

L'utilizzazione dell'azoto atmosferico

Autor(en): **Viollier, Raoul**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bollettino della Società ticinese di scienze naturali**

Band (Jahr): **8 (1912)**

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-1002896>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Parte II. — **Memorie.**

PROF. DOTT. RAOUL VIOLLIER

L' utilizzazione dell' azoto atmosferico.

Conferenza letta alla seduta del 15 maggio 1913.

Egregi Signori,

Ardito forse è il progetto di volere trattare in una conferenza, che non deve eccedere i limiti di uno svago — accompagnato da un lieve sforzo di attenzione —, una questione così vasta e complessa come quella dell' utilizzazione dell' azoto atmosferico. D' altra parte, è probabile che detta questione sia già conosciuta da parecchi dei miei cortesi uditori, poichè essa forma l' oggetto di frequenti comunicazioni e di numerosi articoli nelle riviste scientifiche. Chiedo dunque venia se non riuscirò nell' intento mio, di dar loro sull' argomento un' idea netta e conforme agli ultimi dati in materia, dilungandomi il meno possibile.

* * *

Importanza dell' azoto.

L' azoto è, dopo l' acqua, il corpo minerale più importante per la vita delle piante, alle quali è necessario per la formazione del loro protoplasma ed indispensabile per permettere l' assimilazione di altre sostanze nutrienti, come

i fosfati od i sali potassici. E, poichè le piante sono per noi, come per tutto il mondo animale, la sorgente di ogni alimento azotato, l'azoto preso nel suolo ed assimilato dai vegetali, l'azoto diventato materia albuminoide, è assolutamente indispensabile al rifornimento dei nostri tessuti, alla nostra vita.

Questa enorme importanza dell'azoto non è sempre stata riconosciuta; anzi è stata per lungo tempo misconosciuta. Quando Lavoisier, dando all'elemento nitrogene il nome di *azoto*, cioè « aria non vitale », lo caratterizzava come un corpo improprio alla vita, lo condannava così a questa specie d'inferiorità, di cui l'apparente inerzia del corpo sembrava, per molti, una conferma. Ma la chimica moderna ha fatto giustizia di questi due preconcetti; prima dimostrò, coi lavori del Liebig e dei suoi seguaci, quale sia la parte dell'azoto nella vita degli esseri organizzati; poi, avendo pressentito che la difficoltà che ha l'azoto nel formare combinazioni è dovuta ad una debole dissociazione delle sue molecole in atomi (causa la temperatura troppo bassa), cercò di applicare allo studio di nuove combinazioni i potenti mezzi fornitile dai progressi della fisica per la produzione di temperature molto più elevate di quelle che si realizzavano una volta, provando nel medesimo tempo di sollecitare le reazioni coll'impiego di catalizzatori. L'azoto si rivelò allora un corpo molto meno inerte di quello che si era creduto e numerosi composti, ottenuti coi metalloidi, coi metalli leggeri o colle terre rare, furono l'uno dopo l'altro preparati.

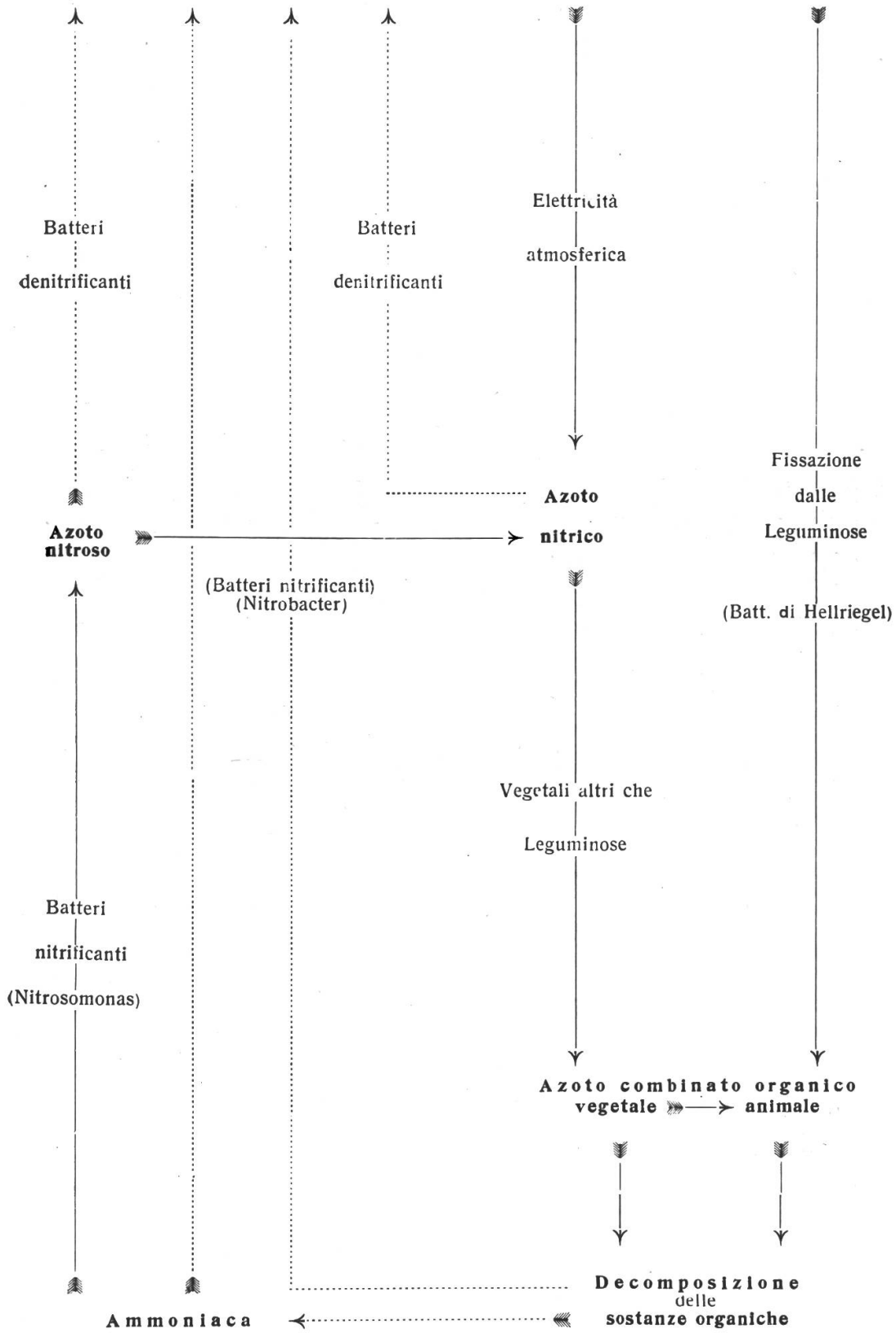
Ma, se l'azoto può dare luogo a multiformi combinazioni, è soltanto sotto forma di sali ammoniacali o di nitrati che ha una vera importanza industriale e commerciale. L'acido nitrico soprattutto è la materia prima indispensabile della maggior parte degli esplosivi, d'un gran numero di materie coloranti, e di medicamenti, nonchè di certi prodotti sintetici come il celluloso, la seta artificiale, mentre, sotto forma di nitrato di soda, è il principale concime dell'agricoltura moderna. E l'agricoltura è difatti la causa principale della straordinaria importanza presa dall'azoto. Alcune cifre, meglio di qualsiasi ditirambico sviluppo, dimostreranno questa asserzione: sopra il

miliardo e $\frac{1}{4}$ di franchi di prodotti azotati consumati annualmente, circa 70 % (ossia più di 860 milioni) sono spesi per l'agricoltura; e sopra le 750 000 tonnellate di azoto combinato in prodotti chimici diversi che attualmente sono ogni anno necessarie alla nostra civilizzazione, 600 000 tonnellate, di cui più della metà allo stato di nitrato sodico, sono impiegate dall'agricoltura.

