

Progetto Manuzio



Ascanio Sobrero

**Memorie scelte di Ascanio Sobrero pubblicate
dall'Associazione chimica industriale di Torino
con discorso storico-critico ed annotazioni di I.
Guareschi**



www.liberliber.it

Questo e-book è stato realizzato anche grazie al sostegno di:

E-text

Editoria, Web design, Multimedia

<http://www.e-text.it/>

QUESTO E-BOOK:

TITOLO: Memorie scelte di Ascanio Sobrero pubblicate dall'Associazione chimica industriale di Torino con discorso storico-critico ed annotazioni di I. Guareschi

AUTORE: Sobrero, Ascanio

TRADUTTORE:

CURATORE: Guareschi, Icilio

NOTE:

DIRITTI D'AUTORE: no

LICENZA: questo testo è distribuito con la licenza specificata al seguente indirizzo Internet:
<http://www.liberliber.it/biblioteca/licenze/>

TRATTO DA: "Memorie scelte di Ascanio Sobrero pubblicate dall'Associazione chimica industriale di Torino con discorso storico-critico ed annotazioni di I. Guareschi";
UTET;
Torino, 1914

CODICE ISBN: informazione non disponibile

1a EDIZIONE ELETTRONICA DEL: 16 gennaio 2006

INDICE DI AFFIDABILITA': 1

0: affidabilità bassa
1: affidabilità media
2: affidabilità buona
3: affidabilità ottima

ALLA EDIZIONE ELETTRONICA HANNO CONTRIBUITO:
Alberto Mello, albertomello@tin.it

REVISIONE:

Paolo Alberti, paoloalberti@iol.it
Catia Righi, catia_righi@tin.it

PUBBLICATO DA:

Catia Righi, catia_righi@tin.it
Alberto Barberi, collaborare@liberliber.it

Informazioni sul "progetto Manuzio"

Il "progetto Manuzio" è una iniziativa dell'associazione culturale Liber Liber. Aperto a chiunque voglia collaborare, si pone come scopo la pubblicazione e la diffusione gratuita di opere letterarie in formato elettronico. Ulteriori informazioni sono disponibili sul sito Internet: <http://www.liberliber.it/>

Aiuta anche tu il "progetto Manuzio"

Se questo "libro elettronico" è stato di tuo gradimento, o se condividi le finalità del "progetto Manuzio", invia una donazione a Liber Liber. Il tuo sostegno ci aiuterà a far crescere ulteriormente la nostra biblioteca. Qui le istruzioni:
<http://www.liberliber.it/sostieni/>

MEMORIE SCELTE

DI

ASCANIO SOBRERO

PUBBLICATE

DALL'ASSOCIAZIONE CHIMICA INDUSTRIALE DI TORINO

CON

Discorso storico-critico

ED

Annotazioni

del Prof. I. GUARESCHI

TORINO

UNIONE TIPOGRAFICO-EDITRICE TORINESE

(già Ditta Pomba)

Milano - Napoli - Palermo - Roma

1914



Alonso Soburo

PREFAZIONE

La scoperta della nitroglicerina, per le conseguenze straordinarie che ha avuto, è una delle più grandi che vanti l'Italia, ed ha quindi ottimamente pensato l'Associazione Chimica Industriale di Torino di tributare solenni onoranze allo scopritore di questo prodigioso esplosivo, ad ASCANIO SOBRERO, nel centenario della sua nascita.

L'Associazione Chimica Industriale e la Commissione Esecutiva del Comitato Generale per le onoranze centenarie ad ASCANIO SOBRERO, presiedute dal benemerito Ing. Vittorio Sclopis, hanno deliberato di onorare il nostro Chimico coll'innalzare a Lui un degno monumento in Torino, col coniare una medaglia commemorativa e col pubblicare le sue principali memorie scientifiche. A me fu affidato l'onorifico ma non lieve incarico di scegliere e pubblicare le memorie del SOBRERO, facendole precedere da un discorso storico-critico e seguire da annotazioni.

È alto dovere dei chimici di associarsi a queste simpatiche manifestazioni, perchè esse tornano ad esempio salutare per le giovani generazioni, le quali non debbono dimenticare mai. Fino ad un certo segno, può dirsi che la grandezza di una nazione si misura dal culto che essa ha per i suoi uomini eletti. Le ricordanze delle cose liete, la ricordanza degli uomini valorosi tiene in alto i cuori. I chimici debbono essere grati all'Associazione Chimica Industriale di Torino di questa iniziativa, e qui voglio ricordare i nomi di coloro che fecero parte della Commissione Esecutiva alla quale devesi tutto il lavoro per queste onoranze:

Presidente: SCLOPIS Ing. VITTORIO — Membri: BARONI ERSILIO — CERUTI Dott. IVANOHE — FILETI Prof. D.^f MICHELE — FINO Prof. VINCENZO — FOA BENEDETTO — GARELLI Prof. D.^f FELICE — GOTTEROT PAOLO — GUARESCHI Prof. D.^f ICILIO — HERRNHUT Ing. BERNARDO — MATTIROLO Ing. ETTORE — MIGLIETTI Ing. TULLIO — ROSTAGNO DOMENICO — ROTTA D.^f GIUSEPPE — SCAVIA D.^f MICHELANGELO — SOAVE Prof. MARCO — ZAMBELLI CESARE — ZERBOGLIO GIUSEPPE PAOLO — LEVI AMEDEO, Tesoriere — PONZANI D.^f VITTORIO e ROSSI D.^f PAOLO, Segretari.

Fare una scelta delle memorie di SOBRERO non era facile, tanto più perchè alcune furono pubblicate insieme ad un altro illustre chimico Francesco Selmi, ed io ho creduto doveroso includere nel Volume anche queste, perchè il merito è d'entrambi, e perchè il SOBRERO diede ospitalità nel suo laboratorio al Selmi, il quale, profugo da Modena, si era nel 1845 rifugiato in Piemonte.

Nel pubblicare le principali memorie e note del SOBRERO io mi sono attenuto al criterio di considerare come più importanti quelle relative ai derivati nitrici e specialmente alla trinitroglicerina ed alla esanitromannite, poi quelle relative al guajacolo ed al sobrerolo.

Non voglio dimenticare che il mio assistente Signorina D.^f Maria Cl. Bianchi mi ha aiutato nella revisione delle bozze di questo lavoro.

Torino, Maggio 1914.

I. GUARESCHI.

DISCORSO STORICO-CRITICO

PRELIMINARE

alle Memorie di Ascanio Sobrero

DEL

Prof. ICILIO GUARESCHI

Dire dell'opera scientifica di Ascanio Sobrero è certamente più facile che non per Avogadro, ma nondimeno è compito arduo perchè bisogna giudicare il chimico non tanto per sè stesso, quanto per l'ambiente in cui si è trovato e per le conseguenze che hanno avuto per l'industria chimica alcuni suoi lavori, e in modo particolare la sua scoperta della nitroglicerina.

Ascanio Sobrero, nato nel 1812, ha incominciato gli studi universitari verso il 1830 quando nella nostra Università insegnava la chimica Giov. Ant. Giobert negli ultimi anni della sua vita, essendo il Giobert morto nel 1834. Si laureò in medicina. Giobert fu certamente un distinto chimico, ma dopo il 1814 circa non era più al corrente della chimica scientifica; e, del resto, egli si era sempre occupato preferibilmente di chimica applicata. Il Sobrero si rammentava con gratitudine di questo suo primo maestro e a lui dedicò il suo *Manuale di Chimica applicata*. Morto il Giobert, il Sobrero fu per alcuni anni assistente dei prof.¹ Vittorio Michelotti e Lavini, ma s'accorse che allora Torino non era un ambiente chimico molto elevato, come del resto era così in tutta Italia. Egli aveva ventotto anni quando cercò all'estero un migliore alimento alla sua coltura chimica, e nell'ottobre del 1840 andò a Parigi nel laboratorio di Pelouze⁽¹⁾ e poi per circa sei mesi nel 1843 (dall'aprile all'ottobre) a Giessen presso J. v. Liebig.

Il Sobrero appartiene all'esigua schiera dei chimici che hanno fatto onore all'Italia quando il nostro paese aveva ben pochi cultori della chimica, nella prima metà del secolo XIX.

Ho già avuto occasione di ricordare in altri miei scritti che lo studio della chimica in Italia dal 1800 al 1840, specialmente in confronto con gli altri paesi, trovavasi in uno stato di grande inferiorità. Nessuna scoperta fondamentale o di qualche reale importanza, eccettuata sempre l'opera elevata dell'Avogadro, fisico, e del Malaguti che viveva in Francia. Non mancavano, è vero, dei chimici, dei farmacisti, dei professori colti che hanno fatto qualche cosa, e tali sarebbero Sementini, B. Bizio,⁽²⁾ Morichini, Taddei ed altri, e forse sopra tutti il Gazzeri, ma in complesso la loro produzione scientifica, non poteva reggere al confronto di quella della Svezia, dell'Inghilterra, della Germania e della Francia.

Quei pochi che erano desiderosi di studiare e di apprendere l'arte di sperimentare dovevano andare all'estero, talora anche spinti dalle cause politiche, come avvenne di Faustino Malaguti, il quale nel 1831 dovette

⁽¹⁾ Al Pelouze, suo secondo maestro, dedicò con Barreswill, l'*Appendice à tous les Traités d'analyse chimique*, che pubblicò a Parigi nel 1843 appunto col Barreswill stesso.

⁽²⁾ Non possiamo, ad esempio, dimenticare alcuni dei lavori di Bartolomeo Bizio e fra gli altri quello sul *rame nei molluschi*, e sulla *porpora degli antichi*: dall'esame della quale ne concluse che la porpora che si ricava dai *murex* e da altri molluschi è molto probabilmente un derivato dell'*indaco*: ed invero il Friedländer molti anni dopo dimostrò (1908) che la materia colorante della porpora non è che una *dibromoindigotina*.

rifugiarsi in Francia, là fece tutta la sua brillante carriera e poi ebbe la naturalizzazione francese.

I laboratori di Giessen, di Parigi, di Stockholm, di Berlino, di Heidelberg, di Marburg attiravano i giovani chimici: Malaguti, poi Piria vanno a Parigi presso Dumas, Gay-Lussac, Regnault, ecc.; Sobrero a Parigi con Pelouze e poi a Giessen con Liebig; Carlo Sobrero a Stockholm con Berzelius,⁽³⁾ e così potrei ricordare Doveri a Parigi, Peyrone a Giessen, ecc. Ma anche taluni di questi quando furono di ritorno in patria non fecero, scientificamente, più nulla; la loro produzione scientifica diminuì assai o cadde nel nulla. Selmi non potè, o non volle, andare all'estero e deve tutto a sè stesso; la sua numerosa produzione scientifica è dovuta unicamente al suo ingegno, alla sua grande energia di lavoro ed alla sua grande costanza. Esempio più unico che raro.⁽⁴⁾ Però Sobrero, che tanta simpatia ed affetto e stima nutriva per l'amico Selmi, fu fra i pochi che, tornati in Italia dopo il soggiorno di alcuni anni all'estero, utilizzarono quanto avevano appreso nei laboratori dei grandi chimici stranieri.

Quando ho trattato nei miei lavori storici del periodo di vita chimica italiana dal 1800 al 1850, ho sempre scritto che dopo Avogadro e Malaguti i tre migliori chimici che avesse allora l'Italia erano Piria, Selmi e Sobrero, e ancora nel 1903 io scrivevo relativamente al 1840-1860:

«... oltre al Malaguti che viveva in Francia non avevamo che Piria, Selmi e Sobrero, dei quali uno solo aveva una cattedra universitaria con meschini mezzi di studio, il Piria, prima a Pisa e poi a Torino. Ma anche questi chimici, onore del nostro Paese, non avevano ancora una scuola, lavoravano per proprio conto, con pochissimi allievi; erano come punti luminosi in una notte oscura».

Io sino dal 1888,⁽⁵⁾ precisamente pochi giorni dopo la morte del Sobrero, scrissi alcuni brevi cenni bio-bibliografici in cui erano raccolti quasi tutti i lavori scientifici del nostro chimico. Era questo, credo, il primo scritto intorno al Sobrero. Altre brevi notizie io diedi nel mio *Commentario*, 1897, t. I, pag. 467, e poi nella mia *Nuova Enciclopedia di Chimica*, vol. VIII, pag. 258, nell'articolo: **Grassi**, ove trattasi della *Glicerina* e della *Nitroglicerina*. Sino da allora feci notare che i principali lavori del Sobrero erano tre: la scoperta della nitroglicerina e della nitromannite, del guajacolo e del sobrero $C^{10}H^{18}O^2$, come lo denominò Armstrong in onore del Sobrero; oltre ad alcuni lavori, pure molto interessanti, fatti insieme al Selmi, quale quello sul tetracloruro di piombo $PbCl^4$ e sullo

⁽³⁾ Il generale Carlo Raffaello Sobrero stette alcuni mesi presso Berzelius a Stockholm; era zio paterno di Ascanio. A Carlo Sobrero, che era membro della R. Accademia delle Scienze di Torino, si debbono alcune ricerche chimiche d'indole inorganica o meglio metallurgica.

I principali lavori d'indole chimica del barone generale CARLO SOBRERO sono i seguenti:

Considérations générales sur la constitution du fer, de la fonte et de l'acier, et application à la fabrication de l'acier et de la fonte (*Répertoire de Chimie appliquée* (1862), t. IV, pag. 377-381);

Sunto di alcune ricerche sulle sostanze minerali che accompagnano il manganese di S. Marcello, provincia di Aosta (*Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino*, t. XXXVIII, pag. XXIII);

Observations sur les méthodes suivies dans les fonderies de bronze pour l'artillerie et modifications qu'y ont été introduites (*Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino*, t. XXXVIII, pag. 75).

⁽⁴⁾ I. GUARESCHI, *Francesco Selmi e la sua opera scientifica* (*Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino*, 1911, t. 62).

⁽⁵⁾ *Annali di Chimica e di Farmacologia*, diretti da P. ALBERTONI e I. GUARESCHI, 1888, vol. VII, pag. 351.

solfo colloidale.

È con viva soddisfazione dell'animo nostro, che noi oggi assistiamo a questo risveglio nella parte colta della nazione di onorare i nostri uomini che col pensiero scientifico hanno illustrato la patria ed hanno contribuito alla prosperità di essa.

La scoperta della nitroglicerina fatta nel 1847 dal Sobrero, ammesso pure che l'importanza di essa non fosse in tutto preveduta, come invece lo fu certamente la legge di Avogadro, è pur sempre una grande scoperta che ha avuto straordinarie applicazioni, delle quali tuttora sentiamo i benefizi.

L'aver il Sobrero dopo tredici anni, nel 1860, ripreso lo studio della nitroglicerina,⁽⁶⁾ l'averne descritto ancora il metodo pratico di preparazione, l'averne descritte tutte le proprietà fondamentali, ed infine l'aver riconosciuto che era un potente esplosivo, è certamente grande merito; egli intuiva che da un momento all'altro la sua piroglicerina doveva essere applicata all'industria, come infatti avvenne nel 1863 per opera del Nobel. In America era già applicata in terapeutica sotto il nome di *glonoina* sino dal 1854.

Nello stesso anno 1847 scopri l'altro importantissimo esplosivo, la nitromannite, e di questo il Sobrero stesso ne dimostrò l'importanza pratica.

L'importanza degli studi sugli esplosivi incomincia con una osservazione fatta da uno dei fondatori della nostra R. Accademia delle Scienze di Torino: Angelo Saluzzo; egli poco dopo la metà del secolo XVIII pubblicò ne' primi due volumi dell'Accademia⁽⁷⁾ quattro memorie sui gas dalla polvere da guerra e fra le altre osservazioni ed esperienze vi è questa: che la combustione della polvere nera è tanto più pronta quanto più grande è la pressione. Ma dell'influenza della pressione in seguito non si tenne conto affatto, scrive recentemente il Bourgoïn,⁽⁸⁾ al punto che il generale Piobert un secolo dopo ammetteva come principio inconcusso che la velocità di combustione della polvere nera fosse indipendente dalla pressione. Invece i lavori posteriori di Saint-Robert, di Frankland, di Dufour e di altri dimostrarono vero il principio o legge del Saluzzo. Anche i primi studi sui gas prodotti nell'esplosione della polvere sono di Saluzzo, e con elogio li ricorda il Lavoisier.

È passato quasi un secolo da quando Angelo Saluzzo faceva questi studi (1757-1760) al giorno in cui Sobrero pubblicava la sua breve Memoria sulla glicerina fulminante, base della dinamite, nel *Répert de Chim. appl.*, 1860. I due nostri accademici iniziarono, può dirsi, e rinnovarono gli studi sugli esplosivi.

La scoperta della nitroglicerina, della nitromannite e del nitrosaccarosio costituisce il lavoro di Sobrero al quale è più intimamente legato il suo nome nella storia dell'industria, e così io penso non sia privo d'interesse il ricordare brevemente quale fosse lo stato degli studi chimici sui derivati nitrici prima e contemporaneamente alle ricerche di Sobrero. Ricorderò dunque qui alcune cose relative ai *derivati di sostituzione e di eterificazione nitrica*, per far meglio risaltare i meriti delle ricerche del Sobrero

⁽⁶⁾ *Note sur la pyroglycérine*, in *Répertoire de Chimie appliquée*, 1860.

⁽⁷⁾ *Miscell. phil. mat. Soc. priv. Taurinensis*, 1759, t. I e 1760-61, t. II.

⁽⁸⁾ P. BOURGOÏN, *Les Lois de la combustion des poudres colloïdales*, in *Rev. Génér. des Sciences*, 30 agosto 1913, n. 16.

nell'averne egli svelato ciò che ad altri era sfuggito. Lungi da me l'idea di fare, anche brevemente, la storia degli esplosivi nitrici.

Senza risalire a tempi antichi, può dirsi che il primo derivato nitrico di sostanze organiche, esplosivo, sia stato ottenuto da Peter Woulfe nel 1771: l'*acido picrico*.⁽⁹⁾ Si conoscevano, è vero, alcuni derivati o eteri nitrici preparati dall'alcol e specialmente quello ottenuto nel secolo XV da Joh. Thölde (detto Basilio Valentino) distillando una miscela di spirito di vino e di spirito di nitro o acido nitrico. Questo prodotto medicinale era denominato *spiritus nitri dulcis* e poi *spiritus nitrico-aethereus*; e pare che Kunkel nel 1681 ne separasse quel prodotto che si disse poi etere nitroso. Ma come esplosivi non avevano importanza.

Il nostro Berthollet nel 1786 scoprì un nuovo composto assai importante ricchissimo di ossigeno e che allora si chiamò *ossimuriato di potassa* ed in seguito più propriamente *clorato di potassio*. Per lungo tempo, ed ancora ora, questo sale era conosciuto col nome di *sale di Berthollet*. Misto a materie combustibili esplose colla più grande violenza; l'esplosione è più energica che non col nitrato potassico. Si tentò quasi subito, nel 1786, di fabbricare una nuova polvere da guerra sostituendo al nitro il nuovo sale, il clorato potassico: ma la terribile esplosione che ebbe luogo nel polverificio di Essonne nel 1786, presenti Lavoisier e Berthollet, che furon salvi quasi per miracolo, fece abbandonare l'idea. Si riconobbe inoltre che le polveri con clorato corrodevano troppo le armi.

Nel 1793 il Giobert, durante la preparazione dell'etere nitroso per l'azione dell'acido nitrico sull'alcol, osservò un'energica esplosione.⁽¹⁰⁾

J. M. Hausmann di Colmar nel 1788⁽¹¹⁾ in una Memoria ora poco conosciuta: *Mémoire sur l'indigo et ses dissolvans*, descrive l'azione dell'acido nitrico (detto allora acido nitroso) sull'indaco e ne ottenne una sostanza cristallizzata, gialla, che denominò *amaro d'indaco*, della quale sino da allora riconobbe: il sapore amaro, la poca solubilità in acqua fredda e molto più nella bollente, la proprietà di tingere in giallo le stoffe e la proprietà di *deflagrare*, e di precipitare in giallo colla potassa. Questo composto, cioè l'*acido picrico*, fu poi preparato da Welter (*amaro di Welter*)⁽¹²⁾ e studiato anche, ma imperfettamente, da Fourcroy e Vauquelin (*Mémoires de l'Institut national*, t. VI).

L. Brugnatelli e van Mons ottennero delle miscele esplosive col nitrato di mercurio e fosforo, oppure col fosforo ed altri nitrati.⁽¹³⁾

Negli *Annales de Chimie* (I), t. I, pag. 57, si trovano già ricordate alcune esperienze di Klaproth sull'argento fulminante che si otteneva dal nitrato d'argento coll'acido ossalico. Ma un vero composto fulminante a base nitrica fu ottenuto nel 1800 dall'Howard: il *fulminato di mercurio*. Edward Howard facendo reagire il nitrato di mercurio con alcol ed acido nitrico concentrato scoprì un potentissimo esplosivo: il *fulminato di mercurio*, ed in modo analogo il *fulminato di argento*. La magnifica Memoria

⁽⁹⁾ *A Method of dying Wool and Silk, of a yellow colour, with Indigo; and also with several other blue and red colouring substances*, in *Phil. Trans.*, 1771, vol. LXI, parte I, pag. 127-130. Il Woulfe, che preparò il color giallo dall'indaco con l'acido nitrico, non accenna però di averlo ottenuto allo stato solido, cristallino.

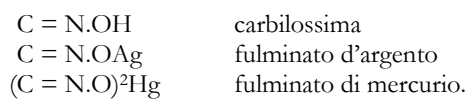
⁽¹⁰⁾ *Annali di Chimica* di BRUGNATELLI, 1793, t. IV, pag. 107.

⁽¹¹⁾ *Journ. de Phys.*, 1788, vol. XXXII, pag. 165.

⁽¹²⁾ *A. Ch.* [I], t. XXIX, pag. 301.

⁽¹³⁾ *A. Ch.* [I], t. XXVII, pag. 74 e 79.

dell'Howard ⁽¹⁴⁾ è ricca di numerose esperienze che lo scopritore fece sul nuovo agente esplosivo. I fulminati furono poi studiati da Liebig, ⁽¹⁵⁾ da Liebig e Gay-Lussac, da Wöhler e da numerosi altri chimici. Ora sappiamo che questi esplodenti sono assai probabilmente derivati dalla *carbilossima*, cioè:



Chevreul dal 1807 al 1809 ⁽¹⁶⁾ studiò l'azione dell'acido nitrico su molte sostanze organiche e preparò l'*amaro d'indaco* per l'azione esam-dell'acido nitrico sull'indaco. Al nome di *amaro d'indaco* o *amaro di Welter* sostituì quello di *acido picrico*. Ma in questi lavori nulla si trova che abbia relazione cogli esplosivi nitrici.

Liebig fu il primo a fare uno studio serio sull'*amaro di Welter* o *acido picrico* che egli denominò *acido carboazotico*; ne determinò la composizione, le proprietà e ne studiò i sali. ⁽¹⁷⁾

Braconnot, ⁽¹⁸⁾ chimico ed insegnante botanica a Nancy, nel 1832-33 fece agire l'acido nitrico concentrato sull'amido, e ottenne una soluzione mucilaginosa che coll'acqua dava un coagulo caseiforme; il prodotto, bianco, lavato e disseccato, *«pesait exactement comme la quantité d'amidon employés»*. Questa materia polverulenta è descritta dall'autore in modo che assolutamente non sembra un nitroderivato; afferma, è vero, che scaldata si infiamma con facilità, ma poi ricorda che distillata in storta dava un carbone difficile da bruciare. La denominò *xiloidina*.

Nello stesso modo egli trattò il legnoso, le gomme, il cotone, e credette che anche queste sostanze fornissero della *xiloidina*. Lo zucchero di canna, la mannite e il lattosio secondo Braconnot non forniscono affatto della xiloidina.

Dalla lettura della Memoria di Braconnot non se ne può affatto dedurre che egli abbia scoperto un esplosivo; la sua xiloidina in realtà, preparata come è da lui indicato, non doveva essere un vero esplosivo. Non s'accorse nemmeno che contenesse dell'acido nitrico e fosse un composto nitrico.

Ma Liebig, col suo sguardo d'aquila, fu il primo ad accorgersi che la xiloidina di Braconnot era veramente un composto nitrico; egli preparò questa sostanza e s'avvide che col rame, coll'indaco, ecc., e l'acido solforico dava le reazioni dell'acido nitrico. Ciò egli fece notare nel render

⁽¹⁴⁾ *On a new fulminating Mercury*, trovati nel *Philosoph. Trans.*, 1800, parte I, pag. 204-238.

⁽¹⁵⁾ *Sur l'Argent et le Mercure fulminans* (*A. Ch.* [I], 1823, t. XXIV, pag. 294).

Le prime esperienze di Liebig sui fulminati, iniziate in Germania, furono fatte a Parigi nel laboratorio privato del dottore Quesneville, diretto da Gaultier De Claubry (*V. Monit. Scient.*, 1873, pag. 462), poi continuate nel laboratorio di Gay-Lussac.

⁽¹⁶⁾ *De l'action de l'acide nitrique sur le liège* (*A. Ch.* [I], 1807, t. XXXXII); *Sur les substances amères formées par la réaction de l'acide nitrique sur l'indigo* (*A. Ch.* [I], 1809, t. LXXII); *Sur les substances tannantes formées par la réaction de l'acide nitrique sur plusieurs matières végétales* (*A. Ch.* [I], 1810, t. LXXIII).

⁽¹⁷⁾ *Mémoire sur la substance amère produite par l'action de l'acide nitrique sur l'indigo, la soie et l'aloès* (*A. Ch.* [2], 1827, t. XXXV, pag. 72).

⁽¹⁸⁾ *De la transformation de plusieurs substances végétales en un principe nouveau* (*A. Ch.*, 1833, [2], t. LII, pag. 290).

conto del lavoro di Braconnot nei suoi *Annalen*, 1833, t. VII, pag. 249. Liebig dice chiaramente: «Ich habe in dieser Beziehung einige Versuche angestellt, aus denen sich ergibt, dass die Salpetersäure in der That ein Bestandtheil derselben ist».

Il Pelouze in una: *Note sur les produits résultants de l'action de l'acide nitrique concentré sur l'amidon et le ligneux*⁽¹⁹⁾ ha ripetuto le osservazioni di Braconnot; immergendo della carta, dei tessuti di cotone o di tela nell'acido nitrico ottenne un prodotto facilmente combustibile, ma anch'egli non s'accorse che la sostanza ottenuta era un esplosivo (J.-B. Dumas). Nè Braconnot nè Pelouze determinarono allora la composizione dei loro prodotti. Pelouze diceva, come già Liebig, che la xiloidina era un composto di amido e di acido nitrico.

«Ces premiers indices n'avaient pas attiré l'attention, lorsque les journaux politiques et la rumeur publique firent connaître, en 1846, la découverte d'un savant chimiste de Bâle, le professeur Schönbein, dont le nom demeure attaché aux plus étranges nouveautés de la Chimie moderne: il venait, disait-on, de transformer le coton en une poudre supérieure à la poudre de guerre».⁽²⁰⁾

Payen, pure prima di Pelouze, esaminò la xiloidina di Braconnot.⁽²¹⁾ E poco dopo Pelouze, il Gladstone,⁽²²⁾ Béchamp⁽²³⁾ e Buys-Ballot⁽²⁴⁾ esaminarono anche sotto l'aspetto dell'esplosività la xiloidina; coi nomi di *pyroxam*, *nitramidina*, *pyramidon*, ecc., erano allora indicati i diversi prodotti ottenuti per nitrificazione dell'amido commerciale.

Ma il passo più importante nello studio dei nitroderivati fu fatto nel 1834 da Mitscherlich⁽²⁵⁾ colla scoperta del *nitrobenzid* o, come dicesi oggi, *nitrobenzene*, ch'egli ottenne per l'azione dell'acido nitrico sul benzene. Questa scoperta è veramente fondamentale, ed ebbe in seguito una enorme importanza per l'industria chimica quando lo Zinin dimostrò che per riduzione si trasforma in anilina e da questa poi in seguito, dopo il 1858, si scoprirono i *colori di anilina*. Il nitrobenzene segna dunque il vero punto di partenza per le materie coloranti dette: *colori di anilina*.

Wöhler, Dumas, Schunck ed altri verso questo tempo analizzarono l'acido picrico, ma meglio ancora fece il Laurent dopo ch'egli ebbe ottenuto il fenolo puro (1840) del quale preparò i derivati nitrici e specialmente l'*acido picrico*,⁽²⁶⁾ per questo composto egli non solo confermò la composizione grezza data dai chimici precedenti, ma stabilì che è un *trinitrofenolo*, ossia $C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Inoltre il Laurent in classiche Memorie

⁽¹⁹⁾ C. R., 1838, t. VII, pag. 713.

⁽²⁰⁾ J. B. DUMAS, *Discours et éloges académiques*, Paris 1880, vol. I, pag. 158.

⁽²¹⁾ *Nouv. Ann. Science Nat. Bot.*, X, pag. 161, e *Précis de Chim. industr.*, II, pag. 125.

⁽²²⁾ *Mém. Chem. Soc.*, t. III, pag. 412; *Pharm. J. Trans.*, XIII, pag. 215.

⁽²³⁾ BECHAMP, in *A. Ch.*, t. XLVI, pag. 336; C. R., t. XXXXI, pag. 817, e *J. pr. Chem.*, t. LXVIII, pag. 51.

⁽²⁴⁾ BUYS-BALLOT, in *J. pr. Chem.*, t. XXXI, pag. 209, e *A.*, t. XLV, pag. 47, dal *Scieik. Onderzoek Utrecht*.

Questi lavori sono ricordati da ED. G. WORDEN, in *Journal Soc. Chem. Ind.*, 1913, t. XXXI, pag. 1064.

⁽²⁵⁾ *Ueber das Benzjn und die Verbindungen desselben Abhand. Königl. Akad. d. Wissenschaft*, Berlin 1834, e *A. Ch.* [2], 1833, t. XXXXI, pag. 57, e 1834, t. LVI, pag. 85, 92, 318. *Gesammelte Schriften*, 1896, pag. 374.

⁽²⁶⁾ *A. Ch.* [3], t. III, pag. 221. *Revue Scient. de Quesneville*, t. IX, pag. 24.

aveva già, sino dal 1835, scoperto più derivati nitrici della naftalina.⁽²⁷⁾

Verso il 1840, e meglio poi dal 1840 al 1850, erano numerosi i derivati nitrici che si preparavano dai chimici: tali erano il nitrocimene, l'acido nitrocinnamico, gli eteri nitrici di varî alcoli, ecc. Verso questo tempo, ad esempio, il Deville⁽²⁸⁾ otteneva i derivati nitrici del *toluene*, come ad esempio il *nitrodracile* o *nitrotoluene*, e nel 1840⁽²⁹⁾ il Mulder per l'azione dell'acido nitrico sull'acido benzoico scopriva il primo acido nitrobenzoico, dei tre isomeri che ora si conoscono. Tutti questi composti che in quel tempo si ottenevano per l'azione dell'acido nitrico su molte sostanze organiche furono da Gerhardt e Laurent considerati come derivati di sostituzione d'una parte dell'idrogeno con residuo nitrico, come ad esempio $C^{10}H^7NO^2$, $C^6H^5NO^2$, ecc. E il Gerhardt, già nel suo *Précis de Chim. org.*, 1844-45, li classifica in questo senso.

Il Pelouze aveva nel 1836 esaminata l'azione dell'acido nitrico sulla glicerina, ma osservò solamente che, come tanti altri corpi, veniva ossidata; e nella sua *Mémoire sur la glycérine*,⁽³⁰⁾ a pag. 20 scriveva:

«L'acide nitrique détruit la glycérine avec facilité et la transforme en eau, en acide carbonique et oxalique, et se change lui-même en acide hyponitrique».

Da questo lavoro del Pelouze il Sobrero certamente non avrebbe potuto togliere nulla riguardo alla sua scoperta della nitroglicerina.

L'attenzione di molti chimici nel 1845-46 si rivolse invece al fulmicotone o nitrocellulosa, nuovo e vero esplosivo scoperto quasi contemporaneamente da Schönbein⁽³¹⁾ di Basilea e da Böttger di Frankfurt; la scoperta fatta dal geniale chimico di Basilea, di una polvere superiore di molto all'antica polvere da guerra, e per la quale scoperta prese brevetto, destò la meraviglia fra i chimici. Altri però scoprirono il segreto della preparazione di questo esplosivo, riandando col pensiero alle prime ricerche di Braconnot e di Pelouze, e analizzarono il prodotto ottenuto (Gladstone, Vankenkhoﬀ e Reuter, Schmidt ed Hecker, Pelouze, Peligot, Béchamp, Domonte e Ménard).

Sobrero già nei primi anni della sua carriera scientifica si era occupato dell'azione dell'acido nitrico sui diversi corpi organici; nella sua Nota: *Sur l'huile essentielle de bouleau*⁽³²⁾ accenna ai prodotti che si ottengono coll'acido nitrico, fra i quali l'acido cianidrico, e studiò ancor più l'azione dell'acido nitrico in quei suoi lavori che eseguì a Torino dopo il 1843, quali sono:

Nota sui prodotti della decomposizione dell'etere nitroso sotto l'influenza del calore (letta alla Regia Accademia delle Scienze di Torino il 21 aprile 1844);

Faits pour servir à l'histoire de l'action de l'acide nitrique sur les corps organiques non azotés (letta alla Regia Accademia delle Scienze di Torino il 6 febbraio 1845). Ed infine studia l'azione dell'acido nitrico sullo zucchero in un terzo lavoro:

Nota sullo zucchero fulminante (ivi, 31 gennaio 1847).

Perciò noi abbiamo creduto doveroso il ripubblicare le tre Note ri-

⁽²⁷⁾ *Sur la nitronaftalase, ecc.* (*A. Ch.* [2], 1835, t. LIX).

⁽²⁸⁾ *Recherches chimiques sur les résines* (*A. Ch.* [3], 1841, t. III).

⁽²⁹⁾ *A.*, 1840, t. XXXIV, pag. 297.

⁽³⁰⁾ *Mémoire sur la glycérine* (*A. Ch.* [2], 1836, t. LXIII, pag. 19-27).

⁽³¹⁾ *C. R.*, t. XXIII, pag. 612 e 675.

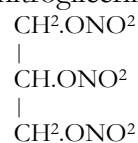
⁽³²⁾ *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1842, t. II, pag. 24.

guardanti l'azione dell'acido nitrico su varie sostanze organiche e sul saccarosio specialmente; questi lavori ci dimostrano che il Sobrero già nel 1844-45 era avviato alla scoperta della nitroglicerina. Il Sobrero visse un certo tempo (dal 1840 al 1843) a Parigi in un ambiente direi nitrico, perchè l'attenzione di molti chimici, specialmente francesi e tedeschi, era rivolta allora a questi studi. Tornato in patria dopo essere stato nel 1843 a Giessen presso Liebig, volle anch'egli entrare in questo campo e lo fece in modo felicissimo.⁽³³⁾ Dopo il 1846 scelse come argomento di studio il saccarosio, la mannite, il lattosio, poi una sostanza alla quale sino allora nessuno aveva pensato: la *glicerina*, e ai primi del 1847 scoprì il più potente di tutti gli esplosivi: la *piroglicerina* o *glicerina fulminante*. Ed il merito è tutto suo, perchè fece la scoperta a Torino senza l'aiuto di nessuno.⁽³⁴⁾

Dunque, non fu il caso che lo condusse a questa scoperta; fu la meditazione su un argomento di ordine generale che allora preoccupava la mente di molti chimici. Ma, si disse, tutti si occupavano di nitroderivati⁽³⁵⁾ e non è un gran merito l'averne scoperto uno: la nitroglicerina. No, perchè allora a maggior ragione si potrebbe dire: perchè non l'ha scoperta Pelouze stesso che dieci anni prima aveva studiato l'azione dell'acido nitrico sulla glicerina e non aveva ottenuto che prodotti di completa ossidazione? E non solo Sobrero fece l'esperienza sulla glicerina, ma su altri corpi quali la mannite, il saccarosio, ecc., ed anche da questi ottenne dei veri *esplosivi*.

