specie viventi come *Helix vermiculata, Bulimus decollatus* etc. Inferiormente a questo strato succede una serie di stratificazioni più o meno inclinate di un calcare tufaceo bianco giallognolo talvolta tenero e friabile, tal' altra assai duro e tenace nel quale ultimo stato è molto opportunamente utilizzato per le costruzioni a guisa del travertino. Esso che deve ritenersi come un calcare terziario raramente mostra nel suo interno dei resti organici ma, specialmente nella parte sua più bassa della serie di stratificazioni sovrapposte, presenta o in forma di arnioni o di strati intercalati e quasi formanti un graduato passaggio col medesimo, delle concentrazioni di selce piromaca, che scintilla con l'acciarino, di aspetto giallo scuro. E qui giova richiamare l'attenzione dei geologi sopra un fatto che merita a parer mio tutto l'interesse per ciò che riguarda le ricerche prestoriche di cui adesso giustamente si preoccupano con ardore gli scienziati come fonte di utili conoscenze circa la vita e la storia dei nostri più antichi padri. — Al di sotto delle concentrazioni stratiformi di silice piromaca si trovano spesso scavate, come vedesi per esempio nel luogo detto il *Tondo dietro al Crocifisso*, delle grotte le quali si inoltrano moltissimo in senso orizzontale sotto terra e verosimilmente come anche ora sono utilizzate dai coloni, dovettero esser fatte dagli antichi dell'epoca della pietra per servire appositamente di abitazioni tanto più che le pareti di queste grotte in cui compariscono gli strati

Digitized by Google

di silice piromaca rendevano ad essi facile il mezzo di fabbricarsi armi, utensili domestici ec. essendo appunto di questo materiale che si servivano per tali oggetti prima che si conoscessero i metalli. — Nel breve tempo di mia permanenza in Modica ho fatto qualche superficiale ricerca in una caverna, ho trovato alcuni pezzi di silice tagliati a guisa di azza incompleta con spigoli taglienti, ma di forma molto semplice talchè non saprei decidere se questi sieno stati artificialmente fatti oppure caduti dalle pareti della grotta con fratture di clivaggio accidentali rappresentanti quella forma. Certo si è che i paleoetnologi potrebbero avervi campo di utili ricerche.

Ciò premesso nella piccola valle ove scorre il torrente S. Maria, sul primo montare di una delle tante rupi alpestri che per mezzo di erte salite mettono in comunicazione la parte bassa con la parte alta della città e precisamente in quella che trovasi sostenere nella sua cima l'antico castello, vi è una grotta di popolare rinomanza che porta il nome di grotta di S. Cataldo della quale il volgo conserva delle particolari tradizioni come che vogliasi ritenere per certo che servisse di ritiro al santo di cui porta il nome: e presso la gente pregiudicata da false credenze dominano tuttora delle idee strane riguardo alla medesima, tra le altre quella che un maestro muratore che vi scavasse dovrebbe trovarvi una carrozza di oro appartenente al Santo e ciò sarebbe per di lui mala ventura perchè immediatamente dopo verrebbe sorpreso dalla morte. — La grotta è aperta a S. E. e trovasi all'altezza di 322$^{m}$, 62 sul livello del mare, scavata nel solito calcare tufaceo biancogiallognolo (che l'analisi chimica mi ha dimostrato con-

Digitized by Google

tenere 0, 256 di carbonato di magnesia in ogni 100 parti) e poichè esso calcare è tutto spaccato e molto permeabile all' acqua, presenta la grotta nelle sue pareti umide come un gemere continuo che si risolve in ristagni d' acqua in alcuni punti del suolo scavati a guisa di piccoli serbatoj.

In uno scrittore del 1653 che tratta la storia di Modica antica « *Placidi Carrafae — Motuca illustrata — Panormi* 1653, » a pag. 5 ove parla delle acque di Modica ho trovato il seguente passo « *Rivus insuper emanat sub Castro calidus et solutivus cognomenti Sancti Cataldi* ». La corrispondenza della ubicazione fa credere come certo che lo scrittore si riferisca all'acqua in discorso la quale perciò deve credersi come conosciuta fino da antico per le sue proprietà particolari e come tale lo dimostra anche il nome che fino da remota data porta la località ove essa si trova detta *del sal nitro,* perchè l' acqua è molto nitrifera, come si prova nello sviluppo di questa memoria, e sembra anzi che una volta fosse anche utilizzata per la estrazione di tale prodotto.

La grotta che è stata soggetta a nuovi scavi per avere l'acqua in maggior quantità, presenta quà e là degli spacchi, delle soluzioni di continuità e tra queste una specie di pozzo profondo circa 6 metri tutto tappezzato nelle pareti da concrezioni calcaree e anche da cristallizzazioni scalenoedriche di calcite. Un fatto curioso è che tanto queste concrezioni, come i detti cristalli, come le pareti degli spacchi e meati della roccia sono di aspetto come affumicato per uno strato nerastro che li ricopre. Nè questo è da confondersi con una vera affumicatura che si osserva nelle vecchie pa-

Digitized by Google

reti della grotta che ha servito anche in questi ultimi tempi come di ricovero a qualche famiglia colonica, poichè ove si scava e si mette per la prima volta al giorno qualche vacuo del calcare, questo si presenta rivestito quasi costantemente da uno straterello nero che tinge le dita toccandolo. Questa circostanza si riferisce alla origine del sal nitro; infatti l' analisi chimica dimostra che la sostanza pulverulenta nera appartiene ai prodotti umici con avanzi di sostanza organica e con abbondanza di perossido di ferro accompagnato da manganese. È a questi prodotti che M. Millon (1) attribuisce anche l'importanza di servire come di intermezzo per facilitare la ossidazione dell'azoto delle materie organiche azotate. Infatti si sa che il nitro è sempre associato a delle sostanze organiche e che un fatto generale che accompagna la produzione del medesimo è la presenza di una roccia porosa la quale abbia la proprietà di essere facilmente permeabile all'acqua (2). Considerando la natura del materiale in cui è scavata la grotta che abbiamo detto essere in tale località molto poroso, considerando la sua posizione inferiore all' antico castello delle prigioni e ad una parte del fabbricato della città, è da ritenersi come molto probabile che la nitrificazione delle pareti della grotta è dovuta alla filtrazione lenta di liquidi che trasportano attraverso le masse porose in cui si apre la grotta, le sostanze organiche che possono trovarsi alla parte superiore.

(1) Sur la nitriére de Tagunca, dans l' état de l'équateur par M. Bossingault — Ann. de phy. et de Chimie Tom. VII. pag. 358. 1866.

(2) Extrait d'une lettre de M. Chabrier sur le nitre exploité en Algerie — Ann. de phy. et de Chim. Tom. VII. pag. 371. 1866.

Digitized by Google

Il sal nitro, che allo stato di nitrato di soda è uno degli elementi minerali che più abbonda nell'acqua di S. Cataldo, è molto diffuso in natura: si trova nell'acqua del mare, dei fiumi, di pioggia, nella neve, nella grandine, nella rugiada, si produce nella terra e nell'aria: allorchè un corpo brucia in seno all'atmosfera vi è il più spesso ossidazione di azoto e comparsa di un prodotto nitroso. Tuttavia se il sal nitro è frequente in natura è quasi sempre in piccolissime proporzioni: le località dove si trova abbondante sono assai rare. L'acqua dunque nitrifera di S. Cataldo di cui è parola era importante a conoscersi per ciò che riguarda la sua completa natura minerale e facilmente ho accettato l'invito che mi faceva il Sig. Francesco Terranova proprietario della medesima di istituirvi le ricerche che vengono qui appresso esposte. Nel farle ora conoscere non posso però trascurare di richiamare l'attenzione su quello che ho creduto utile di premettere nel pubblicare altre analisi di acque (1) per ciò che riguarda il grado di importanza che si deve dare a questi lavori e la necessità di esporre con alquanto dettaglio i metodi di ricerca applicati, per dare più facile mezzo per potere di tanto in tanto ripetere gli esperimenti e con giusta comparazione provare la costante o mutabile condizione minerale di quelle acque che possono ricevere importante applicazione.

(1) Analisi chimica di due nuove acque minerali della Toscana — di O. Silvestri (Rendiconto dei lavori chimici eseguiti nel gabinetto di Chimica della R. Università di Napoli — Napoli 1863 fasc. 1)

Analisi chimica dell' acqua della Salute di Montecatini in Toscana — eseguita da O. Silvestri — Firenze 1863.

Digitized by Google

## ARTICOLO I.

### Osservazioni ed esperienze fatte alla sorgente

Il dì 5 Agosto 1866 mi trovava in Modica in compagnia del mio allievo Dott. Giuseppe Pulvirenti Palumbi (1) e quivi mi era recato per determinare i caratteri fisici e chimici che presenta l'acqua nitrifera di S. Cataldo, quelli specialmente che era necessario riconoscere sul posto.

A. L'acqua è limpidissima nelle vasche ove si raccoglie: messa in paragone con acqua potabile accenna ad un colore sensibilmente paglino, ha un sapore fresco e salmastro, manca di odore.

B. Mantiene la sua limpidità anche lasciata a sè per molto tempo in un vaso a larga apertura. Se però si fà prolungatamente bollire vi si rende evidente un precipitato, che rimane aderente alle pareti del recipiente in cui si è fatto l'esperimento; questo deposito che è costituito di carbonato di calce con carbonato di magnesia è dovuto ai bicarbonati di queste basi disciolti nell'acqua, i quali con l'ebullizione perdono parte dell'acido carbonico e si riducono a carbonati semplici insolubili.

(1) Mi è grato far noto che nell'intrapendere queste ricerche il detto Sig. Pulvirenti mi ha prestato una assistenza molto operosa ed intelligente.



Digitized by Google

C. Il modo però con cui si raccoglie quest'acqua, che è come una infiltrazione che geme da estesa superficie, non permette alla medesima di tenere disciolte altro che delle piccolissime quantità di bicarbonati, poichè questi si decompongono prima che l'acqua si raccolga, producendo delle sottili incrostazioni di carbonato calcare e di magnesia. Tanto è vero che pochissimo deposito di tal natura si nota anche nel fondo delle vasche e l'acqua direttamente trattata con acqua di calce o con cloruro di calcio ammoniacale non da quasi precipitato bianco o questo è appena sensibile.

D. L'acqua presenta la temperatura dell'ambiente. Il dì 5 Agosto ho trovato a ore 7. antimeridiane la temperatura esterna della grotta di 21. C. — la temperatura interna della grotta di 20.° C. — la temperatura dell'acqua di 17.ª C. — questa differenza di tre gradi fra la temperatura dell'acqua e la temperatura esterna è però accidentale e dovuta al più facile riscaldarsi dell'aria per effetto del sole di quello che non sia del suolo su cui si raccoglie l'acqua.

