

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

dissociazione del nuovo sale e, per l'influenza di elementi sì fortemente metallici nell'anione citrico, diminuirla.

Perciò è evidente che i dati crioscopici portano un nuovo appoggio alle idee da me espresse, mentre l'ipotesi della doppia decomposizione, oltre ad essere in disaccordo con quelli, non spiega come, data la notevole dissociazione dei fosfati ammoniacali e dei citrati alcalino-terrosi, non sia raggiunto il prodotto di solubilità dei fosfati di questi metalli e a mala pena sia raggiunto quello bassissimo del solfato di bario e ossalato di calcio.

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie di cloruri di elementi bivalenti.* Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica fisica. — *Sul comportamento anodico dell'Uranio* ⁽¹⁾. Nota del dott. UMBERTO SBORGÌ, presentata dal Socio R. NASINI.

Dal punto di vista del comportamento elettrochimico si possono distinguere due categorie di metalli: quelli (come lo zinco, il cadmio ecc.) che sottoposti alla corrente anodica si sciolgono quantitativamente secondo una valenza costante e quelli (come per es. il ferro ed il cromo) che in date condizioni si sciolgono secondo una certa valenza; in altre o si sciolgono secondo valenza diversa dalla prima o non si sciolgono affatto ⁽²⁾. Questi ultimi sono i metalli cosiddetti « passivabili ». Ci sono anche alcuni metalli che in certi elettroliti per azione della corrente si coprono subito visibilmente di uno strato insolubile (per es. il piombo in acido solforico) e la soluzione anche per questi o varia o cessa. Ma qui la causa che impedisce il disciogliersi è manifesta e non è dubbia (chè sull'anodo si stratifica un composto insolubile la cui formazione è perfettamente spiegabile dati i prodotti dell'elettroliti) mentre questo non avviene, o per lo meno non avviene manifestamente nel caso dei metalli passivi i quali, anzi, durante lo stato di passività si mantengono all'aspetto lucidi e inalterati.

A queste anomalie nella solubilità anodica fanno riscontro come è naturale anomalie nei potenziali. I metalli passivabili infatti possono presentare

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

⁽²⁾ Hittorf, Z. phys. Chemie, 25, 729 (1908); 30, 480 (1899); 34, 385 (1900).

di fronte ad uno stesso elettrolita tutta una serie di potenziali diversi ⁽¹⁾ a seconda del trattamento subito e precisamente presentano potenziali più positivi ⁽²⁾ se sono stati prima in contatto più o meno lungo con liquidi detti appunto attivanti o se sono stati scaldati o più ancora se sono stati sottoposti alcun tempo alla corrente catodica. Con questa spostabilità del potenziale sta in relazione l'attitudine che il metallo ha in certe condizioni e non ha in altre a spostare un dato catione da un elettrolita in cui venga immerso.

Caratteristica è poi la forma della curva di polarizzazione anodica che si ottiene per i metalli passivabili. Per valori crescenti della tensione esterna applicata alla cella, la intensità di corrente ed il potenziale anodico variano regolarmente fino al punto del passivamento: in questo punto il potenziale precipita d'improvviso a valori anormalmente negativi e la corrente si riduce al valore di una corrente residua: la curva intensità-potenziale presenta dunque una forte discontinuità caratteristica ⁽³⁾.

Poichè i fenomeni di passività furono più specialmente riscontrati nei metalli del 5°, del 6° e dell'8° gruppo, e poichè quelli del 6° sono stati tutti sperimentati ad eccezione dell'uranio, mi parve interessante studiare il comportamento anodico di questo metallo.

L'uranio da me adoperato era preparato col metodo Moissan: conteneva sempre del carbonio e dell'azoto: non mi fu possibile avere dell'uranio puro. Malgrado questo non rinunciai alle esperienze, perchè le ricerche di Mario sul Molibdeno ⁽⁴⁾, quelle di Le Blanc e Byers sul Wolframio ⁽⁵⁾ dimostrano che il comportamento elettrolitico di questi metalli impuri per carburo non differisce di solito notevolmente da quello del metallo puro. Inoltre ebbi luogo di accertare che campioni di uranio provenienti da ditte diverse e contenenti diverse quantità di impurezza presentavano all'incirca lo stesso comportamento.

