

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. Estrazione della nitroglicerina dalla balistite per distillazione nel vuoto a temperatura ordinaria*<sup>(1)</sup>. Nota II di D. CHIARAVIGLIO e O. M. CORBINO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel pallone schematicamente rappresentato dalla fig. 1, il tappo, a chiusura ermetica per alti vuoti, porta una lunga appendice tubulare, dentro la

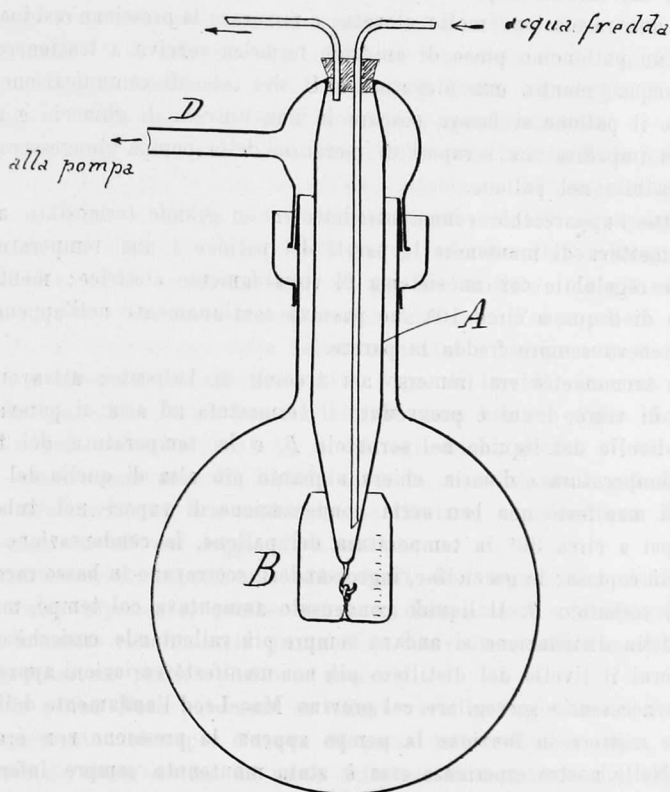


FIG. 1.

quale circola dell'acqua fredda. Il fondo del pallone fu riempito di trucciolini finissimi di balistite, dello spessore di pochi centesimi di millimetro. Essi furono ottenuti adattando un rasoio bulino a una solida piallatrice per metalli, in modo da far discendere la lama di qualche centesimo di millimetro

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel «Laboratorio chimico per le sostanze esplosive» del Ministero degli interni in Roma.

per volta, con l'aiuto di una fine vite micrometrica; il campione di balistite, situato nel posto spettante al metallo da piallare, era una lastra dello spessore di circa un millimetro.

L'appendice tubulare *A*, terminata a cono, regge un bicchiere di vetro *B*, che ne copre l'estremità, cosicchè, se delle gocce si condensano sull'appendice medesima, esse, scorrendo lungo il tubo, finiscono col raccogliersi nel serbatoio. Sulla parete di questo era incisa una scala millimetrata, per poter misurare la variazione di livello del distillato.

Per mezzo della diramazione *D*, l'apparecchio fu innestato alla pompa Gaede a mercurio e al provino di Mac-Leod; si poteva così praticare nel pallone una rarefazione molto elevata, e misurare la pressione residua. Come sempre, un palloncino pieno di anidride fosforica serviva a trattenere il vapore d'acqua; mentre una piegatura a U del tubo di comunicazione tra la pompa e il pallone si faceva pescare in una miscela di ghiaccio e sale, in modo da impedire che i vapori di mercurio della pompa giungessero in misura sensibile nel pallone.

Tutto l'apparecchio venne introdotto in un grande termostato ad aria che permetteva di mantenere le pareti del pallone a una temperatura costante e regolabile con un sistema di riscaldamento elettrico; mentre una corrente di acqua a circa 10°, che passava continuamente nell'appendice *A*, ne manteneva sempre fredda la parete.

Un termometro era immerso nei trucioli di balistite; attraverso alle finestre di vetro, di cui è provveduto il termostato ad aria, si poteva osservare il livello del liquido nel serbatoio *B*, e la temperatura dei trucioli. Già a temperatura ordinaria, ch'era alquanto più alta di quella del refrigerante, si manifestò una ben netta condensazione di vapori nel tubo. Elevando poi a circa 30° la temperatura del pallone, la condensazione si fece molto più copiosa; le goccioline, ingrossandosi, scorrevano in basso raccogliendosi nel serbatoio *B*. Il liquido condensato aumentava col tempo, ma la rapidità della distillazione si andava sempre più rallentando, cosicchè dopo alcuni giorni il livello del distillato più non manifestò variazioni apprezzabili.

Fu necessario sorvegliare col provino Mac-Leod l'andamento della pressione, e mettere in funzione la pompa appena la pressione non era molto bassa. Nelle nostre esperienze essa è stata mantenuta sempre inferiore ad  $\frac{1}{1000}$  di millimetro di mercurio. In queste condizioni il liquido raccolto era costituito dalla nitroglicerina, che si era separata dai trucioli di balistite depositi nel fondo del pallone.