E. Per aggiungere qui alle proprietà fisiche già menzionate quella del peso specifico quantunque la determinazione non l'abbia fatta sul posto, ma in laboratorio (però sopra acqua attinta da recente) dirò che eseguita e replicata l'esperienza col metodo di Regnault raffreddando l'acqua fino alla temperatura di 0° col circondarne l'ampollina col ghiaccio fondente e mantenuta in quelle condizioni finchè il volume non è rimasto costante ho avuto i seguenti resultati

| | | Acqua distillata 1<br>Densità a 0.° | Media |
|---|---|---|---|
| Esperienza | I.ª | 1,00454 | 1,00447 |
| | II.ª | 1,00441 | |

F. Sottoposta l'acqua alla evaporazione lascia un residuo

Digitized by Google

assai notevole che ho determinato esattamente per mettere in paragone alla sua densità la quantità di sostanze fisse che tiene disciolte — Ne ho perciò versate in due piccole cassule di porcellana delle quantità determinate, le ho evaporate lentamente a moderato calore e prima che i residui giungessero completamente a secchezza le ho poste e tenute per un certo tempo fino a invariabilità di peso nella stufa Gay Lussac alla temperatura di 100° C. onde espellere le ultime porzioni di acqua e seccare perfettamente in quelle condizioni le sostanze saline residuali — Eccone i resultati

| | | Acqua in vol. (temp. 15° C) | Acqua in peso | Residuo | Media | Residuo in 1000 p. in volume di acqua 1 litro | Residuo in 1000 p. in peso di acqua 1 Chilogr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Esp. | I.ª | 20.cc | 19,gr960 | 0,gr1550 | 0,gr1552 | 7,gr7600 | 7,gr8256 |
| | II.ª | 20.cc | 19,gr960 | 0,gr1555 | | | |

Fatta l'esperienza in grande evaporando a secco 12. litri di acqua, e tenendo il residuo per 20 giorni sotto una campana con acido solforico ho avuto un residuo di 92gr,313 il quale diviso per 12 dà 7gr,776 che poco differisce dal residuo 7gr,760 trovato col calcolo partendosi da 20.cc e la piccola differenza essendo in più, è giustificata dalla difficoltà di poter seccare completamente la quantità notevole di residuo.

G. Immergendo nell'acqua delle carte di laccamuffa arrossite, o del colore naturale, queste non presentano nessuna alterazione nel loro colore e dimostrano essere l'acqua perfettamente neutra.

H. Se al collo di un pallone in cui si assoggetta l'acqua all'azione del calore, si adatta con opportuno tappo di sughero un tubo di cristallo aperto ai due estremi e contenente internamente una strisciolina di carta bianca imbevuta di acetato di piombo, in modo che tutto il gas che si svi-

Digitized by Google

luppa al principio dell'ebullizione sia obbligato a traversare detto tubo e venire in contatto con la carta, si osserva che questa non subisce alcun cambiamento di colore e non manifesta alcun'annerimento che caratterizzi la presenza della più piccola traccia di gas acido solfidrico. Ciò concorda coll'essere l'acqua del tutto inodora.

I. Col prussiato giallo di potassa non dà alcun precipitato che accenni alla presenza del ferro e non acquista altra colorazione che quella gialla del reattivo. Avendo fatta contemporaneamente l'esperienza comparativa con acqua distillata non si è notata differenza sensibile fra l'uno e l'altro caso. neppure dopo 4. o 5. giorni. Col solfocianuro di potassio pure non dà alcuna reazione.

K. Col solfidrato di ammoniaca l'acqua s'intorbida appena in bianco per alcune sostanze, che vengono in seguito determinate, precipitabili per mezzo della sola ammoniaca.

L. Versando direttamente nell'acqua del bicloruro di platino ed un miscuglio di alcool ed etere non dà subito alcun precipitato giallo cristallino che caratterizza la presenza della potassa, mentre lo dà abbondante l'acqua concentrata come in seguito verrà esposto.

M. Per verificare direttamente la natura e quantità relativa dei gas che si trovano disciolti nell'acqua ho fatto il seguente esperimento. Ho riempito alla sorgente un pallone di cristallo al collo del quale mentre l'acqua giungeva a colmo ho unito un tubo adduttore doppiamente ricurvo, e ripieno totalmente di liquido, e munito di un buon tappo di sughero il quale ho applicato all'apertura del pallone col tubo senza la più piccola bollicina d'aria. Ho immerso quindi l'estremità ripiegata del tubo adduttore in un bicchiere in cui ho capovolto e precisamente sopra la detta estremità un tubo graduato di cristallo; tanto questo quanto il bicchiere aveva precedentemente riempiti di acqua calda. cioè non più capace di tenere disciolta e di sciogliere alcuna sostanza gassosa. Ciò fatto ho riscaldato l'acqua del pallone: prima che il liquido giunga alla temperatura dell'ebullizione ho osservato svilupparsi una quantità di bolle gassose che

Digitized by Google

ne attraversano la massa e si raccolgono alla parte superiore del collo del pallone, e quando la quantità del gas è tale da vincere con la sua propria forza elastica la resistenza che gli presenta il liquido contenuto nel tubo adduttore e nel tubo graduato, espelle l'acqua del primo e comincia a raccogliersi nell'estremità superiore del secondo. Intanto l'acqua sempre più riscaldandosi giunge ben presto a bollire, emettendo i gas che teneva disciolti di cui fino le ultime porzioni sono spinte nel tubo graduato dalla corrente del vapore che ho procurato di mantenere attiva finchè poteva essere sicuro che i gas erano totalmente espulsi. Ciò fatto ho separato dal tubo graduato il pallone col tubo adduttore. Il tubo graduato contenente superiormente il gas e inferiormente una certa quantità di acqua l'ho immerso in un recipiente pieno di acqua alla temperatura dell'ambiente, onde si mettesse in equilibrio con questa, e valutando poi il volume del gas ho trovato che l'acqua minerale alla sua temperatura ed alla pressione atmosferica di 0$^{m}$, 736,65 contiene disciolta la seguente quantità di gas.

670.$^{cc}$ tengono disciolti 13,$^{cc}$ 6 di gas.

Questo volume gassoso trattato con della potassa subisce una piccola diminuzione; il gas residuale messo a contatto col pirogallato di potassa viene egualmente in altra parte assorbito; mentre ne rimane una quantità che non sparisce in presenza delle due dette sostanze, non brucia nè permette la combustione. Resulta da ciò che il gas disciolto nell'acqua è costituito da Acido carbonico, Ossigeno, e Azoto, di cui determinando i volumi si trovano nelle proporzioni relative qui sotto segnate.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Temp. 19,° 5. C. Press. 0$^{m}$,7366 | 670.$^{cc}$ | Gas naturale. . . . . | 13$^{cc}$. 6 |
| | | — Dopo il contatto con la potassa. . . . . | 12$^{cc}$, 0 |
| | | — Dopo il contatto col pirogallato di potassa. . | 9$^{cc}$. 6 |

Digitized by Google

Da ciò si rileva che i

$$13^{cc},6 \text{ di gas resultano: di } \begin{cases} 1^{cc},6. \text{ Acido carbonico} \\ 2^{cc},4. \text{ Ossigeno} \\ 9^{cc},6. \text{ Azoto.} \end{cases}$$
$$\overline{13^{cc},6.}$$

N. Prima di abbandonare la sorgente ho raccolto con cura un leggiero sedimento di colore oscuro che ho osservato in fondo alle vasche per sottoporlo poi ai saggi che espongo a N° 19,21 dell'analisi qualitativa dai quali resulta che vi si trova oltre al carbonato di calce, ossido di ferro, tracce di manganese, e mancano del tutto i fluoruri.

## ARTICOLO II.

### Analisi qualitativa.

Dopo le suddette prime osservazioni fatte sull'acqua alla sorgente sono passato in laboratorio ad occuparmi dettagliatamente della composizione qualitativa di essa, per mettere in chiaro tutti quanti i suoi elementi mineralizzatori.

Ciò ho dovuto fare prevalendomi 1° dell'acqua allo stato naturale per quelli che vi si trovano in più gran copia, 2° dell'acqua concentrata con l'azione del calore per gli altri rappresentati da minime proporzioni. Senza stare ad esporre i saggi che hanno avuto un resultato negativo, accennerò solo quelle ricerche che hanno dato delle indicazioni certe.

### §. 1.

*Esame dell'acqua allo stato naturale.*

1. *Ricerca della soda.* La presenza di sali a base di soda si può arguire direttamente dal sapore un poco salmastro che ha l'acqua, ma è reso evidente dai saggi che si espongono esaminando l'acqua concentrata con l'azione del calore.

Digitized by Google

2. *Ricerca della calce.* L'ossalato di ammoniaca produce nell'acqua un precipitato bianco assai abbondante costituito da ossalato di calce, che caratterizza la presenza di questa base.

3. *Ricerca della magnesia.* L'acqua che nell'esperienza precedente servì per iscoprirvi la calce, filtrata e trattata (dopo che non precipitava più con ossalato di ammoniaca) con fosfato di soda e ammoniaca, ha dato con l'agitazione un precipitato bianco cristallino costituito da fosfato doppio di ammoniaca e magnesia.

4. *Ricerca del cloro.* Questo elemento esiste pure nell'acqua perchè versandovi dell'acido nitrico tanto da renderla acida, e aggiungendovi poscia del nitrato d'argento, si ha un notevole precipitato caseoso di cloruro d'argento, che da prima è bianco, ma con l'azione della luce si fa violaceo e sempre più oscuro.

5. *Ricerca dell'acido solforico.* Esiste nell'acqua quest'acido allo stato di combinazione salina: infatti trattandola con una soluzione di cloruro di bario si ha un precipitato bianco (poco abbondante) insolubile negli acidi, di solfato di barite.

6. *Modo di comportarsi dell'ammoniaca sull'acqua.* L'ammoniaca versata nell'acqua le fa prendere da principio un aspetto opalino, ma lasciato a sè il liquido l'aspetto opalino si risolve in un precipitato bianco a piccoli fiocchi.

*a*) Per rendermi conto della costituzione del piccolo deposito bianco (Vedi esperienza B Articolo I) che si forma in seno dell'acqua sottoposta all'ebullizione, per vedere se i carbonati terrosi che precipitano per la eliminazione dell'eccesso di acido carbonico sono a base di calce o di magnesia, e per conoscere se queste basi si trovano anche rappresentate allo stato di sali solubili, nel liquido dopo averlo separato dal precipitato, ho fatto bollire in un pallone prolungatamente l'acqua partendomi da un volume determinato (3 litri) e procurando di mantenere costante questo volume aggiungendo via via dell'acqua distillata, per impedire che mancando il dissolvente venissero a depositare altri sali poco solubili come per esempio il solfato di calce. Ciò fatto filtrai e separai così le sostanze saline rese insolubili da quelle tuttora disciolte.

