

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCÆI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

**Chimica.** — *Il sistema « nitroglicerina - cotone nitrato ».*  
*Condensazione dei vapori di nitroglicerina sul cotone nitrato in un ambiente vuoto a temperatura uniforme.* Nota I di D. CHIARAVIGLIO e O. M. CORBINO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

È noto che la gelatinizzazione del cotone nitrato, che ha così grande importanza nella fabbricazione dei moderni esplosivi di propulsione, è generalmente ottenuta o per mezzo di un solvente volatile non esplosivo, che viene nell'ultima fase di fabbricazione della polvere eliminato da questa in modo opportuno così da non restarne che tracce nel prodotto finito; oppure per mezzo di altre sostanze, quasi sempre esplosive, pochissimo volatili, che nel prodotto finito restano come costituenti essenziali. Fra queste sostanze la nitroglicerina ha speciale interesse, perchè ad essa il più spesso si ricorre per ottenere con il cotone nitrato esplosivi tanto di propulsione come la balistite, quanto di rottura, come la gelatina esplosiva.

Il complesso delle proprietà fisiche di tali miscugli di nitroglicerina e di cotone nitrato conferisce ad essi il carattere generico dei colloidali; ma quando si è detto ciò, siamo ben lungi dal conoscere l'intima struttura della sostanza, le vere condizioni in cui si trovano associati il cotone nitrato e la nitroglicerina, e il grado di omogeneità o di dispersione del sistema che già a un semplice esame microscopico, con ingrandimenti anche non eccessivi, apparisce di costituzione assai complessa (<sup>1</sup>).

Non sarà inutile il notare che il problema in questione, già importante in sè ai fini della generale conoscenza dei corpi colloidali, ha un interesse speciale e grandissimo nel caso delle sostanze esplosive, poichè ogni superficie di discontinuità nella costituzione di un esplosivo può divenire il posto di accumulo dei prodotti di lenta decomposizione, e perciò la struttura fisica del colloidale deve notevolmente influire sulla stabilità dell'esplosivo.

Qualunque ricerca destinata a illustrare la proprietà del sistema binario « cotone nitrato - nitroglicerina », per quanto ne siano modesti i risultati, va perciò considerata come un contributo di interesse non trascurabile sia dal punto di vista scientifico sia da quello tecnico; questo convincimento ci ha indotti a render noti i risultati seguenti, frutto di una lunga serie di esperienze da noi eseguite nel Laboratorio Chimico per lo studio delle sostanze esplosive. Esse sono caratterizzate dal fatto che abbiamo potuto operare a temperature ordinarie, utilizzando i vuoti elevatissimi che le attuali

(<sup>1</sup>) E. Paternò e F. Traetta-Mosca, Gazzetta Chimica, t. 38, pag. 512, 1908.

macchine pneumatiche permettono di ottenere, e che ci è stato possibile seguire la migrazione dei vapori di nitroglicerina dal liquido al cotone nitrato, e dalla balistite a una parete fredda, non ostante che la pressione di quei vapori sia estremamente piccola, come abbiamo dimostrato in due precedenti lavori.

I. — *Condensazione dei vapori di nitroglicerina sul cotone nitrato in un ambiente vuoto a temperatura uniforme.*

Abbiamo descritto, in una Nota anteriore <sup>(1)</sup>, un apparecchio costruito al fine di permettere la distillazione nel vuoto della nitroglicerina, contenuta in un piccolo bicchiere sospeso nel centro di un grande pallone.

Un apparecchio analogo fu adoperato per ricercare se, e in quale misura, i vapori che si sprigionano dal bicchiere centrale vanno a depositarsi in una massa polverulenta di cotone nitrato deposto al fondo del pallone. L'unica causa di migrazione del vapore doveva essere la sua tendenza ad essere assorbito dal cotone nitrato; fu quindi evitata con ogni cura ogni possibilità di differenze di temperatura fra la nitroglicerina e il cotone nitrato. A tal fine, il pallone, rilegato, nel modo già descritto, a una pompa Gaede a mercurio e a un provino di Mac-Leod, venne introdotto in un grande termostato ad aria, nel quale si poteva, per mezzo di una corrente elettrica opportunamente graduata, mantenere una temperatura uniforme e regolarla a volontà fino a circa 50°.

Dentro il pallone eran disposti due termometri al decimo di grado, immersi nella nitroglicerina del bicchiere e nel cotone nitrato; si potevano così conoscere le temperatura dei due corpi e assicurarsi della loro identità.

L'operazione poteva esser proseguita senza interruzioni per molti giorni, mentre una serie di finestre praticate nel termostato, e provviste di vetri, permetteva di guardare con un canocchiale nell'interno del pallone, di seguire il progressivo abbassamento di livello della nitroglicerina nel serbatoio e di sorvegliare l'andamento dei termometri.

Di regola il pallone, dopo fatto il vuoto, veniva escluso dal resto della tubulatura di rarefazione con la manovra di un rubinetto. Un lungo funzionamento della pompa era necessario, all'inizio, prima che si raggiungesse stabilmente una rarefazione elevata; e ciò a causa della grande quantità di aria aderente alle fibre di cotone nitrato finamente polpate. Anche in seguito fu sempre seguito al Mac-Leod l'andamento della pressione, facendo agire di tempo in tempo la pompa per riportare la pressione al punto voluto.

In queste condizioni, e mantenendo fin da principio una temperatura di circa 30° nel pallone, si potè constatare una rilevante migrazione dei

(<sup>1</sup>) D. Chiaraviglio e O. M. Corbino, Rend. Lincei, t. 23, 1° sem., pag. 37, 1914.

vapori verso il cotone, e perciò un progressivo abbassamento del livello della nitroglicerina nel suo serbatoio. A poco a poco la distillazione si andò facendo più lenta, fino a rendersi, dopo alquanti giorni appena sensibile.