Si noterà che il Sobrero quando scoprì la nitroglicerina non la preparò in piccole quantità; egli quando lesse la sua Memoria all'Accademia R. delle Scienze di Torino nel febbraio 1847, presentò anche un bel campione di nitroglicerina che pesava 300 grammi. Era in quantità relativamente grande. Questo campione si conserva tuttora ad Avigliana.

Sobrero preparò la nitroglicerina, o meglio, trinitroglicerina:



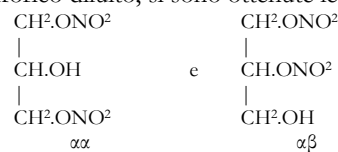
facendo agire sulla glicerina un miscuglio di acidi nitrico e solforico concentratissimi, come fece Schönbein pel cottonpolvere, mentre tutti i chimici precedenti avevano adoperato il solo acido nitrico. Adoperando solamente l'acido nitrico come avevano fatto Braconnot, Pelouze ed altri per la xiloidina, non riusciva a nulla.⁽³⁶⁾

⁽³³⁾ Già nel 1844-45 Sobrero frequentava il laboratorio chimico dell'Arsenale ove si preparavano grandi quantità di fulminato di mercurio.

⁽³⁴⁾ Si è da molti scritto che il Sobrero scoprì la nitroglicerina a Parigi nel laboratorio di Pelouze nel 1847: questo è un errore storico che deve essere corretto. Sobrero scoprì la nitroglicerina nel proprio laboratorio a *Torino* (vedi le mie ANNOTAZIONI alla Memoria V). Ora molti scrittori francesi hanno corretto l'errore: il Pelouze stesso non ha mai affermato che Sobrero scoprì la nitroglicerina a Parigi.

⁽³⁵⁾ Allora non si faceva ancora la distinzione dei nitroderivati dagli eteri nitrici.

⁽³⁶⁾ Per nitratura parziale della glicerina o per parziale saponificazione della trinitroglicerina con acido solforico diluito, si sono ottenute le due dinitroglicerine isomere:



Nel medesimo anno 1847 mandò per lettera a Francesco Selmi una Nota: *Sulla glicerina fulminante o piroglicerina*, che fu presentata dal Selmi al Congresso degli Scienziati in Venezia. Il processo di preparazione era in questo lavoro già migliorato.

Nel 1851 poi il Selmi descrisse la *glicerina fulminante o piroglicerina* nelle annotazioni fatte alla traduzione del *Corso di Chimica* del Regnault, vol. IV.

Nel 1860, cioè tredici anni dopo la scoperta della nitroglicerina, Sobrero pubblicò nel *Répertoire de Chimie appliquée* un'altra breve Nota: *Sur la pyroglycérine* (V. le mie ANNOTAZIONI alla Memoria VIII, pag. 55³⁷), la quale molto probabilmente deve aver avuta grande importanza per l'applicazione pratica del nuovo e potente esplosivo.

Per quale via al Nobel venne l'idea di applicare la nitroglicerina come esplosivo? Egli non lo disse. Però questa Nota del Sobrero, pubblicata nel 1860, può esserci di guida; ed io esprimo il mio parere col dire: molto probabilmente fu la lettura di questo breve scritto del Sobrero, pubblicato nel 1860 e ripubblicato nel 1862 nel *Mon. Scient.*, che ha spinto il Nobel a preparare industrialmente la nitroglicerina e ad utilizzarla quale esplosivo. Prima del 1860, come appare dallo scritto di Cleve e di altri biografi di Nobel, questo inventore non aveva pensato alla nitroglicerina. Nel 1859 a Stockholm non eranvi giornali speciali di chimica applicata; vi si trovavano, è vero, le *Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino*, ma erano poco conosciute.

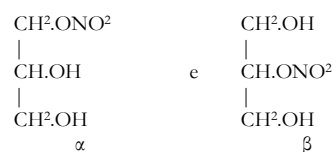
Invece dovevano esser conosciuti: il *Répertoire de Chimie appliquée*, pubblicato dalla *Société de Chimie de Paris* per iniziativa del Wurtz, ed il *Moniteur Scientifique* del D.^r Quesneville. In questi due periodici scientifici la nitroglicerina è denominata chiaramente *glicerina fulminante o piroglicerina*. Nomi questi che dovevano attrarre l'attenzione di un uomo come Nobel, che allora appunto era in cerca di nuovi esplosivi.

È da questa Nota, secondo il mio parere, che incomincia la vera applicazione della piroglicerina di Sobrero.

Io penso che se Sobrero non pubblicava la sua Nota: *Sur la pyroglycérine* nel 1860, forse forse, Nobel non si sarebbe ricordato dell'esistenza della nitroglicerina. Allora (1859-1861) erano pochissimi i giornali di chimica applicata, se si eccettuino i due sovraindicati, ed aggiungiamo pure anche il *Dingler's Polytech. Journal*.⁽³⁸⁾

Il Nobel quando col padre suo nel 1859 tornò a Stockholm da Pietroburgo non pensava certamente alla nitroglicerina; lo dice egli stesso che cominciò ad occuparsi della nitroglicerina nel 1861. Non l'ha certamente trovata nei Trattati di chimica, perchè in essi non era ancora de-

che hanno ancora proprietà esplosive; e le due mononitroglicerine:



Tutti questi composti sono ancora facilmente solubili nell'acqua (W. WILL, *Ueber Glycerin-nitrate*, in *Berichte*, 1908, t. LI, pag. 1107).

³⁷ I numeri di pagina cui rimanda il testo devono riferirsi all'edizione cartacea. [Nota per l'edizione elettronica Manuzio]

⁽³⁸⁾ Fondato nel 1820 dal dott. ph. e farmacista J. G. DINGLER in Augsburg.

scritta od appena accennata; non era nemmeno descritta, come giustamente osservò il chiaro prof. Vincenzo Fino, nel *Traité de Chimie*, in sei grossi volumi del Pelouze e Fremy, pubblicato dal 1854 al 1857.

Quando Sobrero pubblicò quella breve, ma importante Nota nel 1860, egli era corrispondente per l'Italia del *Répertoire de Chimie appliquée*, come il Rösing di Christiania lo era per i paesi scandinavi, il Butlerow per la Russia, ecc. Il Rösing ed il Schichkoff di Pietroburgo già dal 1857 erano a Parigi nei laboratori di Dumas e di Wurtz; il Schichkoff studiò (già nel laboratorio di Bunsen) l'acido fulminico ed il fulminato di mercurio, scoprì il nitroformene, ed il Rösing fece delle ricerche sull'acido nitroacetico.

Alcuni biografi del Nobel affermano che egli fece il viaggio da Stoccolma attraverso le varie nazioni del continente, per trovare i mezzi finanziari necessari alla nuova industria, nel 1862. Invece lo svedese Cleve ed altri indicano l'anno 1861 come quello nel quale il Nobel fece il suo viaggio attraverso l'Europa.⁽³⁹⁾ Ma sia pur anche il 1862, fu appunto nei primi mesi del 1862 (come già nel *Répert.*, 1860) che le proprietà e la preparazione della nitroglicerina, sotto il nome di *glycérine fulminante ou pyroglycérine*, venivano descritte nel *Moniteur Scientifique* nel fascicolo 1° marzo 1862, pag. 164. Ed il *Mon. Scient.* del D.^f Quesneville era conosciutissimo dai chimici industriali anche in Germania, perchè il Liebig stesso, amicissimo del Quesneville, vi scriveva.

Il Pelouze dimostrò sempre grande affezione al Sobrero, e un'ultima prova si ebbe quando il Nobel presentava all'*Académie des Sciences*, nella seduta 17 luglio 1865, una Nota: *Résultats des expériences de sautage faites avec la nitroglycérine à la mine de la Vieille-Montagne*, nella quale Nota non ricordava il nome di Sobrero, e perciò, in seguito, alcuni credettero che il Nobel stesso avesse scoperto la nitroglicerina. Il Pelouze, che era uno dei commissari per esaminare la Memoria del Nobel, fece esplicitamente notare che la *pyroglycérine detonante* era stata scoperta dal Sobrero sino dal 1847.

Il dire che la nitroglicerina sarebbe stata indubbiamente scoperta da altri se non fosse stata scoperta dal Sobrero, ha un fondo di vero, perchè allora da molti si studiava l'azione dell'acido nitrico sui corpi. Ma ciò non toglie il merito al Sobrero, perchè questo ragionamento potrebbe valere per tutti gli altri composti chimici. I ragionamenti basati sui *se*, sui *ma*, spesso valgono assai poco. Il metodo di Sobrero ha poi servito ad altri per scoprire composti analoghi. L'Henry, seguendo il metodo di Sobrero, ottenne dal glicole di Wurtz il *binitroglicole* o *etere binitrico* del glicole: $C^2H^4(ONO^2)^2$; ⁽⁴⁰⁾ e così pure Champion, ⁽⁴¹⁾ ad imitazione del Sobrero e di Henry, preparò il *nitroetal*, il *nitroglicole* ed in generale gli eteri nitrici di altri alcoli. Il Champion trovò che il nitroglicole è venefico come la nitroglicerina. Ma è ben maggiore il merito di Sobrero che studiava l'azione fisiologica di un corpo che allora non aveva nessuna analogia con altri.

Ho già detto più volte che la nitroglicerina è la base della dinamite e

⁽³⁹⁾ «En 1861, scrive Cleve, Alfred Nobel fit un voyage à Paris afin d'intéresser des financiers à l'huile explosive à l'aide de laquelle il pourrait «faire sauter notre globe». (*Les prix Nobel*, 1901, pag. 6).

⁽⁴⁰⁾ *Berichte*, 1870, t. III, pag. 529; *Bull. Soc. Chim.*, t. XIV, pag. 247, e *A. Ch.* [4], 1872, t. XXVII, pag. 252.

⁽⁴¹⁾ *C. R.*, 1871, t. LXXIII, pag. 571.

di tutti gli altri esplosivi moderni che ne derivano. Come il Nobel sia riuscito a rendere relativamente stabile la nitroglicerina per poterla meglio utilizzare nella pratica degli esplosivi è detto nelle ANNOTAZIONI alla Memoria V; qui basterà ricordare che la *dinamite*, miscuglio di *nitroglicerina* e *kieselgubr* (o farina silicea o fossile), non fu scoperta accidentalmente, o, come suol dirsi, per azzardo, a caso; no, fu ottenuta dal Nobel dopo prove e riprove in vari modi. È una leggenda che è stata sfatata dal Nobel stesso; è un errore storico che va corretto (si veggano le ANNOTAZIONI alla Memoria V, pag. 37).

Io ho fatto quanto mi era possibile per entrare nell'ordine delle idee del Sobrero, e mi sono persuaso che egli era sulla via per applicare la nitroglicerina come esplodente. Nobel, che nacque e poi visse sempre in un ambiente che potrebbe dirsi esplosivo, che, anche per ereditarietà, aveva gli istinti del vero industriale, ha subito compreso tutta l'importanza del composto scoperto dal Sobrero ed alla sua volta lo preparò in grande, poi scoprì la dinamite. Si arrivò dunque alla scoperta della dinamite per gradi: 1847, 1848, 1860, 1863 e 1867; le prime tre tappe sono di Sobrero, le ultime due di Nobel. Tutto ciò nulla toglie ai meriti del Nobel, ma è giusto dare anche al Sobrero la sua parte di merito in una scoperta di sì alta importanza. I due nomi di Sobrero-Nobel non possono disgiungersi.

L'esperimento di battere le gocce di nitroglicerina col martello sull'incudine era già stato fatto da Sobrero. Nobel vide che lo scoppio di una goccia non comunicava l'esplosione alle gocce vicine. Ma il Sobrero non solamente si accorse che la nitroglicerina era un energico esplodente, ma ne scoprì anche l'azione sull'economia animale; s'avvide che era venefica. Egli, che era medico, studiò su sè stesso e sugli animali l'azione della nitroglicerina, ed espose brevemente le sue ricerche chimico-fisiologiche nella Memoria n. V ristampata in questo volume: *Sopra alcuni nuovi composti fulminanti ottenuti col mezzo dell'azione dell'acido nitrico sulle sostanze organiche vegetali* (v. pag. 29-30 di questo volume). In America già nel 1854, sotto il nome di *glonoina*, la nitroglicerina era usata in terapeutica ed ora, dopo i numerosi studi fatti in Europa, e specialmente quelli eseguiti nella Scuola di Albertoni,⁽⁴²⁾ la nitroglicerina trovasi iscritta in quasi tutte le farmacopee.

L'azione fisiologica è perfettamente analoga a quella dei nitriti e dell'etere nitroso, e molti anni dopo la scoperta della nitroglicerina si introdusse in terapeutica l'uso del *nitrito d'isoamile*. Questi corpi sono tutti agenti vaso-dilatatori. La nitroglicerina è assai utile nei casi di polso lento permanente accompagnato da ipertensione, ed anche nell'asfissia simmetrica delle estremità.⁽⁴³⁾

Il *tetranitrolo* o *tetranitroeritrite* $C^4H^6(ONO^2)^4$ ha una azione fisiologica analoga a quella della nitroglicerina e del nitrato di amile. La nitroglicerina è diventata quindi il tipo di una intera categoria di medicamenti.

Pietro Albertoni, illustre fisiologo e farmacologo, giudice competentissimo più di qualunque altro, interpellato da me intorno al valore delle esperienze fisiologiche fatte dal Sobrero nel 1847 sulla nitroglicerina, mi

⁽⁴²⁾ Le ricerche del dott. M. Cagnoli: *Sull'azione fisiologica della trinitrina e triacetina*, eseguite sotto la direzione del prof. Albertoni, trovansi esposte negli *Annali di Chimica e di Farmacologia*, diretti da P. ALBERTONI e I. GUARESCHI, 1885, vol. II, pag. 137-155.

⁽⁴³⁾ Si veggia P. MARFORI, *Trattato di farmacologia e terapia*, 1911, pag. 288.

rispose colle belle parole seguenti, che mi piace riprodurre integralmente:

«Le benemerenzze di Sobrero si estendono alla medicina pratica, nella quale l'introduzione della nitroglicerina e delle sostanze ad azione analoga (nitriti, nitrito d'amile) ha trasformato la terapia dell'«angina pectoris» e dell'emicrania.

«Le azioni fisiologiche e tossiche descritte con tanta semplicità dal Sobrero sono state confermate. La nitroglicerina agisce come i nitriti appunto perchè in essi si trasforma nell'organismo (M. Hay, Cagnoli e Albertoni). Sul nitrito d'amile ha il vantaggio di un'azione più durevole, fino a tre ore. Si vedono dei malati di «angina pectoris», terribile malattia che più di tutte le manifestazioni morbose dà il senso della morte, evitare per anni gli accessi facendo uso della nitroglicerina in soluzione alcoolica. Bastano piccole dosi di $\frac{1}{2}$ a 1 mgr. e già dopo 2 minuti si manifestano le azioni caratteristiche sui vasi; essi si dilatano e cessa il crampo vasale che determina gli accessi di «angina pectoris» vasomotoria e l'emicrania simpatico-tonica».

Al Sobrero non solamente dobbiamo questo importantissimo esplosivo e medicamento quale è la nitroglicerina, ma ben anco due altri esplosivi, pure molto energici: il *nitrosaccarosio* che, come scrisse il Nobel stesso, si tentò di applicare col nome di *vixorite*,⁽⁴⁴⁾ e la *nitromannite* $C^6H^8(ONO^2)^6$. Di questi due la nitromannite è il più importante. Sobrero scoprì la nitromannite nel 1847 ed il nuovo esplosivo detonatore fu subito da lui sottoposto ad esperimenti pratici nell'Arsenale di Torino.

Il Sobrero racconta come, subito dopo scoperta la nitromannite, egli si accorgesse che questa nuova sostanza, ridotta in polvere ed umettata con un liquido conveniente, poteva essere impastata e granulata. Egli riconobbe che la polvere così ottenuta esplodeva sotto la percussione e poteva sostituirsi alle preparazioni fulminanti colle quali si caricavano le esche fulminanti dei fucili a percussione.

«E questa, egli scrive, fu l'applicazione a cui mi volsi nel citato anno 1847, ed a cui mi applicai veramente con ardore, persuaso che sarebbe stato un vero progresso nell'arte della guerra lo sbandire affatto dall'innescamento delle armi il fulminato di mercurio, corpo pur troppo pericoloso nel fabbricarlo, nel conservarlo, e specialmente nelle manipolazioni necessarie all'impastarlo ed a caricarne i cappelletti a percussione».⁽⁴⁵⁾

E che la nitromannite sia un agente esplosivo molto potente lo ricorda anche Sobrero nella sua Memoria num. IX: *Alcuni appunti riguardanti la nitroglicerina, la nitromannite e la cellulosa nitrica*, a pag. 67 di questo volume, quando descrive gli effetti prodotti dalla spontanea esplosione di 400 gr. di nitromannite contenuti in tre alberelli chiusi con tappo smerigliato.

⁽⁴⁴⁾ Si veggano le mie ANNOTAZIONI alla Memoria III: *Nota sullo zucchero fulminante*, a pag. 19 di questo volume.

⁽⁴⁵⁾ Il RUSPINI nel suo *Manuale Eclettico di Rimedi nuovi*, 6^a ediz., Bergamo 1855, ricorda e descrive la nitromannite di Sobrero, e a pag. 406 scrive:

«Il prof. Sobrero annunciò (*L'Institut*, 21 juillet 1847) che un corpo fulminante al più alto grado viene fornito dalla reazione dell'acido nitrico sulla mannite, la *mannite nitrica*.

La mannite fulminante non detona che sotto un urto violento fra i corpi duri; un calore lento la fa fondere e la decompone in seguito, ma senza detonazione. Si può, infatti, porre della mannite fulminante sopra un pezzo di carta; toccarla con un carbone ardente e fonderla senza che detoni. La mannite fulminante si decompone sotto il colpo del martello senza lasciare residuo, e senza produrre vapori nitrosi. Per questa sua proprietà potrebbe, dice Sobrero, venire sostituita al fulminato di mercurio che si mette nelle capsule da fucile».

Anche il Nobel nel 1864⁽⁴⁶⁾ fece delle prove su questo esplosivo di Sobrero per vedere se poteva avere delle utili applicazioni.

Ora in Italia si fanno delle esperienze per ottenere sinteticamente la mannite su vasta scala e così poter preparare la nitromannite come esplosivo.

Già da lungo tempo è noto che la mannite si estrae dalla *manna* che ne contiene 40 a 60%. La manna è fornita da diverse piante del genere *Fraxinus* e specialmente dal *F. ornus* e *F. rotundifolia*. Un tempo la mannite si estrae dalla manna mediante l'alcol, ma in questo modo si aveva un prodotto molto costoso. Un modesto, ma valente, chimico e farmacista di Bergamo, GIOVANNI RUSPINI nel 1845 per primo indicò un metodo pratico per estrarre economicamente la mannite dalla manna, senza l'uso dell'alcol, ma per metodica cristallizzazione dall'acqua. E così nell'esposizione di Londra del 1851 si ammirava un magnifico campione di mannite estratta col metodo economico di Ruspini; al punto che mentre prima costava circa 5 lire all'oncia, dopo non costava più che pochi soldi.⁽⁴⁷⁾

⁽⁴⁶⁾ A. NOBEL, *Des nouveaux agents explosifs*. Lecture faite à la Société des Arts in Londra (*Mon Scient.*, 1876, pag. 238-261). Questa Memoria da me già ricordata nelle ANNOTAZIONI alla Memoria V, pag. 35 di questo volume, meriterebbe, io credo, di essere riprodotta per intero; è quasi l'unico ed importante lavoro scritto dal Nobel sugli esplosivi. I biografi di Nobel avrebbero dovuto ristampare questa Memoria che è poco conosciuta. Avrebbe trovato il suo posto in una delle pubblicazioni annuali: *Les prix Nobel*.

In questa Memoria il Nobel ricorda come si sia tentato di utilizzare come agente esplosivo il *nitrosaccarosio* di Sobrero, sotto il nome di *vixorite*. Egli ricorda le molte sostanze esplodenti scoperte nei secoli XVIII e XIX, ma nessuna ha avuto l'importanza della nitroglicerina. Ed a pag. 246 scrive:

«Mais il ne suffit point qu'une substance soit douée d'une certaine puissance explosive pour pouvoir être l'objet d'applications pratiques; il y a un certain nombre d'autres points de la question qu'il convient d'examiner. Comparée avec les autres substances en usage, possède-t-elle, à volume égal, la même puissance explosive? Quel en est le prix de revient? Quel danger ou quelles difficultés présente sa fabrication? Conserve-t-elle sous tous les climats la même stabilité chimique? Son transport et son emploi ne présentent-ils pas trop de danger? Est-elle ou non hygrométrique? Enfin quelle influence la fumée ou les gaz produits ont-ils sur la santé des mineurs? Ces considérations expliquent comment, bien qu'on disposât de substances explosives énergiques, les tentatives faites pour remplacer la poudre à canon ont été longtemps infructueuses».

E dopo discussione conclude per i grandi vantaggi della nitroglicerina e della dinamite sugli altri esplosivi. Discute poi a lungo tutto ciò che riguarda la potenza relativa e la conservazione degli esplosivi.

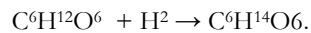
Nel 1876 vi erano già molte fabbriche di dinamite, e la produzione delle 14 fabbriche che erano sotto la sorveglianza e il controllo del Nobel era salita da 11 tonnellate nel 1867 a 1250 tonn. nel 1872, a 2050 tonn. nel 1873 ed a 3120 tonnellate nel 1874.

⁽⁴⁷⁾ Il metodo di Ruspini per l'estrazione della mannite fu pubblicato la prima volta nell'*Annuario di Chimica* di SEMBENINI, 1845, pag. 153, e negli *Annali di Chimica* del prof. POLLI, 1845, pag. 13. Riprodotta successivamente nell'*Annuaire de Chimie* di MILLON e REISET, e nel *Rapport annuel sur les progrès de Chimie* di BERZELIUS, 1848.

Un'osservazione curiosa; il Ruspini, nel suo libro citato, a pagina 202, scrive: «Risulta da esperienze istituite su questa radice, che la mannite non vi preesiste, ma che si sviluppa per fermentazione dello zucchero e dell'inulina che contiene». La radice accennata dal Ruspini è quella del *Leontodon Taraxacum*, o l'altra dell'*Aconitum Napellus*, nelle quali lo Smit trovò la mannite. Ma non so se l'osservazione sia di Smit o di Ruspini.

Di questo chimico bergamasco, G. Ruspini, scriverò, spero, più ampiamente in altra occasione.

Ora la produzione della manna è diminuita e la mannite quindi è molto costosa, ed un metodo pratico di sintesi viene in buon punto. Artificialmente la mannite si può ottenere riducendo il mannosio, il levulosio, lo zucchero invertito:



Un assai distinto chimico italiano, il prof. Celso Ulpiani, è riuscito con un metodo elettrolitico speciale a ridurre una soluzione di levulosio che si ottiene per idrolisi del succo dei tuberi di Dahlia e ad ottenere della mannite e della sorbite. Dalla mannite si prepara poi economicamente la nitromannite.

Ecco dunque una nuova industria chimica che avrà vita in Italia ed è dovuta ad una sostanza, la nitromannite, scoperta dal nostro Sobrero. L'industria della mannite e della nitromannite è dunque di origine e di fatto prettamente italiana.⁽⁴⁸⁾

Nella storia della chimica applicata l'Italia ha un glorioso passato. Anche nei secoli nei quali la chimica scientifica non esisteva, cioè prima del XVIII secolo, la chimica tecnica era coltivata con molto onore in Italia. Noi non possiamo dimenticare qui che oltre alle opere molto antiche come il *Compositiones ad tingenda* ecc.,⁽⁴⁹⁾ e ad altre opere importantissime sui colori, quale quella di Cennino Cennini, l'Italia dal 1500 al 1700 diede al mondo i primi e principali trattati originali riguardanti la chimica tecnica e qui basti che io ricordi:

De arte illuminandi, del secolo XIV-XV. Trattatello antico della chimica della miniatura, che io ho ristampato con traduzione, e con annotazioni, nel 1905.

Cennino Cennini, *Libro dell'Arte o Trattato della Pittura* del secolo XV, del quale ho dato un breve commento nel 1907.

V. Biringucci, *Pirotechnia* (1540), per la chimica metallurgica, inorganica e tecnologica.

G. V. Rimetti, *Plichto* (1540), importantissimo per l'arte tintoria.⁽⁵⁰⁾

Camillo Leonardi da Pesaro, *Speculum Lapideum*, per la mineralogia (1505 e 1516).

C. Piccolpasso, *I tre libri dell'arte del vasaio* ecc. 1548, Roma 1857. Più edizioni.

Alessio il Piemontese, *Dei Secreti*, Venezia 1555.

A. Cesalpino, *De Metallicis libri tres*, Roma 1596.

M. Mercati, *Metallotheca*, Roma 1717, e *Appendice*.

A. Sala, *Saccharologia, Hydraeologia, Tartarologia* ecc. *Opera omnia*, Frankfurt 1647, per la chimica industriale, le fermentazioni, pei sali, pei me-

⁽⁴⁸⁾ Si vegga, inoltre, quanto io ho scritto nelle ANNOTAZIONI alla Memoria VIII del Sobrero: *Sur la mannite nitrique*, a pag. 51 di questo volume.

Le prime e più ampie notizie sulla manna debbonsi a Raffaele Maffei detto *Volaterranus*, scrittore della seconda metà del secolo XV, il quale discorre della «manna di Calabria» (*Commentarii Urbani*, Paris 1515; in HANBURY, *Histoire des Drogues*, 1878, II, pagina 49). Poi a Paolo Boccone, celebre naturalista di Palermo (nel *Museo di Fisica*, Venezia, 1697) che trattò della «manna di Sicilia».

⁽⁴⁹⁾ Il *Compositiones ad tingenda*, ecc., o MS di Lucca del secolo VIII, fu fatto conoscere dal MURATORI (*Antiquitates Italicae Medii Aevi*, t. II; *De artibus italicorum post inclinationem Romani Imperii*, XXIV, pag. 364-387) e pubblicato in parte, ed illustrato dal Berthelot.

⁽⁵⁰⁾ Che io ho ripubblicato con commento nel 1906 e poi ancora nel 1911.

dicamenti ecc.

Ant. Neri, *Dell'arte Vetraria*, 1612, per tutto ciò che riguarda i vetri, le pietre, i colori, ecc. Di questo libro ho scritto in varie occasioni e di esso dovrò trattare più ampiamente.

P. Maria Canepari. *De atramentis cujuscumque generis*, Venezia 1619, per la chimica minerale, gli inchiostri, ecc., e del quale dovrò occuparmi.

D. Guglielmini, *Riflessioni filosofiche dedotte dalle figure dei sali*, Bonon. 1688, pei sali e la cristallografia, le soluzioni, ecc.

G. B. Porta, *De distillatione* ecc., Lib. IX, Romae MDCVIII.

E di altri che ora non nomino.

Ma anche l'arte della guerra, che in questo caso più si connette al nostro argomento, ha avuto in Italia degli scrittori di primo ordine e basterebbe rammentare: Macchiavelli, Biringucci, Marsigli, De Marchi, Eugenio di Savoia, Montecuccoli e tanti altri. E qui non possiamo dimenticare Vannoccio Biringucci perchè era chimico e si occupò anche della polvere da guerra. Di quel Biringucci dico,⁽⁵¹⁾ che è stato un illustre artista e chimico insieme; che ha insegnato a fondere le migliori artiglierie, che ha fatto studi mirabili di mineralogia, metallurgia, di geologia; che pel primo ha dato una teoria scientifica e tutta moderna *sull'origine della salsedine del mare*,⁽⁵²⁾ contro le idee aristoteliche, che ha perfezionato i metodi di distillazione, che ha scoperto un metodo classico per separare l'oro dall'argento, che nelle sue ricerche scientifiche ha sempre fatto uso della bilancia, che ha studiato la calcinazione dei metalli, che apertamente sempre ha combattuto gli alchimisti, ecc. ecc. Nel capitolo X della sua Opera il Biringucci tratta della fabbricazione della polvere da guerra, della produzione e raccolta del salnitro, del modo di caricare i cannoni, delle mine e contromine, ecc. Biringucci è il più antico scrittore italiano che ricordi *Marcus Graecus* autore della famosa opera: *Liber ignium ad comburendos hostes*.

Il nostro Sobrero colla scoperta della nitroglicerina e della nitromanite ha contribuito al progresso dell'arte della guerra più di ogni altro.

Qui non è il caso ch'io ricordi o riassuma gli altri importanti lavori del Sobrero, quali quello della distillazione della resina di guajaco e la scoperta dei guajacolo, quello sull'olivile e l'altro sul composto $C^{10}H^{18}O^2$ detto *sobrero*. Di questi lavori ho trattato nelle ANNOTAZIONI alle singole Memorie.

Nessuno dei lavori di Sobrero può dar luogo a discussioni teoriche se si toglie quello sull'essenza di trementina, cioè sul sobrero. Il Sobrero aveva più simpatia e attitudine per la chimica analitica ed applicata, poco per la chimica teorica. Egli trovavasi a Parigi nel periodo della magnifica lotta tra Berzelius, Liebig e Dumas con Laurent, Gerhardt e Malaguti sulle basi fondamentali delle teorie chimiche e particolarmente delle *sosti-*

⁽⁵¹⁾ Io sono stato il primo a fare uno studio abbastanza completo della vita e dell'opera scientifica di Vannoccio Biringucci da Siena (V. I. GUARESCHI, *Vannoccio Biringucci e la chimica tecnica*, Torino 1904, un opuscolo di 32 pagine in-4° grande a due colonne. Estratto dal *Suppl. Ann. all'Enciclop. Chimica*, 1904, pag. 419-448).

⁽⁵²⁾ Nel mio *Biringucci e la chimica tecnica* (loco cit. pag. 440, oppure 24 degli estratti) ho riprodotto il brano della sua opera *Pirotechnia*, nel quale discorre del *sal marino* e dell'*origine della salsedine del mare*, ed ho fatto vedere come la sua teoria fosse affatto contraria a quella di Aristotele. Il pensiero scientifico del Biringucci è moderno; fu un vero precursore del metodo sperimentale galileiano.

tuzioni; ma non vi prese parte alcuna, come veramente non vi prese parte nessun altro chimico italiano, eccetto il Malaguti, ed il Piria con una Memoria: *Sui tipi chimici*, come collaboratore di J. B. Dumas.

Insieme a Barreswill pubblicò il suo: *Appendice à tous les Traités d'analyse chimique*, Paris 1843, dedicato a Pelouze, che fu poi tradotto in tedesco da F. A. Kustin, Wien 1844; quando ancora era a Parigi tradusse dal tedesco il libro di Plattner: *Die Probirkunst mit d. Löthrobre usw.*, 8°, Leipzig 1835, e 3^a ediz. 1843. Poi quando tornò in Italia da Giessen, pubblicò la sua traduzione dell'analisi chimica del Fresenius col titolo: *Guida all'analisi chimica qualitativa*, Torino, G. Pomba, 1845, a cui aggiunse a guisa d'appendice una *Esposizione succinta della teoria degli equivalenti ecc.*, secondo le idee di Berzelius. Questo libro, magnifico anche dal lato tipografico, si diffuse pochissimo in Italia. Allora non vi erano che pochissimi laboratori in cui si potesse studiare l'analisi, e fuori del Piemonte credo che fosse quasi sconosciuto. Era così poco conosciuta in Italia questa traduzione del Fresenius che, quando nel 1863 si fece la traduzione italiana del *Trattato d'analisi chimica* di Gerhardt e Chancel, i traduttori non ricordarono nemmeno l'opera del Sobrero.

L'Italia ha avuto dei chimici di maggior valore scientifico del Sobrero, ma, per l'importanza delle applicazioni che hanno avuto le sue scoperte, questo modesto chimico a nessuno è secondo.

«Non vi è più grande errore, scrisse un illustre fisico e matematico inglese, lord Kelvin (W. Thomson), di quello di considerare con disprezzo le applicazioni pratiche della scienza. La vita e l'anima della scienza risiedono nella sua applicazione pratica; e, come i grandi progressi nelle matematiche sono stati realizzati in grazia al desiderio di scoprire la soluzione di problemi di natura eminentemente pratica, così nelle scienze fisico-chimiche molti dei più grandi progressi che sono stati realizzati, dai più remoti tempi ai nostri giorni, sono dovuti all'ardente desiderio di far servire la conoscenza delle proprietà della materia a qualche scopo utile all'umanità».⁽⁵³⁾

Bisogna avere sempre grande fiducia nei progressi della scienza; un fatto, una sostanza, che oggi appena scoperti pare non abbiano importanza alcuna, dopo un certo tempo possono acquistare la massima importanza. Tale fu il caso della nitroglicerina.

Gli antichi non avevano idee chiare del progresso; il progresso delle scienze è la miglior prova della civiltà d'una nazione. Non si deve mai dire: questo corpo, questa sostanza, serve a nulla; questo problema è insolubile; nelle cose naturali, specialmente d'ordine fisico e chimico, le affermazioni assolute sono un non senso, sono spesso affatto errate. Non dimentichiamo che il tanto celebrato filosofo Augusto Comte pose fra i problemi insolubili anche la impossibilità di arrivare un giorno a conoscere la composizione chimica degli astri; ebbene, ciò egli scriveva proprio pochi anni prima che Kirchhoff e Bunsen scoprissero l'*analisi spettrale*, mediante la quale conosciamo la composizione chimica anche delle più lontane stelle!

Ma a conferma di questo mio modo di vedere mi piace far conoscere un altro esempio, e che riguarda pure l'Italia. Quasi nel medesimo tempo in cui si pubblicavano le Memorie di Sobrero sulla nitroglicerina e sulla

⁽⁵³⁾ *Conférences scientifiques et allocutions.*

nitromannite, che tanta importanza hanno avuto in seguito, un altro italiano, un modenese emigrato in Francia, e che fu direttore della fabbrica di Saint-Gobain, Giulio Usiglio, pubblicava nel 1848-49 alcune Memorie: *Sull'acqua del mare*, che dopo quasi cinquanta anni furono ricordate e lodate dal van't Hoff, e servirono come prima guida a questo grande chimico nei suoi studi chimico-fisici sui sali doppi, e chimico-geologici sui giacimenti di Stassfurt.⁽⁵⁴⁾

Il Sobrero per circa sei mesi frequentò il laboratorio di Liebig a Giessen, e nella prefazione della sua traduzione del libro di Fresenius sovrariordato egli espone alcune interessanti notizie intorno a quel classico laboratorio chimico ed al suo funzionamento; per l'importanza storica riproduco qui volentieri le parole del Sobrero:

«Allievo io pure del prof. Liebig, e per mia propria esperienza conoscendo di quanto vantaggio sia l'insegnamento pratico che gli alunni dell'Università di Giessen ricevono nel suo laboratorio, non esito punto a porre qui in nota alcuni cenni intorno a questo stabilimento: il solo per lungo tempo nel suo genere, e quello che servì di modello agli altri che si vanno ordinando in Francia ed in Inghilterra.

«Il laboratorio chimico di Giessen ebbe, come quasi tutte le più grandi opere dell'ingegno umano, umili cominciamenti: in sul principio dell'anno 1825 esso era semplicemente il laboratorio dell'università in cui il prof. Liebig si applicava alle sue dotte ricerche; egli vi riuniva due alunni, i quali con esso lui lavoravano; nè maggior numero di persone potevano comportare l'angustia dello spazio e la ristrettezza dei mezzi dei quali poteva disporre il laboratorio. Si scorse tosto il vantaggio che la scienza ne avrebbe provato, se più ampio locale e più abbondanti sussidi si fossero consecrati ad un insegnamento chimico pratico, la cui importanza chiara d'altronde si dimostrava per le sollecitazioni degli alunni, i quali anelavano a tal genere d'istruzione. A grado a grado si sopperì dal governo a questa doppia esigenza: il numero degli alunni crebbe anch'esso, al che conferiva potentemente la fama del professore Liebig, già fin d'allora collocato pei suoi lavori tra i primi chimici dell'Europa. — Nel 1839, ogni ingrandimento del primo locale divenuto impossibile, il governo ne fece costruire un nuovo, dietro un grandioso e ragionato disegno, nel luogo più salubre e ameno della città, e tale che potesse soddisfare alle esigenze dello insegnamento, il quale allora si ordinò nel modo che sto per dire, e che con poche modificazioni tale tuttora si conserva.