Digitized by Google

7. *Ricerca della calce allo stato di carbonato.* Il precipitato formato dalle sostanze saline rese insolubili; dopo averlo ben lavato con acqua calda lo tolsi dal filtro e lo posi in una cassula ove lo trattai con soluzione diluita di acido cloridrico che lo sciolse con effervescenza e sollecitudine. La soluzione dopo averla riscaldata per eliminare tutto l'acido carbonico rimasto disciolto, e saturandovi l'eccesso di acido cloridrico per mezzo dell'ammoniaca, dà un piccolo precipitato gelatinoso per alcune sostanze che precipitano con tal mezzo (vedi esperienza 6.) filtrato dopo di ciò il liquido e trattato con ossalato di ammoniaca ha dato un abbondante precipitato di ossalato di calce.

8. *Ricerca della magnesia allo stato di carbonato.* Il liquido filtrato nell'esperienza precedente dopo avervi separata tutta la calce in modo che non precipitava più con l'ossalato di ammoniaca, lo trattai con fosfato di soda e ammoniaca ed ottenni il noto precipitato cristallino di doppio fosfato di ammoniaca e magnesia.

9. *Ricerca della calce e della magnesia allo stato di sali solubili.* L'acqua che nell'esperienza 7ª fatta bollire prolungatamente depositò i carbonati di calce e di magnesia, filtrata e trattata con ossalato di ammoniaca ha dato un precipitato bianco, il che manifesta la presenza della calce allo stato solubile. Separatavi con tal mezzo tutta la calce e trattata con fosfato di soda e ammoniaca dà il doppio fosfato di magnesia e ammoniaca il che prova esservi la magnesia anche allo stato di sale solubile.

*b*) Dalle due esperienze 7 e 8 si rileva dunque che la sostanza che precipita nell'acqua durante la sua ebullizione è costituita prevalentemente da carbonato di calce e carbonato di magnesia, ma oltre a ciò vi è una tenue dose di sostanze che si depongono col mezzo dell'ammoniaca. L'esperienza 9 dimostra ad evidenza che la calce e la magnesia si trovano nell'acqua anche allo stato di sali permanentemente solubili senza bisogno di un eccesso di acido carbonico, ed i quali infatti si trovano nel liquido dopo la precipitazione dei carbonati terrosi, liquido che saggiandolo dà altresì le medesime

Digitized by Google

reazioni dei solfati, dei cloruri, come l'acqua primitiva; è come questa perfettamente neutro; solamente non si inalba più quando venga trattato con ammoniaca.

*c*) Dopo di avere così conosciuto nell'acqua quali sono le sostanze mineralizzatrici principali perchè più abbondanti, cioè il carbonato di calce, il carbonato di magnesia, i sali solubili di queste basi, i cloruri e solfati, rimaneva a sapere da che cosa risulta il precipitato che produce l'ammoniaca nell'acqua (Nº 6.) e a ricercare altri principii che per essere rappresentati da minime porzioni in un gran volume di liquido non si svelano nelle condizioni naturali ed è necessario rintracciarli dopo averne aumentato la loro proporzione relativa colla concentrazione dell'acqua.

## §. 2.

### *Esame dell' acqua concentrata con l' azione del calore.*

*d*) Ho preso un notevole volume di acqua e l'ho evaporato quasi fino a secchezza: il residuo, che chiamerò *R* l'ho trattato a più riprese con acqua calda alcoolizzata, che ha sciolto tutti i sali solubili e li ha separati così dal solfato di calce, dal carbonato di calce e di magnesia e da altre sostanze insolubili; ho perciò diviso le ricerche sopra la parte disciolta nell'acqua alcoolizzata e sulla parte insolubi e in questa stessa acqua.

La quantità in cui si trovano relativamente mescolate nel residuo dell'acqua la parte solubile, e la parte insolubile è la seguente:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 12 litri di acqua evaporati a secco | lasciano residuo 92,gr313 | Parte solubile nell'acqua alcolizzata | 85,gr 851 |
| | | Parte insolubile. . . | 6,gr 462 |



Digitized by Google

**e) Ricerche sulla parte solubile del residuo R.**

La parte disciolta l'ho fatta bollire per eliminare tutto l'alcoole e per concentrarla. Indi l'ho lasciata a sè in una cassula all'evaporazione spontanea sotto una campana con acido solforico. Quando ho veduto che la soluzione era al punto di saturazione rispetto alla temperatura dell'ambiente e che incominciava a cristallizzare ho avuto la cura di raccogliere giorno per giorno i cristallini che si andavano formando in seno del liquido, e questi erano sul principio cubici e costituiti da sostanze isomorfe, dipoi prismatici: insieme ai cristallini cubici si formarono dei prismi obliqui. Dopo questa successiva lunga cristallizzazione che ha durato 3 mesi, l'acqua madre ha formato una massa di consistenza come il miele, resa granellosa da una moltitudine di minuti cristalli, che si possono solo isolare facendo assorbire per mezzo di un mattone o altra materia porosa il liquido denso amorfo.

I cristallini cubici erano rappresentati da cloruro di sodio con reazioni che caratterizzano la presenza dei solfati e dei sali a base di potassa; la reazione dei solfati è andata però di giorno in giorno a diminuire, quella della potassa ad aumentare, ed hanno incominciato a formarsi dei cristalli allungati prismatici di nitrato di soda insieme a cristallini cubici di cloruro di sodio e di cloruro di potassio — Dopo questa operazione prolungata per molto tempo la densità del liquido non ha permesso più una cristallizzazione decisa ed è rimasta la sopranotata massa densa formata più specialmente dai nitrati, resa granellosa da cristallini minuti e nitidi rappresentati prevalentemente da cloruro di potassio.

L'esame tanto dei cristallini raccolti, quanto della massa amorfa che chiamerò M mi ha indotto a fare le seguenti ricerche.

10. *Ricerca della soda* — Oltre al sapore salato che prende l'acqua concentrata, se si raccolgono i primi cristalli che vi si producono, e si immergono con un filo di platino

Digitized by Google

in una fiamma d'idrogeno puro, questa acquista subito un colore giallo intenso che sia direttamente, sia osservato con lo spettroscopio di Bunsen e Kirckoff non lascia nessun dubbio sulla presenza della soda per la luce di color giallo intenso.

11. *Ricerca della potassa* — Trattando anche una piccola quantità della massa M o meglio i cristallini che vi si trovano immersi con acqua distillata e poi versandovi qualche goccia di bicloruro di platino ed un pò di miscuglio di alcoole ed etere si ottiene subito un precipitato giallo cristallino rappresentato dal cloroplatinato di potassio. Ripetendo l'esperienza come per la ricerca della Soda, cioè bruciando i cristallini in una fiamma di idrogeno puro ed esaminando la luce con lo spettroscopio, si vede oltre alla stria gialla del sodio l'insieme delle strie colorate caratteristiche del potassio.

12. *Ricerca della litina* — Applicata per mezzo di un filo di platino qualche piccola porzione della massa granellosa ad una fiamma a gas ed osservatane con lo spettroscopio lo spettro della luce emessa, ho veduto insieme alla linea gialla intensa del sodio e allo spettro del potassio, le due linee gialle e rosse caratteristiche del Litio.

13. *Ricerca dei nuovi metalli alcalini* — Siccome le acque minerali che contengono notevole quantità di cloruro di sodio e di potassio sogliono il più spesso manifestare la presenza del Cesio e Rubidio quando siano convenientemente trattate; così ho sottoposto all'analisi spettrale il trattamento acquoso fatto sopra un precipitato giallo (rappresentato più specialmente da cloroplatinato di potassio) in cui avrebbero dovuto trovarsi i detti metalli allo stato di cloroplatinati. L'analisi spettrale l'ho fatta però dopo aver decomposto con l'azione del calore i cloroplatinati e ridotti ad un miscuglio di platino metallico e cloruri. La soluzione acquosa di questi cloruri così ottenuta proveniente da molta acqua ridotta a piccolo volume con la evaporazione, non ha data nessuna delle strie colorate che caratterizzano i nuovi metalli. Questo resultato però quantunque negativo non esclude assolutamente la presenza di essi giacchè potrebbe darsi che

Digitized by Google

il volume di acqua evaporato non fosse stato sufficiente per svelarne la esistenza — Essendo questa ricerca di importanza secondaria per lo scopo della analisi non conveniva ripeterlo con maggiore complicanza.

14. *Ricerca dei nitrati* — La massa M messa in un tubo di cristallo da saggio con della tornitura di rame e dell'acido solforico, sviluppa col riscaldamento dei vapori rutilanti di acido ipoazotico proveniente dalla decomposizione dell'acido nitrico dei nitrati che anche da questo semplice esperimento si rileva dovere esistere in quantità notevole nell'acqua in esame.

15. *Ricerca dell'iodio* — Sciogliendo una quantità della sostanza M in poca acqua aggiungendovi della salda di amido, e versandovi goccia a goccia dell'acqua di cloro, oppure facendovi agire i vapori di acido ipoazotico e agitando non si ha nessun colore azzurro e nessuno indizio che sveli la più piccola quantità di iodio.

16. *Ricerca del bromo* — Impiegando come sopra la soluzione dell'acqua della massa M, trattando questa con qualche goccia di acqua di cloro, agitando il liquido a contatto di etere, l'etere non prende nessun colore che faccia conoscere la presenza del bromo.

### *f*) Ricerche sulla parte insolubile del residuo R.

Abbiamo già veduto che l'acqua sottoposta a prolungata ebullizione s'intorbida a misura che si concentra e dà origine ad un precipitato in cui notasi la presenza del carbonato di calce e di magnesia e di più sciogliendo il precipitato con un acido vi sono delle materie precipitabili per mezzo dell'ammoniaca.

Passando ad esaminare ora quella parte di residuo che si ha con l'evaporazione, la quale è insolubile nell'acqua alcoolizzata, vi si trovano più facilmente le suddette materie oltre ad una quantità notevole di solfato di calce formatosi nella concentrazione dell'acqua per quelle doppie decomposizioni che sogliono avvenire fra le sostanze saline in modo

Digitized by Google

che gli acidi e le basi dei composti solubili si combinano quando è possibile con altre basi e con acidi per formare dei composti insolubili.

