

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.  
1921

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

---

1921

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

## DELLA REALE ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 2 maggio 1921.

V. VOLTERRA, Vicepresidente.

### MEMORIE E NOTE DI SOCI

Chimica. — *Osservazioni varie.* Nota del Socio A. ANGELI.

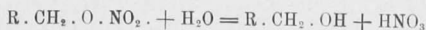
Nel corso delle mie ricerche ho avuto spesso occasione di osservare alcune reazioni e di notare certi fatti che forse non sono privi di interesse; e siccome per il momento non mi è possibile proseguire il loro studio così ho ritenuto opportuno accennare a qualcuno di essi in questa breve comunicazione.

*Azione della piridina sopra gli eteri nitrici.*

Due anni or sono ho descritta una trasformazione interessante che le nitrocellulose, già a freddo, subiscono per azione della piridina (1); a caldo la reazione si compie in modo rapidissimo tanto che operando a bagno maria già dopo due ovvero tre minuti si avverte un forte sviluppo di ossidi dell'azoto; lo stesso si verifica se invece di nitrocellulose si impiega nitroglicerina.

La reazione avviene invece in modo lentissimo con nitrato di etile e piridina, tanto che il loro miscuglio si può bollire per qualche tempo direttamente alla fiamma senza avvertire sviluppo di vapori nitrosi.

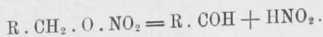
Come venne già esposto altrove (2) la reazione non ha l'aspetto di seguire l'eguaglianza:



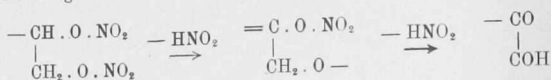
(1) Angeli, questi Rendiconti, 28 (1919), pag. 20.

(2) Angeli e Errani, Rivista di Artiglieria e Genio, IV (1919), pag. 5.

che corrisponderebbe alla saponificazione normale ed invece è molto più probabile che si tratti, almeno in gran parte, di una scissione della forma:



Il fatto però che con le nitrocellulose e la nitroglicerina la reazione avviene in modo molto più rapido che col nitrato di etile, dimostra che i gruppi negativi uniti agli atomi di carbonio contigui accelerano in modo notevole il processo, tanto che gli atomi di idrogeno potrebbero forse provenire anche da quelli che sono legati ad altri atomi di carbonio; naturalmente in ogni caso si arriverebbe ai medesimi prodotti:



i quali a loro volta potranno subire ulteriori processi di idrolisi, di ossidazione e forse anche di condensazione.

#### *Coagulazione di soluzioni di nitrocellulosa.*

Si tratta di una osservazione che ho avuto occasione di fare a proposito di alcune esperienze eseguite con lo scopo di studiare i prodotti di ossidazione delle nitrocellulose.

Siccome si tratta di sostanze insolubili in acqua, così ho impiegato la soluzione in acetone del prodotto che ho trattato con soluzione pure acetonica di permanganato di potassio; è noto che quest'ultima è stata impiegata in altri casi e con buoni risultati, fra altri da R. Willstätter.

Quando in tal modo si ossida la nitrocellulosa si nota che il reattivo viene facilmente ridotto e si ottiene dapprima un liquido intensamente colorato in bruno; dopo poco tempo però il liquido perde la sua mobilità e finisce col rapprendersi completamente, come fanno le soluzioni di gelatina quando si raffreddano.

Aggiungendo altro acetone la massa non si scioglie; sminuzzando il coagulo con una bacchetta di vetro, i frammenti si mantengono separati dall'acetone aggiunto che rimane perfettamente incolore; a bassa temperatura i coaguli si conservano per molte ore; il loro scomparire molto probabilmente è dovuto all'azione successiva dell'alcali, che si è formato, sopra la nitrocellulosa.

È molto probabile che tale comportamento sia dovuto al fatto che l'idrato manganico colloidale formatosi in una prima fase determini la coagulazione dell'altro colloide presente, la nitrocellulosa. Avverrebbe ad un di presso quel che si verifica nelle soluzioni di gelatina cromata sotto l'influenza della luce; in questo caso è l'idrato di cromo formatosi in seguito al processo di riduzione che rende insolubile il resto della gelatina.

