

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXVI.

1919

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. FIO BEFANI

1919

Da queste esperienze risulta che le sostanze venefiche da noi sperimentate sulle piantine di fagioli influiscono in alcuni casi sulla migrazione dell'amido per cui la reazione dell'iodio ne dimostrò la persistenza anche dove la luce non potè intervenire. Anche la formazione dell'amido ne viene ostacolata perchè spesso le foglie non risultano uniformemente colorate dall'iodio, ma nel loro aspetto presentano delle discontinuità in forma di macchie o venature. L'azione delle sostanze tossiche si manifesta però tanto sul processo della formazione, quanto su quello della idrolisi dell'amido ed a seconda se l'uno o l'altro prevale, le foglie assumono pel trattamento coll'iodio un aspetto particolare.

Per gli ulteriori dettagli di queste, come delle altre esperienze riassunte in questa Nota, rimandiamo alla Memoria estesa che comparirà negli Atti dell'Accademia di Bologna e nella Gazzetta Chimica Italiana e sarà corredata da fotografie e, se sarà possibile, da riproduzioni eliografiche per quanto riguarda le prove coll'iodio.

Finalmente ci è grato ricordare con riconoscenza l'aiuto perseverante ed intelligente che ci hanno prestato le signorine dottoressa Angela Puricelli e Paolina Cicognari.

Chimica. — *Sopra alcune trasformazioni della nitrocellulosa.* Nota preliminare del Socio A. ANGELI.

Le esperienze che comunico in questa breve Nota preliminare, hanno avuto origine da ricerche che ho dovuto eseguire sopra l'azione di alcune sostanze che vengono aggiunte alle polveri senza fumo, a base di nitrocellulosa e di nitroglicerina, come stabilizzanti, vale a dire che avrebbero la proprietà di conferire loro una maggiore stabilità ed anche una maggiore resistenza rispetto ai saggi al calore cui vengono sottoposte le polveri stesse. Oltre a composti inorganici, quali i carbonati ed i bicarbonati, si impiegano a questo scopo anche sostanze organiche, per lo più di natura basica o capaci di fornire basi: in tal modo verrebbero neutralizzati i vari acidi che possono prendere origine durante i processi di decomposizione cui vanno soggette le polveri, compreso l'acido nitroso, la comparsa più o meno facile e copiosa del quale fornisce, come è noto, uno dei principali criteri per giudicare sullo stato di conservazione delle polveri senza fumo.

Le basi organiche appartengono alle classi più disparate, quali l'urea, la difenilurea, la difenildimetilurea, l'anilina, la difenilammina ecc. Alcune di queste si ritrovano inalterate anche dopo molti anni nelle polveri, come p. es. la difenilammina, la quale ha principalmente lo scopo di fissare l'acido nitroso che eventualmente può formarsi, e con cui fornisce con tutta facilità una nitrosammina; altre invece, come l'anilina, impartiscono all'esplosivo

una colorazione che diventa sempre più bruna; la base subisce senza dubbio un processo di decomposizione, tanto che dopo qualche tempo non se ne trova più quasi traccia.

Come ha trovato I. Walter<sup>(1)</sup> anche la dimetilanilina reagisce a temperatura ordinaria con la nitrocellulosa e con il celluloido, ed altrettanto fanno la o- e la p-toluidina, la fenilidrazina, la dietilanilina, la dimetil-otoluidina, le due naftilammine; la difenilammina, la metildifenilammina e la benzildifenilammina non esercitano quasi azione di sorta. Il tetrametildiamminodifenilmetano, in soluzione benzolica, colora pure la nitrocellulosa.

Le reazioni vengono apprezzate da Walter dalle colorazioni più o meno intense che assume la nitrocellulosa, ovvero il celluloido, e dal loro apparire più o meno rapido.

Sopra la natura delle sostanze che in tal modo prendono origine, Walter non ne parla; il colore verde che in una prima fase si osserva impiegando la dimetilanilina accenna alla formazione del corrispondente nitrosoderivato; ma con tutta probabilità si tratta di reazioni molto complicate; basti dire che da noi si è osservato il caso di una cellulosa pura e bianchissima, che a contatto di balistite contenente una piccolissima quantità di anilina, si è colorata dopo breve tempo in roseo; la materia colorante, da alcune reazioni, apparì come costituita da un sale di amminoazobenzolo. Ciò dimostra dunque che non solo la base reagisce in seno all'esplosivo colorandolo in bruno, ma altresì che vapori di anilina e vapori nitrosi si sviluppano dalla balistite e si portano all'esterno, vale a dire sul cotone, per reagire fra di loro. Anche con la lana di vetro si osserva lo stesso fenomeno.