Queste cifre però sembrano ben meschine quando si paragonano alle quantità di azoto sottratte ogni anno alla terra dalle colture: per la sola Francia, si calcola che ogni anno le raccolte tolgono al suolo 600 000 tonnellate di azoto, di cui soltanto due terzi vengono restituiti sotto forma di letame (325 000 tonnellate) o di concimi chimici (75 000 tonn.), l'altro terzo essendo perduto per il suolo. È vero che viene in parte rimpiazzato dai nitrati e dai nitriti d'ammoniaca formatisi nelle alte regioni dell'atmosfera, sotto l'influenza dei fenomeni elettrici (effluvi, scariche dei temporali) e portati al suolo dalle acque meteoriche (piogge, nebbie); è vero che ci sono dei batteri il cui lavoro invisibile si continua senza tregua e produce la trasformazione dell'azoto dell'aria in sostanze assimilabili dalle piante colle quali vivono. Cionondimeno, vi è una perdita di azoto che necessita una concimazione più ricca di quella adesso praticata, e gli agricoltori aumenterebbero il loro consumo di concimi chimici se questi non fossero ancora spesso troppo cari.

Considerando soltanto quello che succede nei paesi allo stato di natura primitiva, non si verifica nessuna perdita di azoto: coi prodotti di disassimilazione e coi cadaveri degli animali, quello che viene dalla terra ritorna alla terra, ove subisce il processo della nitrificazione per mezzo di vari microbi; quello che va perso nelle combustioni o nei fenomeni di putrefazione e di denitrificazione, viene compensato, in un certo qual modo, dall'azoto di origine atmosferica reso utilizzabile per via meteorica o per via batteriana. Il ciclo dell'azoto è completo e continuo. (*fig. 1*).

AZOTO ATMOSFERICO.



CICLO DELL'AZOTO

Fig. 1.

Ma se passiamo invece nei paesi, la di cui densa popolazione necessita una coltura più intensa, vi si devono introdurre i concimi per rifornire il suolo delle sostanze di cui abbisogna. E mentre si guarda a spendere per l'aumento della concimazione, che significa aumento della raccolta, la nostra civilizzazione sperpera le riserve di azoto accumulate durante i secoli in tutti i combustibili, corpi carbonizzati di piante fossili, nonchè nei giacimenti di nitrati, prodotti dalla lenta trasformazione di materie organiche decomposte. Lo spreco è soprattutto sensibile nell'uso degli esplosivi, di modo che un economista moderno poteva dire che « ogni colpo di fucile, anche se la palla non raggiunge il bersaglio, distrugge una vita (per la forte perdita di azoto combinato che esso cagiona) ».

Siamo lontani dal tempo in cui, avendo il salnitro una sola importanza politica, un deputato francese, propugnando il mantenimento delle nitriere artificiali, poteva dire alla Camera: « Il salnitro è il protettore tanto delle grandi, quanto delle piccole nazioni, nonchè del diritto lesò; esso garantisce il mantenimento dei patti, esso è il nostro difensore ».

Necessità dei concimi azotati.

Abbiamo visto che le sorgenti naturali di azoto nitrico, quali sono le acque meteoriche e le materie organiche nitrificate nel suolo per azione dei numerosissimi batteri ivi contenuti, non bastano da sole per fornire alle piante coltivate le quantità di azoto di cui hanno bisogno. I concimi chimici azotati, che sono i più necessari, sono destinati a prendere sempre maggiore importanza e l'eventualità di una loro produzione insufficiente è diventata una seria apprensione per i popoli civili.

Il pericolo di tale eventualità fu segnalato per la prima volta da Sir William Crookes, l'illustre fisico inglese, in un discorso tenuto a Bristol nel 1898 all'adunanza dell'Associazione britannica per il progresso delle scienze. Partendo dal principio che le razze civilizzate hanno per nutrimento azotato fondamentale il pane, e che la popo-

Calcoli di Sir W. Crookes.