L'esperienza conduce egualmente a un risultato positivo, sebbene in un tempo più lungo, ricorrendo, anzichè a dei trucioli, ad un'ordinaria placca di balistite. Così, con una placca di circa un millimetro di spessore, e arrotolata in cilindro, si potè (tenendola per circa 11 giorni a 32° nell'interno del pallone, mentre il refrigerante era mantenuto a 0°) abbassare dal 48 % a circa il 32 %.

il contenuto in nitroglicerina. La nitroglicerina estratta era perfettamente incolore, e al saggio di Abel manifestò una costante di stabilità corrispondente a 15 minuti primi. Trovammo però preferibile di operare con balistite in trucioli; nè parve necessario di tenere a 0° il refrigerante, essendo sufficiente la temperatura di 12° ottenuta per circolazione dell'acqua di città. In una esperienza, eseguita in queste condizioni con trucioli da 0,04 mm. di spessore e mantenendo a 30° la temperatura del pallone, dopo 16 giorni il livello del liquido raccolto non manifestò ulteriori variazioni; abbassando un poco la temperatura del refrigerante, si ebbe ancora una lieve variazione del livello. La balistite adoperata era di aspetto non buono; ma non si aveva ragione di ritenerla estremamente alterata. Essa conteneva inizialmente il 50,4 % di nitroglicerina; dopo ne conteneva il 32 %. Il distillato era di colore giallastro, e marcava già a freddo col saggio di Abel; effettivamente, dopo pochi giorni si decompose spontaneamente.

Infine un terzo campione di balistite, ridotto pure in trucioli da 0,04 mm., fu tenuto per nove giorni alla temperatura ambiente, 17°, mentre il refrigerante era a 14°; e ciò fu sufficiente perchè nel serbatoio si raccogliessero circa gr. 6,5 di nitroglicerina su 100 gr. di balistite. Dopo otto giorni di riscaldamento a 30°, si ebbero altri 22 gr. di distillato; ma già negli ultimi tre giorni il livello si era mantenuto invariato. Venne allora elevata fino a 40°, la temperatura della balistite mentre il refrigerante si trovava a 16°; e si estrassero, così, ancora altri 6 gr. di liquido, in circa quattro giorni, dei quali gli ultimi due non ebbero quasi nessun effetto. La balistite primitiva conteneva il 51 % di nitroglicerina; questa si ridusse al 20,4 % dopo l'esperienza. Il liquido ottenuto, non ostante la più alta temperatura dell'estrazione, era perfettamente incolore, e aveva una stabilità corrispondente a 18' nel saggio di Abel.

Abbiamo voluto esporre con abbondanti dati numerici i risultati di queste nostre esperienze, poichè se da un lato possono considerarsi come inverse di quelle riferite nella prima Nota, dall'altro sembra a noi che abbiano un interesse pratico piuttosto notevole.

Nella prima Nota ponemmo in rilievo varie analogie tra il fenomeno dell'assorbimento del vapor d'acqua da parte della cellulosa secca, e quello del vapore di nitroglicerina da parte della cellulosa nitrata. Le esperienze ora riferite mostrano che l'analogia fra i due sistemi acqua - cellulosa, nitroglicerina - cellulosa nitrata, esiste anche quando si consideri, invece dell'assorbimento, l'emissione dei vapori del liquido da una miscela di solido e liquido contenente una proporzione, di questo, superiore ad un certo limite. Come esiste per la cellulosa secca una cifra di ripresa d'acqua (umidità) dipendente dalla temperatura e dall'umidità dell'ambiente, così sembra esistere per la cellulosa nitrata un limite all'assorbimento dei vapori di nitroglicerina, limite dipendente essenzialmente dalla temperatura del sistema.

Dal punto di vista pratico, le nostre esperienze hanno interesse, sia perchè fenomeni simili a quelli ora descritti possono avere luogo in seno agli esplosivi relativamente ricchi di nitroglicerina (oltre il 40 %), quando in questi, per lente oscillazioni di temperatura, la nitroglicerina tende a portarsi alla superficie dei pezzi (essudare); sia perchè le esperienze possono facilitare la ricerca del grado di stabilità degli esplosivi da guerra del tipo della balistite.

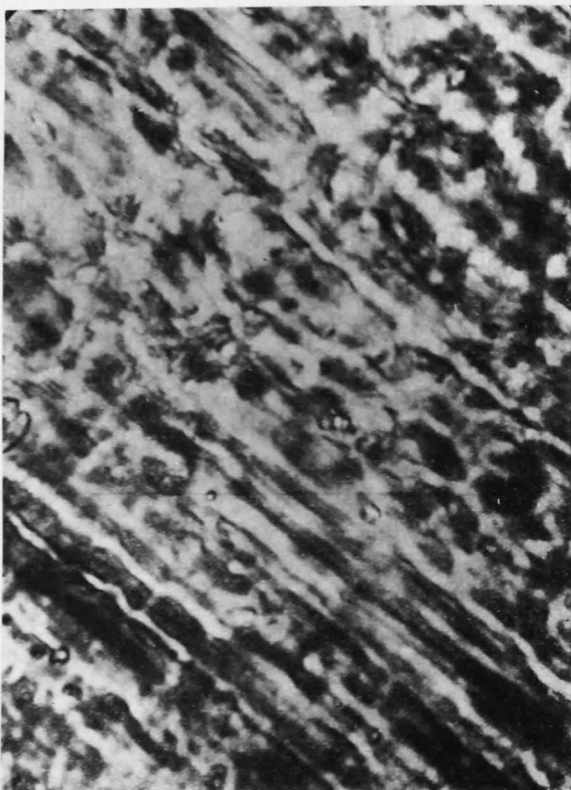


FIG. 2.