Un esame chimico del cotone nitrato, alla fine dell'esperienza, rivelò che esso aveva assorbito uniformemente in tutta la massa la nitroglicerina sparita dal serbatoio, pur mostrando un aspetto poco diverso dal primitivo; solo si notava in esso una struttura più attaccaticcia. Schiacciando la polvere sotto una rilevante pressione, per mezzo di una pressa, le fibre si raprendevano in un insieme apparentemente omogeneo, colore di cuoio, traslucido, molto simile all'ordinaria balistite, e che manifestava cioè i caratteri di una gelatinizzazione.

Il contenuto in nitroglicerina corrispondeva, com'è naturale, al liquido sparito nel bicchiere centrale; e dipendeva solo dalla temperatura di equilibrio, purchè si fosse aspettato un sufficiente tempo a raggiungerlo. Così con cotone collodio contenente il 12,25 % di azoto, e mantenuto per 7 giorni in presenza dei vapori di nitroglicerina alla temperatura comune di 30°, si ottenne una galletta impregnata al 31,5 % di nitroglicerina; ma prolungando in altre esperienze il tempo col contatto dei vapori, in 40 giorni si raggiunse il contenuto del 35,6 %. Ricorrendo invece a fulmicotone, che conteneva il 13,27 % di azoto, si pervenne a fissarvi, dopo 40 giorni, il 37,4 % di nitroglicerina.

L'esame microscopico delle fibre di cotone nitrato prima e dopo l'assorbimento dei vapori di nitroglicerina non ha dato finora risultati sicuramente interpretabili, e noi ci riserbiamo perciò di approfondire in seguito l'importante questione.

Resta intanto assodato che effettivamente il cotone nitrato provoca un abbassamento nella tensione di vapore della nitroglicerina, e perciò una migrazione del liquido, pur trovandosi alla stessa temperatura di questo.

Evidentemente, questo risultato non conduce necessariamente ad ammettere che fra il cotone nitrato e la nitroglicerina tenda a formarsi una vera soluzione, che cioè il meccanismo della distillazione sia identico a quello per cui l'acqua distilla, a pari temperatura, verso un sale che in soluzione determina un abbassamento della pressione di vapore.

Come è noto, un abbassamento nella tensione di vapore può anche prodursi per la presenza di un solido capace di dare col liquido fenomeni di semplice imbibizione. Ed è ben probabile che un processo analogo abbia luogo tra i vapori di nitroglicerina e le fibre di cotone nitrato, così come un batuffolo di cotone idrofilo assorbe acqua in un'atmosfera umida.

L'analogia è completata dal fatto che abbiamo potuto osservare una migrazione della nitroglicerina verso il cotone nitrato anche se questo ha perduto la struttura fibrosa, come avviene nel residuo della balistite da cui si sia estratta con etere la nitroglicerina. Il cotone nitrato, così ottenuto,

era ancora capace di assorbire i vapori per circa l'8 % del suo peso; ora, com'è noto, un fenomeno analogo si manifesta fra l'acqua e la cellulosa che abbia perduto lo stato fibroso.

Non sarà poi inutile il riferire l'esito di un'altra esperienza da noi eseguita, la quale, mentre conferma l'analogia col caso del cotone coll'acqua, permette di escludere che la tendenza del cotone nitrato ad assorbire i vapori di nitroglicerina sia analoga a quella che determina la igroscopicità di alcuni sali e l'abbassamento della tensione di vapore delle soluzioni.

Abbiamo infatti osservato che, lasciando cadere nel vuoto una certa quantità di nitroglicerina sul cotone nitrato, si manifesta un ben netto sviluppo di calore, capace di elevare sensibilmente la temperatura della massa. Il cotone nitrato era stato tenuto per molto tempo nel vuoto assai spinto della pompa Gaede per eliminare i fenomeni perturbatori dovuti all'atmosfera d'aria che aderisce fortemente alle fibre.

Per mezzo di un apparecchio in vetro alquanto complicato, che permetteva di evitare la manovra di rubinetti nel tragitto del liquido esplosivo, si poté al momento voluto far cadere in seno alla massa di cotone, con velocità regolabile, una certa quantità di nitroglicerina la cui temperatura era sensibilmente eguale a quella del cotone nitrato e la cui quantità era molto minore di quella occorrente per imberlo tutto; un termometro sensibile al decimo di grado, immerso nella polvere, permetteva di constatare le variazioni di temperatura prodotte dal contatto col liquido. Fu così riconosciuto un elevamento di temperatura che raggiunse, in una esperienza, circa tre gradi.

Questo risultato prova certamente che non siamo in presenza di un processo semplice di dissoluzione del solido nel liquido, cui dovrebbe invece corrispondere un abbassamento di temperatura.

Non resta quindi che o ammettere la produzione di una vera reazione chimica esotermica tra il cotone nitrato e la nitroglicerina, o tutti i fatti osservati attribuire a fenomeni di pura imbibizione.

Chimica. — *Sui borati. Sistema*  $\text{Na}^2\text{O}, \text{B}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$  a  $60^\circ$ . Nota I di U. SBORGI e F. MECACCI, presentata dal Socio R. NASINI.

Chimica. — *Sui borati. Sistema*  $(\text{NH}^4)^2\text{O}, \text{B}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$  a  $60^\circ$ . Nota di U. SBORGI e F. MECACCI, presentata dal Socio R. NASINI.

Biologia. — *Una ipotesi biologica sulla deposizione dello zolfo durante l'epoca gessoso-solfifera*. Nota del prof. G. BARGAGLI-PETRUCCI, presentata dal Corrispondente P. BACCARINI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.