«Il laboratorio di Giessen è destinato a dirigere i novelli chimici nelle applicazioni pratiche dei precetti chimici attinti da essi o nella scuola chimica della stessa università, od in altra qualunque; esso ammette perciò indistintamente alunni nazionali e stranieri. Ricevuti questi nel laboratorio, vi incominciano la loro istruzione pratica coll'applicarsi ai lavori

⁽⁵⁴⁾ Di questo G. Usiglio, assai poco conosciuto, direi anzi quasi sconosciuto, spero di poter scrivere più ampiamente fra breve tempo. Già verso il 1850 un illustre naturalista profetizzò l'importanza delle Memorie dell'Usiglio sulla composizione e concentrazione dell'acqua del mare e dopo averle riassunte scriveva: «Puissent les détails dans lesquels nous venons d'entrer, avoir fait comprendre l'intérêt des recherches auxquelles s'est livré M. Usiglio et qui annoncent un expérimentateur habile, et un physicien profond». Dimostrerò in quel mio lavoro che l'Usiglio fu non solamente un chimico di valore, ma anche un uomo di cuore, un filantropo.

di analisi qualitativa; il dott. Fresenius ne ha special cura, ed è seguendo la scorta della sua operetta che si guida questo primo esercizio, il quale dura ordinariamente quattro mesi: esso consiste nel riconoscere la composizione di miscugli, o composti di complicazione sempre crescente, fatti ad arte, e segnati da numeri d'ordine corrispondenti ai numeri di un registro in cui sta scritta la composizione di ciascun miscuglio, o composto: così i risultati delle operazioni analitiche eseguite dall'alunno si possono sottoporre ad esame critico, e riconoscersi se giusti od erronei. A questo esercizio succede quello della determinazione quantitativa di combinazioni inorganiche, come per esempio dell'acido e della base di un sale, la determinazione degli elementi delle specie mineralogiche, ecc. Finalmente gli alunni fanno passo ai metodi di determinazione degli elementi dei corpi organici, carbonio, idrogeno, nitrogene; pel quale esercizio scelgonsi sostanze di composizione conosciuta, come alcool, zucchero, amido, ecc.; sicchè anche a loro riguardo i risultati si possono sottoporre ad esame critico. Egli è dopo questi molteplici esercizi pratici che gli alunni passano ad eseguire ricerche scientifiche su corpi non ancora conosciuti, ed in queste essi sono diretti dalle sollecite cure del professore Liebig, il quale è sempre liberalissimo di suggerimenti e consigli. — Il numero dei lavori originali usciti da quel laboratorio è grandissimo, come grande è il numero dei chimici, i quali di là usciti si distinsero per le loro ricerche, e si acquistarono fama ed onorato collocamento. Il grande concorso di alunni obbligò nello scorso anno alla costruzione di un nuovo laboratorio che fu destinato a raccogliere quelli che si occupano di analisi qualitativa, diretto attualmente dal dott. Will. Nello scorso anno, quando io mi trovava a Giessen, il numero degli alunni era di 45. Ve n'era di tutte le nazioni; alcuni destinavansi all'insegnamento, altri alla farmacia, molti alle arti chimiche. L'ardore per lo studio era in tutti grandissimo; l'emulazione nasceva dal confronto; essa però non sentì mai d'invidia: tutti erano concordi, siccome membri d'una stessa famiglia, raccolti sotto lo stesso tetto, sotto la direzione di un padre comune. In quest'anno il numero degli alunni del nuovo laboratorio fu di 18, quello degli alunni che si occupavano in ricerche scientifiche fu di 36 a 40. — Così l'opera del prof. Liebig va ogni giorno crescendo d'importanza, essa fu un beneficio per la sua patria non solo, ma per tutto il mondo, per aver concorso potentemente a spargere i lumi della scienza in ogni sua parte.

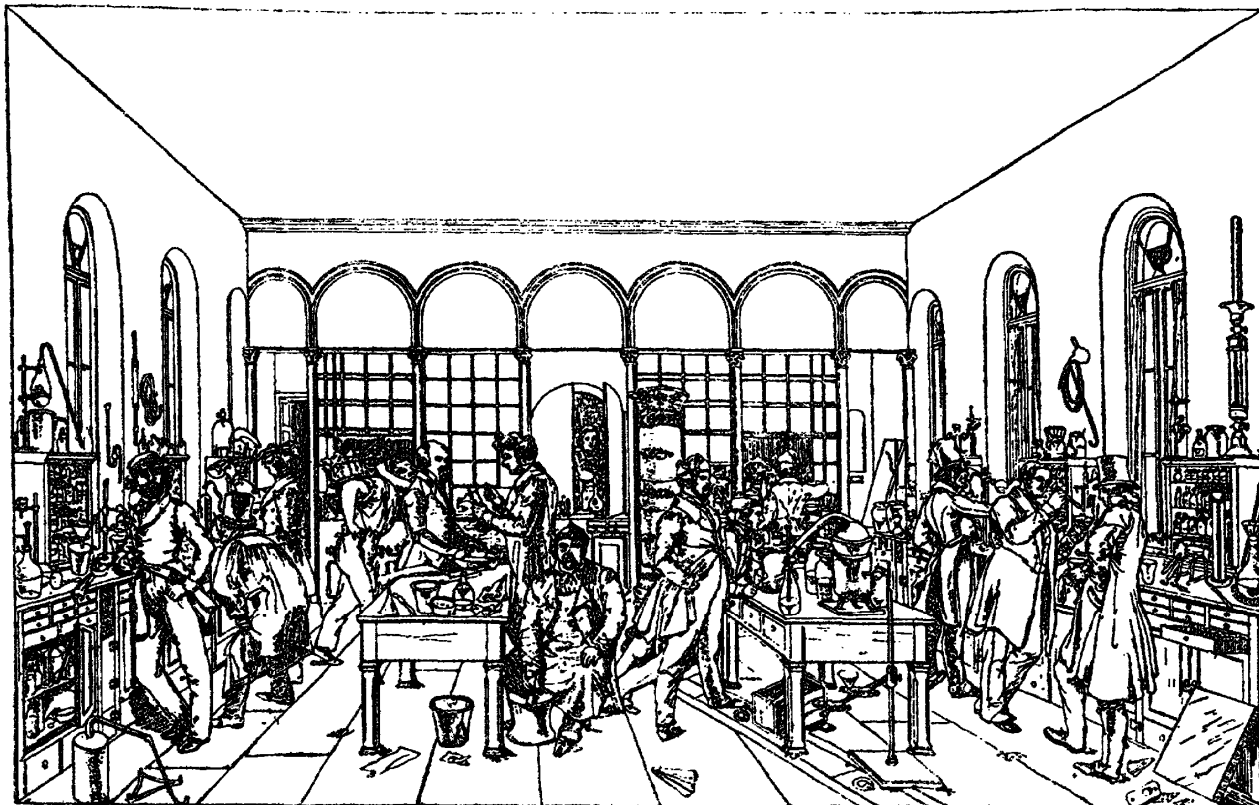
«Il più grande servizio, scriveva Williamson nel 1873, che il genio di Liebig ha reso alla scienza, fu l'impianto della scuola di Giessen, che ha servito di modello alle numerose scuole di chimica per le quali l'Allemagna è ora sì giustamente celebre. Il laboratorio di Giessen, quale era trent'anni fa, era l'organizzazione più efficace per i progressi della chimica che sia giammai esistita».⁽⁵⁵⁾ Questo giudizio concorda con quello dato trent'anni prima dal nostro Sobrero.

Alcuni altri italiani oltre al Sobrero hanno per più o meno lungo tempo frequentato il laboratorio chimico dell'Università di Giessen; basti qui ricordare il Peyrone che vi fece un bel lavoro sulle basi ammoniacali del platino.⁽⁵⁶⁾ Mi piace inserire in questo punto del mio discorso un di-

⁽⁵⁵⁾ WILLIAMSON, *La théorie atomique*, in *Revue Scient.*, 1873, pag. 314.

⁽⁵⁶⁾ MICHELE PEYRONE, *De l'action de l'ammoniaque sur le protochlorure de platine*, in *A.*

segno che rappresenta il laboratorio interno di Liebig pressochè nel tempo che era frequentato dal Sobrero e dal Peyrone.



Il laboratorio di J. v. Liebig a Giessen nel periodo che era frequentato dal Sobrero e dal Peyrone

Come già dissi, le teorie chimiche non attirarono mai molto l'attenzione del Sobrero; egli considerava la chimica essenzialmente sotto l'aspetto delle applicazioni.

L'insegnamento della chimica applicata in Piemonte deve molto al Sobrero. Scomparso Antonio Giovanni Giobert, che era insegnante di chimica applicata nell'Università di Torino, ed ai tempi di Napoleone era anche direttore di una scuola speciale per l'estrazione e lavorazione dell'indaco, l'insegnamento della chimica applicata in Piemonte decadde.

In altro lavoro dovrò occuparmi della storia della chimica applicata in Piemonte; qui piacemi ricordare quanto il Sobrero scrisse relativamente allo stato dell'insegnamento della chimica tecnologica in Italia nei primi quarant'anni del secolo XIX. Nel 1851 il Sobrero incominciò la pubblicazione del suo: *Manuale di Chimica applicata alle arti*,⁽⁵⁷⁾ e a pag. XIX della *Prefazione* scriveva:

«Dall'anno 1800 fino all'epoca presente, ebbe sempre la nostra Università una scuola che si intitolò di Chimica tecnica o di Chimica generale e tecnologica. In essa professò G. Antonio Giobert, il cui nome suona venerato a tutti coloro che l'ebbero a maestro. Profondo ed erudito nella scienza, al cui progresso potentemente contribuirono le sue pazienti ed ingegnose ricerche, era egli pur anche peritissimo nella Chimica tecnica,

Ch. [3], 1844, t. XII, pag. 193-211.

⁽⁵⁷⁾ In quel tempo Sobrero aveva il titolo di «Reggente la Cattedra di Chimica applicata alle Arti nelle R. Scuole Tecniche di Torino», e di «Professore sostituto di Chimica Generale presso la R. Università».

e di ciò fanno fede i suoi scritti. Egli attese all'insegnamento, dapprima sotto il dominio francese dall'anno 1800 al 1813, e più tardi sotto il dominio della Casa di Savoia dal 1819 al 1834. Egli è specialmente nel primo periodo della sua carriera universitaria, che egli pose opera a dichiarare nelle sue lezioni le applicazioni della Chimica alle arti. Quindi l'arte del tintore, del conciatore, la fabbricazione dei sali ed acidi minerali, l'estrazione dei metalli ecc., furono soggetto intorno a cui si aggirarono le sue lezioni, alle quali accorrevano molti uditori, e tra questi non pochi manifattori, desiosi di volgere a loro vantaggio i precetti che egli dettava.

Dopo la morte del Giobert, la sua cattedra, a cui si conservò l'antico nome di cattedra di Chimica generale e tecnologica, venne coperta da due chiari e valenti insegnanti, il defunto Vittorio Michelotti e Lorenzo Cantù. Ma il loro insegnamento non fu e non potè mai essere di proposito diretto alla esposizione delle applicazioni della Chimica alle arti: e la ragione sta nella brevità del tempo concesso al loro corso, e nell'essere questa scuola destinata all'istruzione degli alunni delle scuole Medico-Chirurgica e Farmaceutica, ai quali una minuta esposizione di cose tecniche tornerebbe di ben poca utilità. Le lezioni dei due illustri Professori furono costantemente seguite, e quelle del Cantù il sono tuttora, da numeroso stuolo di uditori volontari, ma ben pochi furono mai sempre gli uomini addetti all'industria ed al commercio, i quali cercassero di avvantaggiarsene. Si può adunque dire con certezza che dal 1834 non fu propriamente in Piemonte scuola di Chimica tecnica, e che la scuola universitaria di Chimica generale e tecnologica non tornò mai a diretto vantaggio di coloro che si applicavano alle arti».

Questa mancanza dell'insegnamento tecnico era già sentita dal Mazzini in Genova nel 1828, quando ancor giovane scriveva intorno alla pubblica istruzione: «Perchè, egli diceva, ai giovani di media condizione, e a tutti quelli che non si vogliono, o non si possono dedicare allo studio della Medicina o della Giurisprudenza, non è aperta una scuola di scienze applicate agli usi e ai bisogni più comuni del vivere, in cui, dopo gli elementi delle cognizioni indispensabili ad ogni classe, siano insegnate la Meccanica, la Geometria pratica, il Disegno lineare, la Nautica, l'Agricoltura suscettiva di sempre nuovi miglioramenti, onde queste scienze, con progressivo metodo contribuendo alla buona direzione e al perfezionamento delle arti e mestieri, vengano a formare esperti navigatori, buoni architetti, intelligenti artigiani, industri coltivatori, fabbricanti ingegnosi?».⁽⁵⁸⁾

Come si scorge, qui il Mazzini non ricorda la chimica. Ed il perchè è facile trovarlo. Allora l'insegnamento di questa scienza a Genova, anche nell'Università, era quasi nullo: quello poi della chimica applicata era in arretrato anche presso le altre nazioni, e già in Germania appena appena cominciava con Liebig.

Ancora prima del 1860 le persone colte, che non erano chimici, sentivano la mancanza in Italia degli insegnamenti teorico-pratici della chimica. Ne fanno testimonianza anche alcune lettere del distinto idraulico e patriota Quirico Filopanti, triumviro della Repubblica romana nel 1849. Egli conosceva Faustino Malaguti, di Crespellano, sapeva che in

⁽⁵⁸⁾ Opere di MAZZINI. Edizione Napoli, volume I, pag. 397, in un breve articolo scritto nel 1828.

Francia, a Rennes, arrecava molta utilità alla sua patria adottiva coll'insegnamento non solo della chimica teorica, ma ben anco dell'insegnamento modesto della chimica applicata all'agricoltura; ed il Filopanti insieme ad alcuni amici indirizzò al Consiglio comunale di Bologna la lettera seguente che merita di essere conosciuta e che fu pubblicata nel 1913 in occasione della inaugurazione del monumento a Filopanti in Budrio:

Ai Signori componenti il Consiglio Comunale di Bologna,

L'Italia, già maestra a tutte le genti, trovasi attualmente in una disastrosa più ancora che umiliante condizione di inferiorità nelle arti industriali a fronte di non poche altre Nazioni. Una delle principali ragioni di questo doloroso stato di cose è la generale penuria, in Italia, di cognizioni teorico-pratiche.

Il cav. Faustino Malaguti, già direttore della celebre fabbrica delle porcellane di Sèvres, ed ora professore decano nella facoltà di Rennes, in Francia, ha illustrato il nome dell'Italia all'estero colle molteplici scoperte di cui egli ha arricchito la chimica.

Noi sottoscritti porgiamo rispettosa istanza, o Signori, perchè in nome di Bologna, sua nativa città, lo invitate a restituirci ad essa e all'Italia, per darvi delle libere lezioni di chimica applicata alle arti ed all'agricoltura, e per vivificare il languente spirito d'industria e di associazione mediante la sua attività personale e la grande autorità del suo nome.

Noi portiamo fiducia che il prof. Malaguti, il quale è non solo uno dei luminari della scienza in Europa, ma un autentico patriota, si muoverà facilmente ad aderire al vostro invito per il solo amore del suo paese.

A. FILOPANTI.

Ed invero in tutta l'Emilia, in tutta la Romagna, in tutti gli Stati Pontifici vi era nemmeno traccia d'insegnamento di chimica teorico-pratica o di chimica applicata.

Sotto questo riguardo invece in Piemonte la chimica applicata era con grande vantaggio delle industrie insegnata sino dal 1845 dal Sobrero.

Tra i lavori del Sobrero riguardanti la chimica applicata possono essere ricordati inoltre quelli *sulla idraulicità della giobertite* (1865-1867),⁽⁵⁹⁾ *sulla porcellana magnesiaca di Vinovo* (1867),⁽⁶⁰⁾ *sui metodi di conservazione dei legnami*.⁽⁶¹⁾ Il suo *Trattato di Chimica applicata alle arti*, in 4 volumi, fu il primo Trattato di Chimica tecnologica che avesse l'Italia, ed a quei tempi era l'unico in Italia; e Trattati di questo genere erano assai pochi anche all'estero.

Nel 1842 il Matteucci traduceva in lingua italiana un piccolo libriccino di Liebig intitolato: *Libro elementare di Chimica, contenente l'introduzione allo studio della chimica*, ecc., con un'aggiunta di tre capitoli del Matteucci stesso. Nel terzo capitolo è data una tavola a colori in cui sono al vero rappresentate le reazioni che servono a scoprire i metalli nelle loro combinazioni. È una tavola nella quale i precipitati sono indicati coi loro colori caratteristici.

Qualche cosa di analogo fece il Sobrero quando nel 1851, nel primo volume del suo *Trattato di Chimica applicata alle arti*, inserì delle figure colorate rappresentanti i colori delle sostanze descritte. Questo metodo di

⁽⁵⁹⁾ *Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino*, vol. I, pag. 563, e sunto in vol. II, pag. 141.

⁽⁶⁰⁾ *Atti R. Accad. Scienze di Torino*, vol. II, pag. 221.

⁽⁶¹⁾ *Ann. R. Accad. di Agric. di Torino*, vol. XIX.

Matteucci e di Sobrero, che può essere di qualche utilità nell'insegnamento, fu poi, credo, imitato da altri.

Come conclusione del mio dire farò osservare un fatto importante, ed è che quasi tutte le nuove sostanze scoperte dal Sobrero, poche se si vuole, hanno ricevuto delle utili applicazioni o nell'industria o nella medicina: la nitroglicerina, il nitrosaccarosio e la nitromannite sono potenti esplosivi; la nitroglicerina ed il guajacolo sono eccellenti medicinali; il *sobrerolo* è uno dei primi glicoli idroaromatici o terpenici conosciuti.

L'opera del Sobrero, utile al progresso della scienza, è stata ancor più utile per le applicazioni; alla sua memoria vadano dunque le manifestazioni del nostro grato animo. E dobbiamo rivolgere la nostra gratitudine anche all'*Associazione Chimica Industriale di Torino* che decretò e promosse solenni onoranze al Sobrero.

Torino-Cumiana, luglio-agosto 1913.

PRINCIPALI MEMORIE
DI
ASCANIO SOBRERO

con Annotazioni del Prof. ICILIO GUARESCHI

NOTA SUI PRODOTTI DELLA
DECOMPOSIZIONE DELL'ETERE NITROSO
SOTTO L'INFLUENZA DEL CALORE, DEL
DOTTOR ASCANIO SOBRERO.⁽⁶²⁾

«Les produits de la décomposition de l'éther nitreux sous l'influence d'une haute température et sans le concours de l'air, ont été étudiés par M. THENARD. Voici ce qu'il en dit dans son *Traité*.⁽⁶³⁾ «41 gr. et demi d'éther nitreux ont donné 5,63 d'eau contenant *un peu d'acide cyanhydrique*, 0,40 d'ammoniaque, 0,80 d'huile, 0,30 de charbon, 0,75 d'acide carbonique, 29,90 de gaz formés de bioxyde d'azote, d'azote, d'hydrogène carboné, et d'oxyde de carbone; la perte a été de 3,72». Ces résultats ont été obtenus en décomposant l'éther nitreux dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

En poursuivant mes recherches sur la production de l'acide cyanhydrique par la réaction de l'acide nitrique sur les corps riches en carbone et en hydrogène, j'ai été conduit à reprendre l'expérience de M. THENARD; car il me semblait que la proportion d'acide cyanhydrique produit devait être considérable, et représenter une grande partie, si non la totalité, de l'azote de l'acide nitreux. Je m'empresse d'annoncer à l'Académie que les résultats ont été conformes à ma prévision: 33 grammes d'éther nitreux m'ont fourni plusieurs grammes d'un liquide si riche en acide cyanhydrique, que, à la dose d'une goutte, il a suffi pour causer la mort à une poule. Il m'a fallu me tenir sur mes gardes pour ne pas être incommodé par l'odeur prussique qui exhalait de l'appareil, au moment où je l'ai démonté. Avec le produit de ces 33 grammes d'éther nitreux j'ai préparé sans difficulté du plus beau bleu de Prusse qu'on puisse obtenir. Ces résultats, très-éloignés de ceux de M. THENARD, m'ont conduit à étudier de nouveau, et avec exactitude, les produits de la décomposition de l'éther nitreux par la chaleur, et je ferai connaître prochainement à l'Académie les résultats de ces recherches qui ne sont encore que commencées.

Me trouvant dans le laboratoire de l'Arsenal, où j'ai travaillé jusqu'à ce jour, à même de suivre la préparation du fulminate de mercure, j'ai été surpris de la quantité considérable d'éther nitreux qui se produit pendant la réaction du nitrate acide de mercure et de l'alcool. Je crois qu'on pourrait l'utiliser pour la préparation des cyanures: déjà quelques essais m'ont donné des résultats qui me font espérer que ce moyen d'utiliser l'éther nitreux, mettra les fabricants de fulminate de mercure en état de

⁽⁶²⁾ *Mem. R. Acc. Scienze*, Torino 1845, serie II, T. VII, pag. LIV-LV. Da qualcuno forse mi si muoverà rimprovero di aver riprodotte troppe delle memorie del Sobrero ed in particolare si dirà che avrei dovuto tralasciare le due prime, essendo pochi i fatti nuovi in esse contenuti; ma io ho creduto bene pubblicarle per dimostrare quale era allora l'indirizzo delle idee del Sobrero e come tutti i suoi primi lavori ai collegassero coll'azione dell'acido nitrico su diversi corpi.

⁽⁶³⁾ *Traité de Chim. élément.*, Bruxelles, T. 2, p. 186, e traduz. ital. della 2^a edizione, vol. IV, pag. 591. Nella memoria di Sobrero per errore di stampa vi è *Les* invece di 41.

réaliser des bénéfices considérables: car cet éther représente une grande partie de l'alcool qu'ils employent: je pense que le procédé de laboratoire, qui consiste à conduire la vapeur d'éther dans un tube de porcelaine rempli de fragments de cette substance et chauffé au rouge, et à recevoir les produits dans une série de flacons remplis d'une lessive caustique, pourra devenir facilement un procédé commercial pour la préparation des cyanures».

ANNOTAZIONI

THENARD (*Traité de Chim.*, Bruxelles, II, p. 186) aveva notato che decomponendo l'etere nitroso in un tubo di porcellana scaldato al rosso forniva un poco di acido cianidrico ed altri prodotti. Sobrero riprese queste esperienze e s'accorse che la quantità di acido cianidrico che si formava era grandissima e cercò di utilizzare questa reazione per la preparazione in grande dei cianuri.

Egli, il Sobrero, sino dal 1842 aveva notato che per l'azione dell'acido nitrico su molte materie organiche si produce dell'acido cianidrico. Si veggia la nota seguente.

Riproduciamo questa e la nota seconda perchè sono le due prime pubblicazioni in cui tratta esclusivamente dell'acido nitrico sulle materie organiche.

II.

FAITS

POUR SERVIR A L'HISTOIRE DE L'ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR LES CORPS ORGANIQUES NON AZOTÉS

par le docteur

A. SOBRERO

Mémoire lu dans la séance du 9 février 1845⁽⁶⁴⁾

Dans le mois d'août 1842, j'ai eu l'honneur de présenter à la Société de Pharmacie de Paris une note sur l'huile volatile hydrocarbonnée qu'on retire de l'écorce de bouleau: à la fin de cette note j'ai exposé les résultats auxquels j'avais été conduit en étudiant l'action de l'acide nitrique sur cette essence, et j'ai signalé comme un fait appartenant à cette réaction la production de l'acide hydrocyanique, fait que j'ai ensuite étendu non seulement aux huiles volatiles hydrocarbonnées et oxygénées, mais aussi aux résines. Les résultats que j'avais obtenus se rattachaient aux observations faites depuis long temps par M. THENARD, qui avait déjà remarqué la production de l'acide hydrocyanique pendant la réaction de l'acide nitrique sur les corps dont la composition peut être représentée par du carbone et de l'eau, tels que le sucre, l'amidon, la gomme etc. et semblaient indiquer que la production de cet hydracide pourrait être généralisée.

En 1843 M. DALPIAZ a communiqué à la Société de Pharmacie l'observation qu'il fit à cette époque de la production de l'acide hydrocyanique pendant la réaction de l'acide nitrique sur l'alcool dans la préparation de l'éther nitrique des pharmacies: MM. DEROSNE et CHATIN, chargés de faire un rapport sur le travail de M. DALPIAZ, firent de leur côté quelques essais sur l'oxydation des corps gras au moyen de l'acide nitrique, et trouvèrent au nombre des produits l'acide hydrocyanique.⁽⁶⁵⁾ Les observations de M. DALPIAZ étaient d'ailleurs d'accord avec ce que M. GAUTHIER DE CLABRY avait déjà observé avant lui, en 1839, que l'acide hydrocyanique se trouve par fois au nombre des produits volatiles de la réaction si remarquable du nitrate acide de bioxyde de mercure et de l'alcool dans la préparation du fulminate de mercure. (Mercure fulminant de HOWARD).

Depuis la lecture de ma note sur l'huile de bouleau, j'ai dû suspendre mes recherches sur ce point de l'histoire de l'acide nitrique, jusqu'aux premiers jours de l'année 1844, époque à laquelle j'ai pu recommencer mes travaux dans le laboratoire de l'Arsenal, que M. le Major d'Artillerie Chev. PIC a bien voulu mettre à ma disposition.⁽⁶⁶⁾ En travaillant dans cet

⁽⁶⁴⁾ *Memorie della R. Accad. delle Scienze di Torino* (II), vol. VIII, pag. 265-274.

⁽⁶⁵⁾ *Journal de Pharmacie*, Mars, 1844.

⁽⁶⁶⁾ Je me fais un devoir de témoigner ici ma reconnaissance à M. le Major PIC pour la bienveillante hospitalité qu'il a bien voulu m'accorder.

établissement j'ai eu l'occasion favorable de suivre de près la fabrication du fulminate de mercure: j'observais que pendant la production de ce sel il se produisait une quantité très-grande d'éther nitreux dont la formule en équivalents est $C^4H^5O.Az.O^3$, quantité qui, d'après des recherches directes que j'ai faites à cette époque, représente en poids plus que la moitié de l'alcool employé (51 à 52 %).⁽⁶⁷⁾ Je me suis demandé si l'on ne pourrait pas tirer parti de ce composé d'une manière plus utile qu'on ne l'avait fait jusqu'alors, et il me parut que sa décomposition sous l'influence de la chaleur devrait fournir de l'acide hydrocyanique en quantités assez grandes, pour qu'on put faire de ce mode de décomposition un procédé industriel pour la fabrication des cyanures. Je fondais cette supposition sur l'inspection de la formule de ce composé, et sur la loi générale, que toutes les fois qu'on expose à l'action décomposante de la chaleur un corps résultant de plusieurs éléments, et capable de se décomposer, il donne constamment des nouvelles combinaisons, qui ont la plus grande stabilité possible sous l'action de la chaleur elle-même. Quelques essais que je fis alors me semblaient donner quelques poids à cette idée, et j'en fis part à l'Académie en me réservant d'étudier la question de plus près. Je dois dire à regret, que les résultats que j'ai obtenus depuis n'ont pas confirmé mes prévisions du côté des applications à l'industrie: toutefois, les recherches assez nombreuses et variées que j'ai dû entreprendre pour arriver à ce résultat négatif, m'en ont fourni d'autres qui, je le pense, peuvent avoir assez d'importance comme faits chimiques pour que j'ose à présent en entretenir l'Académie.

La réaction des composés oxygénés de l'azote sur l'alcool et sur l'éther, donne, dans le plus grand nombre des cas, de l'acide hydrocyanique: évidemment les premiers fournissent l'azote: l'alcool ou l'éther fournissent l'hydrogène et le carbone: mais un fait qu'on n'a pas signalé jusqu'à présent, c'est qu'une portion de l'azote se combine à de l'hydrogène et produit de l'ammoniaque.⁽⁶⁸⁾ Ce fait s'est présenté constamment dans mes recherches.

Lorsqu'on prépare l'éther nitreux par le procédé de M. LIEBIG, qui consiste à conduire dans de l'alcool faible un courant d'acide nitreux préparé au moyen de la réaction de l'acide nitrique concentré sur l'amidon, l'alcool qui a servi à cette préparation se trouve après quelques heures de réaction contenir de l'acide hydrocyanique, de manière à fournir un précipité abondant par le nitrate d'argent. On pourrait, d'après les expériences de M. THENARD, soupçonner que cet hydracide est produit par la réaction de l'acide nitrique sur l'amidon: l'expérience suivante me paraît prouver que si cette supposition n'est pas dépourvue de fondement, il est vrai aussi que la réaction de l'acide nitreux sur l'alcool doit elle aussi fournir de l'acide hydrocyanique. J'ai conservé plusieurs fois de l'éther nitreux lavé, sur de l'eau distillée à une

⁽⁶⁷⁾ Dans ce laboratoire on emploie les proportions suivantes: mercure 1 – alcool à 36. A. 11,20 – acide nitrique à 35. A. 9,75.

⁽⁶⁸⁾ (1) M. KUHLMANN a trouvé que les composés oxygénés de l'azote décomposent l'alcool et l'éther à une température élevée, et fournissent de l'acide hydrocyanique et de l'ammoniaque; mais il a constamment employé l'éponge de platine pour déterminer la décomposition. Mes expériences prouvent que l'intervention de ce corps n'est pas nécessaire. V. *Revue scientif. industr.* Juin, 1841.

température de +10° à +14°. Après quelques jours j'ai exploré l'eau avec le nitrate d'argent, et j'y ai constamment trouvé de l'acide hydrocyanique. J'ajouterai de suite, qu'elle contenait en même temps de l'ammoniaque, dont j'ai pu constater la présence au moyen du chlorure de platine.

Le mode de décomposition que je viens de signaler est beaucoup plus saillant lorsqu'on opère à une température élevée: ici la production de l'acide hydrocyanique et de l'ammoniaque devient beaucoup plus considérable, comme on va le voir par les résultats suivants.

Dans les expériences que j'ai exécutées sur ce sujet, j'ai toujours opéré en faisant passer la vapeur d'éther nitreux à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge dans une grille à analyse organique. J'adaptais à un des bouts du tube une petite cornue soufflée à la lampe et tubulée, dont la tubulure effilée et soudée demeurait fermée pendant tout le temps de l'expérience, et que je cassais, après avoir chassé tout l'éther dans le tube, pour faire aspiration à l'autre bout de l'appareil: en pesant la cornue vide et en la repesant après y avoir introduit l'éther nitreux, j'ai pu opérer sur des quantités déterminées de ce composé, et calculer, du moins très-approximativement, le rapport entre la matière employée et les produits obtenus. A l'autre bout du tube de porcelaine j'ajoutais au moyen d'un bouchon un tube à boules à trois branches, analogue à celui de MM. VARRETRAPP et WILL, pour la détermination de l'azote, avec cette différence que j'y soufflais trois boules assez larges dans la branche horizontale, pour qu'il pût contenir une quantité assez grande de liquide, et qu'il ne fût pas obstrué par le précipité qui devait s'y produire. Je plaçais dans ce tube une dissolution de nitrate d'argent avec excès d'acide nitrique, destinée à retenir l'acide hydrocyanique et l'ammoniaque.

Après l'opération je retirais le liquide et le précipité de cyanure d'argent qui s'y était formé: je séparais au moyen de la filtration le cyanure: dans le liquide je précipitais l'argent par un excès d'acide hydrochlorique, puis je filtrais, et j'y ajoutais une dissolution de chlorure de platine; en évaporant au bain marie, et reprenant le résidu par l'alcool concentré j'avais du chlorure platinico-ammonique: le cyanure d'argent fortement calciné me donnait de l'argent métallique qui représentait son équivalent d'acide hydrocyanique: le chlorure platinico-ammonique me fournissait par la calcination une quantité équivalente de platine métallique représentant une quantité équivalente d'ammoniaque. Je dois ajouter que pour rendre la décomposition de l'éther nitreux aussi complète que possible j'employais un tube long de 5 à 6 décimètres, que je remplissais de fragments de ponce lavée à l'acide hydrochlorique et fortement calcinée; la température était maintenue au rouge-blanc. La décomposition conduite lentement donne pour produits gazeux du bioxyde d'azote, de l'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène. Il y a en même temps de l'acide carbonique qui est combiné avec l'ammoniaque, et qu'on trouve au nombre des produits gazeux en opérant comme je l'ai dit plus haut avec la dissolution acide de nitrate d'argent. De même il se forme de la vapeur d'eau.

Voici les quantités d'acide hydrocyanique et d'ammoniaque que j'ai obtenues de deux expériences:

I. 6,140 d'éther ont donné: acide hydrocyanique 0,315. —

Ammoniaque 0,131,

II. 3,940 d'éther ont donné: acide hydrocyanique 0,213. —
Ammoniaque 0,068.

Ou pour 100 d'éther:

	I.	II.
Acide hydrocyanique	5,11	5,30
Ammoniaque	2,13	1,72.

On voit par ces résultats que dans la première expérience l'acide hydrocyanique et l'ammoniaque représentent 4,41 d'azote pour 100 parties d'éther, et dans la seconde 4,22. A-peu-près $\frac{1}{4}$ de tout l'azote contenu dans les 100 parties d'éther nitreux (16,85).

Préoccupé par l'idée que j'aurais pu en changeant les circonstances de l'opération augmenter la quantité de l'acide hydrocyanique au point qu'il pût représenter la plus grande partie, si non la totalité de l'azote contenu dans l'éther nitreux, j'ai fait les essais suivants.

1.° Décomposition à une température inférieure au rouge-blanc.

I. 5,3475 d'éther ont donné: acide hydrocyanique 0,170. —
Ammoniaque 0,079.

II. 4,8265 d'éther ont donné: acide hydrocyanique 0,199. —
Ammoniaque 0,146.

Ce qui donne pour 100 d'éther:

	I.	II.
Acide hydrocyanique	3,17	4,12
Ammoniaque	1,47	3,02.

2.° Décomposition au rouge-blanc: le tube étant rempli de platine en éponge.

I. 4,2685 d'éther ont donné: acide hydrocyanique 0,171. —
Ammoniaque 0,360.

II. 5,0325 d'éther ont donné: acide hydrocyanique 0,182. —
Ammoniaque 0,308.

Ou pour 100 d'éther:

	I.	II.
Acide hydrocyanique	4,00	3,62
Ammoniaque	8,43	6,12.

3.° Décomposition à la chaleur rouge-blanc, le tube étant rempli de fragments de charbon végétal, traité préalablement par l'acide hydrochlorique, et calciné ensuite fortement à l'abri du contact de l'air.

I. 4,109 d'éther ont donné: acide hydrocyanique 0,017. —
Ammoniaque 0,204.

II. 3,493 d'éther ont donné: acide hydrocyanique 0,039. —
Ammoniaque 0,159.

Ou pour 100 d'éther:

	I.	II.
Acide hydrocyanique	0,41	1,11

Il est d'abord facile de concevoir pourquoi à une température inférieure au rouge-blanc les quantités d'acide hydrocyanique et d'ammoniaque n'ont pas été aussi considérables qu'elles avaient été sous l'influence de la chaleur rouge-blanc. La décomposition n'a pas été complète, ou du moins elle n'est pas arrivée à donner les résultats ultimes, ceux qui représentent l'arrangement définitif et le plus stable dont sont capables les molécules de l'éther nitreux sous l'influence de la chaleur.

Dans les expériences du numéro 2 sous l'influence de la mousse de platine la quantité d'acide hydrocyanique a un peu diminué, et celle de l'ammoniaque a considérablement augmenté: on se rendra compte de ces résultats en se rappelant les expériences de M. KUHLMANN sur la décomposition du bioxyde d'azote par l'hydrogène sous l'influence de la chaleur et de l'éponge de platine: cette réaction avait pour résultat la production de l'ammoniaque et de l'eau. Dans notre cas le platine a dû déterminer la réaction entre le bioxyde d'azote et les carbures d'hydrogène qui se produisent dans la décomposition de l'éther nitreux, et il a dû en résulter de l'ammoniaque et de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone.