*Sopra la produzione di alcune scintille.*

In pirotecnica sotto il nome di « pioggia d'oro » si indica un fuoco d'artificio costituito da piccoli dadi o cilindri formati da un impasto di salnitro, zolfo e nerofumo che per lo più vengono lanciati per mezzo di razzi; i frammenti, una volta infiammati, nella caduta attraverso l'aria lasciano una lunga coda luminosa costituita da una miriade di piccole scintille. Tali scintille presentano una grande rassomiglianza con quelle che vengono fornite da quei minuscoli fuochi d'artificio conosciuti sotto il nome di « spiche giapponesi », perchè una volta venivano dal Giappone. Esse sono costituite da pochi centigrammi di un polverino che si involge all'estremità di una striscia di carta velina, il resto della quale viene attorcigliato in un filamento sottile; la loro forma ricorda così quella di una spica di grano e da ciò il loro nome. Tale polverino è stato analizzato la prima volta da Hofmann il quale l'ha trovato costituito da una polvere pirica incompleta, perchè molto più ricca di zolfo.

Quando si accendono, prima brucia lentamente il polverino e rimane indietro una goccia incandescente, che aderisce al filamento di carta e dalla quale si sprigionano un grande numero di bellissime scintille ramificate; soffiando leggermente contro la goccia, aumenta il numero delle scintille, evidentemente perchè si attiva il processo di ossidazione della massa fusa.

Secondo H. Schwarz<sup>(1)</sup> tale polverino si può preparare con salnitro gr. 6, zolfo gr. 10 e carbone gr. 10; molto meglio però corrisponde un miscuglio di salnitro gr. 15, zolfo gr. 8 e nerofumo gr. 3<sup>(2)</sup>. Naturalmente tale composizione è anche subordinata alla qualità della carta velina che si impiega, giacchè se varia lo spessore di questa, varia anche la quantità della cellulosa.

Un'altra miscela è stata proposta da Perron<sup>(3)</sup> e si compone di polvere pirica gr. 30, salnitro gr. 15, zolfo gr. 15, olio di lino gr. 10, canfora gr. 2 in gr. 8 di alcool e gr. 4 di gomma arabica sciolta in acqua; se ne fa un impasto che si riduce in cubetti di qualche millimetro di lato; quando sono secchi, si fissano all'estremità di un fuscello di legno e si accendono; bruciano del pari in modo tranquillo ed anche in questo caso rimane indietro una goccia incandescente da cui si sprigionano un grande numero di piccole scintille.

Io però ho osservato che l'effetto è di gran lunga superiore se a questa stessa massa, o meglio ancora alla sua polvere, si aggiunge una piccolissima quantità di nerofumo e poi si avvolge in una strisciolina di carta come per il caso delle spiche giapponesi; in questo modo invece di sprigionarsi un

(1) Dingler Journal, 263, 94.

(2) Techn. Rundschau, 1908, pag. 379.

(3) Dingler Journal, 134, 79.

grande numero di piccole scintille, si hanno grandi scintille, ramificate e fragorose; il loro diametro si può valutare a qualche centimetro e si portano anche ad un mezzo metro di distanza. La goccia incandescente è animata da un moto di rotazione ed è costituita senza dubbio da solfuri e tio-sali che all'aria bruciano con forte sviluppo di anidride solforosa. Si ha l'impressione come se dalla superficie della goccia venissero proiettate minutissime particelle incandescenti che poi ad un certo punto esplodono; per analizzare il fenomeno sarebbe necessario ricorrere alla fotografia, cosa che non ho potuto fare per mancanza di mezzi.