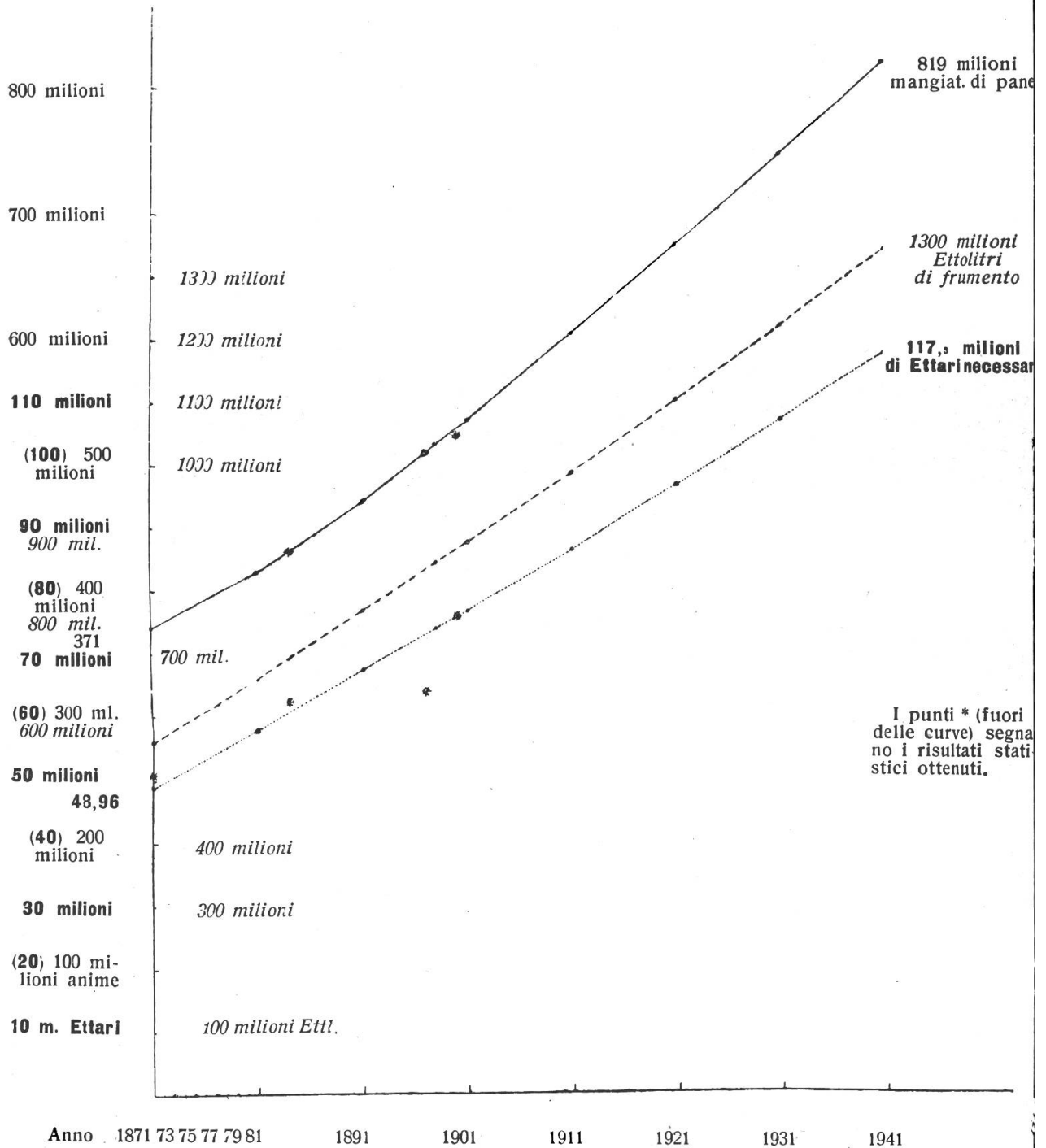


Fig. 2.

lazione dei « mangiatori di pane » (bread-eaters) aumenta in modo costante, egli si domandò se la quantità di frumento prodotta dall'agricoltura basterebbe sempre per nutrire quella popolazione. Le sue conclusioni pessimiste suscitarono una grande emozione in tutto il mondo; non mancarono le obiezioni, alle quali l'autore rispose in un libro interessantissimo intitolato: *The wheat problem* (il problema del pane) che ebbe due edizioni: nel 1899 e nel 1905. Non possiamo fare a meno di riassumere a grandi tratti il ragionamento del Crookes:

La popolazione dei « mangiatori di pane » cresce secondo una progressione geometrica, poichè dal 1871 al 1880 essa crebbe di 4 milioni 300 000 anime, mentre dal 1881 al 1890 l'aumento fu di 6 milioni, ossia circa una metà in più. È dunque possibile prevedere il numero dei « mangiatori di pane » per qualsiasi epoca futura —.

Conoscendo il consumo annuo per abitante, si può calcolare la quantità di frumento necessario al nutrimento di questa popolazione, poi, sapendo quale sia il rendimento medio all'ettaro, se ne deduce la superficie del terreno che dovrà essere coltivato a frumento. Si possono stabilire così i grafici seguenti, i quali fanno vedere che, nel 1931, avendo la popolazione che si nutre di pane raggiunto la cifra di 746 milioni, saranno necessari 107 000 ettari di terreno per la coltura del frumento, supponendo il rendimento dell'ettare sempre uguale; nel 1941 la popolazione arriverebbe a 819 milioni e la superficie necessaria sarebbe di 117 milioni di ettari. (*fig. 2, vedi pag. 30*).

Questi sono i dati ottenuti colle previsioni teoriche. Se passiamo invece ai dati della statistica, troviamo che l'aumento della popolazione ha seguito press'a poco le previsioni, mentre l'aumento della superficie coltivata a frumento non è sempre uguale a quella richiesta dalla popolazione. (Se non sentiamo l'effetto di tale insufficienza, si è che i calcoli sono stabiliti su dei rendimenti molto bassi, generalmente sorpassati; ma possiamo già notare un fatto significativo e cioè che l'aumento calcolato dal Crookes per il 1911 è stato sorpassato di quasi 37 milioni. Infatti il numero dei « mangiatori di pane » aumenta sempre, non soltanto in Europa, ma anche in America, anche

ESPERIMENTI DI P. WAGNER

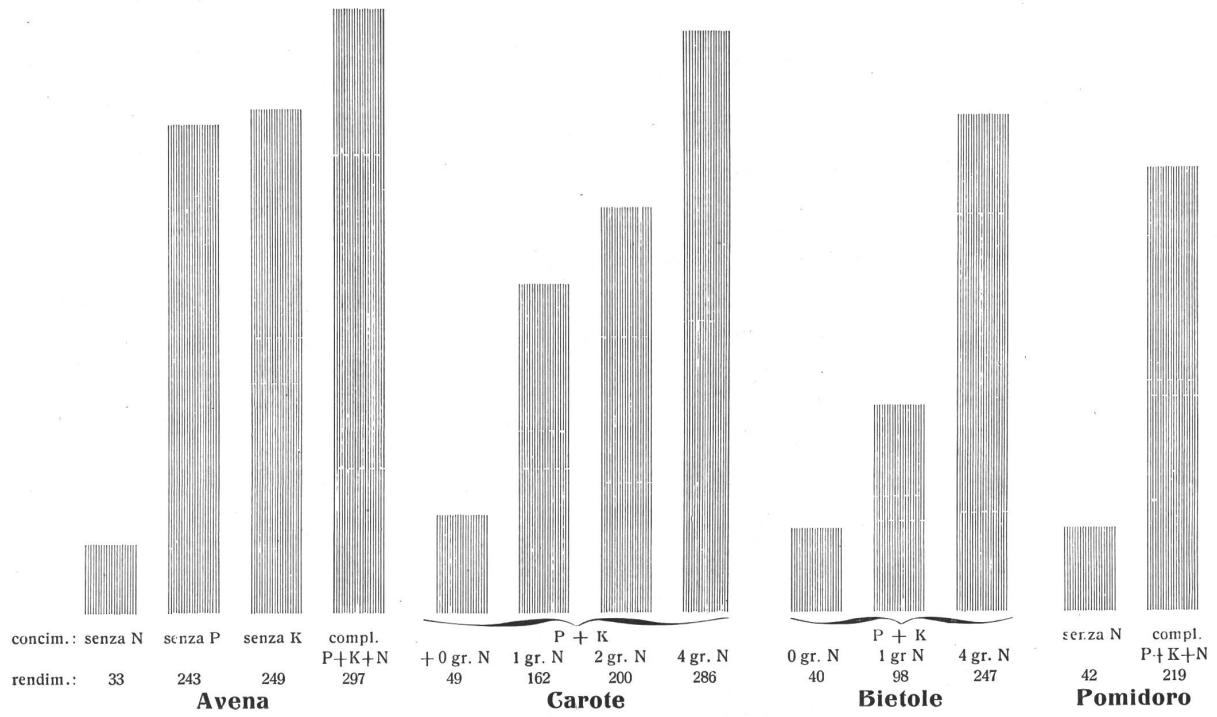


Fig. 3.

in Asia, ove l'uso del riso cede davanti ai progressi del consumo del frumento).