I blocchetti di uranio che avevo a disposizione erano irregolari e presentavano talvolta delle cavità: questo rendeva assai difficile calcolare con esattezza la densità di corrente. Durante l'elettrolisi il metallo si copriva di uno strato bruno il quale peraltro non impediva il passaggio della corrente; inoltre più o meno presto l'elettrodo si sgretolava notevolmente. Quasi sempre si ebbe ad accertare durante l'elettrolisi svolgimento di gas: talvolta in quantità minima e trascurabile, tal'altra — se il metallo era molto im-

⁽¹⁾ Muthmann e Fraumberger, Sitzungsberichten der Kgl. Bayer. Akad. der Wissenschaften, Bd. XXXIV, 1904, Heft II, S. 201.

⁽²⁾ Per segno del potenziale intendo quello della soluzione.

⁽³⁾ Fredenhagen, Z. f. phys. Ch. 43, 1 (1908).

⁽⁴⁾ Gazz. Chim. Ital. 35, p. II (1905).

⁽⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Ch. 69. (1909).

puro per carbone — in quantità notevole, che non fu trascurata come dirò meglio dopo.

I blocchetti metallici venivano posti in cima a un tubicino di vetro e fermati tutto intorno con ceralacca: nell'interno del tubicino si poneva del mercurio e in questo si immergeva il filo che conduceva la corrente. Lo spazio anodico era costituito da un piccolo recipiente qualche volta chiuso (per le ragioni che dirò dopo) e per mezzo di un sifone comunicava con un vasetto poroso posto in un altro recipiente che costituiva lo spazio catodico. Il catodo era una lamina di platino. Nel circuito veniva intercalato un amperometro ed un voltmetro ad argento: la cella elettrolitica era in connessione con un voltmetro.

Talvolta fu pesato l'elettrodo prima e dopo l'esperienza: a questo scopo la sgretolatura separatasi durante l'elettrolisi si raccoglieva su filtro tarato e si pesava a parte. Ma si preferì determinare sempre nel liquido l'uranio disciolto. Fu tenuto per questo il metodo di Abeligoff.

Ho già detto che quando l'uranio era molto impuro per carbonio (7-8%) si osservava uno sviluppo di gas che non poteva venir trascurato: questo gas si dimostrò essere costituito tutto o in gran parte da anidride carbonica. Per determinarla, il liquido anodico prima dell'esperienza veniva bollito e poi lasciato freddare nel recipiente anodico chiuso, in presenza di aria priva di anidride carbonica. Questo recipiente era chiuso da un tappo a tre fori. Per uno di questi passava la branca del sifone in comunicazione collo spazio catodico. Per un altro un tubo di vetro che pescava nell'elettrolita e portava aria priva di CO²: per il terzo foro un tubo in connessione con un refrigerante, cogli apparecchi di assorbimento e con un aspiratore. La branca del sifone era chiusa da un tappo attraverso al quale passava l'anodo piegato in fondo ad un uncino in modo che si potesse far sporgere dalla branca e che i prodotti gassosi si raccogliessero nello spazio sovrastante al liquido anodico. Finita l'elettrosi, si ritirava l'anodo dal liquido senza aprire il recipiente e si scaldava fin quasi all'ebollizione: frattanto si aspirava attraverso le bolle di Geissler.

I risultati delle esperienze furono i seguenti:

In acido solforico e solfati, in acido nitrico e nitrati, in acido cloridrico e cloruri, in bromuri, in acetati, in clorato si ebbe sempre soluzione del metallo. In ioduri si ebbe in parte soluzione del metallo, in parte separazione dell'alogeno.

La valenza secondo la quale il metallo si scioglie fu riscontrato essere la valenza 4. In molte esperienze la quantità di uranio disciolta si riscontrò intermedia tra la quantità teorica rispondente alla valenza 4 e quella rispondente alla valenza 5: sempre però si aveva disciolto più uranio di quello rispondente alla valenza 5. Questi risultati si ottennero trascurando — perchè difficilmente determinabile — la piccola quantità di gas svolgentesi durante

l'elettrolisi. Ora è opportuno considerare che piccolissime quantità di gas svolgentesi rispondono come consumo di corrente a quantità relativamente alte di uranio e che questo spiega la differenza in meno riscontrata in confronto al calcolato come $U^{1/4}$. Tenuto conto che venne trovata sempre una quantità disciolta superiore a quella calcolata come uranio $^{1/5}$ e tenuto conto che per la complessità del fenomeno anodico (sviluppo di gas ecc.) è da prevedersi piuttosto una differenza in meno che non in più sul calcolato teoricamente, si può concludere che i risultati sperimentali indicano che la valenza secondo la quale il metallo si scioglie è la valenza 4.