Presa la parte insolubile del residuo e trattata con acido cloridrico si produce una effervescenza per lo sviluppo dell'acido carbonico dei carbonati. Facendo bollire il liquido con un eccesso di acido si giunge a sciogliere la più gran parte della materia, solo rimane una sostanza S un pò bruna insolubile in qualunque acido. Il liquido acido lasciato raffreddare fa cristallizzare in bellissimi prismetti aciculari setacei candidi il solfato di calce, e resta un liquido che convenientemente trattato dà con ossalato di ammoniaca un precipitato abbondante di ossalato di calce: con fosfato di soda e ammoniaca un precipitato di fosfato doppio di magnesia e ammoniaca e trattato poi a parte con sola ammoniaca dà un precipitato fioccoso in piccola quantità. Resa così evidente in questa sostanza residuale la presenza della calce (molto allo stato di solfato) e della magnesia ho proceduto nell'esame nel modo seguente.

17. *Ricerca dell' acido silicico* — Raccolta la materia S bruna trattata nel modo sopra esposto e riconosciuta insolubile in acido cloridrico, nitrico, e nell'acqua regia, l'ho calcinata ed è divenuta bianca. Messa poi a contatto con acido fluoridrico si è sciolta con sibilo e trattata coi semplici vapori di detto acido sparisce completamente allo stato di fluoruro di silicio gassoso, caratteri esclusivi della silice.

18. *Ricerca del ferro* — Ho preso il liquido acido che aveva messo in contatto con la parte del residuo R insolubile nell'acqua alcoolizzata e vi ho aggiunto dell'acido nitrico: indi ho evaporato il liquido a secco per eliminare l'eccesso di acido e ripresa poscia la materia secca con acqua e prussiato giallo di potassa, ha dato la reazione caratteristica del ferro manifestando un intenso colore azzurro, come pure col solfocianuro di potassio dando un colore rosso sanguigno.

Le reazioni si ottengono più facilmente riprendendo la materia secca anzichè con acqua sola con acqua leggermente acidulata, il che prova che il ferro è allo stato insolubile

Digitized by Google

nell'acqua e solubile nei liquidi acidi: e ciò corrisponde ad uno dei caratteri del fosfato di ferro.

La suddetta soluzione acida che mi ha servito alla ricerca del ferro, l'ho evaporata quasi a secco a moderata temperatura indi l'ho ripresa con piccolo volume di acqua alcoolizzata e filtrata per separare il liquido dal solfato di calce che si trova disciolto. La soluzione alcoolizzata fatta bollire per eliminare l'alcoole e trattata con ammoniaca ha dato un leggiero precipitato giallo sporco che raccolto su d'un filtro e lavato mi ha servito alle seguenti ricerche: Questo precipitato lo chiamerò P.

19. *Ricerca del manganese.* Presa una piccola quantità di precipitato P e facendolo bollire in un tubo da saggio con del minio ed acido nitrico, si rende con difficoltà sensibile la reazione del manganese. Però se si prende il sedimento dell'acqua nelle vasche alla sorgente, oppure quella materia nera polverulenta che si trova nei vacui del calcare, dal quale essa acqua geme, e si sottopone allo stesso trattamento del minio e dell'acido nitrico, abbiamo la comparsa di un colore rosso amaranto dovuto alla formazione dell'acido permanganico per effetto del manganese esistente.

20. *Ricerca del fosfato di allumina.* Il precipitato P l'ho tenuto in digestione in una soluzione concentrata di potassa, indi ho filtrato il liquido per separarlo dalla parte indisciolta ed ho lavato questa fino a scomparsa di reazione alcalina. Il liquido alcalino filtrato neutralizzato con acido cloridrico ed aggiuntovi del carbonato di ammoniaca ha somministrato dei fiocchetti biancastri che riuniti in un filtro e seccati hanno costituito un piccolissimo volume di sostanza bianca la quale è infusibile alla fiamma del cannello, di più umettata con soluzione acquosa di nitrato di cobalto prende un colore azzurro sotto l'azione della medesima fiamma: caratteri dell'allumina. Per decidere però se era allumina sola o combinata all'acido fosforico ho disciolto la sostanza nell'acido nitrico, e poichè la piccolissima quantità di materia non mi ha permesso di ricorrere a molte reazioni che svelano la presenza dell'acido fosforico ho prescelto il molib-

Digitized by Google

dato di ammoniaca col quale ho avuto il precipitato giallo caratteristico del suddetto acido in modo che sono autorizzato a ritenere l'allumina allo stato di *fosfato*.

21. *Ricerca dei fluoruri*. La parte del precipitato *P* insolubile nella potassa, residuo dell'esperienza precedente l'ho assoggettato in un crogiolino di platino all'azione dell'acido solforico e del calore. Durante il riscaldamento moderato esponendo all'apertura del crogiolo la superficie di una lastrolina di cristallo incerata e con qualche scalfitura fattavi con una punta, dopo qualche minuto togliendo la cera dalla superficie non vi ho veduto nulla che dimostrasse essere stato attaccato il cristallo. Ho ripetuto questa esperienza prendendo direttamente il sedimento che ho potuto raccogliere nelle vasche alla sorgente dell'acqua ed ho ottenuto il medesimo resultato negativo come sopra.

22. *Ricerca del fosfato di calce e del fosfato di ferro*. Questa ricerca è molto delicata sia per la minima quantità di materia su cui si opera, sia per la natura delle sostanze che si cerca di scoprire le quali possono facilmente essere contenute nei reattivi che si impiegano e bisogna operare con molta accuratezza e scrupolo per non aver cause di errore. Ho preso il leggiero precipitato che produce l'ammoniaca nell'acqua concentrata; per mezzo di una potassa ben pura vi ho tolto il fosfato di allumina, ho raccolto la parte tuttora indisciolta su di un filtro, l'ho lavato ed è rimasta una piccola proporzione di materia giallognola che ho trattato a caldo in un crogiolo di platino con carbonato di soda. Ho ripreso la massa con acqua ed ho avuto una parte *solubile* ed una parte *insolubile*.

La parte solubile trattata con diversi reattivi ha presentato i seguenti caratteri: 1º una porzione saggiata con molibdato di ammoniaca ed un eccesso di acido nitrico ha dato un precipitato giallo intenso caratteristico; 2º un'altra porzione trattata con ammoniaca indi con eccesso di acido acetico, (oltre quello necessario per decomporre il carbonato di soda) ripresa con una soluzione acquosa di acetato di urano e fatta bollire, ha dato lasciata a sè per qualche tempo

Digitized by Google

un sensibile precipitato bianco (fosfato doppio di urano e di ammoniaca). 3º Una terza porzione trattata prima con acido nitrico per decomporre il carbonato di soda e riscaldata con una soluzione acquosa di nitrato di cerio ha presentato un intorbidamento che dopo qualche ora di riposo ha formato un deposito bianco-giallognolo. 4º finalmente prendendo direttamente il precipitato ammoniacale e dopo avervi tolto il fosfato di allumina con la potassa, sciogliendolo nel citrato di ammoniaca con eccesso di base e poi aggiungendovi una soluzione di cloruro di magnesio, si ha un sensibile precipitato bianco che osservato al microscopio si mostra cristallino e coi caratteri del doppio fosfato di magnesia e ammoniaca.

Poichè tutte le sopracitate reazioni appartengono all'acido fosforico non si può mettere in dubbio la presenza di tale acido a costituire altri fosfati oltre quello di allumina. Infatti la parte *insolubile* raccolta e lavata, l'ho disciolta in acido cloridrico ed ha dato effervescenza; la soluzione trattata con ammoniaca ha precipitato dei fiocchetti rossastri. Separato il liquido da questi fiocchetti e saggiato sì l'uno che gli altri ho trovato che il primo con l'acido ossalico precipita della calce; i secondi disciolti con acido nitrico e ripreso coi reattivi del ferro il residuo che lascia la loro soluzione evaporata, vi si trova la presenza di esso metallo. La parte insolubile esaminata contenendo dunque della calce e del ferro, trovandosi nel liquido la presenza dell'acido fosforico, ne inferisco che tal ferro e tal calce messi in evidenza in tal modo debbano originariamente nell'acqua trovarsi allo stato di fosfati e che nel trattamento fatto sul loro precipitato abbiano questi fosfati per doppia decomposizione col carbonato di soda reciprocamente scambiati gli acidi.

23. *Ricerca del fosfato di magnesia* — La parte insolubile del residuo R trattandola con soluzione debole di acido cloridrico si ha un liquido in cui si trovano disciolti complessivamente i suddetti fosfati di allumina, di calce e di ferro. Ma vi è di più anche il fosfato di magnesia perchè versando nel liquido un'eccesso di ammoniaca oltre ad'un leggiero precipitato in fiocchi gelatinosi si ha, agitandolo o

Digitized by Google

lasciandolo a se per qualche ora in un bicchiere, un precipitato cristallino, aspro al tatto, che aderisce alle pareti del recipiente e che ha tutti i caratteri del doppio fosfato di magnesia e ammoniaca.

24. *Ricerca della sostanza organica.* Cercando dal residuo che lascia l'acqua con l'evaporazione di separare la silice come è detto a N.º 17. si ha un residuo bruno insolubile negli acidi che diviene bianco con la calcinazione. Questo residuo è costituito da silice mescolata a materia organica capace di bruciare e di ridurre allo stato metallico il piombo dal litargirio. Questa sostanza organica che nell'acqua si trova in piccolissima proporzione corrisponde a quella che in quantità maggiore è mescolata con la sostanza minerale nera che trovasi come si è detto rivestire la superficie dei vacui della roccia calcarea ove stilla l'acqua nitrifera e tale materia organica in origine azotata è quella che ha determinato la condizione necessaria per la nitrificazione dell'acqua.

*g*) Riassumendo i resultati delle ricerche fin qui esposte può ritenersi che i principii mineralizzatori che primeggiano nell'acqua presa in esame sono: fra gli elementi elettropositivi, la soda, la calce, la magnesia: fra gli elementi elettro negativi, l'acido nitrico, l'acido solforico, l'acido carbonico il cloro. Gli altri che si trovano in proporzioni comparativamente minori, e alcuni come vedremo rappresentati solo da traccie in un volume di acqua che non sia molto notevole sono i sali a base di potassa, di magnesia, di litina, di manganese, la silice, il fosfato di allumina, il fosfato di calce, il fosfato di ferro e finalmente la sostanza organica.