Sir W. Crookes, avendo fatto un'inchiesta sulla superficie di terreno coltivabile in frumento che restava disponibile, trovò che dessa era di 40 milioni di ettari e, siccome la superficie coltivata all'epoca dei suoi calcoli era di 67 milioni di ettari, ne tirò la conclusione che una volta sorpassata la cifra di popolazione che necessita una superficie di 107 milioni di ettari, cioè dopo il 1931, l'umanità o piuttosto le sue razze più incivilite saranno colpite dalla carestia che diventerà ogni anno più terribile. Questa spaventevole prospettiva attende soprattutto i paesi che sono obbligati ad importare molto frumento come l'Inghilterra, la Germania, e manco a dirlo, la nostra piccola Svizzera, dove si agita in questo momento la questione del rifornimento delle riserve di granaglie.

Ma nel medesimo tempo che additava il pericolo, il Crookes c'indicava il modo di sviarlo: si tratta in avvenire di produrre maggiore quantità di frumento, senza aumentare la superficie di coltura, cioè di elevarne il rendimento, vale a dire di fare una *coltura intensiva*. E per fare una coltura intensiva, bisogna fornire al suolo delle quantità di concimi, soprattutto di concimi azotati. A provare gli effetti della concimazione azotata sono destinati molti esperimenti di dotti professionisti; fra i quali si prestano meglio ad una esposizione gli esperimenti del professore P. Wagner, i di cui risultati sono presentati in una serie di bellissime fotografie. Non potendo procurarmi queste fotografie, nè volendo abusare della cortesia del mio egregio Collega, sig. Prof. Dr. Bertolani, il quale, con molti altri « clichés » interessanti, pazientemente ne riprodusse alcune, ho pensato di tradurre le più parlanti di queste fotografie nel grafico qui esposto. Vi si vede l'enorme differenza fra gli effetti della concimazione con e senza azoto, e l'aumento prodotto da un aumento della concimazione azotata. (*fig. 3, vedi pag. 32*).

Poichè i concimi azotati sono così indispensabili alla coltura, bisogna sapere fino a che punto le riserve di azoto combinato che abbiamo a nostra disposizione si prestano a questa necessità.

La più grande riserva di azoto, quella che si dà più naturalmente al suolo, è ancora costituita dal letame che già dalla più remota antichità fu adoperato per la concimazione. Abbiamo visto poco fa che esso costituisce più della metà della provvista di azoto che viene restituita al suolo. Ma il letame necessita un grande lavoro per trasportarlo e spanderlo, e fornisce dell'azoto meno facilmente assimilabile, poichè dallo stato di prodotti di decomposizione varii deve passare allo stato di ammoniaca, poi allo stato nitroso, ed allo stato nitrico, necessitando ogni volta il lavoro di un batterio differente. Non soltanto la concimazione col solo letame è insufficiente, ma il tempo ed il lavoro richiesti per il suo impiego non sono da trascurare: per concimare un ettare di terreno coltivato a cereali, occorrono 15 000 kg. di letame, mentre si ottiene il medesimo risultato con 4 barili (di 1 quintale) di nitrato di soda o con 5 barili di nitrato di calcio. Nessuno dunque si meraviglierà del fatto che i concimi chimici siano sempre più adoperati, a detrimento di quei naturali.

Concimi chimici azotati.

I due principali concimi chimici azotati sono il salnitro del Chili ed il solfato d'ammoniaca. L'uno come l'altro hanno per origine l'azoto atmosferico, che fu trasformato durante centinaia e migliaia di secoli dagli esseri viventi: batteri, vegetali od animali.

Salnitro del Chili. — I giacimenti di nitrato sodico (« caliche »), che furono prima del Perù e della Bolivia, ma che appartengono al Chili dal 1879, si trovano sugli altipiani (1000-1200 m.) che rasentano la costa dell'Oceano Pacifico. Sulla loro formazione si fanno parecchie ipotesi fra le quali citeremo: quella della decomposizione e nitrificazione successiva di mucchi di piante ed animali marini, in seguito ad un sollevamento del fondo del mare; poi la supposizione dell'origine atmosferica, per fissazione da microbi o per combinazione sotto l'influenza delle scariche elettriche che accompagnano la camancháca (nuvole

o nebbia salenti ogni sera dal mare verso la pampa). Scoperti nel 1821, il loro sfruttamento fu dapprima molto lento, perchè il salnitro aveva allora un impiego molto limitato. (Il primo carico arrivato ad Amburgo nel 1825 fu gettato al mare perchè non si sapeva cosa farne). Fu soltanto dal 1860 che cominciò una esportazione apprezzabile per i bisogni dell'agricoltura; ma da allora si sviluppò così rapidamente che adesso è già arrivata a circa 2 milioni $\frac{1}{2}$ di tonnellate. I principali paesi importatori sono: la Germania, gli Stati Uniti, l'Inghilterra, la Francia, il Belgio, l'Olanda ecc. L'Europa e l'America del Nord pagano così al Chili un tributo di 600 milioni di lire all'anno, sopra i quali 160 milioni di lire vanno al Tesoro come diritto sul salnitro.

Attualmente i giacimenti che sono sfruttati si trovano al sud nella provincia di Antofagasta e nel deserto di Atacama (coi porti di esportazione: Tocopilla, Mejillones Taltal ed Antofagasta) e nella provincia di Tarapaca al Nord (coi porti di esportazione: Iquique, Caleta Buena, Junin, Pisagua). Vi sono poco più di 100 fabbriche in attività, di cui le maggiori sono imprese tedesche.

Il « caliche » viene scavato, frantumato, sciolto in acqua calda, concentrato e cristallizzato, poi essiccato e spedito in sacchi per arrivare nei porti d'Europa a portare l'elemento vitale.

Solfato d'ammoniaca. — Il solfato d'ammoniaca è un prodotto secondario della fabbricazione del gas illuminante e del coke metallurgico. Si forma alle spese dell'azoto contenuto nel carbon fossile. Questo ne contiene da 1 a 2 % e, se si potesse recuperare soltanto la metà dell'azoto contenuto nei 1100 milioni di tonnellate di carbone consumati ogni anno, si avrebbe molto più del necessario per soddisfare tutti i bisogni dell'agricoltura. Ma soltanto una debole parte di questo azoto, circa $\frac{1}{10}$, viene raccolto allo stato ammoniacale. Ciò malgrado, la produzione del solfato ammonico è molto elevata; aumentando con una velocità straordinaria, essa è stata raddoppiata in 10 anni, e raggiunge oggi la cifra di 1 milione 200 000 tonnellate. I principali produttori sono la Germania e l'Inghilterra,

questa ultima avendo fino al 1910 avuto il primato, mentre i suoi prezzi sono ancora oggi quelli che reggono il mercato perchè, al contrario della Germania, vende quasi tutta la sua produzione.

Molti furono i tentativi per aumentare il rendimento in azoto dalla gaseificazione del carbon fossile e si realizzano dei rendimenti del 70 o dell'80 % col processo di Mond (vapore acqueo agente sul carbone) per produrre il gas d'acqua. Anzi Caro ha dimostrato che si può adoperare la torba, per fabbricare il gas secondo il sistema Mond, e che si ricavano allora notevoli quantità di ammoniacca (circa 75 % dell'azoto contenuto nella torba).

