

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

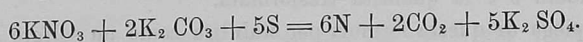
1894

Chimica. — *Sopra un nuovo miscuglio esplosivo*. Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

« In alcuni trattati, a proposito dei nitrati o delle sostanze esplosive ⁽¹⁾, si trova descritto sotto il nome di polvere detonante, un miscuglio di salnitro, carbonato potassico e zolfo il quale, per riscaldamento, ha la proprietà di decomorsi con viva detonazione. Quando venga riscaldato sopra una lamina metallica, il miscuglio dapprima fonde, in una massa bruna, che poi detona.

« La ragione di questo fenomeno singolare, secondo alcuni, sta nel fatto che la massa si decompone improvvisamente, sviluppando una notevole quantità di gas; altri aggiungono che durante il processo di fusione, che precede la detonazione, lo zolfo reagisce sopra il carbonato potassico formando in una prima fase solfuro di potassio, che in seguito viene ossidato dal nitrato; è appunto quest'ultima fase che determina la reazione esplosiva.

« Come equazione viene data, p. e., la seguente:



« Un'altra miscela esplosiva analoga è stata descritta alcuni anni or sono dal Cavazzi ⁽²⁾, il quale ha trovato che una mescolanza di nitrato potassico ed ipofosfito sodico si decompone del pari, per riscaldamento, con viva detonazione. Anche in questo caso la massa dapprima fonde.

« Alcuni mesi or sono, a proposito di alcune ricerche che ho avuta occasione di eseguire sopra i nitriti alcalini, ho potuto notare alcuni fatti i quali a quanto mi sembra, giovano a chiarire l'andamento di queste reazioni.

« Anche queste miscele, come si vede, sono costituite dai due componenti principali, il nitrito che agisce da comburente e lo zolfo e solfuri o gli ipofosfiti che vengono ossidati.

« Io ho trovato che, in questi miscugli, ai nitrati si può, con lo stesso effetto, sostituire i nitriti. Mescolanze analoghe infatti, in cui nelle polveri precedenti il nitrato di potassio venga rimpiazzato dal corrispondente nitrito, detonano del pari, sotto l'influenza del riscaldamento, con grande energia. Ho trovato inoltre che certe miscele a base di nitrati, per riscaldamento si scompongono senza esplodere, mentre le stesse sostanze mescolate ai nitriti, per riscaldamento possono decomorsi con straordinaria violenza.

« Un esempio di questo genere è dato dai solfocianati alcalini. La miscela p. e. del *solfocianato sodico* ⁽³⁾ con nitrato di potassio, per riscalda-

⁽¹⁾ Wagner-Cossa, *Nuovo trattato di chimica industriale*; Roscoe e Schorlemmer, *Ausführliches Lehrbuch der Chemie*.

⁽²⁾ Gazzetta chimica, 1886, 172.

⁽³⁾ Ho scelto questo sale perchè un po' meno deliquescente degli altri.

mento, dapprima fonde e poi si decompone con leggera deflagrazione; in questo caso avviene una semplice combustione.

« Quando però in luogo del nitrato potassico si impiega il *nitrito*, si ottiene una miscela, che per azione del calore dapprima fonde e quindi si decompone con vivissima detonazione. La lamina, sopra la quale venne eseguito il riscaldamento anche di piccolissima quantità di sostanza, rimane spesso deformata; sul luogo dove avvenne l'esplosione si produce un incavo e se la lamina è troppo sottile facilmente viene perforata o squarciata. In una parola, si osservano ad un dipresso gli stessi fenomeni che avvengono quando sopra una lamina metallica si riscalda bruscamente una goccia di nitroglicerina. Nel caso mio però è necessaria una temperatura più elevata.

« Questa notevole differenza nel comportamento nei nitriti e dei nitrati, mi ha portato ad esaminare un po' meglio i miscugli dapprima citati, ed a studiare le reazioni che precedono la loro decomposizione esplosiva.

« Il miscuglio contenente nitrato potassico, carbonato e zolfo, prima di esplodere, come ho accennato, fonde. Ora è noto che durante la fusione dello zolfo con i carbonati, si formano dei solfuri, e la stessa miscela detonante si ottiene anche prendendo il nitrato di potassio col carbonato e zolfo fusi separatamente. Nella prima fase della reazione si deve quindi ammettere che il carbonato di potassio venga, almeno in parte, trasformato in solfuro. Nella seguente fase deve perciò avvenire reazione fra i solfuri ed il nitrato.