A scopo orientativo e per semplificare la ricerca, io ho incominciato dallo studiare il comportamento delle nitrocellulose rispetto ad una base terziaria, debolissima e che per di più nella sua molecola non contenesse anelli benzolici: ho dato la preferenza alla piridina, come una delle più facilmente accessibili.

Come nitrocellulosa io ho impiegato del cotone collodio, ancora umido, che conteneva circa il 12 % di azoto; ma anche il cosiddetto fulmicotone si comporta nello stesso modo. Essa viene facilmente gelatinizzata dalla piridina; adoperando molto solvente si ottengono liquidi densi che hanno l'aspetto del collodio; a differenza però di quest'ultimo, nel caso delle soluzioni piridiche, si osserva che col tempo, vale a dire dopo uno ovvero pochi giorni, a temperatura ordinaria, il liquido va diventando sempre più fluido e scorrevole; la viscosità diminuisce a tal segno che dopo qualche giorno ha quasi assunto nuovamente l'aspetto della piridina impiegata come solvente<sup>(2)</sup>.

(1) Zeit. für angew. Chemie, 24 (1911), 62.

(2) Il metodo si presta perciò bene anche per vedere se la nitrocellulosa contiene della cellulosa inalterata.

Ciò dimostra che è avvenuto un profondo processo di demolizione nella molecola della nitrocellulosa.

Versando sopra lo stesso cotone colloidio della piridina in quantità sufficiente per bagnarlo appena, dopo qualche ora si ha una massa semisolida, trasparente, che ha quasi l'aspetto della gomma elastica. Anche in questo caso si ripete lo stesso fenomeno; il prodotto lasciato a temperatura ambiente, all'indomani apparisce come un liquido densissimo e si nota un lieve sviluppo gassoso; la viscosità va successivamente diminuendo tanto che dopo qualche giorno si ha una soluzione che si può filtrare con tutta facilità attraverso carta.

Il liquido di colore giallognolo, e che ha sempre intenso odore di piridina, per trattamento con acqua separa una massa di aspetto resinoso e quasi bianca. Si decanta il liquido acquoso ed il prodotto semisolido si stempra con acido solforico diluito allo scopo di eliminare l'eccesso di piridina; assume così l'aspetto di una polvere bianca che viene raccolta su filtro e lavata con acqua. Le acque madri, assieme a piridina, contengono nitrati e probabilmente nitriti, assieme a poca sostanza organica, forse identica con la precedente.

Il prodotto trattiene tenacemente la piridina; per eliminarla il più che sia possibile si scioglie la sostanza in alcool e la soluzione così ottenuta si versa di nuovo in acido solforico diluito; precipita sotto forma di polvere bianca, che si lava sul filtro fino a che non contiene più solfati e poi si secca su acido solforico. Il rendimento è di circa 80 % del cotone colloidio impiegato, riferendosi sempre a prodotti secchi.

Il prodotto così ottenuto si presenta sotto forma di una polvere amorfa, solubilissima in acetone, solubile in alcool, quasi insolubile in etere ed in benzolo. Riscaldato rapidamente in capsula di porcellana deflaga, ma in modo assai meno vivace della nitrocellulosa di partenza.

Per i caratteri e comportamento, il prodotto rassomiglia alquanto ad una sostanza che E. Berl ed A. Fodor<sup>(1)</sup> hanno ottenuto in piccola quantità facendo agire gli idrati alcalini ovvero il carbonato sodico sopra soluzioni molto diluite di nitrocellulosa in alcool ed etere, e che essi considerano come costituita da eteri nitrici di un acido cellonico (pentanitrate del lattone dell'acido glicosidoessonico):



L'azoto venne determinato sia col metodo di Dumas, sia sotto forma di biossido; si ebbero numeri non sempre perfettamente concordanti fra di loro e che oscillano fra 9 e 10 %, vale a dire lievemente superiori a quelli trovati da Berl e Fodor; per il loro prodotto si calcola  $N = 7,9 \%$ .

<sup>(1)</sup> Zeit. für das Gesamte Schiess und Sprengstoff. 5 (1910), 254 seg.



Alle determinazioni da me finora eseguite non si può attribuire un gran valore, perchè mi è mancato il tempo ed anche i mezzi per sottoporre il prodotto ai voluti trattamenti in modo di avere una sostanza unica per quanto possibile.