Enfin, sous l'influence du charbon la quantité de l'ammoniaque a encore augmenté, mais l'acide hydrocyanique a presque disparu: on s'expliquera le phénomène en admettant que l'éther nitreux se décomposant en présence du carbone a cédé à celui-ci son oxygène, dès lors l'azote et l'hydrogène ont dû céder à leur affinité réciproque, augmentée peut être par l'action que le carbone même a dû exercer comme corps poreux, et produire de l'ammoniaque. On pourrait demander pourquoi l'ammoniaque en présence du charbon ne s'est pas changée en hydrocyanate d'ammoniaque, comme dans les expériences de M. LANGLOIS: c'est que l'ammoniaque combinée avec l'acide carbonique n'est plus susceptible de ce genre de décomposition; l'hydrocyanate d'ammoniaque se décomposerait de nouveau en présence de l'acide carbonique, il en résulterait de l'acide hydrocyanique libre que les composés oxygénés de l'azote changeraient de nouveau en carbonate d'ammoniaque. C'est en effet ce que j'ai constaté en faisant passer du bioxyde d'azote et de l'acide hydrocyanique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge-blanc.

En considérant la nature des corps qui entrent en réaction dans la décomposition de l'éther nitreux, on voit que le premier effet de la chaleur sur ce composé doit être la conversion de l'acide nitreux en bioxyde d'azote, le plus stable d'ailleurs de tous les composés oxygénés de l'azote sous l'influence de la chaleur: cette considération me conduisit à chercher quelle serait l'influence de ce composé sur l'éther sulfurique à une haute température. J'ai à cet effet disposé un appareil dégageant du bioxyde d'azote, et j'ai conduit ce gaz dans une éprouvette contenant de l'éther hydrique, et de là dans un tube de porcelaine chauffé au rouge. A l'autre bout du tube j'ai recueilli de l'acide hydrocyanique et de l'ammoniaque. Au reste, ce n'est pas seulement le bioxyde d'azote qui donne ces produits: le protoxyde en donne aussi: j'ai vérifié ce fait par expérience en conduisant dans le tube de porcelaine le protoxyde chargé

de vapeurs d'éther: ce qui toutefois n'est pas sans danger, car le mélange des deux corps détonne avec violence.

La constance de la production de l'acide hydrocyanique et de l'ammoniaque par la réaction des composés oxygénés de l'azote sur l'éther s'étend aussi au cas dans lequel l'acide nitrique et l'éther se trouvent en réaction sous une température élevée. Les expériences de M. DALPIAZ que j'ai citées plus haut devaient le faire précipiter, l'éther et l'alcool ne différant entr'eux que par un équivalent d'eau, qui certainement ne joue aucun rôle dans la réaction. Cette présomption a été confirmée par l'expérience: j'ai préparé par la méthode de M. MILLON l'éther nitrique dont la formule en équivalents est $C^4H^9O.Az.O^3$. Ce corps poussé à l'état de vapeurs à travers le tube de porcelaine chauffé au rouge comme dans les expériences précédentes, a, comme l'éther nitreux, fourni abondamment de l'acide hydrocyanique et de l'ammoniaque.

Des faits que je viens d'exposer on peut déduire que toutes les fois que l'acide nitrique réagit sur un composé riche en carbone et en hydrogène sous une température élevée, le premier effet est son passage à un degré inférieur d'oxydation de l'azote: qu'ensuite si la température est convenable, il se passe une nouvelle série de phénomènes, nouvelle oxydation de carbone et d'hydrogène, et combinaison d'une partie de l'azote avec de l'hydrogène, et formation d'ammoniaque, et d'une autre partie de l'azote avec de l'hydrogène et du carbone, et formation d'acide hydrocyanique. Comme confirmation de cette manière de voir je rappélrais ce que j'avais observé, dès mes premières expériences sur l'oxydation des huiles volatiles par l'acide nitrique, que la production de l'acide hydrocyanique était d'autant plus abondante qu'il se dégageait moins d'acide nitreux ou de bioxyde d'azote: et j'ajouterais, que j'ai obtenu dans des expériences postérieures des quantités notables d'acide hydrocyanique et d'ammoniaque, en faisant passer du bioxyde d'azote chargé de vapeurs d'essence de térébenthine à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge.

Quant à la production de l'ammoniaque, on vient de voir que dans les expériences précédentes elle accompagnait toujours l'acide hydrocyanique: je dois dire maintenant qu'elle se produit aussi dans la réaction de l'acide nitrique sur les corps dont la composition peut être représentée par du carbone et de l'eau, et sur les corps gras, toutes les fois qu'il se produit de l'acide hydrocyanique: je m'en suis assuré pour le sucre, et pour l'huile d'olive: dans tous ces cas, l'acide hydrocyanique passe à la distillation, l'ammoniaque reste combinée avec l'acide nitrique.

Les faits consignés dans ce Mémoire se rapportent pour le plus grand nombre à la décomposition de l'éther nitreux: c'est qu'après la vérification du fait de la production du cyanogène, le but que je me proposais était d'utiliser l'éther même pour la fabrication des cyanures: les résultats que j'ai exposés démontrent qu'il faut pour le moment renoncer à ce projet; les expériences les plus productives en acide hydrocyanique n'en ont fourni que des quantités qui ne représentent que 2,66–2,81 d'azote sur 16,85% qu'en contient l'éther nitreux: dès lors on conçoit qu'il n'y aurait pas avantage à suivre cette voie pour tirer parti des grandes quantités de cet éther qui se produisent pendant la fabrication du fulminate de mercure. D'ailleurs la fabrication des

cyanures vient de recevoir une amélioration remarquable, par le procédé au moyen duquel on utilise pour leur préparation l'azote de l'air atmosphérique.⁽⁶⁹⁾ Si ce procédé vient à être adopté généralement dans les fabriques de produits chimiques, le prix des cyanures doit baisser considérablement, car on se passera des substances animales qui en rendaient la préparation très-coûteuse.

Si l'on veut utiliser l'éther nitreux de la fabrication du fulminate, il faudra chercher d'en retirer à peu de frais l'alcool, en fixant en même temps l'acide nitreux sur des bases, pour changer ensuite les nitrites en nitrates.⁽⁷⁰⁾

Je finirais en disant que l'étude de l'acide nitrique sur l'alcool est loin d'être complète, surtout pour ce qui a rapport avec la préparation des fulminates. Le mode d'action du nitrate acide de mercure sur l'alcool varie immensément suivant les circonstances. Tantôt tumultueuse et violente, tantôt lente et paisible, elle est loin de donner des résultats constants. Déjà en suivant de près cette réaction nous avons observé, M. RIBOTTI et moi, la production d'un sel de mercure, que j'ose dès-à-présent annoncer comme un nouveau composé: j'espère pouvoir en donner sous peu l'analyse, et tracer l'histoire de sa production.

ANNOTAZIONE

In questo lavoro Sobrero riprende le sue ricerche incominciate nel 1842 in occasione dello studio *sur l'huile de boulean*: sino da allora, in seguito ad alcune osservazioni di Thenard, egli dimostrò che moltissime sostanze organiche azotate o non azotate per l'azione dell'acido nitrico danno fra i prodotti distillati dell'acido cianidrico. Questa è una estensione della nota precedente. Come si vede nel laboratorio dell'arsenale egli già si occupava di esplosivi.

Queste ricerche furono fatte nel 1845 nel laboratorio chimico dell'Arsenale di Torino. Già da molti anni ho ricordato queste osservazioni del Sobrero (ad esempio, nel mio *Commentario*, 1897, Vol. I, P. 2^a, pag. 340).

Nel 1879 io pure osservai la formazione di molto acido cianidrico nell'azione dell'acido nitrico su numerose sostanze organiche, quali i solfocianati, ecc. Questo metodo convenientemente modificato fu utilizzato nell'industria dei composti cianici.

⁽⁶⁹⁾ Le fait de la production du cyanogène par l'action de l'air sur un mélange de carbonate de potasse et de charbon a été observé dès 1841 par FOWNES en Angleterre (*Biblioth. univ. de Genève*, 1841). On vient d'appliquer en France ce mode de production du cyanogène à la préparation des cyanures. Un four a été déjà construit d'après ce principe dans l'usine de M. PAYEN à Grénelle près de Paris (*V. Journ. de Pharmacie*, 1844, septembre).

⁽⁷⁰⁾ M. RIBOTTI, Chef-opérateur au laboratoire chimique de l'Arsenal, vient de m'annoncer, avoir observé que les produits volatils de la fabrication du fulminate, laissés long temps sur la chaux caustique, se décomposent presque complètement et ne contiennent presque plus d'éther nitreux. Cela posé il ne serait pas difficile d'en retirer par distillation l'alcool. Le résidu, riche en nitrite de chaux, laissé au contact de l'air, se changerait en nitrate, qu'on pourrait convertir très-aisément en nitrate de potasse au moyen du carbonate de cette base.

III.

NOTA SULLO ZUCCHERO FULMINANTE.⁽⁷¹⁾

(Letta il 31 gennaio 1847).

L'Accademico Prof. Ascanio SOBRERO, all'oggetto di prender data, comunica alla Classe la seguente: *Nota sullo zucchero fulminante*:

«Lo zucchero, come tutte le sostanze composte di carbonio, d'idrogeno, e d'ossigeno nel rapporto necessario per formare acqua, è capace di fornire, sotto l'azione di un miscuglio d'acido solforico e d'acido nitrico, un composto fulminante. Basta a tale effetto tritare sottilmente dello zucchero cristallizzato, e versarvi sopra un miscuglio fatto di due volumi d'acido solforico a 66, e d'un volume d'acido nitrico a 43. Immediatamente lo zucchero si rappiglia in una sostanza tenace, vischiosa, che in parte soltanto si scioglie negli acidi impiegati. Coll'aggiunzione d'una grande quantità d'acqua (20 volte circa il volume degli acidi adoperati) si ottiene lo zucchero convertito in una materia, che ha i seguenti caratteri. Essa è bianchissima; scervata dagli acidi solforico e nitrico, è assolutamente insolubile nell'acqua; per l'incontro è solubilissima nell'alcool, e nell'etere solforico. All'azione del calore primieramente si fonde, e poi si decompone senza detonazione. Se si espone di botto al calore rosso nascente si accende tosto con detonazione come la polvere da schioppo, producendo materiali gassosi, nei quali è facile riconoscere i vapori nitrosi ed il cianogeno; sotto il cozzo del martello, fulmina, ma debolmente.

«Quantunque molti scritti si siano pubblicati in questi ultimi mesi sui composti organici resi fulminanti coll'azione dell'acido nitrico, nessuno tra essi fece tuttavia cenno della composizione di quello, che è somministrato dallo zucchero, sicchè essa è per ora cosa affatto sconosciuta.

«Ignaro di quanto abbia altri finora potuto fare su questo argomento, avendo già da più di due mesi ottenuta questa modificazione fulminante dello zucchero, mi volsi a cercarne la composizione. I risultamenti analitici ottenuti finora non sono ancora bastantemente estesi perchè possano venir partecipati alla R. Accademia, ma ho speranza che essi saranno in breve compiuti. La composizione dello zucchero fulminante è più facile a determinarsi che quella del cotone fulminante: la sua lenta decomposizione sotto l'influenza d'un calore gradatamente condotto, permette d'operare la combustione coll'ossido di rame, senza tema di scoppio dell'apparecchio: la quale combustione dee riescire compiuta essendo facile il miscuglio della detta sostanza con l'ossido di rame, attesochè essa si può facilmente ridurre in polvere.

«La cognizione della composizione dello zucchero fulminante spargerà luce sulla composizione dei composti fulminanti già studiati, sulla natura dei quali la discordanza tra le opinioni è grandissima. L'equivalente dello zucchero è più certo che l'equivalente del legno, e delle altre sostanze, che gli sono somiglianti; questa circostanza renderà più facile una giusta interpretazione dei risultamenti dell'analisi, e lo sta-

⁽⁷¹⁾ *Mem. R. Accad. Scienze*, Torino, T. X (1849) pag. LIV-LV.

bilire una formola razionale per esprimerne la composizione. Allo studio del composto fulminante dello zucchero aggiungerò l'esame di quello che è fornito dalla *destrina*, essendo che questa sostanza somministra come lo zucchero una materia fulminante».

ANNOTAZIONI

Il Sobrero prima ancora della nitroglicerina aveva scoperto un altro vero esplosivo, meno energico però della nitroglicerina: il *nitrosaccarosio*, *zucchero di canna nitrico* o *saccarosio fulminante*.

La breve nota sul nitrosaccarosio è quella che ora crediamo bene di riprodurre. Dalla data di questa nota (31 gennaio 1847) si potrebbe desumere che la nitroglicerina sia stata scoperta nella prima metà del mese successivo di febbraio. Verso il 1875 il *nitrosaccarosio di Sobrero* fu proposto come agente esplosivo sotto il nome assai espressivo di *vixorite* (Nobel).

Questo esplosivo, scrive il Nobel, di consistenza resinosa e viscosa, è difficile da fabbricare e soprattutto difficile depurarlo dagli acidi che contiene, ed ha poi l'inconveniente di dar luogo a delle combustioni spontanee ed infine non è facile farlo detonare anche con una forte *amorce* fulminante; la sua potenza esplosiva è molto inferiore a quella della nitroglicerina.

Ciò non toglie affatto il merito a Sobrero di avere scoperto anche questo esplosivo. Il Gody nel suo *Traité théorique et pratique des matières explosives*, 2^{me} édit., pag. 325, dice che il nitrosaccarosio è «*un corps très-explosif, il détone par la chaleur et par le choc faible*».

Gerhardt nel suo classico *Traité de Chim. org.*, 1854, II, pag. 539, attribuisce erroneamente la scoperta del nitrosaccarosio a Schönbein (1848). Evidentemente non conosceva il lavoro di Sobrero.

IV.

SUR PLUSIEURS COMPOSÉS DÉTONANTS PRODUITS AVEC L'ACIDE NITRIQUE ET LE SUCRE, LA DEXTRINE, LA LACTINE, LA MANNITE ET LA GLYCÉRINE, PAR M. ASCAGNE SOBRERO.⁽⁷²⁾

(Extrait d'une Lettre à M. PELOUZE).

«J'ai vu dans le dernier numéro des *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXIV, séance du 25 janvier 1847, que vous avez, monsieur, au nom de MM. Florès Domonte et Ménard, annoncé que la mannite et les diverses espèces de sucre et de gomme fournissent des composés analogues à la pyroxyline par l'action de l'acide nitrique. Je ne sais pas à quel point se trouvent maintenant les recherches des deux chimistes dont vous avez annoncé les découvertes; mais certainement l'idée de produire des corps fulminants au moyen du sucre et des composés analogues a été réalisée depuis longtemps par moi sur le sucre de canne et sur la dextrine; j'ai communiqué une Note sur ce composé à l'Académie de Turin, le 31 janvier dernier. J'ajouterai encore que j'ai déjà fait une analyse du sucre fulminant et, bien que je n'aie pu empêcher la formation de produits oxygénés de l'azote pendant la combustion, les résultats que j'ai obtenus me conduiraient à penser que ce composé serait du sucre $C^{12}H^{11}O^{11}$, moins 2 équivalents d'eau, plus 2 équivalents d'acide nitrique anhydre. Ce corps m'a, en effet, fourni 3 pour 100 d'hydrogène et 27 pour 100 de carbone.

«La composition de la glycérine ne pouvant plus se représenter par du carbone et de l'eau, et sa combinaison avec les acides gras la faisant considérer à peu près comme une base, et se trouvant par là très-éloignée des corps analogues au sucre et au ligneux, on ne pouvait presque pas soupçonner qu'elle pût donner lieu à des réactions analogues à celles des substances mentionnées. Pourtant les résultats que je viens d'obtenir prouvent que la glycérine est capable de donner, avec un mélange d'acide nitrique et sulfurique, un corps analogue au coton fulminant. Voici ce que je puis dire de ce corps et de ses propriétés.

«Quand on verse un mélange de 2 volumes d'acide sulfurique à 66 degrés et 1 volume d'acide nitrique à 43 degrés dans de la glycérine sirupeuse, la réaction est très-vive, mais c'est une réaction d'oxydation dont je n'ai pas cherché les produits. Mais si l'on tient dans un mélange frigorifique le mélange susdit des deux acides, et si l'on y verse la glycérine, en agitant, pour empêcher l'élévation de température, la glycérine s'y dissout promptement, sans réaction sensible; si, à ce point, on verse le mélange dans l'eau, on en précipite une matière huileuse plus lourde que l'eau, qui se réunit au fond du vase, et qu'on peut laver à grande eau pour la débarrasser complètement des acides, sans en perdre,

⁽⁷²⁾ *Comptes Rendus*, 1847, T. XXIV, p. 247-248 (Séance de l'Académie, 15 fév. 1847); e riassunta nel *L'Institut*, 1847, T. XV, pag. 59.

vu qu'elle est insoluble dans ce véhicule. Après les lavages on peut la dissoudre complètement dans l'alcool et la précipiter de nouveau par l'eau, ou bien la dissoudre dans l'éther, et laisser à l'évaporation spontanée cette solution: l'éther se vaporisant, on obtient le nouveau corps isolé des matières qui pourraient le souiller. En la tenant dans le vide pendant quelques jours sur l'acide sulfurique, on se la procure aisément débarrassée d'eau.

«Dans cet état, ce corps présente l'aspect de l'huile d'olive légèrement colorée en jaune: il est beaucoup plus pesant que l'eau dans laquelle il semble être complètement insoluble; il se dissout au contraire très-bien dans l'alcool et dans l'éther. Il est sans odeur; sa saveur est douce, piquante, aromatique. Il faut toutefois être sur ses gardes en faisant cet essai, car il suffit d'en tenir une très-petite quantité (ce qu'on peut en prendre en y mouillant légèrement le bout du petit doigt) sur la langue pour en éprouver une migraine assez forte pendant plusieurs heures. Cette action sur le corps humain a été constatée par plusieurs personnes dans mon laboratoire, et je l'ai éprouvée plusieurs fois sur moi-même avant que je fusse certain qu'elle a des propriétés toxiques.

«Je me propose d'analyser ce corps le plus tôt possible; je prévois toutefois qu'il sera difficile de conduire régulièrement la combustion, et ce ne sera qu'après plusieurs essais infructueux que j'arriverai à avoir des résultats sur lesquels on puisse fonder une formule exprimant sa composition».

ANNOTAZIONI

È in questa breve nota o lettera che il Sobrero annunziava per la prima volta di aver preparato la nitroglicerina. Questa lettera scritta a Pelouze da Torino dopo quattro anni dacchè il Sobrero era tornato da Parigi, dimostra evidentemente che la nitroglicerina è stata scoperta a Torino. Ed io credo che il Sobrero l'abbia preparata nel laboratorio chimico dell'Arsenale che allora era diretto dal maggiore d'artiglieria Pic. In quel tempo il Sobrero potè assistere alla fabbricazione del fulminato di mercurio e ne discorre nella sua nota II. Allora incominciò anche il lavoro *Su un nuovo sale di mercurio*, che pubblicò poi insieme a Selmi (V. pag. 87).

SOPRA ALCUNI NUOVI COMPOSTI FULMINANTI
 OTTENUTI COL MEZZO DELL'AZIONE DELL'ACIDO NITRICO
 SULLE SOSTANZE ORGANICHE VEGETALI.⁽⁷³⁾

DEL PROFESSOR
 ASCANIO SOBRERO

Nell'ultima tornata io ebbi l'onore di partecipare alla Reale Accademia che in seguito a moltiplicati esperimenti diretti a dichiarare la storia ancora oscura della composizione dei prodotti che fornisce l'acido nitrico combinandosi colle sostanze organiche la cui composizione si rappresenta da carbonio ed acqua, io avea ottenuto composti analoghi alla Pirossilina col mezzo dello zucchero di canna e della Destrina. Io annunciava la produzione dello zucchero fulminante per lettera privatamente al signor Pelouze dell'Institut di Francia 20 giorni circa prima che io ne dessi comunicazione alla Reale Accademia.

Essendomi proposto di dar seguito alle mie ricerche intorno ai corpi annunziati in quella tornata, io cercai di determinare analiticamente le proporzioni dei componenti dello zucchero fulminante: una sola combustione di questo corpo venne da me eseguita col mezzo dell'ossido di rame: malgrado tutte le precauzioni impiegate non potei evitare che una parte d'azoto rimanesse combinato coll'ossigeno; io ottenni tuttavia numeri tali di carbonio e d'idrogeno, che mi rendono probabile l'opinione che lo zucchero fulminante sia lo zucchero di canna da cui si eliminano 2 equivalenti d'acqua, ai quali si sostituiscono 2 equivalenti d'acido nitrico anidro.

Mentre io ricercava in tal modo la composizione chimica dello zucchero fulminante, l'analogia mi conduceva ad esperimentare l'azione dell'acido nitrico su corpi analoghi allo zucchero, quali sono la mannite e la lattina o zucchero di latte. Ambidue questi corpi mi diedero composti fulminanti dei quali dirò poche parole in questo scritto, perciocchè mi riserbo a comunicare a' miei onorevoli Colleghi i risultamenti della loro analisi elementare.

Ma un altro corpo, la cui composizione differisce assai da quella della fibra legnosa, dello zucchero, e dei corpi a questi affini, trattato con un miscuglio d'acido solforico e d'acido nitrico, mi pose tra le mani un nuovo composto fulminante, che formerà il soggetto precipuo di questo scritto, la cui produzione conduce a generalizzare più che non si è fatto finora il singular modo di reazione dell'acido nitrico sui corpi organici, che fornì al Pelouze ed al Schönbein la Pirossilina, dimostrandosi per essa, che di tal reazione sono pur capaci quei corpi i quali si allontanano dalla serie di cui è il tipo la fibra legnosa, e che possono esprimersi nella loro composizione da carbonio ed acqua.

La Glicerina la cui composizione si esprime in equivalenti colla for-

⁽⁷³⁾ *Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino*, (II) 1849. T. X, pag. 195-201 (letta nell'adunanza 21 febbraio 1847).

mola $C^6H^8O^6$ può considerarsi come un corpo binario, o combinazione di un equivalente d'acqua HO con un corpo composto giusta la formola $C^6H^7O^5$. Questa formola s'accorda con quella che si deduce dalla composizione dell'acido solfoglicerico e dei suoi sali.

L'ossidabilità di questo corpo è grandissima: l'acido nitrico reagisce violentemente sopra di esso, e produce acido ossalico, quantunque sembri probabile che questo non sia che l'ultimo grado di ossidazione a cui si perviene per mezzo di gradi intermedi ai quali corrispondano corpi più complicati. Comunque sia la cosa, allorquando alla Glicerina condensata a consistenza di denso sciroppo si aggiunge dell'acido nitrico concentrato, od un misto di due volumi d'acido solforico a 66 Bé ed 1 volume d'acido nitrico a 43 Bé, l'ossidazione si manifesta pronta e tumultuosa con produzione abbondante di vapori nitrosi: non ho avuto campo di occuparmi dei prodotti di questa ossidazione. Se però, invece di versare il misto acido nella Glicerina, si inverte l'operazione, avendo la precauzione di tenere gli acidi in un miscuglio frigorifico a qualche grado sotto lo zero, la cosa procede altrimenti: la Glicerina giunta in contatto degli acidi vi si scioglie; la soluzione vien resa più facile dall'agitazione del vaso che contiene gli acidi. Quando la soluzione è operata si versa prontamente il liquido entro acqua distillata alla temperatura ordinaria: immediatamente si precipita in fondo del vaso una quantità considerevole di goccioline liquide, le quali si riuniscono insieme e formano uno strato, che col riposo compiutamente si isola dall'acqua. Quelle goccioline costituiscono il corpo nuovo di cui descriverò ora le proprietà, e che chiamerò *Piroglicerina*.

La Piroglicerina essendo più densa dell'acqua si può facilmente lavare, quindi si ottiene facilmente esente dagli acidi mercè i quali essa si produsse: essa, finchè trovasi nell'acqua, non prende che difficilmente e coll'aiuto di un moderato calore la limpidezza, ma diventa limpida quando separata quanto più puossi meccanicamente dall'acqua in cui si è precipitata, si pone nel vuoto della macchina pneumatica sopra l'acido solforico: a misura che l'acqua si evapora essa prende l'aspetto di un olio limpido che rifrange assai potentemente la luce, il cui colore è sempre leggermente volto al giallo. Essa mantienli liquida anche ad una temperatura di -20° . Questo corpo insolubile nell'acqua, è solubile nell'alcool e nell'etere solforico: quando adunque lo si voglia ottenere al massimo grado di purezza, si potrà sciogliere nell'alcool puro, e versar quindi la soluzione nell'acqua distillata, con che esso si precipita, privato di quanto esso potea ritenere di solubile nell'acqua: si può inoltre operarne la soluzione col mezzo dell'etere solforico; la soluzione si lascia alla spontanea evaporazione; la Piroglicerina si separa in totalità.

Le proprietà di questo corpo sono assai rimarchevoli; esso è da annoverarsi tra i liquidi più pesanti: infatti la sua densità è, alla temperatura di circa $+10^\circ$, di 1,60; esso si approssima per questo lato all'acido solforico il più concentrato, la cui densità è di 1,80. In contatto dell'acqua esso non sembra alterarsi, perde tuttavia alquanto della sua trasparenza per semplice miscuglio con essa: coll'essiccazione nel vuoto, riprende la sua limpidezza.

I corpi ossidabili in contatto colla Piroglicerina si ossidano prontamente; il potassio vi detuona alla temperatura ordinaria: il fosforo parimente si ossida con produzione di vapori nitrosi anche alla temperatura

di +20 o +30 gradi: a più alta temperatura esso si accende con scoppio.

Il rame si ossida pur esso con produzione di vapori nitrosi: la decomposizione della Piroglicerina così operata darà forse origine a qualche nuovo prodotto: forse si separa nell'atto della decomposizione la Glicerina modificata dall'acido e che con essa stava combinata. Mi riservo a studio più minuto di questa reazione.

La Piroglicerina resiste a freddo all'azione dell'acido solforico concentrato: l'acido nitrico non l'altera sensibilmente; l'acqua regia non l'intacca che debolmente e con la bollizione prolungata. L'acido cloridrico reagisce su di essa con produzione di cloro. Le basi potenti la colorano in giallo; colla bollizione la potassa caustica la decompone con produzione d'ammoniaca.

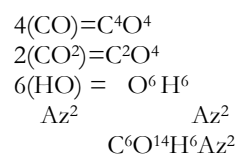
L'azione del calore decompone la Piroglicerina: una gocciola scaldata su d'una lamina di platino si accende e brucia vivamente con fiamma: in tal caso non ha luogo detuonazione: essa è però dotata di potere *detuonante* al massimo grado. Quando conobbi questa sua proprietà io ero lontano da credere che essa la possedesse in grado così eminente; io avea lasciato in una capsula di vetro alquanto soluzione eterea di questa sostanza alla lenta evaporazione: la quantità di Piroglicerina che vi era contenuta non pesava al certo più di 2 o 3 centigrammi. Il mio collega prof. Moriondo, ed altre persone erano presenti quando per curiosità posi sotto la capsula la fiamma d'una lampada a spirito: la sostanza si decompose con violenza producendo scoppio come d'un archibugio, la capsula andò in frantumi. Un'altra volta volli decompone una gocciola in un tubo di vetro: una detuonazione più violenta della prima ridusse in polvere il tubo, sicchè più nulla non me ne rimase fra le dita, alle quali provai una violentissima commozione. Molte scheggette di vetro mi ferirono la mano ed il viso: un mio amico che era presente ed a più d'un metro di distanza ne ebbe il viso ferito in più luoghi. Questi tentativi sono talmente pericolosi che miglior consiglio è il non farli. Quando si voglia riconoscere la proprietà di detuonare di cui gode la Piroglicerina, si potrà operare così: una gocciolina di essa si porrà in un vetro da orologio, quindi scaldata una lastra di platino al calor rosso nascente, si toccherà la gocciolina: la detuonazione farà che il vetro anderà in pezzi: ma il vaso essendo aperto non ne risulterà danno per l'operatore.

Il sapore di questa sostanza è dolcigno, aromatico, pungente, l'esplorazione di questa qualità non è tuttavia da tentarsi che con grandi precauzioni: basta il tenere una gocciolina di Piroglicerina sulla lingua, senza inghiottirla, perchè si provi tosto un violento dolore di capo, quale è quello di una forte emicrania, accompagnato da pulsazioni interne assai penose; nello stesso tempo provasi debolezza alle estremità inferiori. Questo effetto sentii io più volte, ed il provarono il signor prof. Valerico Cauda preparatore della mia scuola, ed altre persone che tentarono l'esperimento.

Questa sua violenta azione sull'animale economia venne confermata sugli animali. Un cagnolino da latte inghiottì qualche centigramma di Piroglicerina: poco dopo la sua bocca si riempì di schiuma; sopravvenne il vomito, che certamente eliminò una parte della sostanza propinata. Dopo 7 od 8 minuti l'animale cadde rovescio sul dorso e quasi spirante. Gli si diede un misto d'acqua ed olio, gli si pose ammoniaca sotto le narici: l'animale sembrò destarsi; le estremità erano convulse; le forze ritorna-

rono, ma l'animale non resse che due ore incirca all'azione venefica della Piroglicerina, durante il qual tempo gemette senza interruzione spingendosi contro le pareti della camera, quasi indicasse essere nel capo la sede del dolore. L'apertura del suo corpo non diede a scorgere alterazione veruna al ventricolo. I vasi del cervello erano pieni di sangue, come rigonfi di sangue erano l'orecchietta destra del cuore e specialmente la vena cava superiore. Simili fenomeni si osservarono sperimentando su d'un sorcio e su d'un porco d'India.

La prontezza colla quale si decompone a calor rosso nascente, e la violenza delle sue detuonazioni non mi permisero di far l'analisi elementare di questo singolare composto: in un tentativo diretto a tale scopo, non appena cominciò la combustione che l'ossido di rame venne lanciato violentemente fuori del tubo in cui io operava. — Senza dati analitici il tentare di dare una spiegazione dei fenomeni che si manifestano nella decomposizione della Piroglicerina parrà una temerità: se tuttavia si volesse per induzione supporre che essa si produca in modo analogo a quello con cui si producono gli altri corpi detuonanti, si potrebbe ammettere che un equivalente di Glicerina idratato $C^6H^8O^6$ perda gli elementi di 2 equivalenti d'acqua sotto l'influenza del miscuglio dell'acido solforico e del nitrico, e cangiato così in $C^6H^6O^4$, si combini con 2 equivalenti di acido nitrico anidro. In un composto che avrebbe quindi la formola $C^6H^6O^4 + 2AzO^3$ si avrebbero gli elementi di 4 equivalenti di ossido di carbonio, 2 equivalenti di acido carbonico, 6 equivalenti d'acqua, e 2 equivalenti di azoto.



La detuonazione di questa sostanza non lascia infatti residuo veruno. Essa contiene in se stessa quanto basta per convertirsi totalmente in prodotti gazzosi.

Nell'incertezza in cui siamo forzati a rimanerci intorno alla costituzione di questo corpo supponendo possibile che esso fosse un nitrato di Glicerina, e somigliante per conseguenza alle sostanze grasse neutre, ho tentato se fosse possibile per via di doppia decomposizione combinare nuovamente la Glicerina cogli acidi grassi, e ricostituire le materie grasse neutre: facendo infatti reagire l'oleato di potassa col nitrato di Glicerina è cosa da supporre possibile che ne risulti nitrato di potassa ed oleato di Glicerina. Quanto feci per dilucidare questo punto è troppo imperfetto perchè io possa portare su questo argomento un fondato giudizio: la Piroglicerina col mezzo della bollizione decompose la soluzione di sapone, ma ne eliminò dell'acido oleico, non dell'oleina. Sarebbe possibile che la Piroglicerina avesse perduto per questa reazione uno dei due equivalenti d'acido nitrico, avesse perciò decomposta una quantità proporzionale di oleato di potassa, e si fosse convertita in un composto meno ricco di acido nitrico. Questa però è una pura supposizione.

I corpi fulminanti ottenuti col mezzo della lattina e della mannite non hanno proprietà molto diverse da quelle dello zucchero fulminante di cui ho parlato nella precedente comunicazione. Si preparano allo stes-

so modo, e sono ambidue solubili nell'alcool e nell'etere, insolubili nell'acqua. La mannite fulminante cristallizza (nell'alcool) in piccolissimi aghi: la lattina fulminante è amorfa. Come lo zucchero fulminante si fondono entrambi per l'azione del calore, quindi si decompongono senza detonazione, esplodono quando si portano rapidamente ad una temperatura elevata.

La lattina avendo la composizione identica con quella dell'amido ed essendo composta di carbonio e degli elementi dell'acqua non è a stupire che fornisca sotto l'azione dell'acido nitrico composti analoghi alla Pyrossilina. La costituzione della mannite si allontana da quella dei corpi sopra citati, la sua formula $C^6H^7O^6$ la ravvicina alla Glicerina $C^6H^8O^6$ da cui differisce per 1 equivalente d'idrogeno in meno: è questo un altro corpo capace della stessa reazione, ma che si allontana dal tipo della fibra legnosa e delle materie con essa congeneri. Questi fatti moltiplicandosi verranno ad apportar luce sull'azione dell'acido nitrico sulle materie organiche; ed a fornire le basi di una qualche proposizione generica, che esprima quando sarà possibile e quando impossibile la produzione di un composto fulminante per l'azione diretta dell'acido nitrico sopra una materia organica.

La pubblicazione di questa Memoria giungendo un po' tarda dopo la lettura fattane all'Accademia posso aggiungere in forma di annotazione, che il maggior numero dei composti fulminanti dei quali ho tenuto discorso si mostrano instabili; essi non si conservano inalterati che per un tempo più o meno lungo, dopo il quale essi tramandano o biossido d'azoto, o vapori rutilanti. La Piroglicerina conservata sotto l'acqua si mostrò per più mesi coperta di bollicine gazoze le quali erano di biossido d'azoto; si decomposero con vapori rutilanti i prodotti fulminanti dello zucchero di canna, della lattina, della destrina. Rimane inalterata tuttora la mannite fulminante benchè preparata da circa 4 mesi; essa sembra essere dotata di stabilità perfetta.

Non è a dirsi che il calore favorisce la decomposizione degli accennati prodotti: alcuni saggi di zucchero e di lattina fulminanti che si erano mostrati stabili durante l'inverno, non hanno resistito alla temperatura dell'estiva stagione, e sono ora in piena decomposizione. Sarà cosa importante il conoscere quali sieno i prodotti di tale alterazione.

Frattanto accennerò che l'acqua, che stette per un mese circa sulla Piroglicerina, oltre all'essere acida, diede segni evidenti della presenza del cianogeno. Questo prodotto si genera adunque anche alla temperatura ordinaria quando una sostanza organica ricca di carbonio e di idrogeno si decompone in presenza e sotto l'influenza dell'acido nitrico.

ANNOTAZIONI

In questa memoria, che è la più importante di quelle relative alla *piroglicerina* o *glicerina fulminante*, il Sobrero descrive il nuovo esplodente con tutte le sue principali proprietà. Non solo, ma accenna inoltre ad altre materie esplosive che egli preparò, quali: la nitromannite, il nitrosaccarosio, il nitrolattosio.

Il Sobrero già in questo primo lavoro emette l'idea che la piroglicerina sia un derivato analogo ai grassi, cioè un nitrato di glicerina come allora poteva dirsi, analogamente all'oleato di glicerina per indicare l'oleina. Egli tentò anzi la doppia decomposizione tra la nitroglicerina e l'oleato di potassio nella supposizione di ottenere nitrato potassico ed oleina.