« A questo riguardo giova ricordare le proprietà riducenti dei solfuri, e che essi possono facilmente trasformare i nitrati in nitriti. È noto infatti come questa reazione avvenga facilmente anche in soluzione acquosa⁽¹⁾. La reazione si compie pure per fusione dei componenti: anzi sopra questa trasformazione si fonda un processo industriale per la preparazione dei nitriti, consistente appunto nella fusione dei nitrati con solfuro di bario⁽²⁾.

« È perciò naturale ammettere che anche nella seconda fase della reazione, che precede l'esplosione, debba avvenire riduzione del nitrato potassico a nitrito. Si può quindi supporre che nell'istante che precede la detonazione, gran parte del nitrato di potassio si trovi trasformato in nitrito.

« È facile dimostrare che lo stesso fenomeno precede la detonazione del miscuglio di nitrato con l'ipofosfito. Basta fondere, infatti, con precauzione, una piccola quantità di questo miscuglio, in modo di evitare la detonazione; esaminando la massa fusa vi si riscontrano notevoli quantità di nitrito.

« Questi fatti spiegano quindi come in questi miscugli ai nitrati si possano sostituire i nitriti.

« La cosa invece cambia quando si impieghi una sostanza meno riducente come p. e., i solfocianati. In questo caso la trasformazione del nitrato

(1) Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie 1, II, pag. 485.

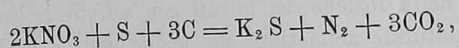
(2) Berl. Berichte XXII, 545 R.

in nitrito è nulla od assai piccola, e la reazione quantunque si compia del pari a temperatura elevata, non è esplosiva.

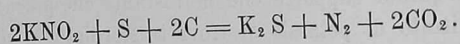
« La differenza di comportamento dei nitriti e dei nitrati, in questi casi, è degna di nota, ed appare ancora più rimarchevole inquantochè i nitrati differiscono dai nitriti per un atomo di ossigeno in più. Un fatto che ha qualche rassomiglianza con questo è noto da un pezzo e si riferisce ai clorati e perclorati. Anche queste due serie di sali differiscono per un atomo di ossigeno. Dei sali di potassio, il solo clorato si impiega nella preparazione delle miscele esplosive anche per il motivo che i perclorati sono molto più costosi e difficili a prepararsi puri. A questo proposito il Berthelot ⁽¹⁾ fa osservare che il perclorato puro non esplose per l'urto o per riscaldamento come il clorato, e che le sue miscele con le sostanze organiche sono molto meno sensibili all'urto, all'attrito, all'azione degli acidi ecc. Esse s'inflammiano più difficilmente ed abbruciano con maggiore lentezza. Il Berthelot spiega questa differenza ricorrendo ai dati termici che si riferiscono alla formazione di questi due sali. Potrebbe darsi che anche in certi miscugli contenenti perclorati, questi sali, in una prima fase della reazione, vengano ridotti a clorati.

« Io finora non ho potuto eseguire quelle esperienze empiriche che potrebbero servire a far conoscere la forza relativa dei miscugli contenenti nitrati o nitriti; tutti sanno che queste ricerche richieggono mezzi che sempre e dappertutto non si possono avere a disposizione.

« I calcoli, per mezzo dei quali si può valutare approssimativamente la forza di un esplosivo, in questo caso sono poco istruttivi. Consideriamo p. e., due casi molto semplici, e supponiamo che nella polvere ordinaria i componenti sieno presi in modo che la combustione avvenga completa e che corrispondano a quelli richiesti dall'equazione ⁽²⁾:



e che per un miscuglio contenente nitrito si abbia l'altra eguaglianza:



« Giovandosi dei dati della termochimica avremo, nel primo caso:

2KNO ₃ = 2390 K	K ₂ S = 1012 K
S = 0 "	N ₂ = 0 "
3C = 0 "	3CO ₂ = 2910 "
2390 K	3922 K
differenza = 1532 K.	

(1) *Sur la force des matières explosives*, 1883, II, 321.

(2) Ostwald, *Lehrbuch der Allg. Chemie*, II ediz. vol. II, 228.

« Nel secondo caso

2KNO ₂ = 1774 K	K ₂ S = 1012 K
S = 0 »	N ₂ = 0 »
2C = 0 »	2CO ₂ = 1940 »
1774 K	2952 K
differenza = 1178 K.	

« Un grammo della polvere a base di nitrato svilupperà quindi 582 cal. mentre un grammo della polvere preparata col nitrito ne svilupperà soltanto 521 (1). Da queste cifre, la polvere col nitrato dovrebbe essere più forte dell'altra; esse non fanno prevedere le differenze da me osservate.