Anche rispetto al calore la sostanza si comporta in modo alquanto diverso: il composto di Berl e Fodor deflagra verso 163°; la sostanza da me ottenuta invece, riscaldata in tubetto di vetro in bagno di acido solforico, verso 165° incomincia ad imbrunire; la colorazione si fa sempre più intensa, tanto che verso 250° apparisce quasi nera.

Dati i reattivi energici che Berl e Fodor impiegano nella loro preparazione, assieme all'etere nitrico essi ottengono anche prodotti privi di azoto.

La soluzione alcoolica della sostanza, versata in acqua, dà un liquido opalescente, stabilissimo; senza dubbio si tratta di una soluzione colloidale, che coagula subito con cloruro sodico ovvero con solfato ammonico; coagula pure immediatamente con soluzione di gelatina; non precipita invece per aggiunta di soluzione acquosa di tannino. Con benzolo ed acido solforico fornisce nitrobenzolo; con acido solforico in presenza di mercurio sviluppa biossido di azoto.

Ponendone una piccola quantità sopra una cartina reattiva al dimetilamminoazobenzolo bagnata con acqua, dapprima la carta conserva il suo colore giallo caratteristico, ma dopo un po' di tempo comparisce una macchia intensamente rossa.

È insolubile in ammoniacale; si scioglie invece facilmente negli idrati alcalini diluiti; tali soluzioni con acido danno un precipitato bianco molto voluminoso; conservate per qualche tempo intorbidano e diventano brune. Riduce il nitrato d'argento ammoniacale, ma non ha quasi azione sul liquido di Fehling.

Al pari della sostanza di Berl e Fodor anche il prodotto ottenuto per mezzo della piridina, reagisce facilmente con la fenilidrazina.

È interessante il fatto che la nitrocellulosa per semplice azione, a temperatura ordinaria, di una base debolissima come la piridina, venga decomposta con tanta facilità ed in modo così profondo, con formazione di prodotti di natura acida, ovvero che possono dare origine ad acidi. Così se si tratta con una goccia del liquido ottenuto per azione della piridina, una cartina al dimetilamminoazobenzolo, questa conserva il suo colore giallo; se si rende umida con acqua essa assume ben presto una colorazione rossa. Anche la sostanza sospesa in acqua fissa assai bene il dimetilamminoazobenzolo, colore basico, e si colora in rosso intenso. La comparsa dell'acidità molto probabilmente è dovuta al fatto che la piridina, base debolissima, evapora, e rimane il lattone e forse anche acido nitrico proveniente dalla denitrizzazione della nitrocellulosa; è noto d'altra parte che i sali di piridina vengono facilmente idrolizzati per azione dell'acqua.

È pure noto che i nitrati alcoolici, per azione degli alcali, in parte subiscono la saponificazione normale per dare nitrati; ma in parte il residuo organico subisce anche un processo di ossidazione ed allora si formano prodotti di riduzione dell'acido nitrico, dai nitriti all'ammoniaca. I prodotti di ossidazione possono essere di natura acida, come nel caso in parola. Ciò fa nascere quindi dei dubbî sulla opportunità di aggiungere basi organiche, anche deboli, alle polveri senza fumo, allo scopo di neutralizzare gli acidi che possono contenere, ovvero che prendono origine in seguito ai processi che accompagnano le alterazioni cui vanno soggette. Le precedenti esperienze dimostrano infatti che per tale trattamento si formano facilmente prodotti di natura acida, ovvero che possono dare origine ad acidi. Berl e Fodor hanno richiamato l'attenzione sopra l'analogo inconveniente che può verificarsi per trattamento della nitrocellulosa con carbonati alcalini, sebbene in questo caso i pericoli sieno relativamente minori, perchè le basi forti danno sali più stabili con gli acidi che si possono formare.

Come prima ho accennato, una delle basi che si conservano più a lungo nelle polveri senza fumo, è la difenilammina; ciò molto probabilmente è dovuto al fatto che si tratta di una base estremamente debole; il suo ufficio si limiterebbe a quello di fissare l'acido nitroso che eventualmente può formarsi, e col quale, come è noto, fornisce la corrispondente nitrosammina.

La chinolina e la nicotina reagiscono del pari sulla nitrocellulosa, ma in modo assai più lento.

Comunico con tutto riserbo i risultati di queste esperienze preliminari che mi propongo di continuare quando avrò il tempo ed i mezzi necessari a mia disposizione.

Parassitologia. *Nuove ricerche sulla malaria.* Nota del Socio  
B. GRASSI.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

Storia della scienza. — *Lo sviluppo della Meccanica sino ai discepoli di Galileo.* Memoria del Corrisp. R. MARCOLONGO.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.