## ARTICOLO III.

### Analisi quantitativa.

Nel precisare le quantità delle sostanze minerali di cui ho riconosciuto la presenza nell'acqua ho fatto contemporaneamente varie determinazioni prendendo proporzioni differenti di acqua. Espongo i resultati più concordanti di due



Digitized by Google

o tre esperienze ed è sulla media di essi che ho basato i calcoli riferendomi a 1000 parti in volume e 1000 parti in peso di acqua. Per esprimere sempre nel medesimo rapporto il peso e il volume dell'acqua ho in ogni caso ridotto quest'ultimo alla temperatura di 15.° C. (temperatura che segnava il termometro quando furono incominciate le esperienze) indipendentemente dai successivi cambiamenti di temperatura esterna.

## §. 1.

### *Esposizione delle determinazioni e dei resultati sperimentali dell' analisi quantitativa*

24 *Determinazione dell' acido carbonico totale.* Dietro quanto ho esposto nell'Art. I. B. l'acqua nelle condizioni in cui si raccoglie non tiene disciolte che delle piccolissime quantità di bicarbonati perchè la maggior parte di questi si è decomposta nel lento gemere e colare dell'acque sulle pareti della grotta: il che mentre ha fatto disperdere l'acido carbonico combinato instabilmente dei bicarbonati, ha fatto precipitare l'acido carbonico fisso nei carbonati semplici, sotto forma di carbonato di calce e di carbonato di magnesia che formano le cristallizzazioni ed incrostazioni di cui nella prefazione ho parlato. Tanto è vero che volendo determinare l'acido carbonico totale aggiungendo come si pratica all'acqua qual si trova alla sorgente un'eccesso o d'acqua di calce o di cloruro di calce ammoniacale, non si ha quasi alcun precipitato e per aver di questo una quantità tale da potersi raccogliere e pesare e decomporre bisognerebbe agire sopra un volume troppo grande di acqua il che non conviene fare. Per giudicare dunque della quantità di acido carbonico totale ho pensato (vedi pag. 12. M.) di prevalermi dei dati che espongo immediatamente qui appresso al N.° 25 ottenuti raccogliendo i gas che sviluppa l'acqua con l'ebullizione o (vedi N.° 33.) determinando la piccola quantità di calce e di magnesia che si

Digitized by Google

scoprono combinate con l'acido carbonico sottoponendo l'acqua parimente alla ebullizione ma molto prolungata.

25. *Determinazione dell'acido carbonico combinato instabilmente nei bicarbonati, dell'ossigeno e dell'azoto* — Questa esperienza l'ho fatta come ho esposto a lett: M Art. I alla sorgente e mi sono servito dei resultati ottenuti nel ricercare la natura dei gas disciolti nell'acqua e la proporzione in volume nella quale si trovano mescolati. Solamente era necessario conosciuti i volumi relativi dei gas dedurne il peso e questo ho fatto applicando la nota formula $V = \frac{V'(p-f)}{(1+000367.t)\,0,760}$ per ridurre i volumi stessi valutati alla temperatura e pressione atmosferica che hanno influito durante l'esperienza, alla temperatura di O° ed alla pressione normale di O,$^{m}$ 76 condizioni nelle quali si sa quanto pesa 1 litro di acido carbonico, di ossigeno, di azoto. Il presente quadro espone tutti i resultati

| Quantità di acqua in vol. (Temp. 15° C.) | Quantità di acqua in peso | Temp. 21° C. Pressione atmosferica 0,7366 | | | Quantità in peso dei gas ridotta a 1000 p. in vol. di acqua | Quantità in peso dei gas ridotta a 1000 p. in peso di acqua |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Quantità in vol. del miscuglio gassoso che si trova disciolto nell'acqua | Qualità dei gas e loro quantità in volume | Quantità in vol. dei gas ridotta a 1000 p. in vol. di acqua | | |
| 670$^{cc}$ | 668$^{gr}$,66 | 13$^{cc}$,6 | Ac Carb: 3$^{cc}$,2 | Ac.Carb: 4$^{cc}$,76 | Ac Carb; 0,008 | Ac Carb: 0,0148 |
| | | | Ossigeno 2$^{cc}$,4 | Ossig. 3$^{cc}$,58 | Ossigeno 0,004 | Ossigeno 0,0059 |
| | | | Azoto 9$^{cc}$,6 | Azoto 14$^{cc}$,32 | Azoto 0,015 | Azoto 0,0224 |
| | | | 13,6 | 20,28 | 0,023 | 0,0342 |

26. *Determinazione dell'acido solforico.* — Ho preso tre porzioni di acqua, la prima rappresentata da 60$^{cc.}$ la seconda

Digitized by Google

da 120$^{c.c.}$ la terza da 180$^{c.c.}$ e vi ho precipitato tutto l'acido solforico col cloruro di bario dopo di avere reso precedentemente acida l'acqua con poche goccie di acido cloridrico. Ho riscaldato il liquido e quando l'acqua non dava più precipitato con l'aggiunta di altro cloruro di bario l'ho filtrata ed ho raccolto il precipitato costituito da solfato di barite su di un filtro ove l'ho lavato prima con acqua distillata, poscia con una debole soluzione di acido acetico per asportare le ultime traccie di cloruro di bario che è impossibile di togliere con l'acqua sola. Ho seccato il precipitato ed avendolo potuto staccare completamente dal filtro l'ho messo in un crogiolo di platino in cui dopo averlo calcinato l'ho pesato. Ecco il riassunto dei resultati

| | | Quantità d'acqua in vol. (Temp. 15.° C) | Quantità di acqua in peso | Solfato di barite ottenuto | Quantità media di solfato di barite in 60$^{cc}$ di acqua | Acido solforico corrispondente | Quantità di acido solforico in 1000 p. in vol. di acqua | Quantità di acido solforico in 1000 p. in peso di acqua |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Esp. | I. | 60$^{cc}$ | 59,88$^{gr}$ | 0,1662$^{gr}$ | 0,9986$^{gr}$ | 0,3413$^{gr}$ | 0,5689$^{gr}$ | 0,5700$^{gr}$ |
| | II. | 120$^{cc}$ | 119,76$^{gr}$ | 0,3326$^{gr}$ | | | | |
| | III. | 180$^{cc}$ | 179,64$^{gr}$ | 0,4998$^{gr}$ | | | | |

27. *Determinazione quantitativa dell'acido nitrico dei nitrati che esistono nell'acqua*. — Ho applicato come mezzo più semplice e speditivo il metodo di analisi volumetrica fondato sull'uso di una soluzione titolata di permanganato di potassa il quale per la doppia proprietà che ha di essere un reattivo ossidante di un intenso color rosso amaranto e di perdere questo colore facilmente quando trova qualche corpo facile ad ossidarsi; si presta opportunamente a questa ricerca. A tale scopo bisogna partirsi da un peso determinato del corpo ossidabile e applicare su questo pri-

Digitized by Google

ma la sola proprietà ossidante del permanganato di potassa, poi la proprietà ossidante dell'acido nitrico e immediatamente dopo quella del permanganato. Le differenti quantità in volume di reattivo che s'impiegano in questi due casi per ottenere lo stesso resultato, sono i dati che messi in paragone per mezzo del calcolo servono a farci conoscere l'incognita che è la quantità di acido nitrico contenuta nei nitrati esistenti nell'acqua. Ecco come ho operato praticamente.

Il residuo solido di 12 litri di acqua l'ho trattato con acqua alcolizzata per separare i sali solubili dai sali insolubili. Il liquido alcolico salino l'ho fatto bollire per eliminare l'alcole e l'ho ridotto con la evaporazione fino al volume di 600 cent: cubici: vale a dire che un vol: di 50$^{c.c.}$ di questo liquido corrisponde ad un litro o 1000$^{c.c.}$ di acqua minerale: con una pipetta graduata ne ho presi 20$^{c.c.}$ che ho introdotto in un pallone di cristallo di un litro munito di un buon tappo di sughero traversato da un tubo di cristallo affilato: in questo medesimo pallone ho versato una soluzione di protocloruro di ferro di 2 grammi di ferro (puro, esente da ossidazione) disciolto in 25$^{c.c.}$ di acido cloridrico. Allora la massa del liquido ha preso un colore giallo dorato per il passaggio di una parte di protocloruro allo stato di sesquicloruro: l'ho allungata con quasi mezzo litro di acqua e vi ho versato a poco a poco con una buretta graduata la soluzione precedentemente titolata (1) di permanganato di potassa la quale ha perduto via via il suo color caratteristico, finchè non ha determinato la completa trasformazione del protocloruro di ferro in percloruro.

Quando dunque la massa liquida con l'aggiunta di 2 o 3 goccie in eccesso di permanganato prese un debole colore rosso permanente del reattivo cessai di aggiungerne ulteriore quantità ed osservai che per arrivare a quel punto ce ne volle un volume di 280 divisioni della buretta — Ripetuto il sag-

(1) Il titolo della soluzione di permanganato di potassa determinato poco prima è che 21½ divisioni della buretta rappresentavano 1 grammo di ferro.

Digitized by Google

gio con altri 20$^{cc}$ di liquido contenente i nitrati e cambiando le quantità di ferro disciolto nell'acido cloridrico ho ottenuto resultati che proporzionalmente non differiscono dai sopra notati — Conoscendo il titolo della soluzione di permanganato di potassa cioè che un vol: eguale a 214 divisioni della buretta rappresentano 1 grammo di ferro si può con una proporzione sapere quanto è il ferro che si riferisce al vol: 280 di permanganato.

$$214 : 1 : : 280 : X = 1,^{gr}3084$$

Dunque 1$^{gr}$, 3084 è il ferro trasformato da sale di protossido a sale di perossido, dal permanganato: io avevo impiegato nel saggio 2 grammi di ferro, sicchè l'altra quantità di ferro rappresentata da 0$^{gr}$,6916 fu trasformato dall'acido nitrico dei nitrati disciolti nell'acqua minerale.

2$^{gr}$,0000 = ferro impiegato nel saggio
1$^{gr}$,3084 = ferro trasformato dal permanganato
1$^{gr}$,6916 = ferro trasformato dall'acido nitrico dei nitrati

ora l'esperienza ci dice che 2 grammi di ferro sono perossidati da 0$^{gr}$,6501 di acido nitrico, sicchè è facile sapere qual'è l'acido nitrico che corrisponde alla quantità trovata 1$^{gr}$,6916 di ferro.

$$2^{gr}: 0^{gr},6501 : : 0^{gr}6916 : X = 0^{gr},2248$$

L'acido nitrico dunque dei nitrati che esistono in 20$^{cc}$ del liquido salino proveniente dall'acqua minerale evaporata è in quantità di 0$^{gr}$,2248 — Questa quantità si riferisce col calcolo a 1000 parti in volume e in peso di acqua nel seguente quadro.

| Quantità di acqua in volume Temp. 15° | Quantità di acqua in peso | Acido nitrico che contiene | Acido nitrico in 1000 p. in vol. di acqua | Acido nitrico in 1000 p. in peso di acqua |
|---|---|---|---|---|
| 400$^{cc}$* | 399,2$^{gr}$ | 0,2253$^{gr}$ | 0,5625$^{gr}$ | 0,5631$^{gr}$ |

* 400$^{cc}$ di acqua naturale corrispondendo a 20$^{cc}$ del liquido impiegato in cui erano disciolti i nitrati.