Io ho impiegato nerofumo del commercio, nero di lampada che io stesso ho preparato ed anche nero di acetilene, che mi è stato regalato da una fabbrica germanica; l'effetto è stato sempre il medesimo, vale a dire in ogni caso si sono avute grandi scintille, mentre invece con la polvere di carbone e con la grafite (io ho adoperato un campione di grafite di Boemia, in polvere) sia da sole oppure mescolate a sostanze organiche ricche di carbonio si ha solamente un grande numero di piccole scintille. Ciò rende a mio avviso molto probabile che questo curioso fenomeno dipenda principalmente dall'ordine di grandezza delle particelle di carbonio<sup>(1)</sup>.

Non è inverosimile che anche altre scintille, del resto molto rassomiglianti, abbiano una origine analoga, p. es. quelle che manda l'acciaio quando batte la pietra focaia, e quelle che si sprigionano dal ferro incandescente. A questo proposito giova rammentare che nei trattati si legge che il ferro brucia nell'ossigeno proiettando scintille; ma poi per l'esecuzione dell'esperienza si prescrive sempre di prendere una molla di acciaio. Forse ad un processo analogo sono dovute anche le scintille che mandano quei piccoli fuochi d'artificio composti da un filo d'acciaio rivestito in parte da una pasta formata da polvere di alluminio, limatura di ferro, nitrato di bario e destrina, oppure da nitrato di piombo, carbone e limatura d'acciaio impastati con soluzione alcoolica di gommalacca<sup>(2)</sup>.

Resta a vedere se il carbonio prende parte anche nella produzione delle scintille che si sprigionano dall'acciaio al cerio.

*Esperienza per dimostrare le proprietà esplosive di alcuni diazoderivati.*

Sono ben noti i caratteri eminentemente esplosivi di alcuni sali di diazonio, quali p. es. il nitrato, clorato, perclorato, cromato ecc., ma si sa pure che questa proprietà si osserva per lo più sopra i prodotti allo stato secco; in alcuni casi soltanto, come il perclorato, i cristalli, al pari di quelli dell'azotidrato mercurico, possono talora esplodere quando si frantumano sotto

(1) Per l'esame microscopico di alcuni di questi neri veggasi: I. Perrot e R. Thiessen, *Journal of Ind. and Engineering Chemistry*, vol. 12 (1920), pag. 324.

(2) Lange O., *Chem. Technische Vorschriften*, Leipzig, 1916, pag. 552.

acqua ovvero quando urtano la parete del vaso che contiene il liquido in cui sono immersi<sup>(1)</sup>.

In causa di queste proprietà, la preparazione di tali composti richiede le maggiori cautele; quando sono allo stato secco essi costituiscono senza dubbio le sostanze più pericolose che si conoscano e come tali hanno causato un grande numero di disgrazie; Victor Meyer raccomanda espressamente di non preparare il nitrato di fenildiazonio in quantità superiori a gr. 0,2 per volta. Questo fatto rende quindi sconsigliabile o per lo meno poco agevole il mostrare ad un uditorio tale proprietà di queste sostanze e perciò io sono ricorso ad un artificio per mezzo del quale si può eseguire l'esperienza in modo assai semplice senza pericolo di sorta ed impiegando soluzioni acquose molto diluite dei sali dei diazocomposti, quali il cloridrato, solfato ecc.

A tale scopo si pesa in una bevuta un grammo di anilina, cui si aggiungono 10 cc. di acqua e 10 cc. di acido cloridrico concentrato ed in un'altra bevuta si sciolgono gr. 0,75 di nitrito sodico in 10 cc. di acqua. Si raffreddano i due liquidi con acqua corrente (non è necessario impiegare ghiaccio) e poi si aggiunge, poco per volta, la soluzione di nitrito alla soluzione cloridrica di anilina, che si mantiene agitata in una bacinella d'acqua. Lo sviluppo gassoso è appena apprezzabile.