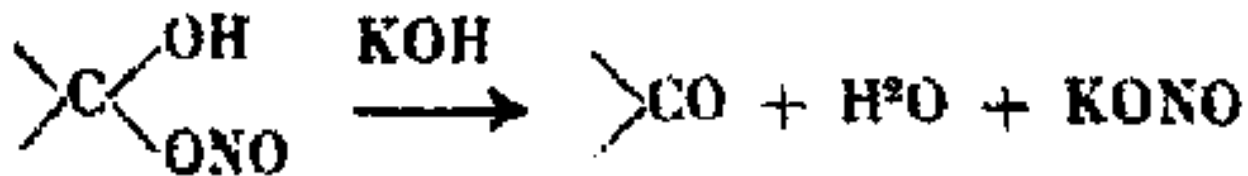
Non so però se sia mai stata tentata da altri questa reazione.

Il fatto importante che la nitroglicerina scaldata colla soluzione di potassa si decompone in nitrato potassico e glicerina, come prevede il Sobrero, fu dimostrato da Williamson,⁽⁷⁴⁾ e quasi contemporaneamente da Railton.⁽⁷⁵⁾ Ma qui è bene correggere un errore.

Mathew Hay⁽⁷⁶⁾ ha in seguito dimostrato che per reazione secondaria, insieme a nitrato potassico si forma anche del *nitrito potassico*. È ora noto che la maggior parte degli eteri nitrici danno con soluzione alcoolica di potassa oltre che del nitrato anche del nitrito potassico.⁽⁷⁷⁾ La formazione costante di nitrito nella saponificazione della nitroglicerina si può spiegare coll'ammettere che in una prima fase un gruppo nitrico si trasformi in derivato nitroso:



da cui:



Quando Sobrero nel 1847 scoprì la piroglicerina nessuno considerava la glicerina come un alcol o come una sostanza zuccherina; nessuna analogia cogli zuccheri, tranne il sapore, perchè non ha potere riduttore nè altri caratteri degli zuccheri. La glicerina era descritta, anche nei migliori Trattati, insieme ai grassi ed ai saponi! Ed a questo riguardo basti ricordare il bellissimo *Cours de Chimie* del Regnault, tradotto in italiano da Francesco Selmi, nel quale trovasi la glicerina descritta dopo la saponificazione e prima della stearina e dell'acido stearico.⁽⁷⁸⁾

Dunque è merito grande l'aver egli pensato di studiare l'azione dell'acido nitrico su questo alcole triossidrillico, come la studiò anche sulla mannite, alcole esaossidrillico.

Vi sono, è vero, alcuni Trattati che tralasciano il nome di Sobrero e quali sinonimo di nitroglicerina danno i nomi di *Nobels Sprengöl*, oppure *huile de Nobel*, *huile de mines*, *huile explosif de Nobel*, ma ciò ha poca importanza: è una forma di ingiustizia come tante altre. Il Payen, ad esempio, relativamente alla nitroglicerina nel suo *Précis de Chimie industrielle*, 1867, II, pag. 182-183, descrive la preparazione di questo esplosivo, ricorda le esperienze di Em. Kopp del 1866, ma

⁽⁷⁴⁾ *Proceed. Roy. Soc.*, 1854, VII, pag. 170; a. 1854, T. 92, pag. 305, e *A. Ch.* (3) 1855, T. 43, pag. 492.

⁽⁷⁵⁾ Railton pubblicò nel 1855 la sua memoria *Sur la nitroglycérine et les produits de décomposition par la potasse caustique* (*Chem. Soc. Qu. Journ.*, VIII, pag. 222, e *WATTS, Diction. of Chem.*, II, pag. 863).

⁽⁷⁶⁾ *Mon. Scient.* (3) XV, pag. 424-438.

⁽⁷⁷⁾ Macquenne, *A. Ch.*, 1891 (3) T. 24, pag. 522. Si può notare qui, incidentalmente, che la saponificazione alcalina della trinitroglicerina è una reazione molto complessa; una mol. di trinitroglicerina con 6 mol. di KOH alcol, fornisce: KNO², KNO³, NH³, KCN, CO², acidi ossalico e mesossalico, aldeidi, acidi volatili, dinitroglicerina e della trinitroglicerina inalterata (E. BERL e DELPY, *Berichte* (1910) T. 43, pag. 1421).

⁽⁷⁸⁾ *Corso elementare di Chimica*, vol. IV, Torino, Pomba, 1852, pag. 379.

nulla dice di Sobrero. Però in questi medesimi Trattati di chimica se ne descrivono la preparazione e le proprietà precisamente come fece il Sobrero. Al suo metodo di preparazione ed alle proprietà fondamentali descritte da lui, i chimici posteriormente hanno aggiunto ben poco di importante.

Si afferma da taluni, ed è solamente in parte vero, che la nitroglicerina se non era il Nobel che la togliesse dall'oblio non avrebbe avuto altra importanza se non quella di essere uno dei tanti eteri nitrici: ma ragionando così, potremmo anche noi dire che il Nobel senza la nitroglicerina non avrebbe forse recato tanto vantaggio alle industrie; ed invero egli, pur molto benemerito, si occupò principalmente della dinamite, d'altri esplosivi e di brevetti in varî altri rami dell'industria; pubblicazioni d'ordine scientifico può dirsi ben poco o quasi nulla.⁽⁷⁹⁾ Poi non può dirsi che la nitroglicerina sia stata tolta dall'oblio perchè era descritta nel 1847 in molti periodici conosciutissimi, poi ancora nel 1847-48 al congresso di Venezia, nel 1860 nel *Rép. de chim. appl.*, nel 1862 e 1865 nel *Mém. Scient.*; inoltre da molti anni era usata in medicina. Dunque poteva dirsi obliata?

Alfredo Nobel nato nel 1833 a Stockholm andò colla famiglia nel 1842 a Pietroburgo ove il padre già si trovava sino dal 1837 e si occupava specialmente di esplosivi. Suo padre scoprì le prime torpedini e quando Schönbein nel 1845-46 fece conoscere il *cotonpolvere* o *cotone fulminante*, subito cercò di utilizzarlo per le sue torpedini. Rovinati negli affari il padre ed i figli Alfredo ed Oscar-Emilio, ritornarono in Isvezia (1859).

«Arrivés à Stockholm, scrive il Cleve,⁽⁸⁰⁾ le père et les fils avaient à travailler pour vivre. Mais, malgré la modicité de leurs ressources, ils continuèrent à s'occuper de nouvelles inventions, et surtout des corps explosifs. Ils trouvèrent dans la nitroglycérine une substance à l'aide de laquelle ils avaient l'espoir de reconstruire leur fortune perdue».

Ed invero in pochi anni ricostruirono molto bene la loro fortuna colla nitroglicerina di Sobrero.

Se si guardi bene dunque i *premi Nobel* avrebbero dovuto essere designati coi due nomi fusi insieme: *premi Nobel-Sobrero*. Questo sarebbe stato atto di vera giustizia. Il Sobrero riconobbe che la *piroglicerina* o *glicerina fulminante* era un esplosivo potente: non restava se non applicarlo; e ciò disse assai chiaramente, sino dal 1865, anche il D. Quesneville direttore del *Moniteur Scientifique* (si veggia questo volume a pag. 49).

Il Sobrero presentava che la sua piroglicerina era un corpo il quale avrebbe avuto delle utili applicazioni ed invero ne descrisse la preparazione e le proprietà in varie occasioni; il che generalmente non si fa per i composti più comuni che i chimici vanno discoprendo.

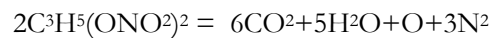
Tanto il cotone fulminante quanto la nitroglicerina non si poterono subito impiegare nella pratica come esplosivi perchè essendo poco stabili diedero origine ad un immenso numero di esplosioni con danni enormi. Ma il Nobel e l'Abel trovarono il modo di renderli stabili, o, come si dice, di *stabilizzarli* e sotto forma di *coton polvere compresso umido* e di *dinamite e sue varietà* sono diventati i due esplosivi più importanti e di impiego relativamente sicuro.

L'insieme dei due costituisce la *dinamite-gomma* o *gelatina esplosiva* del Nobel che è l'esplosivo più energico e meno pericoloso ora conosciuto.

⁽⁷⁹⁾ Io non conosco delle pubblicazioni del Nobel se non la breve nota presentata nel 1865 all'*Académie des Sciences* di Parigi intorno alle esperienze fatte colla nitroglicerina di Sobrero, e una conferenza o lettura fatta in Inghilterra nel 1876 alla *Société des Arts*, pubblicata col titolo: *On modern blasting agents* nell'*American Chemist*, 1876. t. VI, e tradotta: *Des nouveaux agents explosifs* nella *Revue maritime et coloniale*, e largamente riassunta, quasi tradotta, nel *Moniteur Scientifique*, 1876, pag. 248-261, e nella *Rev. d'Artill.* A me sembra che questo lavoro, importante per la storia della nitroglicerina, sia rimasto sconosciuto ai biografi di Sobrero e forse anche a quelli di Nobel.

⁽⁸⁰⁾ *Les prix Nobel* 1901, pag. 5.

La riunione del cotone fulminante colla nitroglicerina per costituire la gelatina esplosiva o gomma-dinamite ha la sua ragione d'essere nel fatto che la nitroglicerina contiene una quantità di ossigeno più che necessaria per bruciare tutto il carbonio e l'idrogeno:



mentre nel cotone fulminante vi è deficienza di ossigeno; ed invero nella esplosione della nitroglicerina e del cotone fulminante si hanno i prodotti gassosi seguenti, in 100 parti:⁽⁸¹⁾

	CO ²	CO	CH ⁴	O	H	N
nitroglicerina	63	—	—	4	—	33
cotone fulminante	22,3	45,4	0,5	—	14,9	16,9.

La dinamite non fu scoperta per caso. I Nobel, padre e figli, tentarono di aumentare gli effetti esplosivi della polvere nera aggiungendovi della nitroglicerina e perciò presero brevetto nel 1863 (4 ottobre). Alfredo Nobel nel 1861 aveva fatto a Parigi un viaggio per cercare dei finanzieri che volessero aiutarlo nell'impianto delle fabbriche dell'olio esplosivo o nitroglicerina; e trovò aiuto anche in Napoleone III.

La prima fabbrica di nitroglicerina fu impiantata a Vinterviken presso Stoccolma, appena costituitasi nei 1864 la Società Nobel, I. W. Smitt e C. Wennerström. La nitroglicerina si chiamava allora l'«*huile explosive de Nobels*».

Ma l'uso della nitroglicerina sola era molto pericoloso; bisognava trovare il modo di renderla più maneggevole e di conservarla con minore pericolo. Poco dopo il 1866 Nobel trovò che la nitroglicerina mescolata con materia inerte assorbitiva quale la segatura di legno, la farina fossile ecc., si trasforma in una materia esplosiva, ma molto meglio maneggevole, senza grande pericolo d'esplosione. Il 19 settembre 1867 fu brevettata la *dinamite*.

Da tutti coloro che hanno scritto sulla *dinamite* si accerta che questo esplosivo a base di nitroglicerina sia stato scoperto da Nobel accidentalmente, per azzardo, a caso; affermasi, come cosa certa, che essendosi un giorno nella fabbrica Krümmel, rotto un vaso od una bottiglia di lamiera di ferro contenente della nitroglicerina, questa cadde lentamente per una fessura sopra della farina fossile o *Kieselguhr* che serviva per imballaggio e che il Nobel vedendo come ne risultasse una pasta facilmente maneggiabile, pensò di utilizzare la polvere finissima quale è il *Kieselguhr*. In qual maniera sia nato questo racconto non saprei dire, ma subito lo si affermò come verità indiscussa, e si disse senz'altro che questo fatto suggerì al Nobel l'idea di preparare la dinamite.

Ma questo racconto è fantastico, e si è trasmesso da un autore all'altro, copiandosi; in questo errore cadde pure l'assai distinto chimico svedese, P. T. Cleve, nella biografia che scrisse del Nobel e che precede la prima pubblicazione fatta dal Comitato per i premi Nobel ed intitolata: «*Les prix Nobel 1901*».

A pag. 8 di questo lavoro il Cleve scrive:

«A cette époque critique, il fallut toute l'énergie et toute la persévérance d'Alfred Nobel pour ne pas perdre tout espoir. Il voyagea d'un bout de l'Europe à l'autre, démontrant partout les qualités de la nitroglycérine et prouvant que la cause de presque toutes les explosions était une grossière négligence.

«Il travaillait sans cesse à ce problème: rendre l'usage de la nitroglycérine moins dangereux. L'état fluide de la nitroglycérine était un grand inconvénient, il fallait lui donner la forme solide. Le hasard vint à son aide. Un jour, en 1863, un peu de nitroglycérine avait coulé d'une tourie fêlée, et s'était mélangée à la matière d'emballage, une terre poreuse et siliceuse. L'ensemble formait un mortier épais rappelant un peu la cassonade. Ce fait frappa Nobel, qui constata

⁽⁸¹⁾ RECCHI, *Esplosivi*, in *Supplem. Ann. Enc. Chim.* del prof. Guareschi, 1908, p. 158.

que le mélange pouvait être manié sans danger, et possédait cependant la propriété de faire explosion, au moment voulu, avec la force expansive connue.

«La terre, dont il s'agit, porte en Allemagne le nom de *«Kieselguhr»*. On la trouve en abondance dans les environs de Hanovre, où on l'exploite pour divers usages.

«Cette espèce de terre se compose des carapaces microscopiques de diatomées fossiles, algues unicellulaires. Elle s'est formée dans les grands lacs qui existaient pendant certaines phases de l'époque glaciale dans les parages arrosés par l'Elbe de nos jours. C'est une poudre blanche, extrêmement légère.

«On n'avait qu'à mélanger la nitroglycérine avec cette substance calcinée et parfaitement sèche pour obtenir une pâte épaisse.

«Nobel appela ce produit la *dynamite* à cause de sa force explosive puissante, nom sans doute fort bien choisi. Cette invention fut brevetée en Suède le 19 septembre 1867».

Così restò confermata, ancora nel 1901, la leggenda che la scoperta della dinamite si dovesse al caso, alla fortuita miscela di nitroglicerina con materiale d'imballaggio, quale era la farina o silice fossile o *Kieselguhr*.

Ma io ho trovato uno dei pochi scritti del Nobel (assai poco conosciuto o forse sconosciuto anche ai biografi di Nobel) in cui egli stesso racconta ben diversamente la scoperta della dinamite. In una conferenza o lettura fatta nel 1876 alla *Société des Arts* dal titolo *«Des nouveaux agents explosifs»*⁽⁸²⁾ vi è il brano seguente:

«Les premiers essais faits avec un mélange de nitroglycérine et de poudre ordinaire démontrèrent la grande force explosive de ce liquide; mais l'ère véritable de la nitroglycérine ne date que de 1864, époque à laquelle on fit détonner une charge de nitroglycérine pure à l'aide d'une très-faible charge de poudre ordinaire. Son immense supériorité sur la poudre de mine était trop évidente pour n'être pas admise immédiatement, et la faveur dont elle fut l'objet alla sans cesse en augmentant jusqu'au moment où se produisirent quelques accidents terribles qui arrêtaient momentanément sa carrière. On adopta alors une mesure préventive consistant à rendre la nitroglycérine inexplorative, ou plutôt moins sensible, par l'addition d'une certaine quantité d'alcool méthylique, qui la dissout complètement. En l'agitant ensuite avec de l'eau, qui s'empare de l'alcool et met la nitroglycérine en liberté, on lui restitue ses propriétés explosives: de telle sorte que la même amorce fulminante qui était sans action sur le mélange de nitroglycérine et d'esprit de bois, la fait détoner très-facilement quand on l'a agitée quelques instants avec de l'eau.

Cette méthode, pour se mettre à l'abri des dangers de la nitroglycérine, bien que fortement recommandée par les chimistes, eut beaucoup de peine à être adoptée par les mineurs. En réalité, elle ne fut qu'une mesure transitoire, jusqu'au moment où la nitroglycérine solidifiée, connue sous le nom de *dynamite* (en Amérique, *giant-powder*), devint d'une application pratique (1867).

«La dynamite n'est autre chose que la nitroglycérine absorbée en plus ou moins grande quantité par certaines substances poreuses. On croit généralement que la dynamite a été découverte accidentellement. Ainsi on raconte que par suite d'une fuite survenue à un récipient contenant de la nitroglycérine, le liquide avait coulé sur une certaine variété de silice appelée *Kieselguhr*, et avait été absorbé par cette substance. Il n'en est rien. La première dynamite fabriquée ne contenait pas de silice, elle se composait d'un mélange de charbon de bois en poudre et de nitroglycérine. De nombreuses expériences ont été faites avec différentes substances absorbantes, telles que la terre cuite, la sciure de bois, le papier ordinaire, etc., avant que la silice poreuse ne fût définitivement adoptée.

«La silice poreuse absorbe en moyenne de trois à quatre fois son poids de

⁽⁸²⁾ *Mon. Scient.*, 1876 (3) T. VI, pag. 250 (V. la nota a pag. 35).

nitroglycérine: elle possède, sur les autres absorbants, l'avantage sérieux de résister à une pression assez considérable sans abandonner la nitroglycérine qu'elle renferme».

Questa leggenda è dunque sfatata dal Nobel stesso.

Si noterà poi un'altra considerazione: la miscela a base di nitroglicerina e *Kieselguhr* sarebbe avvenuta nella fabbrica Krümmel, che fu fondata nel 1865, ma Nobel stesso in una lettera del 1884 afferma di aver inventata realmente la dinamite nel 1863 e di averla perfezionata nel 1866. Anche qui però non dice esplicitamente come venne a lui l'idea di usare il *Kieselguhr*: in genere parla di sostanze porose. Se la miscela col *Kieselguhr* nella fabbrica di Krümmel è realmente avvenuta ed era conosciuta dal Nobel, che non abbia avuto nessuna influenza nel far adottare definitivamente il *Kieselguhr* e così scoprire la vera *dynamite* che fu brevettata solamente il 19 settembre 1867? Il Nobel scrive esplicitamente: *il n'en est rien*.

Dove fu scoperta la nitroglicerina? La nitroglicerina fu scoperta dal Sobrero a Torino dopo alcuni anni che era tornato da Parigi, e non fu scoperta a Parigi nel laboratorio di Pelouze, come erroneamente si è affermato e si afferma ancora da molti.

Questo errore, questa ingiustizia, di voler far credere che il Sobrero abbia scoperto la nitroglicerina nel laboratorio di Pelouze a Parigi trovasi ancora in non pochi libri di chimica quali ad esempio la traduzione francese del Wagner-Fischer, *Traité de Chimie industrielle*, 4^{me} éd. 1901, vol. I, pag. 794; nello Schmidt, *Lehrb. d. Pharm. Chemie*, vol. I. ecc. ecc.

Nel grande ed importante *Poggend. Handwört.* 1898, III, pag. 974, si trovano delle notizie ancor più inesatte; togliendo il cenno biografico su Nobel dall'*Illustrirte Zeitung*, in quel Dizionario bio-bibliografico si scrive senz'altro: «NOBEL ALFRED autodidact von unermüdl. Fleiss; bereiste 1862 Europa, um das v. Pelouze entdeckte Nitroglycerin zu verwenden, jedoch vergeblich: erfand 1867 das Dynamit, gründete mit Barte Fabriken in Engl., Span., Frankr., Russl., Deutschl. u. Oesterr.: zuletzt lebte er zurückgezogen in Paris».

Come si scorge Sobrero e l'Italia non esistono!

Il sig. Jagnaux, nell'indigesto suo zibaldone: *Histoire de la Chimie*, 1891, vol. II, p. 649, scrive senz'altro che la nitroglicerina fu scoperta nel laboratorio di Pelouze.

Con quanta tenacia si attacca l'errore!

Dumas, però, nell'*Éloge de Jules Pelouze* letto all'Accademia nel 1870, dice esplicitamente che la nitroglicerina fu scoperta dal Sobrero e fa notare il differente modo o la diversa facilità colla quale la nitroglicerina e il cotone fulminante esplodono.

«Sur un bloc de coton-poudre, on peut faire détonner un flacon tout entier de nitroglycérine. Le choc violent réduira la masse en poussière à 20 m. à la ronde, le sol sera couvert d'une neige de coton-poudre floconneux, mais chaque parcelle aura gardé la propriété explosive intacte. Enflammée une amorce fulminante sur le coton-poudre lui-même, il disparaîtra soudain avec un éclat foudroyant».

È perfettamente inutile ricordare qui tutti i libri nei quali trovasi questo errore. P. T. Cleve pure, nel suo lavoro «*Alfred Nobel, sa vie et ses travaux*» accennato più sopra, premesso alla prima pubblicazione «*Les prix Nobel*» en 1901, fatta per ordine del Comitato incaricato di conferire i premi Nobel, scrive, del Sobrero quanto segue:

«Sobrero Ascanio, né en 1812, chimiste, travailla à Paris au laboratoire de Pelouze, où il découvrit la nitroglycérine».

Ma anche recentemente, benchè sino dal 1870 il Sobrero protestasse contro questa affermazione erronea, come si scorge dalla memoria n. IX di questo volume, non pochi scrittori moderni continuano a voler far credere che il Sobrero scoprisse la nitroglicerina a Parigi. Il Chalon, ad esempio, nell'opera *Les explosifs*

modernes, Paris 1911, pag. 185, scrive: «La nitroglycérine a été découverte par le chimiste Sobrero dans le laboratoire de Pelouze à Paris».

Altri trattatisti degli esplosivi quali F. Heise (*Traité théor. et prat. des expl.*, 1907) e Biedermann (*Die Sprengstoffe*, 1910) tacciono senz'altro il nome del Sobrero. Ed invero anche nel *Dictionnaire de Chimie* del WURTZ negli articoli *Poudre et matières explosives*, vol. II, pag. 1166, e *Suppl. II*, pag. 700, a proposito della dinamite si tace affatto il nome del Sobrero.

Fa d'uopo anche dire che altri autori, imparziali, danno il merito della scoperta al solo Sobrero. Ed il Gody, a cagion d'esempio, nel suo *Traité théorique et pratique des matières explosives*, 2^{me} éd., Paris 1896, pag. 264, scrive: «La nitroglycérine fut découverte en 1847, par le chimiste italien Sobrero, mais ne fut qu'en 1863 qu'un suédois, Alfred Nobel, la fabriqua en grand sous le nom de *Nobel's Sprengöl*, pour l'employer dans l'industrie comme explosif de mine».

La Memoria di protesta che il Sobrero pubblicò negli Atti della R. Accademia di Torino nel 1870 intorno alle notizie erronee che si spargevano riguardo alla nitroglicerina, non bastò; anche in Italia, in libri italiani o tradotti in italiano, si taceva il nome di Sobrero o si continuava ad affermare che la nitroglicerina era stata scoperta a Parigi. A cagion d'esempio, a pag. 204 del vol. I del *Nuovo trattato di Chimica industriale* di Wagner tradotto da Alfonso Cossa nel 1883, è, senza alcuna osservazione in contrario, scritto: «La nitroglicerina venne scoperta nell'anno 1847 dal professore Ascanio Sobrero nel laboratorio di Pelouze a Parigi!» E qui il Cossa traduttore, avrebbe dovuto, almeno come collega del Sobrero, far notare la sconvenienza delle parole degli autori del Trattato. Cossa rimediò poi alla dimenticanza nel suo breve cenno necrologico di Sobrero nel 1889.

Il nostro Francesco Selmi invece ha sempre reso la dovuta giustizia al Sobrero e sino dal 1851 nella traduzione del *Corso di Chimica* del Regnault non dimenticò nelle sue annotazioni il lavoro del Sobrero e a pag. 622 del vol. IV descrive la preparazione e le proprietà della *glicerina fulminante*. Non così fecero altri chimici italiani.

Certo erano brutti tempi in cui inferivano ancora le gelosie, gli odî regionali, personali e di scuola, non ancora completamente spenti, purtroppo. Ma il tempo, il tempo solo, diventa poi il più giusto estimatore.

Certamente, il Sobrero avrà visto la glicerina nel laboratorio di Pelouze quando lavorava con questo chimico, perchè il Pelouze già prima del 1840 aveva studiata la glicerina,⁽⁸³⁾ ne aveva determinata la composizione, ne aveva esaminata l'azione degli acidi solforico e fosforico ottenendo gli acidi glicerosolforico e glicerosolforico.⁽⁸⁴⁾ Anzi Pelouze e Gélis⁽⁸⁵⁾ per l'azione dell'acido butirrico sulla glicerina in presenza di poco acido solforico ottennero il primo gliceride sintetico, la butirrina.

Ma tutto questo nulla toglie al merito di Sobrero di aver studiata la glicerina sotto un altro punto di vista. A lui balenò l'idea di studiare l'azione combinata degli acidi nitrico e solforico insieme, cosa alla quale il Pelouze non aveva pensato. Si sapeva che la glicerina per l'azione dell'acido nitrico si distrugge dando acido carbonico, acqua e acido ossalico (Pelouze). Altri trovarono poi che dà anche acido glicerico. L'idea di usare l'acido nitrico concentrato, e a freddo, in presenza d'acido solforico venne al Sobrero riflettendo che così si preparava il coton-polvere e che allora la glicerina era considerata come un idrato di ossido di glicerile, come l'alcol si considerava come l'idrato d'ossido d'etile. Ma certo è, che allora la glicerina non era considerata come un alcol triossidrilico, come fu poi riguardata dieci anni dopo. E che la nitroglicerina fosse una specie d'etere nitrico il Sobrero lo pensava, perchè infatti nella sua memoria dice che

⁽⁸³⁾ *A. Ch.*, 1836 (2) T. 63, pag. 19.

⁽⁸⁴⁾ *C. R.*, 1845, XXI, pag. 718.

⁽⁸⁵⁾ *A. Ch.* (3) X, pag. 455.

probabilmente cogli alcali si deve decomporre in nitrato potassico e glicerina; il che fu poi dimostrato sette anni dopo dal Williamson e dal Railton.

Secondo alcuni la piroglicerina sarebbe stata scoperta nel laboratorio di chimica della Scuola di meccanica e chimica applicata alle arti, fondata a Torino nel 1845. Tutto ciò però non è ben accertato; è anche probabile che Sobrero l'abbia scoperta quando nel laboratorio chimico dell'Arsenale lavorava con Ribotti. Come fu scoperta nel laboratorio dell'Arsenale anche la *nitromannite*.

Sulla storia della Piroxilina ha scritto un breve, ma giudizioso riassunto il Parone, già chimico nell'Arsenale militare di Torino (V. *Enciclop. Chim.* di Selmi, vol. VIII, pag. 1027-1029). Ma così egli non fece quando in un altro articolo trattò della nitroglicerina e della dinamite. Perché? Ma...

Io potrei ricordare altri fatti simili: ma è perfettamente inutile. Il tempo ha fatto giustizia e la farà meglio in avvenire.

Azione fisiologica e terapeutica della nitroglicerina. Sobrero era medico e studiò su se stesso e sugli animali l'azione fisiologica della piroglicerina. E ciò sino dal 1847. Pochi anni dopo verso il 1854 si introdusse nell'uso terapeutico, in America, sotto il nome di *glonoina*. Si vegga quanto io ho esposto sull'azione fisiologica della nitroglicerina nel *Discorso storico-critico*.

La dinamite nell'agricoltura. La dinamite e gli altri esplosivi che ne derivano sono oggi molto usati, specialmente in America, nell'agricoltura, per dissodare, per rimuovere il terreno. Sobrero si occupò anche dell'impiego della nitroglicerina in agricoltura: e qui possiamo ricordare i suoi scritti seguenti:

1) *Sull'applicazione della dinamite ai lavori di agricoltura* (*Annali della Regia Accad. di Agricoltura di Torino*, vol. XX, pag. 227).

2) *Istruzioni ad uso degli agricoltori per l'impiego della dinamite nel dissodamento dei terreni* (*Idem*, vol. XXI, pag. 73).

3) *Il bagnomaria per disgelare la dinamite* (*Idem*, vol. XXII, pag. 325).

VI.

SULLA
GLICERINA FULMINANTE O
PIROGLICERINAMEMORIA⁽⁸⁶⁾
DEL PROF. ASCANIO SOBRERO⁽⁸⁷⁾
(Comunicata dall'Autore)

Dacchè l'acido nitrico reagendo tra le mani del Schoenbein sulla fibra vegetale produsse il fulmicotone, l'analogia e l'induzione condussero i chimici a sperimentare questo reagente su molte altre sostanze, le quali nella composizione elementare s'accostano alla fibra succennata. Quindi una famiglia di corpi, i quali nella loro costituzione somiglianti tra loro, perchè rappresentano il corpo che gli ingenerò, meno acqua più acido nitrico, diversificano tuttavia gli uni dagli altri appunto, perchè non è identica la loro composizione e pel diverso tipo della sostanza da cui provengono e per la diversa proporzione d'acqua eliminata e d'acido nitrico ad essa sostituita. Io credo essere stato tra i primi⁽⁸⁸⁾ ad sperimentare l'azione dell'acido nitrico sopra materiali immediati organici diversi dalla fibra legnosa: quindi già in sul finire dello scorso 1846 io aveva ottenuto lo zucchero fulminante, poi la destrina e la gomma; quindi sperimentai sulla lattina o zucchero di latte, e questo come gli altri corpi mi fornì un composto detonante sotto la pressione. Ma tutti questi curiosi prodotti si mostrarono instabili e spontaneamente si decomposero, sia in vasi chiusi, sia in una atmosfera rinnovata. Questa circostanza fece sì, che, invece di continuare ad occuparmi di tali prodotti, mi volsi a ricercare se altri materiali immediati non più riferibili allo stesso tipo fornissero, sotto l'influenza dell'acido nitrico, prodotti somiglianti nelle proprietà a quelli che io aveva già ottenuti. Nè la mia aspettazione andò fallita. poichè la glicerina $C^6H^8O^6$ e la mannite $C^6H^7O^6$ mi diedero composti, i quali sono degni di occupare l'attenzione del chimico. Ho già parlato della glicerina fulminante in una Nota letta nel mese di febbraio alla R. Accademia delle scienze di Torino: d'allora in poi ai fatti esposti in quello scritto se ne aggiunsero di nuovi, che stimo utile unire ai primi in questo breve lavoro. La mannite fulminante è ora il soggetto di uno studio tecnico di una Commissione deputata dal nostro Regio Governo ad esaminare quale sia il valore di questa sostanza come mezzo

⁽⁸⁶⁾ Estratta dal fascic. III del T. III della *Raccolta Fisico-chimica Italiana*, Venezia, 1848, pubblicata da ZANTEDESCHI. La copia che ha servito per questa ristampa mi fu gentilmente fatta conoscere dal prof. Vincenzo Fino, che ringrazio.

⁽⁸⁷⁾ Di questa interessante Memoria fu data lettura alla Sezione di chimica del IX Congresso scientifico italiano convocato in Venezia, Diario, pag. 105. Essa in forma di lettera venne diretta al sig. segretario Selmi. Z.

⁽⁸⁸⁾ Si veggano le Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino, serie II, tom. X. *Sopra alcuni nuovi composti fulminanti ottenuti col mezzo dell'azione dell'acido nitrico sulle sostanze organiche vegetali del prof. Ascanio Sobrero*, dove esistono le prove di quanto viene nel presente scritto asserito. Z.

d'innescamento delle armi da fuoco, pel qual caso io la proposi in seguito ad esperimenti che mi lasciano molto sperare, ch'essa possa venire vantaggiosamente surrogata al fulminato di mercurio. Il lavoro della Commissione non essendo ancora terminato, io mi astengo per ora dall'entrare in particolari intorno a questo composto.

Il miglior modo di preparazione della glicerina fulminante o Piroglicerina, che vogliasi dire, consiste nel fare un miscuglio di acido solforico a 66° A. 2 vol. e d'acido nitrico a 50° A. 1 volume. Quando questo miscuglio è raffreddato vi si versa dentro $\frac{1}{6}$ circa del suo volume di glicerina scioppata. Nei primi tentativi fatti per ricercare in qual modo si comportasse col misto nitro solforico, mi era sembrato necessario operare il miscuglio della glicerina col detto misto ad una temperatura inferiore a quella del ghiaccio fondente. Sono ora convinto che questa precauzione, che era diretta ad impedire la reazione di ossidazione, che l'acido nitrico facilmente esercita sulla glicerina, non è necessaria, riuscendo ugualmente bene l'operazione quando si operi alla temperatura ordinaria, colla sola avvertenza di agitare continuamente il misto acido mentre vi si infonde la glicerina. Appena la glicerina viene in contatto dei due acidi, vi si discioglie: poco dopo, il liquido si mostra torbido: una numerosa quantità di goccioline trasparenti ed alquanto gialle viene a raccogliersi alla superficie del medesimo e vi forma uno strato trasparente: si versa il tutto in 15 a 20 volte il suo volume d'acqua fredda: la piroglicerina si separa immediatamente e precipita in fondo del vaso. Si lascia che tutta la sostanza si sia raccolta. Si decanta l'acqua acida, a cui se ne sostituisce della nuova per esportare gli acidi liberi: questa operazione si ripete finchè nelle acque di lavatura scompajono i segni di acidità: a questo punto si pone la piroglicerina in una capsula, e si essicca sotto la campana della macchina pneumatica.

La piroglicerina ha 1,60 di densità: non ha odore, ha un colore leggermente giallo: che però non sembra dipendere che da qualche materiale straniero contenuto nella glicerina, che raramente si ottiene pura se in quantità assai ragguardevole. Ha un sapore dolciastro aromatico. Giova l'andar cauti nell'esplorare questa proprietà, attesa la sua azione venefica pronunciatissima. Versata su d'un foglio di carta vi fa una macchia come d'olio. È liquida anche a -20°C . Non è volatile. È insolubile nell'acqua, solubilissima per l'incontro nell'alcool e negli eteri. La soluzione alcoolica fornisce coll'addizione d'acqua un precipitato liquido di piroglicerina. Il calore non decompone (entro certi limiti) la piroglicerina, a $+100^{\circ}\text{C}$, essa sembra conservarsi inalterata; se se ne pone una gocciola su di una lamina di platino, che gradatamente si scalda sulla lampada a spirito, si scorge la decomposizione incominciare per lo svolgimento di vapori rutilanti. A temperatura elevata la decomposizione si fa più rapida e con deflagrazione accompagnata da fiamma. Rimane alquanto carbone residuo. Quando però una piccola quantità di piroglicerina trovasi rapidamente invasa da calore sufficiente per determinare la decomposizione, questa ha luogo con violentissimo scoppio. Una gocciolina di qualche centigramma produce una detonazione come di fucile. Per poca che sia la materia, il recipiente, se non è saldissimo, si frantuma con pericolo dell'operatore. Si può tentare lo sperimento senza danno, ponendo una gocciola di piroglicerina su di un vetro d'orologio e toccandola con una lamina metallica incandescente. La piroglicerina detuona potentemente

sotto la percussione: una gocciola che si ponga su l'incudine, se vien percossa dal martello, si decompone con violenza grandissima e si converte intieramente in prodotti gazzosi, con iscoppio. Ciò ha luogo anche colla piroglicerina non seccata. Questa sostanza è perciò nel piccolissimo novero dei corpi liquidi detonanti sotto l'urto meccanico. Singolare è l'azione venefica di questa sostanza sulla economia animale. Basta porne una gocciolina sulla lingua e quindi sputarla per provare per più ore una forte emicrania, con istanchezza degli arti inferiori. Una dose non maggiore di tre o quattro centigrammi uccide un cagnolino da latte. Questa proprietà venefica venne verificata anche su d'un sorcio e su d'un porchetto d'India.

La piroglicerina opera come ossidante sul fosforo, sul potassio, sul rame, ecc. Colla potassa si discioglie sotto l'influenza del calore e s'imbrunisce. Coll'acido cloridrico fornisce cloro, e forma come una specie di acqua regia. L'analisi di questa sostanza non mi fu ancora possibile.⁽⁸⁹⁾ Come corpo liquido non si può tritare nel mortajo coll'ossido di rame: se si versa nel tubo a combustione, essa si raccoglie in un punto, e quando la decomposizione incomincia produce o detonazione o proiezione dell'ossido negli apparecchi condensatori. — Quali sieno le possibili applicazioni di questo corpo liquido detonante sotto la pressione, non si può ancora presumere, e sta all'esperienza ulteriore il dimostrarlo.