Non posso qui che accennare alla utilizzazione dei residui della distillazione dei grani, delle barbabietole o delle melasse, dai quali secondo il processo Effront, si può recuperare notevoli quantità di azoto allo stato ammoniacale, inoculandoli con lievito di birra. E passo sotto silenzio altre prove di procurare nuove fonti di ammoniacca.

Ma se la produzione di ammoniacca è suscettibile di aumento, essa è limitata alla estensione delle fabbriche di coke e di gas. L'ammoniacca è sempre un prodotto secondario e, come tale, è sottoposto alle fluttuazioni delle industrie da cui dipende; è sempre minacciato da un rallentamento degli affari, da una crisi industriale.

Non è dunque probabile che il solfato ammonico possa arrivare a sostituire il salnitro, nel caso di una carestia di quest'ultimo. E la possibilità di questa carestia non è tanto lontana; anzi è già stata predetta per un prossimo avvenire. Infatti, davanti al consumo ognor crescente, era saggio domandarsi fino a che momento i giacimenti del Chili potevano soddisfare la domanda. Numerose valutazioni delle riserve nascoste nelle terre del Chili condussero a delle non meno numerose profezie circa la data dell'esaurimento dei giacimenti. Basandosi sopra dei calcoli fatti allora, Sir William Crookes prevedeva una prossima « catastrofe », il nitrato di soda dovendo fare difetto appunto nel momento in cui il rendimento in frumento dell'ettare coltivato avrebbe dovuto essere quasi raddoppiato. Da allora, nuove ricerche e perizie fatte per conto del

governo del Chili hanno fatto prevedere l'esaurimento dei giacimenti per una data compresa fra un secolo ed un secolo e mezzo. Forse si saranno scoperti allora nuovi giacimenti come ne furono trovati già in California e nel Sahara (però di sfruttamento difficile se non impossibile); ma la carestia di nitrato dovrà fatalmente prodursi un giorno.

Di là l'enorme importanza assunta in questi ultimi anni dalla questione della fabbricazione dei concimi azotati sintetici e, poichè la sorgente principale d'azoto è l'atmosfera, di quella fabbricazione che utilizza l'azoto atmosferico. Ben lo disse Sir W. Crookes: « La fissazione dell'azoto atmosferico è una delle più grandi scoperte che sollecitano l'ingegnosità dei chimici. Essa è certo di una importanza eccezionale nelle sue conseguenze pratiche per il benessere e la felicità futura delle razze civili dell'umanità ».

Avendo così esposto, in questa premessa che pensammo utile, la ragione d'essere di tale capitale questione, ci proponiamo ora di passare in rivista le principali fra le soluzioni fornite dagli scienziati e delle industrie cui diedero nascita.

I concimi azotati sintetici.

Se i nitrati dei giacimenti chileni e l'azoto del carbon fossile rappresentano il lavoro lento dei batteri e delle piante proseguitosi per secoli in epoche ben remote, la fissazione immediata dell'azoto atmosferico nella natura è rappresentata, come già lo vedemmo, dal lavoro dei batteri, che vivono in simbiosi colle Leguminose, e dalla formazione del nitrato e del nitrito di ammonio sotto l'influenza dell'elettricità atmosferica.

Nella sua tendenza a seguire gli insegnamenti della natura, l'ingegno umano si arrestò dapprima alla fissazione biologica dell'azoto.

Dall'antichità, i contadini, senza saperne il perchè, praticano la rotazione delle colture, o « sovescio », rimpiazzando i cereali colle Leguminose e sotterrando qual-

che volta queste ultime che agiscono allora come « concime verde ».

Ma i batteri che vivono sulle radici delle Leguminose nei tubercoli (o nodosità) che già Malpighi rimarcò nel 1687, furono scoperti soltanto nel 1834-36 da Hellriegel e Willfahrt, mentre il risultato del loro lavoro, la fissazione cioè di azoto atmosferico, era già stato segnalato dal francese Georges Ville nel 1853. Non mi fermerò a descrivere i differenti batteri che si trovano in queste nodosità, nè voglio riassumere i numerosi studi cui diedero luogo. Noterò soltanto come prima del 1896, una casa di prodotti chimici tedesca mise in commercio, sotto il nome di *nitragina*, una coltura pura di questi batteri a 3 franchi la bottiglia di 300 cm³ bastante per 20 are (preparata secondo le indicazioni del Prof. Nobbe) e che s'impiegava spargendola nel terreno per rendere più attiva la fissazione dell'azoto. I risultati ottenuti colla nitragina furono contraddittori: in alcuni casi furono nulli, in altri invece, quando l'inoculazione fu fatta da persone competenti, si ebbe un rendimento quasi doppio. Le cause degli insuccessi vanno ricercate sia nell'impiego mal fatto dagli agricoltori, sia nella presenza nel suolo di batteri nocivi che facevano perire i batteri fissatori di azoto.

L'americano George Moore preparò bene delle nitragine più resistenti, ma l'incertezza dei risultati e l'inconveniente di dovere sempre coltivare leguminose, fecero riconoscere l'insufficienza di questo metodo biologico per una soluzione anche approssimativa del problema dell'utilizzazione dell'azoto atmosferico.

Migliore fortuna ebbero i processi chimici che si proposero di trasformare l'azoto libero dell'aria in azoto combinato assimilabile dalle piante, prendendo ancora modello dalla natura, la quale forma tale prodotto anche coll'aiuto dell'elettricità atmosferica. La materia prima si trova dappertutto in abbondanza, poichè si ha calcolato che ogni metro quadrato di terreno sopporta una colonna d'aria contenente 7000 kg. di azoto. Essa appartiene a tutti e per estrarla dall'aria si hanno adesso parecchi metodi di cui il più industriale è la distillazione frazionata dell'aria liquida — l'azoto bollendo a — 196° e l'ossigeno

a -183° , l'azoto evapora il primo e può raccogliersi a parte —. Con questi metodi differenti si può avere dell'azoto a 3 centesimi e $\frac{3}{4}$ il kg. Se si tiene presente che nei concimi naturali, l'azoto si paga fr. 1,40-1,50 al kg., si capisce come l'industria abbia un margine sufficiente per intraprendere la trasformazione dell'azoto dell'aria in azoto combinato.

Essa ci è arrivata per due vie differenti:

- 1^o trasformando l'azoto libero in azoto ammoniacale;
- 2^o trasformando l'azoto libero in azoto nitrico.

I. Trasformazione dell'azoto dell'aria in azoto ammoniacale.

Non è possibile dare un riassunto di tutti i processi adoperati per risolvere la questione, nè si può pensare a classificarli, sia pure cronologicamente: il mistero nel quale è avvolta ogni nuova scoperta, la pubblicazione intermittente ed incompleta dei dati che vi si riferiscono, rendono il compito difficile a chi vuole seguire il movimento nelle due vie che esso ha assunto.

Per questo motivo non abbiamo scelto che i più perfetti ed i meglio conosciuti fra i diversi processi resi pubblici.

La fissazione dell'azoto allo stato ammoniacale può essere diretta od indiretta. Fermiamoci dapprima *alla*

a) Fissazione diretta o sintesi dell'ammoniaca.