Si pongono allora circa 5 cc. del liquido così ottenuto in un bicchiere a calice (e quindi a pareti robuste) al di sopra del quale si colloca, capovolto ma in modo che non tocchi il bicchiere, un largo imbuto di vetro, fermandone la coda per mezzo di un morsetto; questo imbuto ha lo scopo di evitare che spruzzi di liquido vengano proiettati all'intorno. Si aggiungono allora al liquido 3 oppure 4 grossi cristalli di permanganato di potassio, ciò che si può fare attraverso la coda dell'imbuto, e tosto incomincia un rapido succedersi di piccole ma violente esplosioni che avvengono in seno al liquido stesso; ogni esplosione è accompagnata da forte sviluppo di gas. Operando in un bicchiere a pareti sottili, c'è pericolo che questi si rompa. Con soluzioni più diluite e meno acide le esplosioni sono meno frequenti ma più forti.

Si comprende subito che riesce molto difficile poter dire a quale composto sieno dovute tali esplosioni che avvengono in seno al liquido, fortemente agitato perchè si succedono rapidissime: con tutta probabilità si tratta di minime quantità di un prodotto che si forma nelle regioni di contatto fra liquido e cristalli di permanganato.

Siccome l'esperienza riesce anche impiegando il solfato di anilina invece del cloridrato, resta escluso che vi prendano parte prodotti clorurati; l'esperienza riesce invece negativa se in luogo del permanganato si adoperano

(1) A. Stettbacher, *Zeit. für Schiess- und Sprengstoffwesen*, II (1916), pag. 147.



crystalli di bicromato, persolfato ovvero clorato di potassio. Come è noto, quando sono diluite e fredde, le soluzioni di permanganato ossidano l'idrato di diazobenzolo in gran parte ad acido diazobenzolo  $C_6H_5.N:NOOH$ , sostanza non esplosiva e che in ogni caso si decompone senza sviluppo di azoto; il forte sviluppo di gas invece che si osserva nella esperienza descritta rende quindi probabile che le esplosioni siano dovute alla formazione effimera di qualche sale di fenildiazonio, forse di permanganato, ovvero all'azione del permanganato stesso sopra qualche altro derivato del diazobenzolo; così p. es. è noto che anche gli ossidi dei diazocomposti, scoperti da E. Bamberger, sono dotati di carattere eminentemente esplosivo, tanto che finora non fu nemmeno possibile determinarne con esattezza la composizione.

È poco verosimile che lo sviluppo gassoso sia dovuto all'urto dell'esplosione sopra la soluzione del sale diazoico ambiente.

Paleontologia. — *Silicospongie fossili della Liguria occidentale*. Nota del Socio C. DE STEFANI (1).

VI.

STRATI INTERNI DELLA ZONA CRISTALLINA OCCIDENTALE.

*Costa di S. Alberto.*

Alla Costa di Sant'Alberto presso Sestri Ponente nel bel mezzo della zona degli Schisti cristallini ad occidente del Gazo, è un Micaschisto quarzoso con Quarzo in grossi grani ed in microscopici prismi bipiramidati con inclusioni liquide, Limonite pseudomonfa e in macchie diffuse, abbondante Sericite e Muscovite, abbondanti aciculi di Rutilo altamente rifrangente, otticamente positivo, con sfaldature secondo 110, Apatite e raro Zircone. Esso è molto spugnoso perchè probabilmente in origine era un Calceschisto siliceo dal quale è stato asportato il Carbonato calcico, comprese, come dirò, parti di Silicospongia calcificata. Nei tratti più a lungo esposti alle intemperie e più spugnosi, specialmente nelle parti più ferruginose si notano le sfioriture di Quarzo cristallino precisamente come nella roccia spongifera calcarifera di altri luoghi trattata con gli acidi. Con lente in costa agli strati, in ispecie in mezzo alla parte ferruginosa ma pure in quella micacea, e meglio in alcune sezioni a non forte ingrandimento, si vede l'intreccio hexactinico dictyonale di 3 ordini. Le Megasclere con evidentissime Lychnische formano regolari maglie quadrate nel cui centro è talora una grossa *Oxyhexactinia*. Le Microsclere fanno un complesso ed irregolare reticolato interno nel quale sono poi microscopiche *Hexactiniae* semplici isolate, anche una sola per ogni quadrato. Talora il Quarzo è concresciuto intorno alle

(1) Presentata nella seduta del 17 aprile 1921.