P. S. Aggiugnerò che, conservata la piroglicerina sotto l'acqua, diede segni di decomposizione durante più mesi, svolgendo biossido d'azoto: l'acqua dava indizii di cianogeno. Ora sembra che la decomposizione sia sospesa. Il fatto di questa spontanea decomposizione non è tuttavia costante.

ANNOTAZIONI

Questa memoria è poco più di un riassunto di quella precedente presentata alla R. Accademia delle Scienze di Torino nel febbraio 1847: questa breve memoria letta al Congresso degli Scienziati italiani in Venezia nel 1848 fu presentata a nome del Sobrero da Francesco Selmi. Vi sono però, come dice l'autore stesso, alcuni fatti nuovi trovati dopo la presentazione della memoria suindicata.

Si noterà che già in questa memoria presentata al Congresso di Venezia del 1847, pochi mesi dopo scoperta la nitroglicerina, il Sobrero ne modifica il metodo di preparazione ed invece dell'acido nitrico a 43° Bé (circa 71% di HNO³), adopera l'acido più concentrato, anzi quasi anidro, a 30° (circa 99,7% di HNO³). Concentrazione e proporzioni che mantenne poi anche nella nota pubblicata nel 1860.

Pubblico volentieri anche questa breve nota, presentata al Congresso di Venezia, e l'altra seguente, per far vedere come il Sobrero sempre dal 1847 al 1860 avesse tenuto in vista la sua piroglicerina.

⁽⁸⁹⁾ La formola probabile della piroglicerina sembra essere C¹²H¹⁴O⁷, 5(AzO⁵), che corrisponde a questa 14(HO)+9(CO²)+5Az, che rappresenterebbe i prodotti della sua decomposizione (nota di Sobrero). Queste formole furono poi corrette in seguito.

VII.

SUR LA MANNITE NITRIQUE⁽⁹⁰⁾ PAR M. SOBRERO.

«Depuis qu'on s'occupe de la réaction de l'acide nitrique sur les substances organiques, on a trouvé un nombre de corps très-intéressants pour la science: mais les arts n'ont eu pour leur part que le coton fulminant, dont toutefois le sort est encore bien incertain. En attendant que la question soit résolue quant au coton, j'annonce à l'Académie qu'un autre corps fulminant au plus haut degré est fourni par la réaction de l'acide nitrique sur la mannite, la mannite nitrique dont MM. Flores Domonte et Ménard ont déjà donné la composition.

«La mannite fulminante possède la propriété de détoner sous le coup de marteau avec la même violence que le fulminate de mercure, et produit, dans sa décomposition, la chaleur nécessaire pour enflammer la poudre à fusil. Dès que je connus cette propriété, j'ai marché à l'application: j'ai préparé moi-même des capsules dans lesquelles j'ai remplacé le fulminate par un peu de mannite nitrique cristallisée dans l'alcool: j'en ai amorcé un fusil de chasse, et j'ai déterminé la décharge de l'amorce tout comme je l'aurais fait avec les capsules ordinaires. Des expériences en grand vont, j'espère, être faites pour déterminer les moyens les plus convenables pour substituer cette substance au fulminate de mercure; mais, dès à présent, je pense pouvoir établir quelques propositions à cet égard:

» 1°. La mannite fulminante sera toujours à meilleur marché que le mercure fulminant;

» 2°. Elle est plus commode à préparer, et n'expose pas les ouvriers aux dangers très-graves auxquels sont exposés ceux qui fabriquent la poudre fulminante.

» Elle doit être moins chère que le mercure fulminant, parce que la manne a un prix qui n'est pas très-élevé; parce que la préparation de la mannite fournit comme résidu la substance non cristallisable, mêlée avec un peu de mannite, qui peut encore être employée dans la médecine et dans l'art vétérinaire comme substance purgative; parce que, d'après les analyses de MM. Flores Domonte et Ménard, la mannite, se changeant en mannite nitrique, doit augmenter considérablement de poids (de 100 à 225).

» Elle est moins dangereuse pour la préparation et pour la manipulation: en effet, la préparation n'est accompagnée que du dégagement de quelques vapeurs d'acide nitrique. La mannite fulminante ne détone que sous un coup violent entre corps durs; une chaleur graduellement appliquée la fait fondre, la décompose ensuite, mais sans détonation. On peut, en effet, placer de la mannite fulminante sur un morceau de papier, la toucher avec un charbon ardent, et la fondre sans en déterminer la détonation. On peut brûler le papier sur lequel est la substance, et décomposer celle-ci sans détonation.

⁽⁹⁰⁾ *Comptes Rendus*, 1847, T. XXV, pag. 120-121; *Annalen di Liebig*, vol. 64, pag. 397; e riassunta nel *L'Institut*, 1847, T. XV. pag. 233.

» Enfin la mannite fulminante se décompose sous le choc du marteau sans produire de résidu, et, à ce qu'il paraît, sans produire de vapeurs nitreuses. Elle paraît se réduire complètement en acide carbonique, eau et azote. En outre, elle se conserve indéfiniment sans décomposition».

ANNOTAZIONI

Anche la scoperta della *nitromannite* si deve indubbiamente al Sobrero,⁽⁹¹⁾ se non prima certo contemporaneamente a Domonte e Ménard. Oggi ha importanza come esplosivo.

A proposito della nitromannite il Gerhardt nel suo *Traité de Chim. org.*, 1834, II, pag. 577, ricorda Flores Domonte e Ménard⁽⁹²⁾ come se fossero gli unici scopritori della nitromannite, poi accenna anche a Sobrero. Ma il Gerhardt si dimostrò poco giusto verso Sobrero anche perchè nei suoi *Comptes Rendus des travaux de chimie*, 1847, pag. 233, mentre ricorda il lavoro sulla nitromannite di F. Domonte e Ménard⁽⁹³⁾ tace affatto di Sobrero. Il Sobrero stesso afferma che la nitromannite fu preparata contemporaneamente da lui e da Domonte e Ménard, ma che questi pubblicarono prima il loro lavoro.

Le analisi della nitromannite fatte da Domonte e Ménard erano errate.

La composizione esatta della nitromannite fu poi stabilita solamente dallo Strecker.⁽⁹⁴⁾ Lo Strecker a proposito della nitromannite dice: «Domonte e Ménard come anche Sobrero, hanno per trattamento della mannite, ecc. ecc.».

Strecker considerò la nitromannite come una trinitromannite derivante da $C^6H^7O^6$, ma il Gerhardt, che allora col Laurent correggeva tante formole, fece vedere che la mannite propriamente deve essere $C^6H^{14}O^6$ e che quindi la nitromannite si deve, come è infatti, considerare come una esanitromannite $C^6H^8(O.NO)^6$.

Il Sobrero sino dal 1847 fece delle esperienze sull'impiego della nitromannite come esplosivo; delle esperienze si fecero anche dopo, nell'Arsenale di Torino, ed il Sobrero stesso ne discorre nella sua memoria: *Alcuni appunti riguardanti la nitroglicerina, la nitromannite e la cellulosa nitrica* (V. questo volume, pag. 52 e seg.). E che si potesse applicare utilmente il Sobrero lo dimostrò, e fece notare queste condizioni fondamentali: 1° la nitromannite è meno costosa del fulminato di mercurio; 2° si prepara facilmente e senza pericolo; 3° è, più del fulminato di mercurio, facile a maneggiarsi senza danno; 4° si conserva senza alterazione. Ma una Commissione nominata allora dal Governo Sardo, ritenne non troppo sicura la conservazione della nitromannite. Però le ricerche posteriori hanno dimostrato che la nitromannite ben purificata si conserva bene inalterata.

Ed ora, infatti, si trova descritta la nitromannite nei migliori trattati sugli esplosivi. Ecco, ad esempio, quanto scrive il Gody nel suo *Trattato teorico e pratico degli esplosivi*:

«La nitromannite impure se décompose rapidement à la lumière; lorsqu'elle a été purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool, elle se conserve bien à l'abri de la lumière solaire.

«Les essais faits en France ont montré que la nitromannite camphrée peut être employée sous forme de pétards, dans les mêmes conditions que la dynamite et le coton-poudre sec et qu'elle donne, à charge égale, des effets sensiblement supérieurs.

⁽⁹¹⁾ *Mem. R. Accad. Scienze*, Torino. Seduta 31 gennaio 1847, C. R., T. XXIV, 1847, p. 247 e T. XXV, pag. 121.

⁽⁹²⁾ *Recueil des trav. de la Société d'émulation pour les scien. pharm.*, Avril 1847, p. 104, e C. R., T. XXIV, p. 390.

⁽⁹³⁾ Questi chimici non hanno mai più fatto nulla, riguardo a lavori scientifici.

⁽⁹⁴⁾ *A.*, 1850, T. 73, p. 66.

«Les capsules à 1gr.,5 provoquent son explosion alors même que l'explosif à l'état comprimé a été immergé et est saturé d'eau. La décomposition se fait d'après l'équation: $C^6H^8(NO^2)^6O^2 = 6CO^2+4H^2+3N^2+O^2$.

«La force de la nitromannite est presque identique à celle de la nitroglycérine (GODY, *Traité théorique et pratique des matières explosives*, 2^{me} édit., Paris 1896, pag. 319).

Anche il Berthelot afferma che la nitromannite quando sia ben purificata può essere conservata, fuori del contatto della luce solare, per molti anni (*Sur la force des matières explosives*, 1883, t. II, pag. 204).

«La nitromannite, scrive Berthelot, détone par le choc de fer sur fer avec plus de facilité que la nitroglycérine, mais un peu plus difficilement que le fulminate de mercure. Elle est intermédiaire par ses propriétés brisantes. Elle détone par le choc de cuivre sur fer ou cuivre et même de porcelaine sur porcelaine, pourvu que ce dernier choc soit violent» (loc. cit.).

Gli effetti della nitromannite furono già studiati dalla *Commission des substances explosives* istituita a Parigi nel 1878.

Attualmente si fanno in Italia delle esperienze per l'applicazione in grande della nitromannite e si cerca anzi di preparare su vasta scala la mannite. Questa sostanza, come si sa, si estrae dalla manna, ma ora è molto costosa, perchè la produzione è lieve ed il consumo aumentato. Si è pensato di preparare la mannite sintetica dalla inulina, o meglio dal levulosio che ne deriva per idrolisi, mediante un processo speciale di riduzione elettrolitica, allo scopo di poter preparare economicamente la nitromannite. Ecco dunque un'altra sostanza scoperta dal Sobrero, la quale dà vita, può dirsi con molta probabilità, ad una nuova industria, che speriamo di poter chiamare prettamente italiana. (Si vegga il *Discorso storico-critico*).

La nitromannite fu già proposta in sostituzione del fulminato di mercurio come agente detonatore.

VIII.

SUR LA PYROGLYCÉRINE⁽⁹⁵⁾

PAR LE DOCTEUR

ASCANIO SOBRERO.

La meilleure méthode de préparation de la glycérine fulminante ou pyroglycérine consiste en ceci: on fait un mélange de 2 volumes d'acide sulfurique à 66° et 1 volume d'acide nitrique à 50°. Quand le mélange est refroidi, on y ajoute un sixième environ de son volume de glycérine sirupeuse.

Ce corps se dissout tout de suite dans le mélange nitrosulfurique: peu après le liquide se trouble, et une quantité de gouttes transparentes jaunâtres vient se réunir à sa surface et y forme une couche transparente.⁽⁹⁶⁾

On verse le tout dans un vase contenant 15 à 20 fois son volume d'eau froide. La pyroglycérine se sépare immédiatement et se précipite au fond du vase. On décante l'eau acide, et on y substitue de l'eau pure. On lave ainsi le produit jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide. Alors on place la glycérine dans une capsule et on la sèche sous la cloche d'une machine pneumatique.

La pyroglycérine a une densité de t. 60: elle n'a pas d'odeur et est légèrement colorée en jaune; cette couleur paraît dépendre de quelques matières étrangères contenues dans la glycérine, qu'on n'obtient pure que très-difficilement. Elle a une saveur douceâtre, agréable et a des propriétés toxiques.

La pyroglycérine tache le papier comme une huile. Elle est encore liquide à 20°. Elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther: elle est précipitée par l'eau de sa solution alcoolique. La pyroglycérine n'est pas volatile, elle supporte la température de +100°. Si on chauffe graduellement une goutte de ce produit sur une lame de platine, on le voit se décomposer avec dégagement de vapeurs nitreuses. A une température élevée, la décomposition est rapide avec déflagration et flamme, et il reste un peu de charbon. Si une petite masse de pyroglycérine est rapidement chauffée à un degré capable d'en déterminer la décomposition, celle-ci a lieu avec une détonation violente. Une goutte de quelques décigrammes peut produire une détonation semblable à un coup de fusil: si le vase dans lequel on opère n'est pas

⁽⁹⁵⁾ *Répertoire de Chimie appliquée*, pubb. da la *Soc. Chim. de Paris*, 1860, T. II, pag. 440-401. *Moniteur Scient.*, 1862, pag. 164-165 e riprodotta ancora nel *Mon. Scient.*, 1865, pag. 754-755. E riassunta in *Jahresb. f. Chem.*, 1860, pag. 153, e nel *Zeits. f. Chem. u. Pharm.*, 1861, pag. 76.

⁽⁹⁶⁾ «Dans les premiers essais que j'ai faits en étudiant l'action du mélange des deux acides sur la glycérine, il m'avait semblé nécessaire d'opérer la réaction à une température inférieure à zéro. Je suis convaincu que cette précaution, qui avait, pour but d'empêcher une réaction d'oxydation que l'acide nitrique exerce facilement sur la glycérine, n'est pas nécessaire, et que l'opération réussit également bien en opérant à la température ordinaire, avec la seule attention d'agiter constamment les acides pendant qu'on y ajoute la glycérine» (nota di Sobrero).

très-fort, il se brise.

On peut tenter l'expérience sans danger en plaçant une goutte de pyroglycérine sur un verre de montre et la touchant avec une lame métallique rougie au feu. La pyroglycérine sèche détone par la percussion. Une goutte placée sur une enclume et frappée avec un marteau se décompose avec une très-grande violence et se réduit entièrement en produits gazeux. Humide, elle se comporte également. Ce corps est donc au nombre, très-restreint, des corps liquides explosifs. La pyroglycérine exerce une action toxique sur l'économie animale: il suffit d'en placer une goutte sur la langue, même en l'expulsant immédiatement, pour souffrir pendant plusieurs heures un mal de tête avec lassitude. 3 ou 4 centigrammes introduits dans l'estomac ont tué un cochon de lait. Cette propriété toxique a été reconnue sur une souris et sur un cabiai. La pyroglycérine agit comme oxydant sur le phosphore, le potassium et le cuivre. Avec la potasse, elle se dissout à chaud et brunit: avec l'acide chlorhydrique, elle donne du chlore et produit une espèce d'eau régale.

ANNOTAZIONI

Penso sia stato opportuno il ristampare questa breve nota perchè sembrami assai poco conosciuta: non la trovo nemmeno accennata, da coloro che hanno scritto intorno alla vita ed alle opere del Sobrero.

Io esprimo il mio parere, e dico che molto probabilmente è stata la lettura di questa breve nota del Sobrero pubblicata nel 1860 e nel 1862, sulla preparazione e le proprietà fondamentali della nitroglicerina, che ha spinto il Nobel a preparare la nitroglicerina industrialmente e ad utilizzarla quale esplosivo.

Prima del 1860, come appare dallo scritto di Cleve e di altri biografi del Nobel, non sembra che questo inventore avesse pensato alla nitroglicerina. Il *Répertoire de Chimie appliquée* pubblicato dalla *Société Chimique de Paris*, era una delle pubblicazioni più reputate e conosciute dai chimici e industriali di tutti i paesi.

Chevreul nella seduta del 17 luglio 1865 lesse o presentò all'*Académie des Sciences* di Parigi una nota di A. Nobel intitolata:⁽⁹⁷⁾

Résultat des expériences de sautage faites avec la nitroglycérine à la mine de la Vieille-Montagne.

Questa nota del Nobel era stata esaminata da una Commissione dell'Accademia composta da: Chevreul, Combes, Regnault, Piobert, Morin e Pelouze.

Questa comunicazione di Nobel fu quasi subito riassunta nel *Moniteur Scientifique*⁽⁹⁸⁾ il cui direttore Dr Quesneville la fece seguire da alcune osservazioni che fanno vedere in quale conto era tenuto il Sobrero; il quale in questa occasione non fu nemmeno nominato dal Nobel. Il Quesneville, che ha sempre riconosciuto nel Sobrero il vero ed unico scopritore della nitroglicerina, riprodusse la nota del Sobrero quasi per intero, benchè fosse già stata pubblicata nel *Répertoire* del 1860 e nel *Mon. Scient.* stesso del 1862, e la fece seguire dalle osservazioni seguenti:

«D'après cette reproduction que nous faisons du *Moniteur Scientifique* du 1^{er} mars 1862, pag. 164, on voit que la note d'aujourd'hui (del Nobel) n'a d'autre mérite que l'application faite en grand du produit découvert par A. Sobrero. C'est du reste ce que M. Pelouze avait fait observer à l'Académie après la

⁽⁹⁷⁾ *Comptes Rendus*, 1865, T. 61, pag. 122; *Pharmac. Journ.*, 1869, t. X.

⁽⁹⁸⁾ *Mon. Scient.*, 1865, pag. 754.

communication de M. Chevreul; il avait revendiqué pour A. Sobrero la pyroglycérine détonante».

Poco dopo la pubblicazione del Nobel, apparve nei *C. Rendus*, T. 63, pag. 189, una nota di Emile Kopp presentata dal Daubrée nella seduta 23 luglio 1866, intitolata: *Sur l'emploi de la nitroglycérine dans les carrières de grès vosgien, près de Saverny*.

Il metodo di preparazione e le proprietà della nitroglicerina indicate dal Kopp sono precisamente identiche a quelle dichiarate dal Sobrero nel 1847 e specialmente nella breve nota del 1860. Ricorda anche le proprietà fisiologiche che sono pressochè quelle indicate dal Sobrero. Ma, *more solito*, anche in questa nota del chimico alsaziano, si tace affatto il nome del Nostro. Ed il Sobrero se ne ricordò nella sua reclamazione di priorità nel 1870.

Questa noterella del Sobrero, breve, in cui si dà la preparazione e le principali proprietà della nitroglicerina, pubblicata in giornali francesi conosciuti da tutto il mondo chimico, nel 1860, poi nel 1862 e 1865, ha secondo me un'alta importanza storica. Egli dice chiaramente che la piroglicerina è un violento esplosivo e che si trasforma intieramente in prodotti gassosi.

Notisi poi che il metodo di preparazione brevemente descritto qui è quello poi in fondo che servì per la preparazione in grande. Ed è da questo momento che il metodo, modificato in alcune modalità, viene applicato da Praeger e Bertram, da Liebe, da De Vrij, da Liecke, da Emile Kopp, da Champion e Pellet, ecc.

ALCUNI APPUNTI RIGUARDANTI LA
NITROGLICERINA, LA NITROMANNITE E LA
CELLULOSA NITRICA.⁽⁹⁹⁾

Della Nitroglicerina.

Debbo volgere ai miei Colleghi una preghiera perchè mi perdonino se imprendo a trattenerli di cosa che me personalmente riguarda, cioè della scoperta della Nitroglicerina. Non per vana gloria, ma per solo amor di giustizia prendo ora la parola. D'altronde non si tratta di apprezzamento di meriti, ma solo di accertamento di fatti, e questi parlano abbastanza eloquenti, perchè le conseguenze ne derivino di per sè. I fatti, anche contemporanei, talvolta o si ignorano, o si travisano, ed è opera lodevole il presentarli o ricostituirli nella loro vera sembianza, affinchè a ciascuno si attribuisca nei progressi della scienza quella parte anche piccola di merito che gli è dovuta.

Ora fa un anno venni a conoscenza di un volumetto che porta per titolo: *Revue scientifique et industrielle*⁽¹⁰⁰⁾ datomi in dono cortese dall'Autore il sig. Emilio KOPP, Prof. di Chimica nel Museo industriale italiano, e con cui ho da molti anni contratti legami di stima e di amicizia. In quel volumetto che versa sopra argomenti di chimica applicata, alla pagina 141 lessi questa proposizione: *La nitroglycérine fut obtenue pour la première fois en 1845 par M. SOBRERO, chimiste italien travaillant au laboratoire de M. PELOUZE à Paris.* — In un'altra Memoria che ha per titolo: *Nozioni sulle materie fulminanti*, dei signori GONELLA, Capitano d'artiglieria, e S. PARONE, Chimico presso il laboratorio di precisione, pubblicata nel *Giornale d'Artiglieria* in Torino nel 1867, leggesi a pag. 43: *Nel 1846, appena il mondo scientifico venne edotto della scoperta di SCHÖNBEIN (la cellulosa nitrica o cotone polvere) un giovane chimico italiano, in allora allievo e collaboratore di PELOUZE... scoperse la nitroglicerina.*

Queste indicazioni dell'epoca in cui fu preparata per la prima volta la nitroglicerina, tuttochè inesatte, non mi fecero grande impressione, nè credetti si convenisse reclamarne la rettificazione, contento che per esse fosse accertato che a me era dovuta la scoperta di quel singolarissimo corpo, del quale i vantaggi pratici debbono essere ben rilevanti, se a malgrado dei gravi casi, e dei veri eccidii onde fu cagione, pure si fabbrica ora industrialmente su grande scala, e si adopera a produrre effetti di mine che sconquassino montagne, rovescino bastimenti, ecc.

Un debito di riconoscenza mi impone qui di rammentare che nell'Accademia delle Scienze di Parigi, nella seduta del 17 luglio 1865, in cui il sig. NOBEL, Ingegnere svedese, presentava documenti pratici che dimostravano la potentissima forza esplosiva della nitroglicerina, il Prof. PELOUZE prendeva spontaneamente la parola per rivendicare a me, suo

⁽⁹⁹⁾ *Atti R. Accad. delle Scienze di Torino*, 1869-70, vol. V, pag. 665-682 (adunanza del 10 aprile 1870).

⁽¹⁰⁰⁾ Strasburgo, 1869.

antico allievo, la scoperta di questo corpo, dandomi così un'ultima prova di quella benevolenza, di cui mi fu generoso, e della quale conserverò sempre grata e preziosa memoria.

Ma qui non ha fine la storia di questa scoperta, giacchè or sono pochi giorni, in un diario francese di scienze applicate, *Le Technologiste*, diretto dal sig. MALEPEYRE, appunto nel fascicolo di marzo del corrente anno 1870, a pagina 312, lessi un articolo intorno ad alcuni miscugli che si preparano col mezzo della nitroglicerina, ed al 2° alinea trovai questa espressione: M. NOBEL, *inventeur de la Nitroglycérine et de la Dynamite, etc.* Di fronte a così formale asserzione, mi parve che il tacere sarebbe una biasimevole noncuranza, e quasi un assentimento ad un errore di storia che pure è facile a rettificarsi. Per la quale ragione io credei si convenisse inviare per lettera al sig. MALEPEYRE una breve notizia sull'argomento, con preghiera d'inserirla nel medesimo suo giornale; e giudico pure si convenga pubblicare alcun che in proposito negli Atti nostri, i quali sono abbastanza diffusi in Italia e fuori, perchè io possa sperare che per essi ancora la verità si faccia bastevolmente conoscere.

Della nitroglicerina la prima notizia fatta di pubblica ragione, ha la data del 21 febbraio 1847. Alcuni de' miei onorevoli Colleghi si rammentano ancora che in quell'epoca io lessi qui, in una adunanza ordinaria, una Memoria che porta il titolo: *Sopra alcuni composti fulminanti ottenuti col mezzo dell'azione dell'acido nitrico sulle sostanze organiche vegetali.* Essa trovasi inserita nel Tomo x della Serie seconda delle nostre Memorie. In quello scritto, dopo aver fatto cenno di parecchi composti nitrici ottenuti collo zucchero, colla mannite, colla lattina, io descriveva minutamente quanto accade quando si fa mescolanza di glicerina densa a modo di sciroppo con un misto d'acido nitrico e d'acido solforico concentrati, e diceva come in tal modo ottenessi il nuovo corpo, la *glicerina fulminante* o *nitroglicerina*, di cui inoltre io qui presentava per saggio non meno di 300 gr. In quello scritto sono accennati i caratteri che distinguono questo prodotto, e i varii suoi scioglenti, ed il modo suo di comportarsi al calore, e sotto la percussione, e gli effetti suoi sull'economia animale, tutto in una parola quanto ora si conosce intorno a questo corpo, se si eccettui la sua volatilità per una regolata applicazione del calore, e la sua solidificazione pel raffreddamento, che non potei ottenere quantunque possibile; e queste conoscenze erano il frutto di ricerche di molti mesi, durante i quali io maneggiai e cimentai in diverse maniere quantità non ispregevoli di nitroglicerina, le quali avrebbero potuto, scoppiando, mandare in rovina l'intero laboratorio e chi vi lavorava.

Non è adunque nè nel 1845 nè nel 1846 che si scoprì la nitroglicerina, ma nel 1847, e non ho quasi mestieri di osservare che ricerche chimiche che erano un'ampliamento ed una conseguenza di quelle di SCHÖNBEIN sulla cellulosa nitrica, non potevano essere di epoca anteriore al 1847, poichè i fatti scoperti dal chimico di Basilea datano dal 1846.

Rammerò ancora che nell'autunno del 1847, mentre tenevasi in Venezia il IX Congresso degli Scienziati Italiani, avendo io potuto raccogliere alcune nuove osservazioni intorno al corpo di cui è questione, ne feci argomento di lettera cui diressi al Prof. Francesco SELMI, che era in quel Consesso Segretario della sezione di chimica. E quella lettera fu letta ai Chimici colà raccolti, e fu stampata negli Atti del Congresso, a pag. 105. Poi, più tardi, quella medesima comunicazione fu pubblicata dal

Professore ZANTEDESCHI nella sua *Raccolta fisico-chimico-italiana, nel Tomo III. fasc. III, per l'anno 1848*. — Chi legge le accennate pubblicazioni può di leggeri convincersi che, quanto alla storia chimica, ai caratteri della nitroglicerina, non vi si aggiunse nulla con ricerche posteriori; e quanto al metodo di preparazione, l'essenza del procedimento è ancora al presente quale io lo descrissi e lo seguii, benchè mutato per la forma degli strumenti e per alcune avvertenze pratiche insegnate dal NOBEL e dal KOPP, perchè la fabbricazione in grande e per uso delle arti presentasse minori i pericoli delle esplosioni, che tuttavia non sempre si possono evitare.

Un'ultima osservazione. Nel fissare l'epoca della scoperta della nitroglicerina nel 1845 o nel 1846 si aggiunse che io era allora *allievo e collaboratore del Prof. PELOUZE di Parigi*. Io mi glorio di essere stato allievo e collaboratore di quel sommo Chimico di Parigi, dall'ottobre 1840 fino all'aprile 1843. La riconoscenza che ho per lui, sarà in me eterna, come eterno sarà il rammarico della sua perdita: ma io aveva già lasciato il suo laboratorio fin dall'aprile 1843, e nel 1847 io era già da due anni insegnante la chimica applicata alle arti nelle Scuole tecniche di questa città, sotto la direzione del Ministero dell'Interno. La nitroglicerina è pertanto frutto di lavoro esclusivamente italiano, e di opera assidua di chi, se nella sua carriera di studi e lavori non ha potuto molto contribuire ai progressi della scienza, ha tuttavia la coscienza d'aver fatto quanto ha potuto per questo nobile scopo, e crede aver ragione di reclamare e pel suo paese e per se stesso il merito di una scoperta, il cui valore da ciò solo si potrebbe argomentare che altri in tutto od in parte amerebbe potersela attribuire.

Terminando questo cenno dirò schiettamente che ripensando alle vittime che la nitroglicerina ha fatte colle sue esplosioni, ed ai tremendi danni che ne derivarono e ne deriveranno ancora, quasi mi vergogno d'aver scritte queste parole di rivendicazione della sua scoperta; e solo mi conforto pensando: 1° che nella necessaria concatenazione dei lavori di chimiche indagini, la nitroglicerina si sarebbe pur tosto o tardi rinvenuta, se non da me, da altri Chimici che avrebbero percorsa la via segnata dallo SCHÖNBEIN: 2° che i lavori presenti e futuri, diretti all'utile impiego di un corpo così violento e pericoloso, giungeranno a farlo più docile ai voleri dell'uomo, sicchè tutti gli utili rimangano della scoperta, scervi da quelle tristi conseguenze che finora tratto tratto si dovettero lamentare.

Della Mannite nitrica o Nitromannite.

Nel medesimo anno 1847, in cui con una specie di impazienza febbrile i Chimici si adoperarono nel cercare i composti nitrici delle materie organiche, io ottenni la *mannite nitrica*, e ne tenni parola in questo Connesso nella Memoria succitata del 5 luglio. In quel torno i signori FLORES-DOMONTE e MÉNARD erano intenti al medesimo ordine di ricerche, e prima di me facevano cenno del medesimo prodotto, la nitromannite, alla Accademia delle Scienze di Parigi nella seduta dell'8 marzo. Contemporaneo probabilmente dei due citati Chimici, debbo ad essi cedere il posto per la scoperta di questo corpo, che io tuttavia ricordo aver già conosciuto e preparato quando essi fecero la loro comunicazione all'Accademia succitata.

Se non che lo studio di questo nuovo prodotto fu in quell'epoca da

me diretto ad una applicazione della quale solo io feci un breve cenno in una lettera che io dirigeva in quell'anno stesso all'ottimo mio Maestro il Prof. PELOUZE, il quale si compiacque di farne parola all'Accademia Francese nella seduta del 19 luglio dell'anno medesimo. Io mi permetterò ora di dire brevemente di ciò che per me fu fatto su questo argomento, benchè all'intento l'esito non corrispondesse così pienamente siccome io mi aveva dapprincipio immaginato, e desiderato.

La mannite nitrica, a differenza dei molti altri prodotti nitrici dei corpi organici, si ottiene facilmente in cristalli, che, fragili, si possono ridurre in polvere, ed umettati con un liquido conveniente si prestano all'impastamento, ed alla granulazione. La polvere seccata all'aria libera, od in un seccatoio a non elevata temperatura non attrae l'umido atmosferico. Esplosiva sotto la percussione, essa mi parve tosto atta a sostituirsi alle preparazioni fulminanti colle quali si caricano le esche fulminanti dei fucili a percussione. E questa fu l'applicazione a cui mi volsi nel citato anno 1847, ed a cui mi applicai veramente con ardore, persuaso che sarebbe stato un vero progresso nell'arte della guerra lo sbandire affatto dall'innescamento delle armi il fulminato di mercurio, corpo pur troppo pericoloso, nel fabbricarlo, nel conservarlo, e specialmente nelle manipolazioni necessarie all'impastarlo ed al caricarne i cappelletti a percussione.

I primi saggi fatti in questa direzione mi furono di potente incoraggiamento. Vuotati, con riscaldamento, alcuni cappelletti a fulminato di mercurio per uso di caccia, li caricai con una mescolanza di nitromannite cristallizzata, e solfuro di antimonio: questo era destinato, come corpo duro, a facilitare la diffusione della percussione a tutta la carica: poi coi cappelletti così preparati mi feci a sparare un'arma da fuoco portatile, carica con polvere pirica comune, e l'esito fu che sempre avvennero e lo scoppio del cappelletto, e lo sparo dell'arma. Si fu in allora che, coll'intendimento di volgere il frutto delle mie esperienze a vantaggio del nostro paese, mi diressi per lettera al Ministro dell'Interno da cui dipendevano le Scuole tecniche, nelle quali io era insegnante, riassumendo in poche parole i fatti osservati, e ponendo la mia scoperta a disposizione dei reggitori nostri, perchè volessero con esperienze ulteriori fecondarla, se utile. I vantaggi della sostituzione della nitromannite al fulminato di mercurio, conseguenza di uno studio accurato delle proprietà di quella sostanza, si riassumevano da me in questi punti:

1° La nitromannite è meno costosa del fulminato di mercurio. 2° Si prepara facilmente e senza pericolo. 3° È più del fulminato di mercurio facile a maneggiarsi senza danno. 4° Si conserva senza alterazione.

In conseguenza di quella comunicazione, e per ufficii fatti dal Ministero dell'Interno, si nominava dal Ministero della Guerra una Commissione di Ufficiali d'artiglieria, a cui si univano, come Membri del Consiglio delle miniere, due dei nostri onorevoli Colleghi dell'Accademia, il compianto Comm. CANTÙ ed il Comm. Angelo SISMONDA. Di essa Commissione faceva pure parte un distinto Chimico, il sig. RIBOTTI, Sotto-Tenente d'artiglieria, e Capo operatore del laboratorio chimico dell'Arsenale.

Sarebbe e troppo lunga bisogna ed inutile il riferire tutto quanto si fece dalla Commissione summenzionata, e solo mi restringerò a riferire quei risultamenti ai quali si pervenne, e pei quali si illustra in qualche

modo e la natura della nitromannite ed il valore della proposta applicazione.

Nel mese di agosto del detto anno 1847 e nel laboratorio chimico dell'Arsenale, io preparai insieme col Chimico RIBOTTI la nitromannite, variando le proporzioni della mannite e degli acidi nitrico e solforico.

Esperimentammo insieme sulla miglior maniera di ottenere pura la nitromannite, e sui miscugli che più convenivano per essere granulati e per essere impiegati nel caricamento delle esche fulminanti, le quali poi si sottoposero a pratici esperimenti con armi da guerra e per mano di militi d'artiglieria, e comparativamente ad esche caricate con fulminato di mercurio.

I risultamenti di tali esperienze furono registrati nel diario del laboratorio dell'Arsenale, ed un estratto ne fu pubblicato nel già citato *Giornale d'Artiglieria* per l'anno 1867 dai signori GONELLA e PARONE. Rammento alcuni fatti più rimarchevoli, tra i tanti osservati, dai quali emergeranno il valore della proposta sostituzione, e le cause per cui essa non ebbe l'esito che io mi lusingai di conseguire.

La nitromannite si ottiene greggia, facendo reagire a temperatura ordinaria la mannite cristallizzata con dieci o dodici volte il suo peso di un misto di due volumi d'acido solforico concentrato, ed un volume d'acido nitrico pure concentrato. Giova che la reazione si continui per circa un'ora. La mannite, che pare sciogliersi in principio nell'acido, si aggruma quindi e si separa: per ottenerla isolata si getta il miscuglio in gran copia d'acqua, in cui la nitromannite è insolubile e si precipita. Colle lavature prolungate si purifica dall'acido aderente. In questo stato essa è amorfa. Sciogliesi nell'alcool a caldo. Col raffreddamento essa cristallizza in bellissimi aghi. L'alcool superstito ritiene sciolta una certa quantità di nitromannite, che se ne può ricavare con nuova concentrazione, ovvero con addizione d'acqua.

Pare che il prodotto primo amorfo non sia omogeneo, sibbene come tale si presenta quello che si ottiene con ripetute cristallizzazioni. 100 di nitromannite greggia danno 75 di nitromannite cristallizzata due volte. La nitromannite, si comporta sotto l'influenza del calore in modo diverso, secondo che è amorfa o cristallizzata, e di prima o seconda o terza cristallizzazione. Con applicazione lenta del calore si vide che l'amorfa dà indizi di scomposizione a $+40^{\circ}$, e quelle di 1^a, 2^a e 3^a cristallizzazione cominciano a scomporsi a $+60^{\circ}$ $+75^{\circ}$ $+90^{\circ}$.

Da ciò emerse che il divisato impiego per l'innescamento delle armi non potrebbe farsi che adoperando nitromannite purificata con cristallizzazioni ripetute.