Si potrebbe realizzarla per azione dell'effluvio o della scintilla elettrica, come lo provarono numerosi cercatori, se non ci fossero delle difficoltà straordinarie risultanti dallo stato d'equilibrio presentato dalla reazione



Si potrebbe anche usufruire delle proprietà meravigliose dell'emanazione del radio per ripetere gli esperimenti del Ramsay, combinando l'azoto e l'idrogeno con grande rapidità, se questa emanazione non fosse così rara.

Il solo processo che abbia avuto una applicazione industriale è quello che utilizza semplicemente l'influenza della temperatura, abbassando la temperatura di formazione per l'impiego di catalizzatori, affinché l'ammoniaca formata non sia subito decomposta. Il merito di avere trovato un metodo pratico di questo genere spetta al professore F. Haber di Karlsruhe (attualmente direttore della Sezione di Fisico-chimica ed Elettro-chimica al nuovo Istituto Kaiser-Wilhelm in Berlino). Egli fa passare un miscuglio di azoto ed idrogeno compresso a 200 atmosfere e riscaldato a 550° sopra un catalizzatore di osmio o di uranio (meno raro). L'ammoniaca formata si liquefa, per effetto della compressione, soltanto con un leggero raffreddamento; i gas non combinati ritornano nell'apparecchio. L'idrogeno è preparato elettroliticamente o proviene dal gas d'acqua. Il rendimento può arrivare all'8% in volume. Perfezionato dai chimici della Badische Anilin & Soda-Fabrik, il processo di Haber sarà adoperato nella fabbrica attualmente in costruzione ad Oppau e si spera rendere così la Germania indipendente per i suoi bisogni di solfato d'ammoniaca.

Un processo che si può avvicinare a quello di Haber è dovuto al francese Auzies, secondo il quale l'azoto si unisce all'idrogeno per azione catalitica di un miscuglio di nichelio e boro, o nichelio ed alluminio. Tale processo sarebbe stato reso industriale.

b) Fissazione indiretta dell'azoto allo stato ammoniacale.

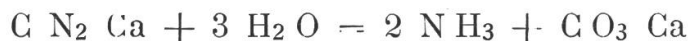
1.º Calciocianamide.

Nel 1895 il Dr. Frank, di Charlottenburg, osservò che i carburi di metalli alcalini ed alcalino-terrosi, riscaldati in un'atmosfera di azoto, reagivano con questo gas formando dei cianuri. Questa scoperta fu applicata allora alla fabbricazione di cianuri e di ferrocianuri. Avendo poi riconosciuto che, quando si sostituisce al carburo di bario il carburo di calcio, il prodotto ottenuto svolge ammoniaca se trattato con vapore d'acqua sotto pressione, Frank, col suo collaboratore Dr. Caro, stabilì poi che il prodotto

dell'assorbimento dell'azoto per il calcio non è uno cianuro, ma una cianamide:



La reazione della cianamide coll'acqua può rappresentarsi coll'equazione seguente:



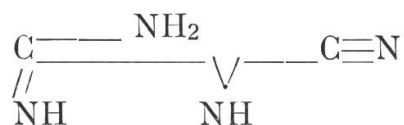
La facilità colla quale questa «Kalkstickstoff» forma per idrolisi dell'ammoniaca diede un'impulso alla sua fabbricazione in vista del suo uso come prodotto fertilizzante proposto da Frank figlio.

Essendo stato studiato il modo di formazione di questa calciocianamide, essa, che era prima una impurità del carburo di calcio, divenne poi il prodotto principale di quelle fabbriche colpite dalla crisi dell'acetilene e del carburo di calcio. La sua fabbricazione consiste semplicemente nel fare passare sul carburo di calcio polverizzato e riscaldato a 1000-1100° dell'azoto puro, si fissa così 85 a 95 % dell'azoto teorico e si ottiene un prodotto contenente 20-22 % di azoto combinato. Il primo piccolo impianto industriale, installato a Martinikenfeld, fù presto seguito da numerosi altri fra i quali il primo a funzionare fù lo stabilimento di Piano d'Orte (Chieti). Attualmente si contano nel mondo circa 17 fabbriche, o più, di cui: 4 in Germania (Trostberg, Baviera; Bromberg, Prussia; Westregeln, Sassonia, e Knapsack) — 3 in Italia (Piano d'Orte, S. Marcel (Aosta) e Collestatte) — 2 in Francia (N.-D. de Briançon, Bozel) — 1 in Svizzera (Martigny) — 3 in Austria (Sebenico, Fiume ed Almissa) — 1 in Norvegia (Odda) — 1 nel Canada (Niagara-Falls) — 1 nel Giappone (Kinzei, presso Osaka) — 1 nell'India inglese, ecc. La capacità di produzione di queste fabbriche fù stimata a più di 200 000 tonnellate, ma ne produssero soltanto 60 000 nel 1911.

L'effetto della calciocianamide nell'agricoltura è stato l'oggetto di molte discussioni e di ricerche numerose e

precise. Non tutti gli agricoltori apprezzano il nuovo prodotto perchè non dà buoni risultati in tutti i terreni, perchè danneggia la giovane vegetazione ed impedisce la germinazione. Alcuni cercarono la causa di questi cattivi risultati nella calce caustica che viene messa in libertà, altri trovarono che provenivano da altri motivi. Si ha potuto stabilire che la cianamide stessa (C N N H₂) può produrre degli effetti nocivi, mentre i suoi prodotti di polimerizzazione o di decomposizione non hanno nessuna cattiva influenza sulla vegetazione.

Soprattutto la diciandiamide



non è venefica ed è direttamente utilizzabile dalle piante per trasformazioni lente e successive che conducono alla formazione di ammoniaca. La decomposizione della calciocianamide nel suolo è dovuta a diversi batteri; se è sparsa in quantità troppo forte, i batteri sono uccisi e l'effetto è meno sicuro. Infine degli studi più recenti hanno permesso di effettuare lo svelenamento del prodotto industriale per poterlo usare con maggiore sicurezza. Così la calciocianamide fu trovata da alcuni un concime eccellente per patate, avena, frumento (ma non per l'orzo).

Un piccolo inconveniente della calciocianamide è la forma polverulenta sotto la quale si presenta ciò che rende il suo impiego difficile. Per togliere questo svantaggio, si aggiunge 4 % di olio di catrame (cianamide oleata).

Un altro inconveniente è il suo cattivo odore ed il pericolo che presenta di potere sviluppare acetilene e cagionare così delle esplosioni per azione dell'umidità sul carburo di calcio non scomposto che può contenere. (L'anno scorso appunto, il 7 maggio, il vapore svedese *Snone*, partito da Odde con 600 sacchi di calciocianamide, fu distrutto per un esplosione di questo genere. Il timoniere, cercando un buco di topi nella stiva, accese uno zolfanello ed il vapore volò in aria; il capitano e 7 uomini scomparirono; 5 furono salvati; era la ventesima volta che il vapore faceva il trasporto della calciocianamide). Dopo

questa disgrazia, si fecero delle leggi sul trasporto del pericoloso prodotto; la calciocianamide deve essere resa inócua per trattamento con vapore acqueo e, se contiene più di 0,18 % di carburo di calcio, deve venire spedito in latte impermeabili.

