

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

Chimica. — *Preparazione e proprietà fisiche del dinitroglicol.*

Nota I del dott. ANNIBALE MORESCHI, presentata dal Socio RAFFAELE NASINI (1).

In una Memoria classica sui glicoli il Wurtz (1859) ha studiato l'azione ossidante dell'acido nitrico sul glicol etilenico senza occuparsi di ottenere gli eteri nitrici.

H. Debus ricorda in una delle sue esperienze la formazione di un olio giallastro, più denso dell'acqua, che ha creduto essere etere nitrico del glicol. L'Henry, che nel 1870 si era occupato di una serie di derivati nitrici misti cloro e bromonitrici e cloro-bromonitrici della glicerina, nel 1872 pubblicava negli *Annales de Chimie et de Physique* un lavoro accurato sui derivati nitrici e nitro-alogenici del glicol etilenico. Nel 1871 il Champion pubblicava in *Compt. rend.* un lavoro sul dinitroglicol, sul quale l'Henry rivendica la priorità. Il prodotto sembrava offrire proprietà preziose per la sua applicazione quale esplosivo, ma era stato abbandonato per le difficoltà tecniche della preparazione del glicol etilenico.

Recentemente, nel Laboratorio chimico di questa Società, diretto dal dott. E. Ferrario e con il consiglio autorevole del prof. Nasini, ho preso in esame il prodotto allo scopo di fissarne il valore nella eventuale preparazione di esplosivi, con speciale riguardo alla produzione di balistite. Lo schema di preparazione del prodotto è stato il seguente: Alcool etilico  $\rightarrow$  etilene  $\rightarrow$  etilendibromuro  $\rightarrow$  glicoldiacetato  $\rightarrow$  glicol etilenico  $\rightarrow$  dinitroglicol.

Si è preparato l'etilene facendo pervenire i vapori di alcool su allumina riscaldata a 350-360° C; il rendimento ha raggiunto il 96% del teorico. Il dibromoetilene simmetrico si è preparato nel modo solito; la trasformazione in glicoldiacetato e in glicol secondo Henry (Bl. (3) 17, 207); il prodotto ha un peso specifico a 11° C = 1,124 ed è il glicol sul quale si fanno le indagini che vengono qui riferite:

Si è preparato l'etilene facendo pervenire i vapori di alcool su allumina riscaldata a 350-360° C; il rendimento ha raggiunto il 96% del teorico.

Il dibromoetilene simmetrico si è preparato nel modo solito; la trasformazione in glicoldiacetato e in glicol secondo Henry (Bl. (3) 17, 207); il prodotto ha un peso specifico a 11° C = 1,124 ed è il glicol sul quale si fanno le indagini che vengono qui riferite:

*Preparazione del dinitroglicol.* — Sostanza gr. 290; acido nitrico teorico gr. 599,3. Si impiegano gr. 1750 del miscuglio seguente: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gr. 54,50; HNO<sub>3</sub> gr. 44,68; H<sub>2</sub>O gr. 0,82. Il prodotto secco ha dato all'analisi:

				Calcolato per C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	
Sost. gr. 0,1502;	CO <sub>2</sub>	0,0870	C %	15,72	15,78
	H <sub>2</sub> O	0,0352	N %	2,56	2,63
			N %	18,40	18,42

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della Fabbrica di esplosivi Bombrini, Parodi-Delfino a Segni Scalo.

I numeri si accordano bene con quelli dell'etere dinitrico del glicol etilenico.

*Densità* (<sup>1</sup>). — Si adoperò il pnenometro di Sprengel e si trovarono le densità seguenti, ritenendo sempre come 1 la densità di 1 cm.<sup>3</sup> di acqua distillata a + 4° C.

<i>t</i> =	0°.0	5°.0	10°.8	14°.8	17°.3	21°.2	26°.9	32°.2	38°.1	41°.5	43°.10	49°.8	55°.5
d. Nitroglicol	1,5053	—	—	—	1,4959	1,4820	—	—	—	1,4573	—	—	—
d. nitroglicier.	1,6185	1,6117	1,6040	1,5990	—	1,5904	1,5826	1,5754	1,5677	—	1,5611	1,5522	1,5445

Confrontati i valori con quelli trovati per la nitroglicerina, risulta che per le due sostanze la densità si può ritenere funzione lineare della temperatura tra gli intervalli sperimentali che sono pure quelli di lavorazione. Si avrà per il nitroglicol:

$$d_t = d_{15} [1 - B(t - 15)] = 1,4883 [1 - 0,000775(t - 15)]$$

e per la nitroglicerina:

$$d'_t = d'_{15} [1 - B'(t - 15)] = 1,5984 [1 - 0,0008577(t - 15)]$$

con la quale formula possiamo calcolare la densità  $d_t$  della nitroglicerina e del dinitroglicol riferita a quella dell'acqua a + 4° C, corrispondente ad una temperatura  $t$  qualunque compresa tra 0 e 80° C.