Una mistura, tra le varie che si sperimentarono e che diede ottimi risultamenti, fu quella di nitromannite, solfuro d'antimonio e polverino. Il solfuro d'antimonio si impiegò come corpo duro che può trasmettere l'urto a tutta la carica; il polverino in piccolissima proporzione dovea render più facile la trasmissione dell'accensione dal cappelletto alla polvere dell'arma. La granulazione di questo miscuglio inumidito con acqua gommata ed alcool, ed il caricamento come l'essiccazione delle esche caricate, non presentarono nissun inconveniente. La prova pratica dello sparo delle armi riuscì favorevolissima non verificandosi che 2% di scatti inutili, ossia inefficaci a determinare l'accensione della carica dell'arma: esito identico a quello di prove comparative con esche cariche di fulmi-

nato di mercurio.⁽¹⁰¹⁾

La mano d'opera notevolmente lunga per la ripetuta cristallizzazione della nitromannite, fu un ostacolo che si considerò come grave contro l'adozione della proposta; ma e già in allora, e più tardi, un'altra maggiore difficoltà si presentò, quella della instabilità della nitromannite.

In esperimenti molti, che si eseguirono in quell'anno, la mannite amorfa, ed anche la cristallizzata (questa non sempre) si scomposero alla luce diffusa, più o meno prontamente. Alla luce diretta spesso la scomposizione avvenne prontissima, con isvolgimento di vapori nitrosi, d'acqua ecc.; i prodotti non furono studiati per quanto io mi sappia nè allora nè poi.

Si comprende come si debba andar cauti nel destinare all'innescamento delle armi da guerra una sostanza che può, scomponendosi, diventare inefficace, e rendere pertanto inutili alla difesa ed all'offesa le armi stesse. Nelle esperienze summenzionate, e durante il tempo di queste, non mai erasi presentato il caso di uno spontaneo detonare della nitromannite. Non è che più tardi che si avverò un caso di questa natura, che mi venne notificato dal nostro Collega Generale CAVALLI con un estratto di relazione che erasi fatta d'ufficio dell'avvenimento. Ne riferisco qui le cose più essenziali: — «Questa notte 3 settembre 1853 verso le ore 3 avvenne una esplosione in questo laboratorio chimico (dell'Arsenale) nel piccolo locale contro la scala per cui vassi agli alloggi superiori. Dalle informazioni assunte risulta, che tale fatto ebbe origine dalla accensione spontanea di... nitromannite stata fatta 6 anni or sono dai signori RIBOTTI e Prof. SOBRERO, in quel tempo che erano in voga le ricerche sulle varie materie fulminanti. Dopo accurato esame si verificò che la quantità di nitromannite non eccedeva 400 gr. contenuti in tre alberelli chiusi con tappo smerigliato. L'effetto dello scoppio fu di gettare a basso un muro di 15 centim. di spessorezza, lateralmente alla scala che conduce alla Biblioteca, e produrre alcune crepature nel muro di fronte al già accennato, e che aveva 50 cent. di grossezza, ed al vólto sovrastante. La porta fu sfondata, però nell'interno del camerino, e così le porte che davano adito al laboratorio furono tutte aperte dal di fuori all'indentro, in modo che pareva avesse avuto luogo, più che una dilatazione d'aria, un assorbimento.⁽¹⁰²⁾ Le finestre chiuse ebbero i vetri rotti, che caddero nell'interno del laboratorio, e quelle aperte non ebbero danno. Le dimensioni del camerino erano

lung.	m.	2,30
largh.	»	1,55
alt.	»	3,00

«Dietro al luogo dove si trovavano gli alberelli, il muro fu rotto; ciò prova che essi scoppiarono spontaneamente (in sito) e non per essere caduti a terra».

La relazione, da cui si estrassero questi cenni, è sottoscritta BALBO Capitano Direttore, e Generale CAVALLI. Adunque la mannite nitrica

⁽¹⁰¹⁾ Anche colle armi da caccia, gli esperimenti riuscirono a meraviglia tra le mani del Duca di Genova, in allora Gran Mastro di artiglieria.

⁽¹⁰²⁾ Questo singolare effetto puossi attribuire, sia alla combustione dell'ossido di carbonio, di cui 2 vol. prendono 1 vol. di ossigeno, sia all'assorbimento dell'ossigeno operato dal biossido d'azoto, se se ne svolse; sia finalmente al condensamento del vapore acquoso generato nello scoppio della Nitromannite.

può spontaneamente alterarsi, ed in questa sua progressiva scomposizione, può esplodere di per sè, congenere in ciò colla nitroglicerina, e colla cellulosa nitrica. Che se in alcuni casi la conservazione di codeste sostanze pare potersi protrarre indefinitamente, non v'ha tuttavia nulla che guarentisca, che non giunga un momento in cui, per cause inavvertite, si rompa l'equilibrio instabile che tiene unite precariamente le molecole onde esse risultano, ed avvenga lo scoppio.

La scomposizione di questi corpi è senza dubbio favorita dall'azione del calore: eppure l'esplosione di cui si riferirono i particolari, avvenne il 3 di settembre, epoca dell'anno certo non la più calda; e quella nitromannite avea già varcati incolume 5 anni di conservazione, ed avea sopportati senza scoppiare i calori estivi di quel lungo periodo di tempo.

Nel mio laboratorio posseggo ancora al presente piccole dosi di mannite nitrica preparata nel 1847; essa si è conservata senza alterazione; ma fu più volte purificata colla cristallizzazione; e d'altronde chi sa che un giorno o l'altro non venga essa pure ad alterarsi.

Pertanto anche per questo lato la nitromannite deve annoverarsi tra i corpi pericolosi, tutto che il sia meno che la nitroglicerina. Le esperienze sopracitate dimostrarono che essa può servire per l'innescamento delle armi a percussione, ma che la sua efficacia può scemare e distruggersi per ispontanea alterazione: che infine nei magazzini la sua conservazione non sarebbe sicura. L'importanza dell'applicazione da me tentata e riuscita, la quale nel 1847 appariva rilevantissima, è d'altronde al presente quasi interamente scomparsa, giacchè una rivoluzione radicale si è fatta nelle armi portatili, coll'adozione del sistema a retrocarica, nel quale vuolsi ancora l'impiego di una materia fulminante, ma più facile ad esplodere che la nitromannite, dovendo l'accensione prodursi dal fregamento di un ago che attraversi la cartuccia.

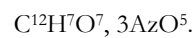
Della cellulosa nitrica o pirossilina.

Dopo i lavori di SCHÖNBEIN, di PELOUZE e MAURAY, di BÉCHAMP, di MARTIN, di DE-LENK, di ABEL e di molti altri Chimici che trattarono di questo corpo, e ne studiarono le proprietà, e la composizione, non pare si possa più porre in dubbio, che nella sua produzione, per sostituzione degli elementi dell'acido nitrico anidro a quelli dell'acqua, o come altri reputa degli elementi dell'acido iponitrico all'idrogeno della cellulosa, non si generi sempre e costantemente il medesimo corpo, e la metamorfosi della cellulosa in un composto nitrico possa farsi più o meno completa; così il BÉCHAMP e con esso il MARTIN, ammetterebbero la cellulosa quintinitrica e la quadri-, tri- e binitrica, nelle quali un doppio equivalente di cellulosa perdendo 5, 4, 3, 2 equivalenti d'acqua, acquisterebbe altrettanti equivalenti d'acido nitrico anidro.

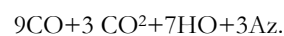
La qual maniera di ravvisare la natura della cellulosa nitrica può dar ragione fino ad un certo segno della disparità di opinione che regna tra i Chimici intorno alla stabilità della cellulosa nitrica, stabilità che pur sarebbe desiderabile, e che il DE-LENK e L'ABEL guarentiscono come certa, e che altri coi fatti alla mano potè impugnare.

A tale divergenza di opinioni, intorno a questo punto capitale della storia della cellulosa nitrica, un altro tien dietro, ed è quello che versa sulla natura dei prodotti che emergono dalla sua scomposizione quando

esplode. La differenza di composizione deve riverberarsi sulla composizione dei gas che essa cellulosa nitrica produce. Il DE-LENK ed altri con lui ammettono per la cellulosa nitrica la formola



È un equivalente di cellulosa meno 3 equiv. d'acqua più 3 equiv. d'acido nitrico. L'esplosione sua deve generare



Tutte le altre composizioni ammesse dai Chimici danno teoricamente la medesima natura di prodotti, salva la loro diversa proporzione. Nella esplosione non si deve avverare residuo di carbonio, quindi essa non è accompagnata da fumo. E questo fu considerato come un grandissimo vantaggio nell'arte della guerra, giacchè il fumo molesta gli artiglieri nelle casematte, toglie nei campi di battaglia la vista dello scopo dei tiri ecc. Questo vantaggio, dell'ardere senza fumo e con produzione di soli corpi gassosi, si volle ancora estendere ai casi di lavori di mine sotterranee.

Si riconobbe nella cellulosa nitrica una forza esplosiva più gagliarda che quella delle polveri piriche comuni, e se ne munirono i minatori in vece di queste, assicurandoli che nessun gas pernicioso si svolgerebbe, nè fumo che li molestasse.

In questa bisogna, come avviene talvolta nelle cose industriali, il bello della proposta indusse a troppo precipitosi passi. Era prima necessario il pesar bene il valore pratico della sentenza, che innocui dovessero riuscire i gas generati dalla cellulosa nitrica.

Ammettendo anche quanto la teoria suggerisce, che non si producano, nello scoppiare della sostanza in discorso, che ossido di carbonio, acido carbonico, azoto e vapore acqueo, è già facile il comprendere che questi gas non sono respirabili, e per di più l'ossido di carbonio che è il predominante, opera come veleno. Ma si aggiunge ancora che i predetti gas non sono i soli che si generino nella esplosione della cellulosa nitrica.

Già il KAROLY trovò tra questi prodotti l'acido iponitrico, e l'idrogeno carbonato. E noi possiamo aggiungere che insieme coll'acido iponitrico, e forse prima di esso, si produce biossido d'azoto: e che inoltre nella medesima esplosione della cellulosa nitrica si possono produrre, se non si producono sempre, cianogeno od acido cianidrico.

Quando si fa esplodere cellulosa nitrica in piccole masse che si fanno cadere in fondo ad una storta di vetro scaldata a rosso, nei primi istanti, la storta essendo piena d'aria si scorgono contemporaneamente la fiamma azzurra dell'ossido di carbonio, ed i vapori rossicci dell'acido iponitrico. Dopo qualche tempo cessa la fiamma azzurra, perchè non v'ha più ossigeno per bruciare l'ossido di carbonio, e cessano i vapori rossi, i quali tuttavia tosto si mostrano quando nell'interno della storta si faccia penetrare aria atmosferica. Quanto al cianogeno, io posso dire che sempre riconobbi l'odore di mandorle amare nei prodotti dell'esplosione di cui si tratta: che poi operando anche solo su alcuni grammi di cotone nitrico in apparecchio convenientemente disposto, e raccogliendo i prodotti solubili generati, vi potei non solo precipitare con nitrato d'argento il cianogeno in cianuro d'argento, ma potei ancora da questo ottenere quantità notevoli di azzurro di Berlino. E notisi che questi risultamenti io li ebbi non una, ma molte e molte volte, con cellulose nitriche di varie

preparazioni. La produzione di composti ossigenati dell'azoto, venne pure da me osservata, nello sparo di armi da fuoco portatili, cariche di cotone-polvere. L'arma dopo un certo numero di spari, si mostrò corrosa nel suo interno, e meno atta al servizio della caccia. Queste osservazioni danno ragione di ciò che avvenne nel 1864, al Moncenisio, allorchè si volle sostituire la cellulosa nitrica alla polvere da mina o da guerra. Quando infatti, avvenuta l'esplosione, l'atmosfera dei gas prodotti venne là dove si erano riparati i minatori, questi ne provarono tutti gravissimo disagio, e parecchi furono in pericolo di asfissia. Si fu in quel torno, e dopo l'avvenimento, che io ebbi dal nostro Collega Generale MENABREA, in allora Ministro dei Lavori pubblici, l'incarico di esaminare la questione, e svelare la cagione del danno sofferto dai minatori; e le indagini eseguite sopra la materia delle cartucce di cellulosa nitrica, che appunto avean prodotti gli effetti suindicati, mi fecero conoscere che ai prodotti velenosi ed infesti, già da me altre volte osservati, dovevasi il fatto ascrivere. È certo che l'ossido di carbonio e l'acido carbonico, e l'azoto noccono all'uomo che li respira; ma più nuoce ancora il biossido d'azoto, che per soprappiù in contatto dell'aria ne toglie l'ossigeno, e si cangia in acido iponitrico; il quale poi, in contatto del vapore acquoso, si trasforma in un misto d'acido nitrico e biossido d'azoto. — Tutti prodotti che avvelenano, tanto più poi se vi si mesce ancora qualche poco di cianogeno o d'acido cianidrico. La risposta alle interrogazioni del Ministero non poteva essere che questa: Si cessi l'uso della cellulosa nitrica, e si ritorni alla polvere pirica comune. Non è a negarsi che sulla natura dei prodotti che possono emergere dalla accensione della cellulosa nitrica, influenza notevole debbono esercitare, non solo la diversa preparazione della sostanza, ma ancora la sua quantità, e la compressione della carica, e la temperatura che si produce nella esplosione: ma, dimandiam noi, chi può farsi padrone assoluto di questi elementi, ed esser certo di un determinato ed invariabile risultamento?

Adunque si adoperi, se vuolsi, la cellulosa nitrica nelle mine all'aria libera, non mai nelle mine sotterranee, ed in genere là dove i gas, non prontamente dispersi, possono essere respirati dagli operai.

Eccovi, Colleghi onorevolissimi, i pochi appunti che io intesi presentarvi sulle materie piriche nitro-organiche. I quali, se da una parte rettificano fatti, e fanno conoscere risultamenti di alcune esperienze da me in tempi diversi eseguite, per altra parte non mi parvero così nude di pratico interesse, che ad essi non si potesse applicare quel motto

«Forsan et haec olim meminisse iuvabit».

ANNOTAZIONI

Secondo me questa è una bellissima memoria d'indole storica, che ha il grande pregio di farci conoscere la scoperta della nitroglicerina (e della nitromannite), quale è realmente avvenuta, e ciò colle parole dell'Autore stesso. Qui sono quegli aneddoti, quelle reclamazioni di priorità, ecc., che da altri furono non sempre esattamente riferite. Egli stesso in questa memoria esplicitamente afferma che la preparazione della nitroglicerina è stata un'amplificazione ed una conseguenza delle ricerche chimiche di Schönbein sul cottonpolvere. Discorre inoltre l'Autore di alcuni fatti relativi al cottonpolvere o pirossilina ed accenna ad esperienze sue che dimostrano la presenza di cianogeno o altri derivati cianici fra i prodotti dell'esplosione della pirossilina.

La nota pubblicata nel 1870 dal Sobrero nel *Technologiste*, vol. XXXI, pag. 503, è un breve riassunto di questa e crediamo quindi inutile di qui riprodurla. Il *Technologiste* era un giornale molto pregiato ed assai conosciuto specialmente dagli industriali di quel tempo, ma erano pure conosciuti gli *Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino* e perciò reca meraviglia come non tutti coloro che si sono occupati della nitroglicerina non ne abbiano tenuto conto.

SULLA FABBRICAZIONE DELLA
DINAMITE.⁽¹⁰³⁾

Nella adunanza tenutasi il 26 dicembre 1875, il Socio SOBRERO comunicò verbalmente alcuni pensieri ed alcune esperienze relative alla fabbricazione della dinamite. Osservò il Socio SOBRERO che nella preparazione della dinamite, si eseguono due operazioni, le quali, perchè accompagnate da azioni meccaniche di fregamento e di pressione, sono da considerarsi come pericolose, e forse furono e sono ragione precipua degli accidenti di esplosioni che assai frequentemente si avverano nelle fabbriche di dinamite. Le operazioni a cui si allude sono l'impastamento della nitroglicerina colla materia silicea assorbente che deve dare alla dinamite la consistenza di corpo solido, e la conformazione della pasta in cartucce, il che si fa comprimendo la pasta entro uno stampo sicchè si riduca in pani sodi, di forma ordinariamente rappresentante un cono tronco.

Il Prof. SOBRERO vuole sopprimere le manipolazioni descritte e suggerisce si proceda come segue: La materia silicea in polvere si bagni con acqua a consistenza conveniente, poi si introduca nello stampo, e colla compressione le si dia la forma che più si desidera. I pani, o i coni tronchi ecc. così conseguiti sono umidi: si sottopongano ad essiccamento in una corrente d'aria calda. Il SOBRERO eseguì queste operazioni operando colla terra di Santa Fiora di Toscana. Malgrado l'imperfezione dei mezzi meccanici onde egli disponeva, potè tuttavia convincersi che essa terra prende per tal modo una coesione sufficiente, perchè dopo l'essiccamento i pani cilindrici o prismatici, possano maneggiarsi, trasportarsi ecc., senza che si sgretolino, o si scompaginino. La terra di Santa Fiora gli fu procurata pura, bianca, esente da materie straniere; essa è come il Kieselguhr o Bergemehl dei Tedeschi, formata di un numero immenso di spoglie silicee di animali microscopici, e perciò è sostanza eminentemente assorbente.

Fatta questa prima operazione, e preparate le cartucce con quella forma che più vuolsi, e perfettamente seccate, è facile imbeverle di nitroglicerina, essendochè basta immergerle nel liquido perchè questo vi penetri: giova che l'immersione sia in sul principio parziale; perchè l'aria interposta nella massa solida, ma porosa, possa farsi strada per la parte non sommersa. Potrebbe ancora favorire la penetrazione col soccorso del vuoto, e per questo mezzo determinando l'estrimento dell'aria interposta. Le masse di terra di Santa Fiora si inzuppano per tal modo di liquido fino al loro interno. Terminato l'imbevimento, le cartucce si dovrebbero porre in luogo dove ne coli e si raccolga il liquido aderente, e quindi sarebbero disposte all'uso.

Il Prof. SOBRERO non ha potuto eseguire esperimenti relativi a questa parte della operazione, non avendo all'uopo mezzi opportuni: egli operò coll'olio di oliva, liquido che ha colla nitroglicerina una sorpren-

⁽¹⁰³⁾ *Atti R. Accad. delle Scienze di Torino*, vol. XI, 1875-76, pag. 452-454.

dente analogia di consistenza, tuttochè di assai minore densità. Egli operò sovra prismi di 10 a 15 c.c. di grossezza, di forma prismatica, e determinò colle pesate l'aumento di peso che essi prendevano, e poi calcolando a quanto di nitroglicerina corrispondesse il peso d'olio assorbito, venne in convinzione che operando nel modo descritto si otterrebbe una massa contenente 75/100 del suo peso di nitroglicerina, titolo di ricchezza comune nella dinamite. Il Prof. SOBRERO crede che quando si volesse ottenere della dinamite meno ricca, si potrebbe conseguire lo scopo sottoponendo la massa assorbente a maggior compressione nell'atto di conformarla in cartucce. Non essendo egli in grado di continuare ad estendere le sue ricerche sperimentali su questo argomento, il Prof. SOBRERO pubblica queste sue proposte, affinchè i fabbricanti di dinamite ne facciano la prova, e sarebbe sommamente contento se l'esito corrispondesse alle sue speranze, sicchè la fabbricazione della dinamite riuscisse per opera sua meno pericolosa che non è al presente.

NOTE SUR UN NOUVEAU COMPOSÉ D'HUILE
VOLATILE DE TÉRÉBENTHINE,
PAR M. A. SOBRERO.⁽¹⁰⁴⁾

«L'huile volatile de térébenthine humide absorbe rapidement l'oxygène sous l'influence de la lumière. Il se forme un composé cristallin dont la composition n'est pas susceptible d'être exprimée par aucune des formules des différents hydrates de térébenthine qu'on connaît à présent.

Pour obtenir ce corps, on renverse sur l'eau un ballon plein de ce liquide, et l'on y fait passer de l'oxygène jusqu'aux quatre cinquièmes de sa capacité, ensuite on y introduit de l'huile volatile de térébenthine en quantité suffisante pour qu'elle forme une couche d'un demi-centimètre à peu près dans le ballon. On expose l'appareil ainsi disposé à l'action de la lumière directe. Bientôt on voit se former sur la surface interne du ballon, qui n'est pas touchée par l'eau, un corps cristallin qui prend la forme de petites aiguilles prismatiques dont le volume va sensiblement en croissant, et qui, en quelques jours, prennent la longueur de 1 centimètre et au delà. En même temps, on voit le liquide monter dans le ballon, qui se remplirait si l'on n'avait l'attention de disposer l'appareil de manière à ce que l'air puisse y passer à mesure que l'absorption se fait.

En disposant plusieurs ballons de la manière décrite, on peut obtenir une quantité assez considérable de ce corps cristallin.

Pour détacher et purifier ce corps, on soulève les ballons du bain dans lequel ils plongent, et, après avoir laissé écouler l'eau et l'huile, on y verse un peu d'alcool qui dissout rapidement les cristaux; les solutions réunies donnent par l'évaporation le corps cristallisé souillé d'huile de térébenthine. On le purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool et dans l'eau.

Ce corps n'a pas d'odeur, il est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau. Sa solution aqueuse bouillante le fournit en prismes longs, disposés en étoiles.

Ce corps se décompose quand on le fait bouillir avec de l'eau légèrement acidulée par de l'acide sulfurique, et donne un produit volatil ayant une odeur piquante qui rappelle celle de l'huile de térébenthine et du camphre. Ce caractère ne permet pas de le confondre avec l'hydrate de térébenthine de Wiggers, qui, par cette même réaction, donne un corps volatil, huileux, doué de l'odeur d'hyacinthe.

La composition de ce corps s'exprime par du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, dans les rapports en centièmes de

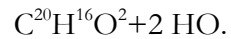
Carbone	70,58
Hydrogène	10,58
Oxygène	18,84
	<hr/>
	100,00

⁽¹⁰⁴⁾ *Comptes Rendus*, 1851, T. XXXIII, pag. 66-67. Questa breve memoria fu riprodotta integralmente negli *Annalen* di LIEBIG (1851), T. 80, pag. 106.

et en équivalents par

Carbone	20	équivalents
Hydrogène	18	»
Oxygène	4	»

sa formule serait par conséquent



J'espère pouvoir donner dans quelque temps une histoire plus détaillée de ce corps».

ANNOTAZIONI

Sotto l'aspetto puramente chimico questo è forse, a mio parere, il lavoro più importante del Sobrero.

Il Sobrero è stato, se non erro, il primo, o certamente uno dei primi, a studiare l'azione dell'ossigeno puro sui corpi in presenza della luce solare. Egli ha dimostrato che per l'azione della luce solare in queste condizioni hanno luogo certe reazioni chimiche che altrimenti non avverrebbero. Come è detto nella nota sovrariprodotta, egli riempì di ossigeno un pallone capovolto sull'acqua, vi introdusse dell'essenza di trementina e s'accorse che a poco a poco il gas veniva assorbito. Il metodo come si vede è elegante.

Non è esatto l'affermare, come scrivono alcuni (in *Wurtz Diction.*, 2^{me} Suppl., *Terpénique Série*, pag. 714), che il *sobrero* o *idrato di pinolo* si formi per ossidazione all'aria dell'essenza di trementina umida; Sobrero l'ha ottenuto per l'azione diretta della luce solare sull'essenza di trementina galleggiante sull'acqua e in presenza di ossigeno schietto. Il che mi sembra una condizione molto diversa.

Il Sobrero riconobbe che il composto principale formatosi in questa reazione è cristallino ed ha la composizione $C^{10}H^{18}O^2$; il che fu poi confermato.

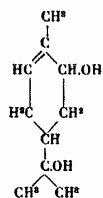
Questo nuovo composto non fu più studiato sino al 1891, quando il chimico inglese, ben noto, Armstrong⁽¹⁰⁵⁾ ne fece soggetto di studio ed al prodotto $C^{10}H^{18}O^2$ scoperto dal Sobrero volle dare il nome di *Sobrero* in onore del nostro chimico.

Il *sobrero* è probabilmente il primo glicole terpenico $C^nH^{2n-4}(OH)^2$ conosciuto. I composti terpenici che oggi portano il nome del Sobrero sono i seguenti:

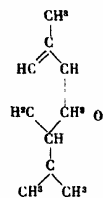
<i>Sobrero</i>	$C^{10}H^{16}(OH)^2$	racemico l. + d. fus. 151°
<i>Sobrero d.</i>	»	$[\alpha]_D = + 150^\circ$ f. 150°
» <i>l.</i>	»	$[\alpha]_D = - 150^\circ$ f. 150°
<i>Sobrerone</i>	$C^{10}H^{16}O$	b. 183°
<i>Sobreritrite</i>	$C^{10}H^{16}(OH)^4$	f. 156° f. 194°

Il composto di Sobrero si chiama anche *pinolidrato* oppure Δ^6 -*p*-*Mentendiolo*-2.8 e si rappresenta con:

⁽¹⁰⁵⁾ *J. Chem. Soc.*, 1891, LIX, pag. 314-315; *Berichte*, 1891, vol. XXIV, Ref., pag. 763; *Bull. Soc. Chim.* (3), T. XIV, pag. 1332. XVI, pag. 1965 e XVIII, pag. 152 e 1338, ecc.

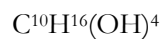


e al *sobrerone* spetta l'altra:



L'Armstrong ottenne le due forme attive del *sobrerolo*, che denominò *destro-sobrerolo* e *levosobrerolo*, e per distillazione con acidi ottenne la forma inattiva della anidride detta *sobrerone*. E poco tempo dopo lo stesso Armstrong ne studiò, insieme a Pope, la forma cristallina in una nota che ha per titolo: *Intorno al Sobrerolo, un prodotto dell'ossidazione del terebentene od olio di trementina alla luce solare.*⁽¹⁰⁶⁾

Il *sobrerolo* per ossidazione con permanganato potassico in soluzione diluita addiziona 2H₂O e fornisce un alcol terpenico *tetraossidrilico* che fu denominato *Sobreritrite*:



Ed ora il *sobrerolo* nelle sue tre forme isomere e suoi derivati, è descritto in tutti i trattati di chimica organica, anche elementari, specialmente stranieri. Nel *Richter-Anschütz's org. Chem.*, 10^{ma} ediz., 1905, pag. 427, nel *Meyer-Jacobson Lehrb. d. org. Chem.*, e in tutti i trattati tedeschi ed inglesi si trovano descritti il *sobrerolo*, *sobrerone*, *sobreritrite*, ecc.

Non così nei libri italiani.

In nessun trattato italiano di chimica teorica od applicata si nomina il Sobrero nel capitolo *essenze di trementina*, nè si nomina il *sobrerolo* studiato da Armstrong. Il nome del Sobrero è invece spesso ricordato nell'*Enciclopedia di Chimica* del Selmi, come ad esempio nel vol. X, nell'art. *Trementina (Essenza di)* a pag. 672. Mi permetterò in fine di osservare che io sino dal 1897 ho dato il merito al Sobrero non solo d'aver scoperto il *guajacolo* ma anche quel composto che l'Armstrong denominò *sobrerolo*; ed all'Armstrong dobbiamo essere grati. Nelle mie lezioni non ho mai dimenticato il nome del Sobrero a proposito della *nitroglicerina*, del *guajacolo* e del *sobrerolo*.

È poca cosa anche questo, si dirà da alcuni, ma ad ogni modo pei tempi in cui questi lavori del Sobrero furono fatti meritano di essere ricordati.

Queste ricerche del Sobrero così magnificamente confermate ed ampliate dall'Armstrong ed altri chimici, erano state messe in dubbio da chi scrisse l'art. *Térébenthène* nel *Wurtz Dictionn.*, T. III, p. 309, J. R. scriveva:

«Suivant M. Sobrero (*Comptes Rendus de l'Acad.*, T. XXXIII, pag. 56) le térébenthène humide absorberait sous l'influence de la lumière l'oxygène pur et formerait un composé C¹⁰H¹⁶O.H²O, oxyde de térébenthène. Ce résultat nous paraît douteux: le corps obtenu pourrait bien n'être que de la terpine ou hydrate de térébenthène».

Nulla vi è nella breve e bella nota del Sobrero che potesse far supporre essere il nuovo composto identico alla terpina.

⁽¹⁰⁶⁾ *J. Chem. Soc.*, loc. cit., pag. 315-320; *Berichte*, loc. cit., pag. 764.

XII.

UEBER DIE PYROGUAJACSÄURE, PRODUCT DER TROCKNEN DESTILLATION DES GUAJACHARZES, VON ASCANIO SOBRERO, D^R MED.⁽¹⁰⁷⁾

Die trockne Destillation der Harze liefert eine grosse Anzahl von flüchtigen Producten, deren Verschiedenheit hinlänglich andeutet, dass die Körper, aus denen sie entspringen, weit davon entfernt sind, eine rationelle Gruppe zu constituiren. Wie von den Harzen einige aus Stoffen zusammengesetzt sind, welche den Charakter von Säuren tragen, andere aus indifferenten Materien, noch andere endlich gleichzeitig aus sauren und indifferenten Körpern bestehen; ebenso liefert auch die trockne Destillation dieser complexen Naturerzeugnisse bald Producte, welche ausschliesslich sauer sind, bald indifferente Materien und häufig endlich Gemenge von einer oder mehreren Säuren mit einem oder mehreren indifferenten Körpern. Offenbar steht die Natur der Destillationsproducte und der Materie, welcher sie ihre Entstehung verdanken, in der innigsten Beziehung zu einander und wie die Kenntniss der Destillationsproducte Licht verbreitet über die Natur der ursprünglichen Materien, so dürfte man auch umgekehrt nur durch sorgfältigstes Studium der Harze selbst, zu einer richtigen Vorstellung über die Natur ihrer Zersetzungsproducte durch die Wärme gelangen. Solche vergleichende Studien über die Harze und ihre Destillationsproducte habe ich in dem Laboratorium des Herrn Prof. Liebig unternommen. Verschiedene Harze wurden der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, theils in dem Zustande, wie sie der Handel liefert, theils nachdem sie in ihre einzelnen Bestandtheile zerlegt worden waren. Durch die wenigen Versuche, welche anzustellen mir bis jetzt vergönnt war, glaube ich auf einen Weg gelangt zu seyn, der wohl zu einer richtigeren Vorstellung über die Gruppe der mannichfaltigen Verbindungen, die man unter dem Namen Harze begreift, führen dürfte, und ich habe die Absicht, sobald die Umstände es mir gestatten, diesen interessanten Gegenstand weiter zu verfolgen.

Unter den verschiedenen Verbindungen welche mir die trockne Destillation der Harze bis jetzt geliefert hat, hab ich bereits eine genauer studirt; das Folgende, welches die Zusammensetzung derselben, so wie die Beschreibung ihrer Eigenschaften enthält, möge demnach als der erste Abschnitt einer längeren Reihe von Untersuchungen betrachtet werden.

Wird Guajacharz, wie es im Handel vorkommt, in einer Retorte der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, so schmilzt es schon bei einer ziemlich niedrigen Temperatur; ungefähr bei 300° vollkommen flüssig geworden, fängt es an sich zu zersetzen, indem sich in der abgekühlten Vorlage ein Gemenge von Wasser und ölartigen Producten verdichtet.

⁽¹⁰⁷⁾ *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 1843, T. 48, pag. 19-28; *C. Rendus*, 1843, T. XVII, pag. 677.

Die Destillation geht sehr regelmässig von Statten, bis die dickgewordene Harzmasse sich aufbläht und nur noch bei gesteigerter Temperatur flüchtige Producte entweichen lässt.

Das übergegangene ölartige Product ist schwerer wie Wasser und besitzt eine gelbliche Farbe; sein Geruch ist stark, aber schwer definirbar, er hat einige Analogie mit dem Geruch, welcher sich entwickelt, wenn man Guajacharz auf glühende Kohlen wirft; sein piquanter, pfefferiger Geschmack erinnert an Gewürznelken. Es löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol und Aether, nur in geringer Menge in Wasser, welches eine deutlich saure Reaction davon annimmt. Dieses Product besteht, wie diess schon Unverdorben⁽¹⁰⁸⁾ angegeben hat, aus zwei verschiedenen Substanzen, von denen die eine leichter als Wasser und ohne bestimmte Reaction. schon bei sehr niedriger Temperatur destillirt, während die andere, welche schwerer als Wasser ist, und die Eigenschaften einer Säure besitzt, erst bei sehr hoher Temperatur übergeht. Diese letztere, welche ich Pyroguajacsäure genannt habe, ist der Gegenstand der folgenden Mittheilung, indem ich das indifferente Oel für den Augenblick bei Seite lasse.

Die Darstellung der Pyroguajacsäure bietet keine Schwierigkeiten dar. Das rohe Product der trocknen Destillation des Guajacharzes wird mit destillirtem Wasser gewaschen und einer zweiten Destillation unterworfen, welche man sehr gut auf einem Sandbad über der Spirituslampe vornehmen kann. Indem man im Anfang die Hitze mässigt, destillirt zuerst nur Wasser und das leichte indifferente Oel in die Vorlage über; wenn man nunmehr die Temperatur langsam steigen lässt, so kommt endlich ein Zeitpunkt, wo nichts mehr übergeht: alsdann giebt man starkes Feuer, und die Destillation der Pyroguajacsäure beginnt. Es ist gut, die ersten Producte besonders aufzufangen und ebenso die Destillation nicht bis zu Ende zu treiben; was zwischen dem ersten und letzten Drittheil übergeht, kann als reine Säure betrachtet werden. Sie ist nichtsdestoweniger noch gelblich gefärbt, und um sie ganz farblos zu erhalten, muss sie in einem Strom von Kohlensäure noch einmal destillirt werden.

Die Pyroguajacsäure besitzt ungefähr den Geschmack und Geruch des rohen Productes der trocknen Destillation des Guajacharzes; ihre Dichtigkeit ist bei $+22^{\circ} = 1,119$; ihr Siedpunkt liegt bei $+210^{\circ}$ und erhält sich constant, wenn man die Operation in einer Atmosphäre von Kohlensäure vornimmt; an der Luft oxydirt sich die Säure und ihr Siedpunkt steigt dann allmählich. In sauerstofffreien Gefässen destillirt die Pyroguajacsäure ohne Rückstand; durch einen brennenden Körper lässt sie sich entzünden und brennt mit weisser, russender Flamme. Sie ist in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, nur sehr wenig in Wasser löslich, sie löst sich nicht bemerklich in Ammoniakflüssigkeit, und vermag die kohlensauren Alkalien nicht zu zersetzen: dagegen wird sie mit der grössten Leichtigkeit von Kalilauge aufgenommen. Diese Lösung bleibt nur beim Abschlusse der Luft durchsichtig: bei Gegenwart von Sauerstoff trübt sie sich und wird schwarz und diese Färbung pflanzt sich sehr schnell von der Oberfläche der Flüssigkeit bis zum Boden des Gefässes fort.

⁽¹⁰⁸⁾ Geigers Handb. der Pharm. Ausg. von Lieb. p. 1077.

Gleich mehreren andern flüchtigen Oelen absorbirt die Pyroguajacsäure den Sauerstoff mit der grössten Begierde, sie färbt sich hierbei roth, welche Farbe in dem Masse, als die Oxydation fortschreitet, dunkler wird, bis zuletzt die ursprünglich farblose Säure ganz undurchsichtig geworden ist. In Folge dieser grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt die Säure ein ausgezeichnetes Reductionsvermögen; ihre alkoholische Auflösung reducirt Gold - und Silbersalze und verwandelt Eisenoxyd und Kupferoxyd in ihren Verbindungen mit Säuren in die niederen Oxydationsstufen dieser Metalle. Salpetersäure greift selbst in verdünntem Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur die Pyroguajacsäure mit Heftigkeit an und färbt sie roth: bei Mitwirkung der Wärme tritt eine sehr lebhaft Reaction ein. Ich habe bis jetzt die flüchtigen Producte dieser Zersetzung nicht studirt: in der Retorte bleibt Oxalsäure zurück.

Die Pyroguajacsäure wird ebenfalls von dem Chlor lebhaft angegriffen; sie färbt sich dabei Anfangs bräunlich, dann beinahe schwarz. Diese Färbung verschwindet aber in der Folge grössten Theils wieder und die Säure verwandelt sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Bildung von Chlorwasserstoffsäure in eine feste, krystallinische Masse. Der neue Körper schmilzt bei niedriger Temperatur, bei gesteigerter Wärme sublimirt er und bedeckt den kälteren Theil der Gefässwände mit einem Anflug langer, durchsichtiger, biegsamer Krystallnadeln. Auf diese Weise kann man ihn ähnlich wie Benzoesäure, rein erhalten. Brom und Jod scheinen eine analoge Wirkung hervorzubringen.