Sono note le grandi difficoltà che s'incontrano in tali determinazioni. Or il metodo da noi adoperato permette che da un campione di balistite si estragga la maggior parte del suo contenuto in nitroglicerina, senza elevarne la temperatura al disopra dei limiti che si raggiungono normalmente nella stagione estiva e nelle santebarbare delle navi; e così dati importanti possono dedursi nei riguardi della nitroglicerina che la balistite contiene. Il successo del metodo risiede nella proprietà da noi messa in evidenza: che cioè la nitroglicerina distilla a freddo, conservando inalterate le sue caratteristiche almeno per quanto riguarda la stabilità. A questo proposito

è molto significativa l'esperienza seconda, che pur essendo eseguita a temperatura più bassa di quella della terza, diede un distillato di cui era imminente la decomposizione, dimostrando così le pessime qualità che si sospetavano nella balistite da cui era stata estratta.

Tornando alle esperienze generali con le balistiti ordinarie, ci resta da riferire sulle alterazioni di struttura che l'esplosivo presenta dopo il trattamento sovra indicato, che ne abbassa dal 50 al 30 circa il contenuto percentuale di nitroglicerina.

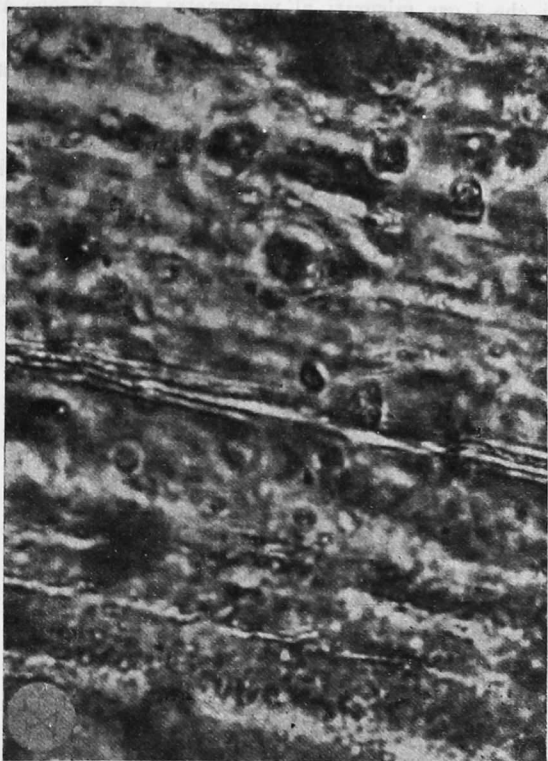


FIG. 3.

L'aspetto esterno dei trucioli non appare notevolmente modificato; e così, dopo l'esperienza eseguita con una lamina da un millimetro non piallata, potemmo constatare che non si erano prodotti sensibili mutamenti nella trasparenza, ma solo un piccolo irrigidimento nella sua struttura elastica.

Vennero pertanto eseguite delle microfotografie dei trucioli, prima e dopo il trattamento. Le figg. 2 e 3 riproducono appunto i fotogrammi rispettivamente ottenuti (ingrandimento 2000): a noi sembra che non ostante l'estrazione di una così rilevante parte di nitroglicerina, i mutamenti isto-

logici osservabili sono troppo piccoli per poter essere affermati sicuramente, tanto più che differenze forse altrettanto rilevanti si constatano fra le diverse regioni di uno stesso truciolo prima del trattamento. Ci proponiamo di eseguire una prova più dimostrativa, fotografando nella stessa regione un truciolo su un vetrino, prima e dopo di averlo sottoposto all'azione del vuoto.

La lunga osservazione dell'andamento delle pressioni al manometro, durante il trattamento che si faceva subire alla nitroglicerina e alla balistite, ci ha persuasi che i gas misurati al manometro non possono avere per sola origine le non perfette chiusure a vuoto dell'intero apparecchio, e nemmeno lo sviluppo delle atmosfere gassose aderenti ai corpi sottoposti all'azione del vuoto.

Non è improbabile che possiamo riuscire a raccogliere sistematicamente e ad analizzare questi prodotti gassosi che vengono fuori dagli esplosivi da noi cimentati. In tal caso noi riteniamo che se ne possano dedurre informazioni di molto interesse sulla lenta decomponibilità a freddo degli esplosivi più importanti, potendosi fare a meno di cimentarli, per la prova, a temperature elevate cui non corrispondono affatto le condizioni normali di conservazione.

E. M.