Digitized by Google

28. *Determinazione dell' acido fosforico totale dei fosfati* — Per far questa determinazione mi sono servito del residuo di 12 litri di acqua evaporati a secco. Questo residuo l'ho trattato con acqua alcolizzata per spogliarlo di tutta la parte solubile in questo liquido la quale mi ha servito per altre ricerche. La parte insolubile del residuo suddetto è rappresentata da solfato di calce più dai fosfati che si trovano relativamente in quantità piccolissima; è dunque di questa parte insolubile che ho fatto uso per determinare la quantità complessiva di Acido fosforico contenuta nei fosfati. A tale scopo ho applicato il nuovo metodo del chimico inglese Varington che consiste nel tenere disciolti i fosfati che precipitano con l'Ammoniaca in un liquido anche eccessivamente ammoniacale, per mezzo del citrato di Ammoniaca e poi con l'aggiunta di un sale di magnesia precipitare tutto l'acido fosforico allo stato di fosfato doppio di magnesia e ammoniaca.

Il miscuglio residuale dell'acqua minerale rappresentato dal solfato di calce e i fosfati l'ho trattato con acido cloridrico allungato il quale ha disciolto facilmente i fosfati. Nel liquido filtrato che chiamerò L che tiene disciolti tutti i fosfati aggiuntavi dell'ammoniaca e agitando si è costituito un precipitato leggiero in fiocchi giallagnoli (fosfati di calce, allumina e ferro) ed un precipitato cristallino (fosfato di ammoniaca e magnesia). Comparsi questi precipitati aggiungendo della soluzione di acido citrico si giunge a ridisciogliere completamente e dopo che la soluzione è limpida versando della soluzione di cloruro di magnesio ed agitando con una bacchetta di vetro, ho ottenuto un precipitato unico, bianco, pesante, cristallino che rappresenta tutto l'acido fosforico prima combinato naturalmente con la calce, magnesia, allumina, ossido di ferro, ora tutto trasformato in doppio fosfato di magnesia e ammoniaca per poterlo pesare. Infatti raccolto questo precipitato sopra filtro, lavato, seccato e calcinato nel modo solito ha dato 0gr.1876

Digitized by Google

di pirofosfato di magnesia che rappresenta una quantità di acido fosforico = 0gr,1200.

| Quantità di acqua in vol. (Temp. 15 C) | Quantità di acqua in peso | Pirofosfato di magnesia ottenuto | Acido fosforico che rappresenta | Quantità di acido fosforico calcolata in 1000 parti di acqua | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | in vol. | in peso |
| litri 12 | Kil. 11,976 | gr 0,1876 | gr 0,1200 | 0,0100 | 0,0100 |

29. *Determinazione dell' acido silicico.* — Ho preso 12 litri dell' acqua minerale vi ho aggiunto un poco di ac. cloridrico e l' ho evaporata a secco calcinando il residuo che poi ho ripreso con acqua pura per separarne la parte insolubile. Questa parte insolubile costituita in gran parte dal solfato di calce e di più dai carbonati e fosfati terrosi e da ac. silicico, l' ho calcinata e quindi trattata ripetutamente con soluzione di ac. cloridrico a caldo, il quale dopo aver decomposto i carbonati e i fosfati e trasformati i medesimi in sali solubili, ha sciolto a poco a poco tutto il solfato di calce ed è rimasta una sostanza scura insolubile che ho raccolta sopra un piccolo filtro ove dopo averla lavata l' ho lasciata seccare. Secca mi ha presentato l' aspetto di una sostanza pulverulenta di colore grigiastro, colore dovuto ad un po' di sostanza organica che l' accompagna; infatti staccata completamente dal filtro e calcinata in una cassula di platino é divenuta bianchissima ed è appunto in questo stato che ne ho determinato il peso. Conosciutane la quantità vi ho versato sopra qualche goccia di ac. fluoridrico e con stridore si è sciolta all' istante, mentre la soluzione esposta a moderato calore si è evaporata senza lasciare residuo.

| Quantità di acqua in vol. Temp. 15° C | Quantità di acqua in peso | Ac. silicico ottenuto | Quantità di ac. silicico in 1000 p. in vol. di acqua | Quantità di ac. silicico in 1000 p. in peso di acqua |
|---|---|---|---|---|
| litri 12 | kil. 11,976 | gr 0,0340 | 0,0028 | 0,0028 |

Digitized by Google

30. *Determinazione del Cloro.* — Ho preso contemporaneamente due quantità differenti di acqua, una rappresentata da 20 cent: cubici, l'altra da 10 cent: cubici; le ho leggermente acidolate con acido nitrico e vi ho precipitato tutto il cloro col nitrato di argento allo stato di cloruro di argento: ho raccolto il precipitato su di un filtro (la cui cenere veniva rappresentata da 0gr, 0015) l'ho lavato con acqua leggermente acidulata con acido nitrico e l'ho fatto seccare. Indi l'ho staccato per quanto si poteva e la parte distaccata l'ho fusa in una cassulina di porcellana ed in altra simile ho incinerato separatamente il filtro per tener conto anche della piccola quantità di cloruro di argento rimastovi aderente. Ho pesato il tutto e detraendo dalla somma il peso delle due cassule più quella della cenere del filtro ho avuto la quantità effettiva di cloruro di argento da cui ho dedotto col calcolo la quantità di cloro che è registrata nel seguente quadro

| | | Quantità di acqua in vol. temp. 15° C | Quantità di acqua in peso | Cloruro di argento ottenuto | Media in 20cc di acqua | Cloro corrispondente | Cloro in 1000 p. di acqua in vol. | Cloro in 1000 p. di acqua in peso |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Esp. | I. | 20cc | 19gr,9600 | 0gr,0713 | 0gr,1425 | 0gr,0352 | 1,7605 | 1,7640 |
| | II. | 10cc | 9gr,9800 | 0gr,0356 | | | | |

31. *Determinazione quantitativa della calce totale* — Ho preso due quantità di acqua rappresentate una da mezzo litro e l'altra da un litro; vi ho precipitato tutta la calce con un'eccesso di ossalato di ammoniaca: ho raccolto sul filtro e lavato con acqua calda l'ossalato di calce prodottosi fino a completa scomparsa di materia solubile. Le acque di lavaggio unite al liquido separato per filtrazione



Digitized by Google

le ho messe da parte onde servirmene per la determinazione quantitativa della magnesia. Il precipitato fatto seccare l'ho staccato perfettamente dal filtro e l'ho introdotto in un piccolo crogiolo di platino precedentemente scaldato e pesato, dove l'ho esposto per un quarto d'ora sulla lampada a doppia corrente al calore rosso scuro e l'ho così convertito in carbonato di calce.

Determinato il peso di questo poichè mi sono accorto che dava reazione alcalina, l'ho umettato per 3 volte di seguito con soluzione di carbonato di ammoniaca per ricostituire quella piccola quantità di carbonato di calce che si era decomposta: dopo averlo ciascuna volta di nuovo riscaldato per eliminare l'eccesso del sale ammoniacale volatile, ho trovato infatti un'aumento di peso finchè bagnando con acqua distillata il carbonato di calce da questo non ho avuto alcun'indizio di reazione alcalina dovuta alla presenza di calce allo stato libero.

Il peso del carbonato di calce ottenuto era già un dato sufficiente per poter dedurre la quantità di calce effettiva contenuta nell'acqua, ma poichè facendo la determinazione in tal modo rimane sempre unita al carbonato calcare un po'di materia carboniosa proveniente da incompleta combustione dell'acido ossalico e poichè in tutte le ricerche di chimica analitica sono sempre necessarie delle prove e controprove poichè le cause di errore non mancano mai, così ho determinato la calce sia direttamente pesando il prodotto della calcinazione alla temperatura del calore rosso del carbonato di calce, sia valutandolo in combinazione con l'acido solforico allo stato di solfato di calce, avendo cura di eliminare in questo ultimo caso con tutte le precauzioni l'eccesso di acido solforico ed avere il solfato di calce perfettamente anidro. Si espongono qui appresso i resultati (1).

(1) In queste determinazioni della calce totale come in quella successiva della magnesia totale non è compresa la minima quantità di calce e di magnesia che si trovano combinate con l'acido fosforico allo stato di fosfati precipitabili con l'azione dell'ammoniaca nell'acqua minerale concentrata. Queste quantità vengono determinate in seguito.

Digitized by Google

| | | Quantità di acqua in vol. (temp. 15° C) | Quantità di acqua in peso | Carbonato di calce ottenuto | Calce corrispondente | Solfato di calce ottenuto | Calce corrispondente | Quantità media di calce in 1000 p. in vol. di acqua | Quant. media di calce su 1000 p. in peso di acqua |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Esp. | I. | 500 cc | 499,00 gr | 0,4043 gr | 0,2510 gr | 0,5290 gr | 0,2510 gr | 0,5276 gr | 0,5286 gr |
| | II. | 1000 cc | 998,00 gr | 0,8079 gr | 0,5015 gr | 1,2230 gr | 0,5793 gr | | |

32. *Determinazione della magnesia totale.* — La medesima acqua che mi ha servito nell'esperienza precedente, dopo avervi separata tutta la calce l'ho applicata per determinarvi la magnesia. Il liquido dunque che più non precipitava con l'ossalato di ammoniaca lo trattai con ammoniaca dopo avere precedentemente aggiunto un po' di soluzione di cloruro di ammonio per impedire la separazione di una parte della magnesia; indi vi versai una soluzione di fosfato di soda puro ed ottenni il precipitato di fosfato di magnesia e ammoniaca. Agitai un poco il liquido con bacchetta di vetro senza però toccare le pareti del bicchiere e lo lasciai per 24 ore in luogo caldo, e dopo che il precipitato si fu depositato in fondo al recipiente passai per filtro il liquido soprastante e vi raccolsi indi completamente il precipitato lavandolo ripetutamente con acqua calda leggiermente ammoniacale. Dopo che questa passata dal filtro non lasciava alcun residuo con l'evaporazione, misi la sostanza a seccare e staccatala completamente dal filtro la calcinai in un crogiuolo di platino per trasformarla in pirofosfato di magnesia, nel quale stato la pesai e dal peso dedussi la magnesia dietro la formula $_2M_g O, PO^5$.