Oltre a questa calciocianamide o *Kalkstickstoff*, si ha anche nel commercio la *Stickstoffkalk* del Dr. Polzeniusz, ottenuta aggiungendo al carburo 10 % di cloruro di calcio, ciò che permette di fissare l'azoto già a 700°. Questo brevetto è sfruttato solo dalla fabbrica di Westregeln, presso Magdeburgo.

2.º Nitruro di alluminio.

Come l'abbiamo detto in principio, l'azoto può combinarsi con certi elementi come il boro, il magnesio, il cerio, il calcio, il titanio, il ferro, il cromo, l'alluminio ecc., formando allora degli azoturi o nitruri. Questi corpi, trattati con acqua, sviluppano dell'ammoniaca.

La loro preparazione, conosciuta già da tempo, non aveva dato luogo a nessuna applicazione, fino ai lavori del Dr. Ottokar Serpek di Vienna che la rese industriale. I suoi primi tentativi cominciati a Luterbach (Soletta) poi a Madulein (Grigioni), furono continuati in seguito a Niedermorschweiler presso Mulhouse e condussero ad un processo pratico per la preparazione del nitruro di alluminio a partire dal carburo.

Secondo una recente comunicazione dello stesso dottor Serpek ad una Società scientifica di Vienna, egli preparava dapprima il nitruro, partendo dal carburo di alluminio mescolato con allumina (bauxite) e riscaldandoli in una corrente di azoto, secondo l'equazione:



ma oltre al dovere preparare il carburo (secondo le indicazioni di Moissan) bisognava elevare troppo la temperatura. Serpek ebbe allora l'idea di evitare l'impiego del carburo e, dopo differenti saggi, egli trovò che riscaldando elettricamente un miscuglio di bauxite e carbone nella corrente di azoto, già alla temperatura di 1600° - 1800°, si

formava del nitruro. Anzi la riduzione della bauxite si fa meglio in presenza di azoto. Si ha la reazione seguente:



La bauxite bianca va ancora meglio dell'allumina pura. La quantità di azoto fissata è di 33-34%. Per ripetere l'esperienza in grande, occorre un forno rotativo analogo a quelli adoperati nell'industria del cemento, ma bisognava un materiale abbastanza resistente per rivestire il forno affine di potere sopportare la temperatura di 1600°. Avendo trovato che il materiale più adatto era il nitruro di alluminio stesso (il quale presenta inoltre il vantaggio di essere cattivo conduttore ad alta temperatura), si costruì un alto forno speciale per la produzione del nitruro necessario per il rivestimento del forno rotativo. (Il riscaldamento deve essere sempre elettrico perchè il nitruro non si forma in presenza di acido carbonico). Più tardi, coll'impiego di catalizzatori si potè abbassare la temperatura di molto ed effettuare la reazione in un tempo molto più corto.

Il nitruro formato è generalmente trasformato sul posto in ammoniaca ed allumina pura, per riscaldamento con acqua alcalinizzata sotto pressione secondo la reazione:



L'allumina può servire ad una nuova reazione e fissazione di azoto, od anche alla fabbricazione dell'alluminio.

I brevetti del Dr. Serpek furono comperati da una Società francese: la Société Générale des Nitrures, associata colla Cie des Produits Chimiques d'Alais & de la Camargue. Il capitale iniziale di 3 milioni 100 000 fr., rappresentato da 600 azioni di 500 fr., era aumentato nel gennaio sc. in proporzioni straordinarie, ogni azione essendo salita a 5400 fr. Avendo rivenduto i brevetti in America nonchè ad un consorzio dei fabbricanti di alluminio francesi per 8 milioni più un reddito annuo valutato 7 milioni, la Società ha potuto dare agli azionisti un dividendo di 200%.

Tuttavia sono questi i frutti di entusiasmi forse un po' prematuri: l'effetto del nitruro sulle colture non è ancora conosciuto, nè dimostrato da esperimenti e, se bi-

sogna trattare tutto il nitruro per produrre l'ammoniaca, il costo può crescere in proporzione del costo del trattamento. Non si sa quale sia la velocità di decomposizione del nitruro nel suolo, nè come potrebbe agire. Bisogna rammentare come il nitruro di silicio, che dava grandissime speranze, è stato poi riconosciuto di uno scarso valore fertilizzante.

Inoltre si ha mosso al nuovo prodotto la critica seguente: se tutte le fabbriche di alluminio fabbricassero del nitruro, si avrebbe una sovrapproduzione di alluminio senza che la quantità di nitruro possa mai eguagliare la quantità di salnitro oggi consumata. Invece, se si tratta la bauxite soltanto per ottenere il nitruro, il costo di produzione diventa un po' più forte.

Ma i promotori del nitruro fanno risaltare i suoi vantaggi che sono: di non esigere, come la calciocianamide, l'azoto puro (l'aria ed il gas dei gassogeni bastano), di necessitare un consumo di energia elettrica uguale ad $\frac{1}{2}$ di quella consumata nella preparazione della calciocianamide, ovvero ad $\frac{1}{8}$ di quella consumata per la fabbricazione dell'acido nitrico sintetico in Norvegia; infine contiene un maggiore numero di unità di azoto, sorpassato soltanto da quello del nitrato ammonico.

L'avvenire solo potrà dire se il favore che questo prodotto sembra godere, soprattutto in Francia, dove ci sono importanti giacimenti di bauxite e numerose fabbriche di alluminio, era giustificato.

Ed arriviamo così a parlare della

II. Trasformazione dell'azoto dell'aria in azoto nitrico.

Non mi fermerò a trattare qui la formazione indiretta di acido nitrico partendo dall'ammoniaca, argomento che esce dal soggetto che mi son prefisso. Però mi sia lecito notare che la trasformazione dell'ammoniaca in acido nitrico può essere realizzata per i metodi: catalitico, elettrolitico o batteriologico. Il primo, dovuto al prof. Ostwald di Lipsia, viene applicato in 3 o 4 fabbriche della Germania e dell'Austria. L'ultimo, che fu ideato dai francesi Müntz e Lainé, impiega la torba come ambiente nitrifi-

caute; la torba conviene infatti molto bene ai batteri nitrificanti e l'azoto ammoniacale vi passa rapidamente allo stato nitrico. Questo processo rappresenta una restaurazione del vecchio processo della fabbricazione del salnitro nelle nitriere di un secolo fa, rimodernato e reso conforme ai dati della scienza.