« A questo riguardo bisogna però ricordare che il calore svolto non è sempre proporzionale alla forza di un esplosivo. Oltre al calore ed alla variazione di volume entra un altro fattore di grande importanza, e questo è la velocità con cui la reazione esplosiva si propaga. La durata più o meno grande di una reazione non cambia la quantità di calore svolta nella trasformazione completa di un dato peso di esplosivo; ma quando la trasformazione avviene con grande rapidità le pressioni iniziali raggiungono valori altissimi.

« È appunto dalla rapidità con cui la reazione si propaga e dalle pressioni iniziali che ne risultano che dipende la varietà di fenomeni esplosivi.

« È noto infatti dalle esperienze di Abel (2) e dagli studi di Berthelot e di Roux e Sarrau (3) che la maggior parte degli esplosivi possono subire diversi ordini di esplosioni. Così la nitroglicerina, l'acido picrico ed il cotone fulminante accesi mediante un corpo in ignizione danno luogo all'esplosione di secondo ordine, i di cui effetti sono di gran lunga inferiori alla detonazione (4) che queste sostanze possono subire per mezzo di una capsula di fulminato di mercurio (esplosione di primo ordine). Lo stesso si osserva del pari per la polvere ordinaria. Essa non detona per mezzo del fulminato; impiegando però la nitroglicerina come detonatore iniziale, eccitata a sua volta per mezzo del fulminato, avviene l'esplosione di primo ordine e la polvere sviluppa una forza che è oltre quadrupla di quella dell'esplosione ordinaria.

« Il Berthelot spiega questi diversi ordini di esplosioni ed ha immaginata a questo riguardo la teoria dell'onda esplosiva (5). Non è improbabile

(1) Io ho preso il calore di formazione del nitrito disciolto; per il sale solido questo valore sarebbe minore ancora.

(2) Comp. rend. 69, 105; 78, 1227.

(3) Ibid. 79, 757.

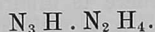
(4) Dirò che si chiama *deflagrazione* una reazione viva accompagnata da fiamma; l'*esplosione* è una reazione violenta, con produzione di fiamma e di un rumore istantaneo; la *detonazione* è un'esplosione in cui gli effetti distruttori sono portati al loro massimo grado (Gody, *Traité des matières explosives*. Namur, 1893, pag. 6).

(5) Loco citato, vol. I, pag. 88 e 133.

che i differenti ordini di esplosioni sieno anche accompagnati da fenomeni chimici diversi.

« Si osserva infatti che le sostanze a costituzione molto semplice esplodono soltanto in un sol modo; così p. e., non si conoscono due differenti ordini di esplosione del fulminato di mercurio, e lo stesso vale probabilmente anche per il sale argentico dell'acido azotidrico e per l'acido azotidrico stesso. Sono le sostanze a costituzione o composizione piuttosto complicata quelle che di solito subiscono diversi ordini di esplosione.

« E senza accennare agli esempi della nitrogricerina e dell'acido picrico, ricorderò che lo stesso avviene, secondo le osservazioni di Curtius⁽¹⁾, anche per il sale idrazinico dell'acido azotidrico



« Questa sostanza infatti può ardere tranquillamente all'aria, mentre invece per mezzo del fulminato mercurico dà luogo ad una esplosione formidabile. Ora, si sa, che le esplosioni del fulminato mercurico possiedono in grado eminente anche la facoltà di dissociare i composti in sostanze più semplici od anche nei loro elementi. Così le interessanti esperienze di Berthelot hanno dimostrato che l'acetilene p. e., ed il cianogeno, sebbene sieno composti endotermici, non esplodono nè per riscaldamento, nè per contatto della fiamma nè sotto l'influenza della scintilla elettrica, ma che invece facilmente detonano per mezzo del fulminato che li scinde nei loro elementi.

« Non mi sembra perciò inverosimile l'ammettere che anche nelle sostanze complicate, in una prima fase, possa avvenire qualcosa di analogo; e che le detonazioni di primo ordine sieno accompagnate da speciali fenomeni di dissociazione. Così si potrebbe p. e., ammettere che l'azotidrato d'idrazina, sotto l'influenza del detonatore, in una prima fase, venga parzialmente scisso in idrazina ed acido azotidrico; e che appunto la detonazione dell'acido azotidrico sia quella che determina l'esplosione di primo ordine e di questa interessante sostanza.

« Per questo motivo mi sembrerebbe interessante di studiare anche il comportamento dei nitriti e de' nitrati rispetto alle esplosioni del fulminato, e di comparare fra loro le esplosioni di diversi ordini che possono subire i miscugli contenenti nitrati con quelli a base di nitriti ».

Chimica. — *Sopra le sostanze che contengono gli anelli*
 $\text{C}_n \text{N}_2 \text{O}_2$. Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) Berl. Berichte XXIV, 3349.