*Tensione superficiale.* — Per tale determinazione viene adoperato il metodo dei tubi capillari. I valori trovati per la costante di capillarità alla temperatura di esperienza sono i seguenti:

<i>t</i> =	0°.35	1.5	10.8	12.2	21.4	21.6	28.4	33.0	39.2	44.0	49.2	58.0
Nitroglicol	4,750	—	—	4,64	—	4,54	—	4,43	—	4,30	—	4,18
nitroglicerina	—	5,16	5,02	—	4,86	—	4,77	—	4,64	—	4,50	—

Anche qui la costante di capillarità è funzione lineare della temperatura entro i limiti dell'esperienza e si può ritenere:

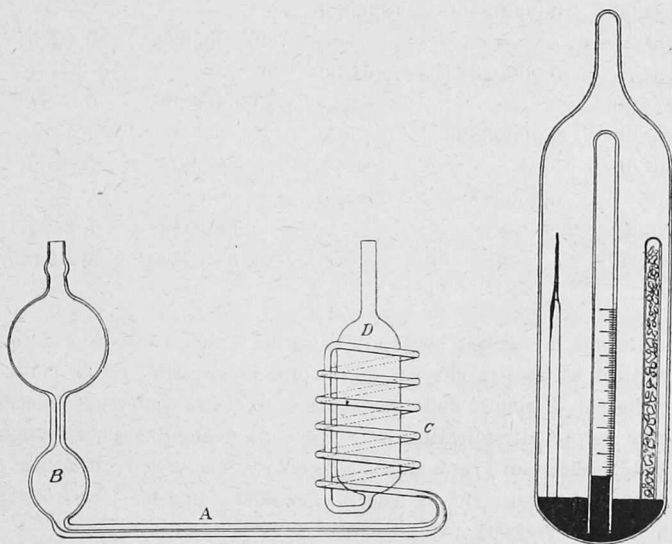
$$\begin{aligned} \text{per il nitroglicol} \quad a_t &= a_0 (1 - gt) = 4,76 (1 - 0,0021 t) \\ \text{per la nitroglicerina} \quad a'_t &= a'_0 (1 - gt) = 5,18 (1 - 0,003 t). \end{aligned}$$

*Viscosità assoluta.* — Per tale determinazione venne seguito il metodo diretto dei tubi capillari servendosi per il calcolo della formula suggerita dal teorema di Poisseuille. Non si usò l'apparecchio Ostwald, ma tenuto conto delle osservazioni di Ubbelohde, si adottò quello della seguente forma, più pratico, in vista anche delle sostanze in esame: un capillare di calibro e lunghezza ben determinati  $H$ , all'estremità del quale è saldata una bolla  $B$

(<sup>1</sup>) La determinazione della tensione capillare e della viscosità furono compiute in collaborazione col dott. Marengo. Le determinazioni della densità, delle tensioni capillari e delle viscosità della nitroglicerina furono eseguite dal dott. Marengo.

di volume dato, all'altra un serpentino C con una seconda bolla di riserva D terminante in un sifone E.

Per il passaggio del liquido si applica un'aspirazione costante in B; la sostanza si porta in D e nel serpentino C perchè acquisti la temperatura voluta con l'acqua in cui è immerso tutto l'apparecchio, indi con un'altra aspirazione il liquido si raccoglie in B. Resta come unica forza agente sul



liquido quella aspirante letta al principio, metà e fine dell'esperienza e mantenuta costante mediante due bottiglie comunicanti contenenti mercurio.

Come correzione dovuta all'energia cinetica acquistata dalle particelle del liquido sotto l'impulso dell'aspirazione e pressione esercitate venne adottata la formula data da Wilbeorce e Kohlrausch per cui si ha che il coefficiente K di viscosità viene espresso da

$$K = \frac{q^2 \cdot t \cdot p}{25,13 \cdot L \cdot v} \left( 1 - \frac{v^2 \cdot d}{g \cdot p \cdot q^2 \cdot t^2} \right),$$

dove  $q^2$  è la sezione del capillare, L la sua lunghezza,  $t$  il tempo in secondi,  $v$  il volume della bolla B,  $d$  la densità del liquido, e  $p$  la differenza di pressione alle due estremità del capillare E. I valori di K a diverse temperature sono i seguenti, riportati anche in unità assolute:

	nitroglicol		nitroglicerina	
	K	k	K	k
0°,15	0,00008212	0,08056		
0°,50	—	—	0,0015952	1,5649
4°,10	—	—	0,0011999	1,1241
5°,75	0,00006762	0,06634	—	—
7°,50	—	—	0,00088588	0,8690
10°,20	—	—	0,0007181	0,7045
12°,05	0,00005460	0,05356	—	—
16°	—	—	0,0005021	0,49257
19°,75	0,00004484	0,04399	—	—
22°,90	—	—	0,0003299	0,3232
30°,20	0,00003630	0,3365	—	—
30°,60	—	—	0,0002208	0,2166
40°	0,00002886	0,02831	—	—
40°,40	—	—	0,0001014	0,1424
49°,80	—	—	0,0001014	0,09945