Ma maggior interesse ha per noi la sintesi diretta dell'acido nitrico partendo dagli elementi. Di tutti i processi di fissazione dell'azoto è quello che ha fatto maggiore rumore, sia per i risultati dati, sia per l'importanza degli affari che fece nascere. Il problema da realizzare è la combustione dell'azoto dell'aria per mezzo dell'ossigeno dell'aria o di ossigeno aggiunto. Già Cavendish, nel 1781, aveva constatato che, bruciando dell'idrogeno con eccesso di aria, si otteneva dell'acqua contenente acido nitrico. Anche parecchi colleghi chimici avranno osservato che, quando la fiamma di una lampada a gaz viene a contatto con un corpo freddo, possono formarsi degli ossidi di azoto che si sciolgono anche nell'acqua che si deposita sul corpo freddo sotto forma di acido nitrico o nitrato d'ammonio; con tale dispositivo però non è possibile ottenere un rendimento apprezzabile. Si ha cercato di facilitare la reazione fra l'azoto e l'ossigeno facendo agire i catalizzatori (ossidi di cobalto, di manganese, di cromo o di nichelio) od anche i raggi ultravioletti, ma senza molto successo.

Un processo che sembra avere maggiore fortuna è quello del prof. F. Häusser di Herringen (Westfalia) il quale utilizza la formazione di ossidi nitrosi nell'esplosione di gas proveniente dai forni a coke. Bunsen aveva già osservato che l'esplosione di gas combustibili mescolati con aria era accompagnata da una formazione di ossido d'azoto. Häusser ha perfezionato il dispositivo raffreddando subito i prodotti della reazione ed adoperando una bomba di 100 litri, nella quale si fa esplodere il gas compresso a 4 atmosfere con aria riscaldata e compressa a 6 atmosfere. Dopo l'esplosione, i gas passano in un refrigerante, poi nelle torri di ossidazione. Si ottengono 55 a 80 gr. di NO_2H per m^3 di gas, o, aggiungendo dell'ossigeno e riscaldando l'aria, 80—125 gr. NO_2H per m^3

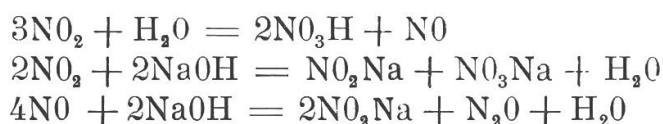
di gas. Al posto dei gas dei forni a coke, che sarebbero così trasformati sul posto in prodotti di valore, si può anche adoperare dei gas poveri o l'olio di catrame. Il processo Häusser è stato messo in opera dalla società « Deutsche Stickstoff Industrie Gesellschaft » in una officina dei dintorni di Norimberga, ma non si sa ancora che risultati pratici esso abbia dati.

Il vero processo industriale di sintesi dell'acido nitrico è dato dalla ossidazione dell'azoto nei forni elettrici della quale il mio egregio Collega, Prof. Dr. Bertolani, colla sua speciale competenza in materia di elettrotecnica, vi intratterrà fra breve.

Io mi limiterò a spiegare brevemente l'utilizzazione dei gas che vengono prodotti in questi forni elettrici per la fabbricazione dei differenti prodotti azotati.

Uscendo dal forno, il miscuglio gasoso, che è composto di 2 o 2½% di biossido d'azoto (NO), con azoto ed ossigeno non entrati in reazione, ha una temperatura di circa 1000°. Lo si fa passare in una serie di apparecchi refrigeranti, alcuni dei quali utilizzano il calore perso. Vi sono per esempio delle caldaie di alluminio che producono il vapore necessario alla concentrazione delle soluzioni, o ancora delle turbine a vapore le quali sono messe in movimento e generano una corrente suppletoria. I gas raffreddati passano allora nelle torri di ossidazione, nelle quali il biossido d'azoto (NO) si trasforma in perossido (NO₂) poi nelle torri di assorbimento che sono di due tipi. Prima abbiamo le torri ad acqua o torri acide, nelle quali il perossido dà acido nitrico e biossido d'azoto; in secondo luogo vengono le torri alcaline o torri a soda nelle quali il biossido forma dei nitriti (o dei nitrati)

Si possono avere delle reazioni molto variabili come lo si vede da queste equazioni:



Per un dispositivo che rimanda l'acido nitrico formato in alto della torre, si ottengono delle concentrazioni sempre maggiori (fino al 50%). L'acido nitrico, così formato,

è molto puro e viene utilizzato in molte industrie dove si ha bisogno di prodotto puro, come per esempio il nitrato di potassio puro per gli esplosivi, che si possono allora conservare meglio della polvere B, i nitriti per le materie coloranti, ecc. In molte fabbriche, l'acido nitrico viene subito saturato con calce (o calcare) per ottenere il nitrato di calcio o salnitro di Norvegia (Kalk- oder Norgesalpeter). Siccome il nitrato neutro è troppo igroscopico, si fa piuttosto il nitrato basico, che si vende sotto forma granulosa in barili. Questo nitrato di calcio si scompone nel suolo in carbonato di calcio e nitrato normale.

Il salnitro di Norvegia conviene come concime per i suoli poveri in calce, ai quali il salnitro del Chili è un poco nocivo, per eccesso di sodio e per difficoltà di assimilazione. Il nitrato di calcio sarebbe il migliore concime perchè è appunto sotto forma di sale calcico che l'acido nitrico viene assorbito dalle piante, e si ha calcolato che l'effetto del salnitro di Norvegia, a minore tenore di azoto (13%), supera quello del salnitro del Chili che contiene 15 a 15,6% di azoto. Alcuni dicono invece che il nitrato di calcio non può sostituire completamente il nitrato di soda perchè, in certi casi, il sodio si sostituisce al potassio, mentre il calcio non può farlo. In conseguenza, col nitrato di calcio è necessario un supplemento di sali potassici.

Da poco tempo, c'è la tendenza a rimpiazzare la fabbricazione del nitrato di calcio che ha l'inconveniente di sviluppare grandi quantità di acido carbonico, colla fabbricazione del nitrato d'ammonio che contiene molto più unità di azoto (35%).

Conclusione.

Devo ringraziare il mio cortese uditorio di avermi seguito fin'adesso in questa esposizione. Esso avrà potuto ancora una volta vedere i meravigliosi risultati a cui giunge l'ingegno umano, quando la scienza si mette a studiare un problema.

Dai molti processi di cui parliamo, non si deve pensare che la questione dei concimi sia ancora del tutto

risolta. In confronto dei piccoli rendimenti ottenuti la quantità di azoto che noi adoperiamo e quella che noi dovremmo adoperare ogni anno è talmente grande, che tutte le forze d'acqua dell'Europa non basterebbero per produrre i surrogati del salnitro necessari ad una vera coltura intensiva. Dunque non c'è pericolo che il processo sintetico metta in rivoluzione l'economia di un paese, ne distrugga la vecchia industria, come non è che troppo spesso il caso colle conquiste della chimica (l'alizarina e l'indaco artificiale informino). Anzi, oltre che non danneggiare l'industria vecchia, vi è posto per tutti i tentativi, per tutti i metodi. I cercatori possono ancora lavorare per trovare nuovi processi o perfezionare quelli già esistenti. Sono sicuri di non perdere il loro tempo e le loro fatiche, poichè, oltre a lavorare per il bene dell'umanità, possono cooperare a questo nuovo edificio, di cui si vedono soltanto le basi, ma che deve un giorno sorgere completo e magnifico, come una delle più belle conquiste della scienza moderna.