Quando poi si tenne conto della anidride carbonica svolgentesi, i risultati ottenuti furono i seguenti.

In due esperienze in solfati e in una in nitrati si trovò che il ricavato si avvicinava al calcolato come $U^{1/5}$ e questi risultati sono in disaccordo con tutti gli altri ottenuti: se questo fosse dovuto a una coincidenza casuale o se non si trattasse di una influenza dell'alto contenuto in carbonio non potei deciderlo perchè mi venne a mancare e non potei avere di nuovo la qualità di uranio sperimentata, la quale dava uno sviluppo di CO^2 sufficiente per essere determinata. In cloruri invece tenendo conto della anidride carbonica svolgentesi, quando l'uranio elettrolizzato era molto impuro e dava una quantità determinabile di gas, si trovarono valori molto vicini a quelli calcolati per uranio $^{1/4}$.

Riassumendo: quando la quantità di gas (in prevalenza CO^2) fu tale da non essere trascurata, la quantità di uranio disciolto era assai inferiore a quella calcolata come $U^{1/4}$ e come $U^{1/5}$; ma calcolando l'uranio rispondente all'anidride carbonica svolta, il ricavato totale si avvicinava alla quantità teorica per $U^{1/4}$ (eccetto il risultato delle tre elettrolisi citate): quando poi la quantità di gas svolgentesi non fu determinata perchè minima, la quantità di uranio effettivamente disciolta superava già il calcolato per uranio $^{1/5}$ e si avvicinava talvolta ad $U^{1/4}$, talchè la perdita in confronto al calcolato era con ogni probabilità da riportarsi tutta al piccolo sviluppo di gas; in alcuni casi (in acido solforico, nitrico e cloridrico $^{n/10}$) il ricavato rispose esattamente al calcolato teoricamente per uranio $^{1/4}$.

In fosfati ed in alcali l'elettrodo si ricopriva di uno strato giallo e la corrente cadeva a valori minimi. Se però si staccava meccanicamente il precipitato formatosi, la corrente risaliva al valore iniziale. Tentativi di impedire il formarsi del precipitato per mezzo di una rapidissima rotazione dell'anodo si dimostrarono inutili. A rigore si deve dunque in questi casi concludere per la insolubilità. Tuttavia in alcune elettrolisi in soda caustica staccando continuamente il precipitato formantesi e determinando l'uranio si trovò in alcuni casi un valore molto inferiore ad $U^{1/4}$, ma in altri quantitativamente $U^{1/4}$. È presumibile che nei primi casi non si fosse riusciti a staccare sempre il precipitato appena formatosi.

Quanto all'influenza della densità di corrente ho già detto come essa fosse difficile a computarsi data l'irregolarità dei blocchetti adoperati. Tuttavia in alcuni casi essa dovette essere straordinariamente alta. In una esperienza con un blocchetto assai regolare di uranio essa ammontò certo a non meno di 7-8 Amp. per dm^2 . L'elettrolisi fu eseguita a 0° , o in nitrato potassico $\frac{n}{1}$. Si riunirono così le condizioni più adatte al passivamento e cioè alta densità di corrente, alta concentrazione di un anione di solito passivante, bassa temperatura (quest'ultima condizione era particolarmente interessante, data l'ipotesi di Hollis ⁽¹⁾ che esista una specie di temperatura critica per il passivamento). I risultati — tenuto conto che si ebbe sviluppo di gas — permettono di concludere che anche in queste condizioni la soluzione non avviene in modo diverso da quello osservato in tutti gli altri casi.