Qui è necessario fare un'avvertenza che il precipitato del doppio fosfato di magnesia e ammoniaca così ottenuto per quanto si lavi come conviene, pure con grande difficoltà vi si portano via le ultime porzioni dell'ossalato di

Digitized by Google

ammoniaca di cui si trova nel liquido l'eccesso di quello che ha servito alla precipitazione della calce: è perciò che in generale il pirofosfato che si produce suole avere un colore scuretto, e se si ha cura di scioglierlo nell' ac. solforico si nota che la soluzione contiene una sostanza polverulenta nera insolubile, la quale raccolta, lavata ed esposta al calore brucia e non è altro che carbone proveniente dall' incompleta combustione dell' acido ossalico. Però siccome questo carbone ho trovato essere in ogni caso rappresentato da una frazione assai al di sotto del ½ miligrammo, perciò credo non esser necessario prolungare i lavacri oltre quello che si suole per non incorrere in qualche perdita.

| | | Quantità di acqua in vol. Temp. 15° C. | Quantità di acqua in peso | Pirofosfato di magnesia ottenuto | Magnesia corrispondente | Quantità media di magnesia in 1000 p. in vol. di acqua | Quantità media di magnesia in 1000 p. in peso di acqua |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Esp. | I. | 500.cc | 499,gr 00 | 0,gr 5050 | 0,gr 1819 | 0,3712 | 0,3719 |
| | II. | 1000.cc | 998,gr 00 | 1,gr 0510 | 0,gr 3787 | | |

33. *Determinazione della calce e della magnesia combinate all' ac. carbonico.* — Dopo di avere determinato la totalità della calce e della magnesia sull' acqua naturale, ho preso delle quantità determinate di questa le ho fatte bollire prolungatamente mantenendovi lo stesso volume con l' aggiungere via via dell' acqua distillata, ed ho così procurato la precipitazione della piccola quantità di carbonato di calce e di carbonato di magnesia per la eliminazione dell' eccesso di ac. carbonico che li teneva disciolti. Dopo 6 ore di ebullizione ho separato per mezzo di un filtro i liquidi dai carbonati terrosi suddetti: ma poichè questi erano rimasti per lo più aderenti alle pareti della cassula in cui

Digitized by Google

ho fatto la ebullizione prolungata, li ho disciolti in acido cloridrico debole, ho evaporato la dissoluzione quasi a secco ed il residuo l'ho trattato con acqua e con ossalato di ammoniaca per determinare la calce operando come ho esposto a N° 31, cioè allo stato di ossalato di calce e di solfato di calce. I resultati sono qui appresso notati

| | Quantità di acqua in vol. (temp. 15° C) | Quantità di acqua in peso | Carbonato di calce ottenuto | Calce corrispondente | Solfato di calce ottenuto | Calce corrispondente | Quantità media di calce in 3 litri di acqua | Quant. media di calce in 1000 p. in vol. di acqua | Quantità media di calce in 1000 p. in peso di acqua |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Esp. I. | litri 3 | Kil. 2,994 | gr 0,0596 | gr 0,0370 | gr 0,0350 | gr 0,0492 | gr 0,0384 | 0,0127 | 0,0129 |
| Esp. II. | litro 4 e ½ | Kil. 4,497 | gr 0.0298 | gr 0,0186 | gr 0,0392 | gr 0,0186 | | | |

Dai liquidi suddetti privati della calce per mezzo dell'ossalato di ammoniaca e filtrati ho separato nel modo già indicato a N.° 32 la magnesia allo stato di fosfato doppio di magnesia e ammoniaca, e l'ho determinata convertendo questo sale in pirofosfato.

| | Quantità di acqua in vol. Temp. 15° C | Quantità di acqua in peso | Pirofosfato di magnesia ottenuto | Magnesia corrispondente | Quantità media di magnesia in 3 litri di acqua | Quantità media di magnesia in 1000 p. in vol. d'acqua | Quantità media di magnesia in 1000 p. in peso di acqua |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Esp. I. | litri 3 | Kil. 2,994 | gr 0,0360 | gr 0,0129 | gr 0,0128 | 0,0042 | 0,0042 |
| Esp. II. | litro 4 e ½ | Kil. 4,497 | gr 0,0177 | gr 0,0064 | | | |

Digitized by Google

34. *Determinazione della calce e della magnesia non combinate all' acido carbonico* — Conosciuta la quantità totale di calce e di magnesia dell' acqua naturale, indi la quantità delle medesime basi allo stato di carbonato ho dedotto per semplice differenza la proporzione di calce e di magnesia contenuta nei sali solubili in cui non vi è impegnato l' acido carbonico.

In 1000 parti in peso di acqua.

| | |
|---|---|
| Calce totale . . . . . | 0, 5286 |
| Calce allo stato di carbonato . . . . . | 0, 0129 |
| Calce non combinata all' acido carbonico . | 0, 5157 |
| Magnesia totale. . . . . | 0, 3719 |
| Magnesia allo stato di carbonato . . . | 0, 0042 |
| Magnesia non combinata all' acido carbonico. | 0, 3677 |

35. *Determinazione quantitativa delle basi combinate con l' acido fosforico a costituire i fosfati di calce, di allumina, di magnesia, di ferro, che precipitano per l' azione dell' Ammoniaca.*

Esistendo nell' acqua minerale la magnesia combinata con l' acido fosforico allorchè nel liquido L come è detto sopra a N° 23 si versa dell' ammoniaca e si agita si ottiene oltre ad un precipitato in fiocchi leggiero anche un precipitato cristallino pesante il quale è costituito da fosfato di magnesia e ammoniaca. Raccolto questo con precauzione sopra un filtro, separandovi per mezzo di decantazioni l'altro più leggiero l'ho seccato, calcinato e pesato: ha dato 0,0693 di pirofosfato di magnesia proveniente da 12 litri di acqua che rappresenta 0,$^{gr}$0150 di magnesia combinata nell' acqua nitrifera all' acido fosforico.

*Calce* — Il liquido in cui precipitai l' acido fosforico totale allo stato di doppio fosfato di Magnesia e Ammoniaca. dopo averlo filtrato per separarvi detto precipitato e riunito alle acque di lavaggio del precipitato medesimo l' ho trattato con ossalato di ammoniaca che mi ha dato subito un

Digitized by Google

precipitato bianco di ossalato di calce — L'ossalato di calce raccolto, lavato, seccato e sottoposto alla calcinazione ha dato 0,0280 di calce che in combinazione con l'acido fosforico proviene da 12 litri di acqua.

*Allumina* — Il medesimo liquido che mi servì per determinare l'acido fosforico totale e la calce, filtrato l'ho evaporato a secco e calcinato per decomporre il citrato di ammoniaca e l'ossalato di ammoniaca che con l'aggiunta dell'ammoniaca impedivano la netta precipitazione dell'allumina e del ferro: ho ottenuta una massa carboniosa che ho lavato a più riprese con acqua distillata. Nel liquido filtrato vi ho aggiunto dell'ammoniaca che ha precipitato l'allumina in fiocchi gelatinosi. Questo precipitato l'ho raccolto e lavato su filtro indi calcinato e pesato ed ho avuto da 12 litri di acqua 0,017 di allumina.

*Ferro* — Non è stato possibile determinarne la quantità perchè sono solo delle traccie di questo metallo allo stato di protossido in combinazione con l'acido fosforico. Se ne nota la presenza perchè precipita con l'allumina per mezzo dell'ammoniaca ed infatti l'allumina ha un colore giallognolo che si fà sempre più sensibile a contatto dell'aria: quando poi l'allumina si calcina diviene un po' rossiccia per il ferro che passa allo stato di sesquiossido.

*h*) Riassumendo tutti i resultati che si riferiscono alla determinazione quantitativa dell'acido fosforico totale e delle basi « magnesia, calce, allumina, protossido di ferro che vi si trovano combinati abbiamo ».

| Quantità di acq. in vol. Temp. 15°C | Quantità di acqua in peso | Quantità ottenuta dall'esperienza | | | | Quantità calcolate in 1000 p in vol. di acqua | | | | Quantità calcolate in 1000 p. in peso di acqua | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12 litri | Kil. 11,976 | Acido fosforico 0,gr 1200 | | | | Acido fosforico 0,0100 | | | | Acido fosforico 0,0100 | | | |
| | | Calce 0,gr0280 | Magnesia 0,gr0130 | Allumina 0,gr0170 | Ferro (traccie) | Calce 0,0023 | Magnesia 0,0012 | Allumina 0,0014 | Ferro (traccie) | Calce 0,0023 | Magnesia 0,0015 | Allumina 0,0012 | Ferro (traccie) |

Digitized by Google

36. *Determinazione quantitativa del sodio e del potassio* — Mi sono partito da 4 litri di acqua, li ho evaporati fino a ridurli a 200 cent. cubici con tutte le precauzioni possibili onde non incontrare delle perdite. Dopo vi ho versato a varie riprese dell'acido solforico per decomporre i cloruri e i nitrati alcalini e ridurli allo stato di solfati: continuando la evaporazione cominciarono a sollevarsi dei vapori nitrosi rutilanti i quali tosto che sparirono spinsi la evaporazione a secco. Presa quindi una quantità di alcole allungato a 45.° dell'alcolometro centesimale, con questo ho trattato a caldo ripetutamente il residuo finchè ne ho asportato completamente tutti i sali solubili per separarli in tal modo, e quindi per mezzo della filtrazione, da tutti gli altri sali insolubili (in questa operazione è necessario un notevole volume di liquido alcoolico il quale in tal caso ho creduto di applicarlo per non aver poi nei liquidi del solfato di calce disciolto, e per avere il mezzo di determinare la quantità di quest'ultimo nella materia disciolta). Il liquido filtrato l'ho evaporato per ridurlo a piccolo volume, e l'ho trattato con un eccesso di soluzione d'idrato di barite per precipitarne allo stato di solfato di barite tutto l'ac. solforico dei solfati solubili, la magnesia (e la calce del solfato di calce, se ve ne fosse ancora disciolto). Dopo essermi assicurato che con ulteriore aggiunta di idrato di barite il liquido non dava più precipitato bianco e si manteneva limpido, allora vi ho eliminato l'eccesso di barite per mezzo di una corrente di ac. carbonico che ho fatto agire prolungatamente, finchè questo non induceva più alcun intorbidamento nel liquido che dopo ciò ho fatto bollire prima di filtrarlo per espellere l'ac. carbonico libero: separato quindi dal precipitato e separata da questo tutta la parte solubile, ho immerse nel liquido delle carte reattive e mi sono accorto di una notevole reazione alcalina dovuta ai carbonati delle respettive quantità di soda e di potassa che prima erano combinate con l'ac. solforico; aggiunta qualche goccia di ac. cloridrico fino ad avere una debole reazione acida, dopo terminata una leggiera efferve-