Risulta che la viscosità della nitroglicerina è molto maggiore di quella del nitroglicol ed inoltre che dai 20° in giù la viscosità cresce molto più rapidamente col diminuire della temperatura. E ciò si comprende osservando che mentre per la nitroglicerina la temperatura di solidificazione è prossima a zero gradi centigradi (varia secondo gli autori), quella del nitroglicol deve essere molto più bassa; ciò si osserva benissimo quando si costruiscono i diagrammi della viscosità per nitroglicol e nitroglicerina.

*Determinazione della tensione del vapore del dinitroglicol.* — L'apparecchio consiste in un tubo di vetro chiuso ad un estremo, contenente mercurio, nel quale è poi immerso un tubo barometrico lungo circa 15 cm.; sul mercurio, esternamente al tubo barometrico sono situati la fialetta chiusa contenente il dinitroglicol e un tubetto di vetro contenente cloruro di calcio seccato a 190° C. nel vuoto.

Il tubo barometrico porta una scala divisa in decimo di millimetro.

Vuotato l'apparecchio dell'aria, si salda alla fiamma e si dispone in un mezzo termostatico.

Le letture si fanno prendendo come punto di partenza il livello del mercurio nel tubo barometrico ad una data temperatura.

Si deducono le seguenti misure:

T. 20° cent. altezza del menisco . . . . .	mm. 25,0
(a fiala spezzata) T. 20° cent. alt. del menisco . . . . .	" 24,7
Tensione in mm. . . . .	0,3

che danno approssimativamente la tensione del vapore del dinitroglicol a quella temperatura; i numeri indicati coincidono abbastanza bene con quelli che si hanno a temperatura discendente; le letture vengono fatte sulla scala decimillimetrata per mezzo di un cannocchiale.

Ho creduto bene di dare la preferenza al metodo che ho descritto perchè offriva maggiori garanzie sulle osservazioni in un sistema termostatico, date le sue dimensioni limitate; perchè si evitavano cause di variazione per rubinetti e gomme e si evitava di portare l'esplosivo liquido a contatto del mercurio. Le cause di errore si sono così limitate sensibilmente alle letture e si può quindi ritenere che la grandezza letta si avvicini a quella reale.

In una prossima Nota si rende conto di indagini eseguite sopra alcuni derivati esplosivi dell'etere nitrico in esame.

*Fisiologia. — Influenza della temperatura su la regolazione osmotica della rana esculenta-ibernante.* Nota IX di BRUNO BRUNACCI e di LUIGI DE CONCINI, presentata dal Corrisp. S. BAGLIONI.

Le esperienze eseguite con la rana esculenta estiva ci avevano dimostrato che essa segue la regola di Van t' Hoff, cioè che variando la temperatura di 10 in 10 gradi, la velocità dell'adattamento si raddoppia o si triplica. Le esperienze seguenti furono fatte sulle rane ibernanti per vedere se anche qui si verificasse la regola di Van t' Hoff. Rimandando alla Nota di uno di noi (Brunacci) <sup>(1)</sup>, per ciò che concerne la tecnica sperimentale ci limitiamo a riportare i risultati sperimentali ottenuti colle rane ibernanti, mentre dal confronto con quelli delle rane estive risulterà chiara la differenza.

ESPERIENZE A 10° C. (Cfr. Tabella I).

A questa temperatura le rane dopo 34 ore non sono ancora adattate, mentre a 48 ore esse già lo sono. Confrontando questi risultati con quelli delle rane estive si vede che anche queste dopo 48 ore sono adattate.

ESPERIENZE A 20° C. (Cfr. Tabella II).

Nelle esperienze a 20° si vede che l'adattamento avviene in 24 ore per la rana ibernante, mentre per quella estiva ha luogo in 12 ore.

<sup>(1)</sup> Brunacci, *Influenza della temperatura sulla regolazione osmotica della rana esculenta-estiva*. Rend. R. Acc. Lincei, vol. XXVI, 2° sem., pag. 243 e Archivio di Farmacologia e scienze affini, vol. 25.