Dal complesso di tutte le esperienze — sempre avuto riguardo al fatto che il fenomeno anodico è qui complicato dalla presenza delle impurezze del metallo — si può dunque concludere che la valenza sotto la quale esso si scioglie è la valenza 4. Devesi tuttavia porre in rilievo che la conclusione tratta dalle risultanze sperimentali è strettamente subordinata all'ipotesi che il comportamento elettrolitico del metallo impuro per carburo non differisca sostanzialmente dal comportamento del metallo puro: ho già detto le ragioni di questa ipotesi: mi riservo però di controllarne il valore nel presente caso se mi sia possibile di avere a disposizione dell'uranio purissimo.

Per quanto riguarda la passività del metallo studiato, i risultati ottenuti concordano colle misure di potenziale di Muthmann e Fraunberger ⁽²⁾ e sono confermati da esperienze di polarizzazione anodica da me eseguite in nitrati, solfati e cloruri.

Il metodo adoperato in queste misure fu il seguente. Alla cella costituita da uno dei soliti anodi di uranio e da un catodo di platino immersi nell'elettrolita da sperimentare (senza diafragma) veniva applicata una f. e. m. che si derivava da un ponte, gli estremi del quale erano in connessione con accumulatori. Un voltmetro inserito tra i morsetti della cella indicava la f. e. m. applicata che si poteva variare a piacere per mezzo del tasto mobile del ponte.

Di fronte all'uranio anodo pescava l'estremità di un sifone: l'altra estremità di questo era immersa in un piccolo recipiente contenente lo stesso elettrolita della cella e qui era immersa anche la branca di un elettrodo decinormale a calomelano. Si adoperò il metodo di compensazione: come strumento a zero serviva un elettrometro capillare.

Nel circuito della cella era inserito un milliamperometro (In una prima serie di esperienze si era inserito invece di un milliamperometro un galva-

⁽¹⁾ Proc. Phil. Soc. 12. 462.

⁽²⁾ Loc. cit.

nometro, ma dopochè fu constatato che la corrente non ascendeva mai a valori minimi si sostituì il milliamperometro).

La misura veniva effettuata così. Non appena applicata la f. e. m. voluta, si leggeva la intensità di corrente e poi subito si effettuava la misura per il potenziale: le due osservazioni si ripetevano dopo un minuto o due: poi di nuovo dopo un altro po' di tempo e così per tre o quattro e se occorreva per più volte. Quando le ultime letture coincidevano si considerava raggiunto l'equilibrio del potenziale alla tensione esterna applicata.

Si accertò così che in presenza di tutti gli anioni sperimentati la intensità di corrente cresce continuamente col crescere della tensione esterna, ed il potenziale si sposta verso valori più negativi senza però precipitar mai in alcun punto a valori anormalmente negativi: facendo poi decrescere la tensione esterna, la intensità ed il potenziale si spostano ancora regolarmente, senza però assumere i valori osservati per la tensione corrispondente nel cammino crescente.

Aperto il circuito alla fine dell'esperienza l'uranio anodo assume quasi subito il potenziale dell'inizio dell'esperienza o un potenziale vicinissimo a quello.

Tutti i fatti sperimentali dimostrano dunque concordemente che l'uranio — a differenza di alcuni dei suoi omologhi inferiori — non è un metallo passivabile.

Agronomia. — *Siderazione o Biocultura?* Nota del professore C. LUMIA, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Con questo breve scritto mi propongo di dimostrare:

1° Che le parole *siderazione, cultura, siderale, azoto sidereo, induzione dell'azoto*, ecc., se rispondevano alle insufficienti conoscenze scientifiche del tempo in cui il Ville propose la pratica agricola del sovescio concimato, non rispondono affatto alle odierne conoscenze di fisiologia vegetale e di batteriologia agraria.

2° Che le espressioni sopra ricordate, falsando i concetti scientifici che sono il naturale fondamento del sovescio concimato, precludono la via ad ogni possibile miglioramento di questa importantissima pratica agricola.

3° Che dati i nuovi orizzonti aperti nell'ultimo quarto di secolo dalla batteriologia agraria sulle funzioni microbiologiche del terreno, rivela si necessaria una parola nuova che affermi i fondamenti scientifici della cultura a base di sovesci concimati di leguminose, e che abbracci, possibilmente, ogni qualsiasi metodo di coltura che si proponga di ottenere una parte notevole dell'azoto necessario alle piante della rotazione mediante il sussidio degli speciali microrganismi che utilizzano l'azoto libero dell'aria.