Digitized by Google

scenza che si produce nel passaggio dei carbonati allo stato di cloruri, ho fatto bollire di nuovo il liquido per fare sparire ogni traccia di ac. carbonico. In questo punto accertatomi, prendendone una goccia, che l'acqua di barite non v'induceva più alcun precipitato, e che era ridotto ad una soluzione di cloruro di sodio e di potassio, l'ho evaporato a secchezza ed il residuo introdotto in un crogiuolo di platino l'ho calcinato al rosso nascente. Ho determinato il peso del miscuglio salino calcinato (1) e disciolti i due sali solo nel volume necessario di acqua, vi ho versato una quantità conveniente di bicloruro di platino. Senza curarmi del precipitato giallo che si è formato subito in piccola quantità, ho evaporato moderatamente il liquido senza giungere però a secco. Finalmente ho ripreso il residuo con alcole a 50.° misto ad un po' di etere ed in questo liquido mentre si è sciolto il cloroplatinato di sodio che si era formato, più il cloruro di sodio (che non avendo aggiunto un grande eccesso di cloruro di platino per la sua notevole quantità, è rimasto nella più gran parte allo stato primitivo) è venuto a separarsi come insolubile il solo cloroplatinato di potassio, che raccolto su filtro, lavato prolungatamente con il detto liquido fino a scomparsa di reazione indicante la presenza di cloruri, l'ho seccato alla stufa a 100° fino a invariabilità di peso. Conosciuto il peso preciso l'ho arroventato al rosso in un crogiuolo di platino e quando la massa fusa aveva perduto ogni traccia di color giallo e acquistato un color grigio metallico, allora l'ho lavato nel crogiuolo stesso prolungatamente con acqua per decantazione onde togliere affatto il cloruro di potassio. È rimasto così per residuo del platino spugnoso pesante di cui ho facilmente determinato la quantità.

Partendomi dai dati trovati per mezzo di questa lunga operazione, cioè dal peso del miscuglio di cloruro di sodio

(1) Dal peso di questo ho dovuto detrarre il peso di una piccola quantità di magnesia che rimane come residuo difficilmente solubile, riprendendo con acqua la massa di cloruro di sodio e cloruro di potassio. Ciò prova come sia difficile a separare completamente la magnesia dalla soda e potassa per mezzo della barite.



Digitized by Google

e cloruro di potassio. dal peso del cloroplatinato di potassio ( KCl, ,Pt Cl² ) e dal peso del platino metallico sono venuto per mezzo del calcolo alle seguenti deduzioni circa la quantità di sodio e di potassio esistenti nell'acqua in esame.

| | Quantità di acqua in vol. (Temp. 15° C) | Quantità di acqua in peso | Miscuglio A di cloruro di sodio e cloruro di potassio raccolto direttamente | Quantità media del miscuglio A riferito a ¼ litri di acqua | Cloroplatinato di potassio ottenuto | Quantità B di potassio che rappresenta | Platino metallico ottenuto | Quantità B' di potassio che rappresenta | Potassio in media fra la quantità B e B' riferito a ¼ litri di acqua | Quantità di sodio dedotta col calcolo (dietro la quantità di potassio) dal miscuglio A riferito a ¼ litri di acqua | Quantità di sodio e di potassio in 1000 p. in peso di acqua |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Esp. I. | litri 4 | kil. 3,992 | gr 6,5520 | gr 6,5410 | gr 0,6836 | gr 0,1094 | gr 0,2760 | gr 0,1091 | gr 0,1092 | gr 3,8493 | Sodio 0,9612 |
| Esp. II | litri 2 | kil 1,996 | gr 3,2650 | | | | | | | | Potassio 0,0273 |

37. *Determinazione del manganese* — Per ciò che è detto nell'analisi qualitativa questo elemento è rappresentato di una quantità che non è suscettibile di essere determinata meno che non si volesse agire sopra un volume grandissimo di acqua.

38. *Determinazione della materia organica* — Nel filtrare che fà l'acqua negli strati calcarei sovrastanti alla grotta, perde quasi tutta la sostanza organica la quale è utilizzata nella nitrificazione e si depone sotto forma di quello strato nero polverulento che si trova nei vacui della roccia come è detto nella prefazione: sicchè quando cola e si raccoglie nelle vasche ne contiene una quantità così piccola che difficile ed inutile sarebbe determinare.

Digitized by Google

*Resultati sperimentali delle determinazioni quantitative speciali riferite a* 1000 *parti in peso di acqua nitrifera.*

| | |
|---|---|
| Ossigeno | 0 . 0059 |
| Azoto | 0 , 0224 |
| Acido carbonico totale | 0 . 0236 |
| — — dei protocarbonati | 0 . 0118 |
| — — dei bicarbonati | 0 . 0118 |
| — — Solforico ( dei solfati ) totale | 0 , 5700 |
| — — nitrico ( dei nitrati ) totale | 0 , 5631 |
| — — fosforico ( dei fosfati ) totale | 0 , 0100 |
| — — silicico | 0 , 0028 |
| Cloro ( dei cloruri ) totale | 1 . 7640 |
| Calce totale | 0 , 5309 |
| — allo stato di bicarbonato | 0 , 0129 |
| — non combinata all'acido carbonico | 0 . 5157 |
| — combinata all'acido fosforico | 0 , 0029 |
| Magnesia totale | 0 , 3734 |
| — allo stato di bicarbonato | 0 , 0042 |
| — non combinata all'acido carbonico | 0 , 3677 |
| — combinata con l'acido fosforico | 0 , 0015 |
| Allumina allo stato di fosfato | 0 , 0012 |
| Ferro ( protossido ) idem idem (traccie) | 0 , 0000 |
| Sodio totale | 0 , 9642 |
| Potassio idem | 0 , 0273 |
| Litio ( traccie ) | 0 , 0000 |
| Manganese ( traccie ) | 0 , 0000 |
| Sostanza organica ( traccie ) | 0 , 0000 |

Digitized by Google

## ARTICOLO IV.

### SULLA NATURA DEI SALI DI CUI SI PUÒ AMMETTERE LA ESISTENZA NELL'ACQUA NITRIFERA DIETRO I RESULTATI DELLE ANALISI.

Applicando il metodo fondato sulle leggi della statica chimica di Berthollet e portandomi dai soli resultati dell'analisi sono venuto alle deduzioni che si vedono nei seguenti prospetti circa la natura e la quantità dei composti salini esistenti nell'acqua presa in esame.

Digitized by Google

*Determinazione dello* [illegible] *one degli acidi*
*e delle basi nell'A* [illegible] RA DI S. CATALDO

| | | |
|---|---|---|
| Calce del bicarbonato di calce. . . . . | 0, 0129 | |
| Acido carbonico calcolato del bi[illegible] . . . . | 0, 0157 | |
| *Formano bicarbonato di calce* . . . . in tutto . . | | 0,0286 |
| Magnesia del bicarbonato di magne[illegible] . . . . | 0, 0042 | |
| Acid[illegible]carbonico calcolato del bicarb[illegible] magnesia. . | 0, 0092 | |
| *[illegible]mano bicarbonato di magnes[illegible]* . in tutto . . | | 0,0134 |
| Acid[illegible]arbonico del bicarbonato di ca[illegible] . | 0, 0157 | |
| » di m[illegible] . . . | 0, 0092 | |
| *Acido carbonico totale dato dal calco[illegible]* . in tutto . . | | 0,0249 |
| » *dall'esperi[illegible]* . . . . . | | 0.0236 (1) |
| Calce rimasta nell'acqua dopo la ebullizione. . . . | 0. 5157 | |
| Ac. solforico richiesto dal calcolo per trasformarla in solfato. | 0, 5730 | |
| *Formano solfato di calce*. . . . . in tutto . . | | 1,0887 |
| Acido solforico totale dato dal calcolo. . . . . | | 0,5730 |
| » dall'esperienza. . . . . | | 0,5700 |
| Magnesia rimasta nell'acqua dopo la ebullizione. . . . . | | 0,3677 |
| Magnesio in essa contenuto. . . . . | 0, 2206 | |
| Cloro necessario secondo il calcolo per convertirlo in cloruro. | 0, 6526 | |
| *Formano cloruro di magnesio*. . . . . in tutto . | | 0,8732 |
| Potassio totale dato dall'esperienza. . . . . | 0, 0273 | |
| Cloro necessario secondo il calcolo per convertirlo in cloruro. | 0, 0247 | |
| *Formano cloruro di potassio*. . . . . in tutto . . | | 0,0520 |
| Acido nitrico totale dato dall'esperienza. . . . . | 0, 5631 | |
| Soda che richiede secondo il calcolo proveniente da 0, 2397 di sodio . . . . . | 0, 3232 | |
| *Formano nitrato di soda* . . . . . in tutto . . | | 0,8864 |
| Sodio residuale dell'esperienza. . . . . | 0. 7245 | |
| Cloro che richiede secondo il calcolo per passare a cloruro. | 1, 1182 | |
| *Formano cloruro di sodio*. . . . . in tutto . . | | 1,8427 |

(1) Questa quantità è quella ottenuta dall'esperienza come è detto a N.° 25 considerata come raddoppiata poichè si riferisce ora ai bicarbonati decomposti nell'analisi.

Digitized by Google

| | | |
|---|---|---|
| | 1, 7955 | |
| Calce [illegible] | 1, 7640 (1) | |
| Acido fosforico necessario | 0, 0023 | |
| | 0, 0039 | |
| *Formano fosfato di calce* | in tutto . . | 0,0062 |
| Magnesia (del fosfato) data dall'esperienza | 0, 0015 | |
| Acido fosforico necessario secondo il [illegible] | 0, 0052 | |
| *Formano fosfato di magnesia* | in tutto . . | 0,0067 |
| Allumina (del fosfato) data | 0, 0012 | |
| Acido fosforico necessario secondo [illegible] | 0, 0017 | |
| *Formano fosfato di allumina* | in tutto . . | 0,0029 |
| Ferro (del fosfato) dato dall' [illegible] (tracce). | 0, 0000 | |
| Acido fosforico necessario secondo [illegible] (idem). | 0, 0000 | |
| *Formano fosfato di ferro* | in tutto . [illegible] | 00 |
| Acido fosforico totale dato [illegible] | 0, 0160 | |
| » [illegible] esperienza. | 0, 0100 | |

(1) La quantità di cloro data dall'esperienza si trova sensibilmente minore di quella che il calcolo richiederebbe: forse ciò proviene dall'essere una parte di soda in combinazione con l'acido silicico allo stato di silicato alcalino.

426
21

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google