Eine alkoholische Auflösung von Pyroguajacsäure wird durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt: der in Wasser unlösliche Niederschlag löst sich vollkommen in concentrirtem Weingeist, durch Verdampfung desselben oder durch Zusatz von Wasser wird er wieder gefällt. Er schmilzt bei 100° und nimmt das Ansehen eines Harzes an. Ich komme sogleich auf seine Zusammensetzung zurück.

Die Elementaranalyse der Pyroguajacsäure wurde durch Verbrennung mittelst Kupferoxyd gemacht: einige Stücke geschmolzenen, chlorsauren Kalis, welche an das Ende der Verbrennungsröhren gelegt wurden, lieferten bei Beendigung der Operation einen Strom trocknen Sauerstoffgases. Ich analysirte sowohl die Säure, welche durch successive Destillation gereinigt, als auch diejenige, welche aus der Bleiverbindung wieder abgeschieden worden war.

Durch Destillation reinigte ich die Säure auf folgende Weise. Das Product einer ersten Destillation, welches bei 210° siedete, wurde zum zweiten Male in einem Strome trockner Kohlensäure destillirt. Zur Analyse wählte ich den mittleren Theil des neuen Destillates, welchen ich sogleich in gewogene Glaskügelchen einschmolz. Die Verbrennung lieferte folgende Resultate:

I. 0,2950 Pyroguajacsäure gaben 0,7418 Kohlensäure und 0,1805 Wasser.

II. 0,2210 Pyroguajacsäure gaben 0,5562 Kohlensäure und 0,1317 Wasser.

Aus diesen Zahlen fliessen folgende Procente:

	I.	II.
Kohle	68,92	68,63
Wasserstoff	6,79	6,89
Sauerstoff	24,29	24,48
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

Ich stellte nunmehr das Bleisalz der Säure dar, indem ich die alkoholische Auflösung derselben mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällte. Der Niederschlag wurde mit vielem Wasser gewaschen und in der Kalte mittelst Schwefelsäure zersetzt. Das Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und ausgeschiedener Säure wurde in einer Probirröhre mit Aether geschüttelt, welcher die letztere aufnahm. Ich wusch nunmehr die aetherische Auflösung mit einer grossen Menge Wassers, um jede Spur von Schwefelsäure zu entfernen und unterwarf sie alsdann in einem Strome trockner Kohlensäure der Destillation. Der Unterschied zwischen dem Siedpunkte des Aethers und des Wassers einer und der Säure anderer Seits gestatteten mir durch eine gemässigte Destillation, die beiden ersten Flüssigkeiten zu entfernen und am Ende der Operation die reine Säure zu gewinnen. Grösserer Sicherheit wegen, wurden auch bei dieser Destillation die Producte fractionirt und zur Verbrennung derjenige Theil des Destillates gewählt, welcher während des zweiten Drittels der Operation übergegangen war.

I. 0,3812 Pyroguajacsäure gaben 0,2387 Wasser.

II. 0,2252 Pyroguajacsäure gaben 0,5644 Kohlensäure und 0,1354 Wasser.

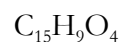
III. 0,3505 Pyroguajacsäure gaben 0,8848 Kohlensäure und 0,2160 Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.	II.	III.
Kohle	—	68,35	68,84
Wasserstoff	6,95	6,72	6,84
Sauerstoff	—	24,93	24,32
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
		100,00	100,00

Die Uebereinstimmung dieser Versuchszahlen mit den Resultaten der früheren Analysen lässt keinen Zweifel über die Zusammensetzung und die Identität der Körper, mit welchen ich gearbeitet habe.

Das arithmetische Mittel aller Versuchszahlen lässt sich in folgenden Ausdruck nach Aequivalenten⁽¹⁰⁹⁾ übersetzen:



wie sich aus folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Zahlen ergibt:

berechnet	Aequiv.	gefunden
68,70	C ₁₅	68,68
6,87	H ₉	6,83
24,43	O ₄	24,49

⁽¹⁰⁹⁾ C=75 H=12,50.

100,00

100,00

Hiernach würde das Aequivalent der Säure 1637,5 seyn: nimmt man an, dass sie ein Aequivalent Wasser enthalte, so lässt sich ihre Zusammensetzung durch die Formel: $C_{15}H_8O_3 + HO$ repräsentiren und das Aequivalent der wasserfreien Säure beträgt 1525.

Ich habe versucht, die Dichtigkeit des Dampfs der Pyroguajacsäure zu bestimmen. Die Leichtigkeit, mit welcher sie sich an der Luft, besonders bei höherer Temperatur, oxydirt, hat mich genöthigt, den Ballon vor dem Eintritt der Flüssigkeit mit Kohlensäure zu füllen. Bei dem Versuche wurden folgende Zahlen erhalten:

Gewicht des mit Kohlensäure gefüllten Ballons	27,771 Gr.
Temperatur der Wage	+ 25°
Barometerstand während der Operation	751 ^{m. m.}
Temperatur des Oelbades	+ 263°
Gewicht des mit Dampf erfüllten Ballons	28,157 Gr.
Capacität des Ballons	273 C. C.
Zurückgebliebene Kohlensäure	0.
Gewicht eines Liters Dampf	6,366 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	4,900.

Indem man die Dichtigkeit des Dampfes nach der Formel $C_{15}H_9O_4$ berechnet, ergeben sich folgende Zahlen:

Kohle	15 . 0,84279 = 12,64185
Wasserstoff	9 . 0,13760 = 1,23840
Sauerstoff	4 . 1,10260 = 4,41040
Berechnete Dichtigkeit	18,29065

Die gefundene Dichtigkeit beträgt ungefähr ein Viertheil der berechneten:

$$\frac{18,29065}{4} = 4,57266.$$

Ein Aequivalent Pyroguajacsäure enthält mithin 4 Dampfvolumina.

Die im Vorhergehenden enthaltenen Resultate fanden eine Bestätigung in der Analyse des pyroguajacsäuren Bleioxyds.

Ich schlug eine mit wenig Weingeist versetzte Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd mit einer alkoholischen Lösung reiner Pyroguajacsäure nieder, wodurch ein vollkommen weisser, flockiger Niederschlag entstand, welcher allmählig die käseartige Beschaffenheit des Chlorsilbers annahm. Ich gofs die weingeistige Flüssigkeit, welche eine grosse Menge Bleisalz aufgelöst enthielt, von dem Niederschlag ab, und wusch ihn mit einem Gemenge gleicher Volumina Alkohol und Wasser. Die weingeistige Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis etwa auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens abgedampft, lieferte eine neue Menge Bleisalz, welche besonders gesammelt und auf dieselbe Weise wie der Niederschlag gewaschen wurde. Beide Salze waren in concentrirtem Alkohol löslich, aus welcher Lösung sie durch Wasser gefällt wurden: beide schmolzen bei +100° und gewannen hierdurch Ansehen und

Sprödigkeit der Harze. Bei +100° getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr bemerklich, zeigten sie bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung:

1. Salz 62,70 p. C. Bleioxyd
2. Salz 62,65 p. C. —

Die Verbrennung des ersten Salzes mittelst Kupferoxyd lieferte folgende Resultate:

0,6667 pyroguajacsäures Bleioxyd gaben 0,6248 Kohlensäure und 0,1380 Wasser,

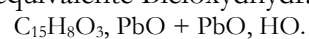
welche Zahlen folgender procentischen Zusammensetzung entsprechen:

Kohle	25,55
Wasserstoff	2,30
Sauerstoff	9,45
Bleioxyd	62,70
	100,00

Diese Zahlen stimmen hinlänglich mit denen, welche die Theorie erbeischt, wenn man das untersuchte Salz als eine Verbindung betrachtet von einem Aequivalent Pyroguajacsäurehydrat mit 2 Aequivalenten Bleioxyd, nach der Formel:



oder auch als eine Verbindung neutralen, wasserfreien, pyroguajacsäuren Bleioxyds mit einem Aequivalente Bleioxydhydrats, nach der Formel:



Wenn man die procentische Zusammensetzung des Salzes nach einer oder der andern dieser Formel berechnet, so gelangt man zu Zahlen, welche sehr nahe mit den gefundenen übereinstimmen:

berechnet	Aequiv.	gefunden
25,41	C ₁₅	25,55
2,54	H ₉	2,30
9,05	O ₄	9,45
63,00	(PbO) ₂	62,70
100,00		100,00

Das Verhalten der Pyroguajacsäure gegen Chlor läßt erwarten, dass diese Säure bei geeigneter Behandlung neue Körper liefern wird, deren Zusammensetzung ein helleres Licht über ihre moleculäre Constitution verbreiten dürfte. Ich gedenke diese Producte zum Gegenstande einer folgenden Untersuchung zu machen.

SUR L'ACIDE PYROGAÏQUE
 PRODUIT PAR LA
 DISTILLATION DE LA RÉSINE DE GAÏAC
 PAR
 M. A. SOBRERO⁽¹¹⁰⁾

Dans l'intention de trouver la clef d'une classification des corps naturels appelés résines, j'ai entrepris un long travail, pour reconnaître les rapports que présentent les résines et leurs matériaux immédiats, avec les produits qu'elles fournissent lors qu'on les soumet à l'action de la chaleur.

La distillation des résines m'a donné un nombre considérable de produits nouveaux, dont les uns sont neutres, les autres acides: le corps dont je vais tracer brièvement l'histoire est le produit acide de la décomposition ignée de la résine de gaïac, que j'appelle *acide pyrogaïque*.

La résine de gaïac, soumise à la distillation sèche, donne pour produits volatils de l'eau et une substance huileuse, composée d'une huile neutre plus légère que l'eau, et d'une huile acide plus dense.

On sépare facilement l'acide de l'huile neutre qui l'accompagne, au moyen d'une distillation ménagée. L'huile neutre distille la première; il faut augmenter la chaleur pour distiller l'acide, qui ne bout qu'à +210 degrés. En fractionnant les produits, on a, au second tiers de la distillation, un acide qui peut être considéré comme pur: pour l'avoir incolore et sec, il faut le distiller dans un courant d'acide carbonique sec.

Cet acide est plus lourd que l'eau, d'une odeur très-forte, semblable à celle de la résine de gaïac projetée sur les charbons incandescents: il possède une saveur piquante et poivrée, analogue à celle des clous de girofle; est soluble dans l'alcool, dans l'éther, très-peu soluble dans l'eau: sa densité est 1,119 à +22 degrés; il bout à +210 degrés. Il s'oxyde très-facilement à l'air, se colore en rouge et finit par devenir opaque. Il se dissout dans une lessive caustique, mais ne décompose pas les carbonates alcalins: la solution de cet acide par la potasse caustique, laissée au contact de l'air, noircit et donne un précipité de charbon. Une solution alcoolique d'acide pyrogaïque réduit l'or et l'argent, et fait passer à un degré inférieur d'oxydation le fer et le cuivre engagés dans des composés salins. L'acide nitrique réagit vivement sur l'acide pyrogaïque et produit de l'acide oxalique.

Le chlore réagit sur l'acide pyrogaïque en donnant lieu à un dégagement très-grand d'acide chlorhydrique et à la formation d'un composé cristallin, facilement fusible, qui se sublime à une température peu élevée, et cristallise ainsi en longues aiguilles blanches.

L'acide pyrogaïque, dissous dans l'alcool, précipite une solution

⁽¹¹⁰⁾ *Comptes Rendus*, 1843, T. XVII, pag. 677-679, e *Journal de Pharm. et de Chim.* 1843 (3), T. IV, pag. 381-383.

Questa nota è un sunto, un estratto, fatto dal Sobrero stesso della memoria precedente.

aqueuse d'acétate de plomb tribasique. Le sel est amorphe, floconneux, blanc, caillebotté presque comme du chlorure d'argent: il fond à +100 degrés et devient transparent et fragile comme une résine: il se dissout dans l'alcool et s'en précipite par l'évaporation de l'alcool ou par l'addition de l'eau: les deux sels, ainsi précipités, ont la même composition.

L'analyse élémentaire de l'acide a été faite sur un produit de simple rectification, et sur un acide extrait du sel de plomb: les résultats sont identiques pour l'acide préparé par les deux méthodes. Les combustions ont été achevées par un courant d'oxygène.

Les résultats des analyses conduisent à la formule en équivalents



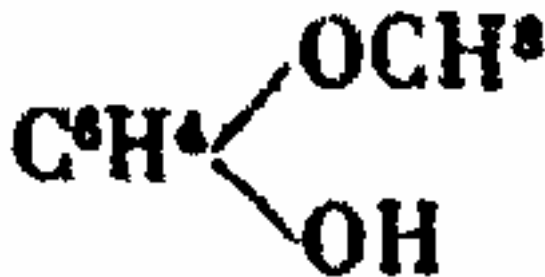
formule qui est confirmée par l'analyse du sel de plomb, dont la composition s'exprime par



La densité de la vapeur de l'acide pyrogaique a été trouvée par expérience égale à 4,898, d'où l'on déduit qu'un équivalent d'acide représente 4 volumes de la vapeur.

ANNOTAZIONI

Al Sobrero si deve la scoperta del *guajacolo* che egli aveva ottenuto per distillazione secca della resina di guajaco e che denominò *acido piroguajaco*. Il guajacolo $C^7H^8O^2$ fu poi studiato da molti altri chimici, fu preparato in varie maniere e se ne è fatta la sintesi. Ora è dimostrato che il guajacolo è l'etere monometilico della pirocatechina:



Si può qui ricordare che il guajacolo è fra i più importanti medicinali e per molti anni si è usato nelle affezioni polmonari.

Questo lavoro fu fatto dal Sobrero quando era a Giessen nel laboratorio di Liebig.

Sobrero diede al suo acido piroguajaco la formola $C^{15}H^9O^4$. Questa non era però esatta come osservò subito il Gerhardt.⁽¹¹¹⁾ Deville⁽¹¹²⁾ studiò anch'egli poco dopo i prodotti della distillazione secca della resina di guajaco. Al prodotto ottenuto da Sobrero o acido piroguajaco egli diede il nome di idruro di guajacile e la formola $C^{14}H^8O^4$ che coi pesi atomici moderni diventò quella $C^7H^8O^2$ dell'attuale guajacolo.

Il nome di *guajacolo* o d'*acido guajacilico* fu dato da Hlasiwetz,⁽¹¹³⁾ quando tro-

⁽¹¹¹⁾ *Rev. Scient. de Quesneville*, 1843, XV, pag. 66, in nota.

⁽¹¹²⁾ *Rev. Scient.*, 1843, XV, pag. 64.

⁽¹¹³⁾ *A.*, 1858, T. 106, pag. 361.

vò questo corpo nel creosoto.

Per quanto sia stata modificata la formola data dal Sobrero, però i caratteri generali sono quelli del guajacolo, quale era descritto sino al 1894 circa, quando fu ottenuto la prima volta allo stato cristallino dal Béhal.

XIII.

NOTE SUR L'OLIVILE.⁽¹¹⁴⁾

L'olivile, découverte et analysée par M. Pelletier en 1816, s'obtient très-facilement en soumettant d'abord la résine de l'olivier, réduite en poudre, à un traitement par l'éther; dissolvant ensuite le résidu dans l'alcool bouillant, et laissant cristalliser, par refroidissement, la dissolution filtrée; on la débarrasse aisément de la matière résineuse qui la souille en la jetant sur un filtre, et la soumettant à un lavage à l'alcool froid, qui n'en dissout que très peu, et la laisse tout-à-fait blanche. En la redissolvant et la faisant cristalliser de nouveau, on l'obtient en petites aiguilles brillantes rayonnées.

L'olivile se dissout très-bien dans l'alcool et dans l'eau, et cristallise dans les deux véhicules: elle se dissout aussi dans l'éther, mais en petite quantité, et dans les huiles volatiles et fixes.

L'olivile présente, comme l'acide lithofellinique, l'acide sylvique et autres substances, le phénomène d'une fusibilité différente, suivant qu'elle est cristallisée ou amorphe. Lorsqu'elle est en cristaux, son point de fusion est à 120 degrés; elle prend par la fusion un aspect résineux, ne perd et ne gagne rien en poids; par le refroidissement, elle ne perd pas sa transparence; se fendille, sans reprendre la structure cristalline; son point de fusion est alors à 70 degrés. En la dissolvant dans l'alcool et la faisant cristalliser de nouveau, elle revient au premier point de fusion, c'est-à-dire à 120.

L'olivile peut être anhydre, ou monohydratée, bihydratée. L'olivile anhydre s'obtient en la faisant cristalliser dans l'alcool anhydre, ou bien en fondant l'olivile cristallisée dans l'eau. Sa composition conduit à la formule $C^{28}H^{18}O^{10}$ (en équivalents).

L'olivile cristallisée dans l'eau, et séchée dans le vide de la machine pneumatique à côté de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de son poids, retient un équivalent d'eau qu'on ne peut lui enlever que par la fusion. Sa composition donne la formule $C^{28}H^{19}O^{11}$.

L'olivile cristallisée dans l'eau, et pressée entre des doubles de papier à filtre, jusqu'à ce qu'elle soit pulvérulente et sèche au toucher, retient deux équivalents d'eau; elle a alors la composition indiquée par la formule $C^{28}H^{20}O^{12}$.

L'olivile se combine à l'oxyde de plomb par des moyens indirects; elle donne un sel dont la composition représente un équivalent d'olivile anhydre et deux équivalents d'oxyde de plomb $C^{28}H^{18}O^{10} + 2PbO$.

La composition de l'olivile, donnée par M. Pelletier, ne s'accorde avec aucune de celles qui viennent d'être indiquées: ce chimiste avait donné pour ce corps la formule en atomes $C^{12}H^9O^2$, et la composition en centièmes de 63,84 de carbone, 8,06 d'hydrogène et 28,10 d'oxygène. Aucun des trois états de l'olivile que j'ai signalés ne donne une telle composition.

⁽¹¹⁴⁾ *Journ. Pharm. Chim.* (3), 1843, T. III, p. 286-288 (riassunto fatto dal Sobrero stesso). La memoria *in extenso* col titolo: *Sur la résine de l'olivier et sur l'olivile*, trovati nelle *Mem. R. Accad. Scienze di Torino* (II), 1846, vol. VIII, p. 235-258.

ANNOTAZIONI

Sulla resina dell'olivo e sull'olivile. — La gomma dell'olivo fu esaminata la prima volta da Paoli;⁽¹¹⁵⁾ poco dopo Pelletier⁽¹¹⁶⁾ trovò in questa gomma due sostanze: una resinosa ed una di natura particolare che denominò *olivile*.

L'olivile fu soggetto di studio del Sobrero nel 1843, il quale dopo numerose analisi giunse alla formola $C^{28}H^{18}O^{10}$ ossia coi pesi atomici moderni $C^{14}H^{18}O^5$; formola questa che fu però segnata dal Gerhardt nel suo *Traité de Chim. org.*, IV, p. 314. con un (?).

L'olivile per distillazione secca fornì al Sobrero un liquido oleoso che denominò *acido pirolivilico*.

La formola dell'olivile data dal Sobrero è quella ammessa sino in questi ultimi anni come si può scorgere nei vari trattati di chimica organica (es.: Roscoe e Schorlemmer, *Org. Chem.*, II, p. 958; Beilstein, *Org. Chem.*, ecc.).

Con questo lavoro il Sobrero si imbattè, come potrebbe dirsi, in un osso molto duro, perchè l'olivile è una delle sostanze più difficili da purificare, da analizzare e da trasformare, al punto che ancora oggi resiste agli sforzi dei chimici. E ciò dipende essenzialmente dal fatto, come osservò giustamente Körner, che l'olivile tende a combinarsi coi solventi: alcol, etere, ecc. Il Körner studiando l'olivile di Sobrero ha stabilito come molto probabile la formola $C^{20}H^{24}O^7$ (fusibile $147^{\circ},7$), (*Rendic. R. Istituto Lomb. (II)*, vol. XV, p. 654, e *Atti R. Accad. dei Lincei*, 1903, XII, I, p. 122, e *Chem. Zentralb.*, 1903, I, p. 920).

Sobrero non fu sempre molto fortunato nelle analisi organiche che pure a certi giovani sembrano tanto facili. Ma quando si debbono analizzare delle sostanze affatto ignote, prodotti naturali molto resistenti ecc., quali la cinchonina, la morfina, l'olivile ecc., allora si scorge la vera abilità analitica, come quella di Laurent e Gerhardt che tante formole hanno corretto.

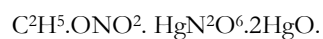
Non ho creduto utile di riprodurre tutta la lunga memoria sull'*olivile* presentata dal Sobrero nel 1845 alla R. Accad. delle Scienze di Torino, ma bensì solamente il breve riassunto che scrisse egli stesso nel *Journ. de Chim. et de Pharm.* del 1843.

⁽¹¹⁵⁾ *Giornale di Fis. e Stor. Nat.* del Brugnatelli, 5° bim. 1815.

⁽¹¹⁶⁾ *A. Ch.* (2), 1816, T. III, p. 105.

COMPOSTI METALLORGANICI DEL
MERCURIO – SOPRA UN NUOVO SALE DI
MERCURIO –
NOTE SUR UNE NOUVELLE
COMBINAISON DE MERCURE.⁽¹¹⁷⁾

Nel 1851 Selmi e Sobrero trattando l'alcol etilico con soluzione nitrica di mercurio e scaldando a 100° ottennero un bel composto cristallizzato.⁽¹¹⁸⁾ Gerhardt⁽¹¹⁹⁾ preparò il composto di Sobrero e Selmi e lo considerò dapprima come un nitrato doppio di mercurio e di etile, in cui l'idrogeno dell'etile è surrogato dal mercurio (nitrato di etilmercurio), poi mutò d'avviso⁽¹²⁰⁾ e lo considerò come una combinazione di nitrato di etile e di sottonitrato di mercurio



Questo composto di Selmi e Sobrero si prepara nel modo seguente: Si versa dell'alcole nel nitrato mercurico in soluzione concentratissima, e tosto si forma, a freddo, un precipitato bianco ed amorfo di sottonitrato mercurico; se il liquido è acido, non avviene precipitazione di sorta. In tal caso scaldando la mescolanza gradatamente si osserva che prima della ebollizione apparisce un precipitato bianco e cristallino, che è il nuovo sale di cui si parla, il quale continua a formarsi senza più d'uopo di calore. Non isvolgesi del gas; il liquido caldo ha odore di aldeide; l'acqua madre contiene sottonitrato mercurioso.

Questo composto fu poi studiato da Copwer,⁽¹²¹⁾ da School (1893) e poi più recentemente da Büilmann (loc. cit.), il quale lo considera come un derivato dell'aldeide proveniente dall'ossidazione dell'alcol, e propose la formola $\text{C}^4\text{H}^2\text{N}^4\text{Hg}^6\text{O}^{15}$.

Sobrero e Selmi ottennero un altro composto sulla cui natura e composizione nulla è bene accertato, ma che si connette col precedente. Si forma quando, sciolto il cloruro mercurico nell'alcol concentratissimo, si precipita con soluzione alcolica di potassa, in guisa da avere fortemente alcalino il liquido; se ne ha un precipitato giallo contenente mercurio, carbonio, ossigeno e idrogeno.⁽¹²²⁾ Gerhardt⁽¹²³⁾ e Werther⁽¹²⁴⁾ non riuscirono ad ottenere questo composto.

⁽¹¹⁷⁾ *Mem. R. Accad. Sc. Torino* (II), T. XII (1852), p. 263-270 (presentata l'8 giugno del 1851); *Comptes Rendus*, T. XXXIII, p. 67-69. Non riproduciamo le memorie originali, ma solamente quanto scrisse il prof. Guareschi a proposito dei composti metallorganici del mercurio, nella sua biografia di Selmi (I. GUARESCHI, *Francesco Selmi e la sua opera scientifica* in *Mem. R. Accad. Scienze di Torino*, 1911, vol. LXII).

⁽¹¹⁸⁾ *C. R.*, T. XXXIII, p. 67; *J. pr. Chem.*, 1851, T. 53, p. 382; *A.*, 1851, T. 80, p. 108.

⁽¹¹⁹⁾ *A.*, T. 80, p. 111; *Revue Scient.*, 1852, p. 29.

⁽¹²⁰⁾ *Traité de Chim. org.*, vol. II, p. 359.

⁽¹²¹⁾ *J. Chem. Soc.*, T. 39, p. 242.

⁽¹²²⁾ SOBRERO e SELMI, loc. cit., ed *Enciclop. Chim.*, vol. V, p. 919.

⁽¹²³⁾ *Traité de Chim. org.*, II, p. 360.

⁽¹²⁴⁾ *J. pr. Chem.*, LV, p. 253.

Nelle *Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino*, 1852, Sobrero e Selmi pubblicarono una Memoria dal titolo: *Sopra un nuovo sale di mercurio*, ove descrissero un altro composto organometallico del mercurio, ottenuto dall'alcol metilico col nitrato mercurico. Il composto che essi ottennero è di color giallo pallido, insolubile nell'alcol e nell'acqua. Scaldato, si decompone con viva deflagrazione. Coll'acido cloridrico sprigiona acido cianidrico. A questo composto gli autori diedero la formola $C^{14}H^3O^{26}NHg^{13}$ (calcolata coi pesi equivalenti d'allora, e più probabilmente $C^7H^3NHg^6O^{12}$).

Io non so se questo composto sia mai stato studiato da altri, come non sappiamo se proprio proviene dall'alcol metilico o dall'acetone che l'alcol metilico di allora generalmente conteneva. Gli autori non dicono se l'alcol metilico era stato depurato trasformandolo in ossalato di metile.

Sarebbero dunque tre i composti organometallici del mercurio ottenuti da Sobrero e Selmi; ma su due di questi si hanno notizie incerte ed incomplete.

ANNOTAZIONI

Dunque il primo esempio di composti metallorganici del mercurio devesi a Sobrero e Selmi, come giustamente fece osservare anche Einar Biillmann.⁽¹²⁵⁾

Che l'idea prima di questa lavoro debbasi al Sobrero è evidente pel fatto che egli ne discorre nella sua nota: *Faits pour servir à l'histoire de l'action de l'acide nitrique sur les corps organiques non azotés*, del 1845 (V. pag. 16 di questo volume).

Sobrero e Selmi nel 1850-1851 studiarono insieme l'azione del nitrato acido di mercurio sull'alcol etilico ed anche sull'alcol metilico. I composti che si formano in quelle condizioni sono oggi considerati come composti organometallici del mercurio. Il composto cristallino ottenuto da Sobrero e Selmi, scaldato in un tubo, si decompone bruscamente con esplosione, senza però detonare come fa il fulminato (Gerhardt).

⁽¹²⁵⁾ *Ber. d. deut. chem. Gesell.*, 1902, vol. XXXV, p. 2587.

INTORNO ALL'AZIONE DEL CLORO
SUI CLORURI METALLICI
NELLE SOLUZIONI DEI CLORURI ALCALINI.⁽¹²⁶⁾

MEMORIA I.^A

DEI PROFESSORI A. SOBRERO E F. SELMI

Approvata nell'adunanza del 20 maggio 1849

Non è cosa infrequente nella storia chimica dei corpi, che un composto, la cui formazione diretta riesce impossibile, prenda nascimento quando la reazione che dovrebbe produrlo si opera in presenza d'un altro corpo con cui esso sia capace di contrarre combinazione. La prepotente affinità d'un corpo che può avere origine o dalla combinazione di corpi disgiunti, o dalla separazione di corpi già combinati, è talvolta capace di determinare la produzione di composti i quali altrimenti non avrebbero potuto ottenersi, o di separare, gli uni dagli altri, corpi i quali hanno una potentissima reciproca affinità: così lo zinco decompone l'acqua in presenza dell'acido solforico; il protocloruro di mercurio si converte in mercurio metallico e deutocloruro in contatto dei cloruri alcalini; il biossido di manganese scaldato fortemente con potassa in contatto dell'aria assorbe da questa ossigeno per convertirsi in camaleonte minerale, a vece di perdere del suo ossigeno, come farebbe se da solo provasse l'azione divellente del calore. Le previsioni le più ragionevoli sono spesso in sì fatti casi smentite dai risultamenti che si conseguono, i quali provano, col loro manifestarsi, come la misura della forza che regge le chimiche reazioni torni impossibile, essendo essa nei suoi effetti stupendamente modificata dalle circostanze nelle quali si esercita.

Nè a produrre questi singolari invertimenti nella tendenza de' corpi a combinarsi è sempre necessario l'intervento d'una possibile combinazione; potendo la sola presenza, il solo contatto d'un corpo rendere efficaci od impotenti le più ovvie affinità: di tali esempi ne presentano molti la chimica organica e l'inorganica: tali sono, per citarne alcuni, la conversione dell'amido in zucchero d'uva operata dall'acido solforico; la disidratazione della terpina cagionata dal contatto di una piccolissima quantità di un acido minerale, ecc.⁽¹²⁷⁾

È inoltre un fatto noto ai chimici, che, a somiglianza dell'ossigeno, dello zolfo, del selenio, ecc., i quali combinandosi coi metalli formano talvolta degli acidi, tal'altra dei corpi basici, il cloro, il bromo, il iodio, il cianogeno sono pur atti a generare, coi metalli, composti dotati di pro-

⁽¹²⁶⁾ *Mem. R. Accad. Scienze di Torino*, 1851 (II), XI, p. 245, 345-355. Memoria letta il 20 maggio 1849.

⁽¹²⁷⁾ LIST, *Ueber sogenannte Terepantinoel hydrat* (*Annal. der Chem. und Pharm.*, september 1848).

prietà acide o basiche, e che questi combinandosi tra loro generano corpi la cui costituzione di molto si accosta a quella degli ossisali, solfosali e simili, e che, quantunque sogliansi chiamare col nome di doppi cloruri (doppi sali), potrebbero dirsi clorosali, bromo-sali, ecc., cancellandosi la distinzione tra i corpi anfigeni ed i corpi alogeni che troppo spesso incontrasi difettosa nelle applicazioni, ed induce confusione nella classificazione dei composti: ci basta rammentare, in appoggio di ciò che abbiamo detto, i doppi cloruri di platino e di potassio, di platino e sodio, ecc., quelli di mercurio e sodio o potassio, ecc., i cianuri d'oro e potassio, d'oro e sodio, magnesio, bario, ecc.

Abbiam prese le mosse da queste generali considerazioni per render conto all'Accademia delle ricerche che furono per noi instituite intorno all'azione del cloro sui cloruri metallici in presenza dei cloruri alcalini, perciocchè i fenomeni da noi osservati mirabilmente si accordano con esse e ne ricevono una plausibile dichiarazione.

La vastità del tema, la molteplicità dei fatti che trattandolo ci si parano dinnanzi, senza che ci sia stato possibile studiarli tutti da vicino, il numero dei tentativi che ci proponiamo di instituire procedendo nella via in cui abbiamo impreso a camminare, mentre ci danno luogo a sperare che abbondante sarà la messe che in questo campo potremo forse raccogliere, ci costringono in pari tempo a presentare per ora all'Accademia una parte sola del nostro lavoro, riserbando a nuove comunicazioni quando avremo tra le mani altra somma di fatti bene avvertati.

Azione del cloro sul cloruro di manganese in presenza dei cloruri alcalini.

Le esperienze di Millon sulla decomposizione dell'acqua di cloro sotto l'influenza della luce solare⁽¹²⁸⁾ hanno dimostrato che mentre una parte del cloro si impadronisce dell'idrogeno formando acido cloridrico, una parte dell'ossigeno che si trova nascente si combina con cloro formando acido ipocloroso ClO, il quale può stare in presenza dell'acido cloridrico quando grande sia la quantità d'acqua in cui ambedue sono sciolti, senza che essi mutuamente si decompongano. Secondo il chimico francese, se nell'acqua così modificata si versano alcune gocce di una soluzione di protocloruro di manganese, ottiensì bentosto un intorbidamento, ed un precipitato bruno scuro di biossido di manganese. Questa decomposizione del cloruro metallico non si effettua se l'acqua di cloro sia tenuta lontana dalla luce: in essa il protocloruro di manganese conservasi inalterato.

La cosa non procede in tal guisa se il cloro sia sciolto in una soluzione di un cloruro alcalino. Se ad una soluzione di cloro nell'acqua aggiungasi una soluzione di un cloruro alcalino di sodio, di potassio, di calcio, ecc., e poscia vi si instilli la soluzione di protocloruro di manganese, tosto ottiensì il precipitato di biossido di manganese, e ciò ha luogo costantemente, quantunque la soluzione di cloro fosse serbata illesa da ogni possibile alterazione prodotta dai raggi luminosi. — Più manifesta ancora è la precipitazione del biossido di manganese quando, fatto un

⁽¹²⁸⁾ *Institut*, 24 gennaio 1849.

misto delle soluzioni di protocloruro di manganese e di un cloruro alcalino, vi si faccia gorgogliare per entro una corrente di gaz cloro: imperciocchè così operando puossi mettere in contatto della soluzione dei cloruri una quantità di cloro più ragguardevole di quella che il liquido ne potrebbe altrimenti tener disciolto.

Questa mutazione che soffre il protocloruro di manganese non può ragionevolmente attribuirsi che ad una decomposizione dell'acqua, donde emerge la contemporanea formazione d'acido cloridrico e d'acido ipocloroso, $\text{HO} + 2\text{Cl} = \text{ClH} + \text{ClO}$, come avviene nella decomposizione dell'acqua di cloro sotto l'influenza della luce solare. Essa non può muovere da una mutazione che il cloro induca nel cloruro alcalino, perciocchè stabili sono tali cloruri ed inalterabili in presenza del cloro libero: nè da un cangiamento direttamente indotto dal cloro nel cloruro di manganese, poichè il solo fatto chimico a cui questo potrebbe soggiacere in tal circostanza sarebbe la sua conversione in deutocloruro, la quale se accadesse si svelerebbe dal coloramento in giallo-bruno che si manifesterebbe nella soluzione, la quale nelle nostre esperienze non lo presentò giammai.

Che poi la produzione dell'acido ipocloroso richiegga la contemporanea presenza del cloruro alcalino e del cloruro di manganese, da ciò si argomenta: che la soluzione di protocloruro di manganese di per sè non si altera, nè si satura sensibilmente di gaz cloro quando con esso si trovi a contatto; e che inalterabili sono i cloruri alcalini altresì dal cloro, il quale nelle loro soluzioni molto meno solubile si dimostra che nell'acqua pura. Dalle quali cose siamo indotti ad ammettere: che l'acqua in presenza dei cloruri alcalini e del protocloruro di manganese s'atteggi molecolarmente ad una facile decomposizione per via del cloro: o che la presenza dei due cloruri ponga il cloro in condizioni analoghe a quelle che si effettuano quando alla sua presenza nell'acqua pura s'aggiunge la luce come causa modificatrice delle affinità.

Dalle quali cose chiaramente emerge questa conseguenza, che il reagente di Millon per riconoscere se l'acqua di cloro sia stata esposta o no alla luce, non può applicarsi al caso di un'acqua di cloro in cui stieno sciolti cloruri alcalini, perciocchè la presenza di questi sali cagiona le stesse mutazioni nel protocloruro di manganese, le quali promuovonsi dall'acqua di cloro contenente acido ipocloroso.

Azione del cloro sul protocloruro di piombo in presenza dei cloruri alcalini.

Dalle ricerche più sopra menzionate di Millon risulta non essere soltanto il protocloruro di manganese atto a riconoscere la presenza dell'acido ipocloroso nell'acqua di cloro stata soggetta all'azione della luce solare, ma per questo scopo servire altresì il protocloruro di piombo. In una soluzione di cloro non alterato dalla luce questo reagente non si decompone, ma nell'acqua clorata contenente acido ipocloroso esso si decompone rapidamente e fornisce un precipitato di biossido di piombo, acido piombico di Frey (PbO^2).

Le osservazioni superiormente esposte intorno all'efficacia del cloro sulla soluzione di protocloruro di manganese in presenza dei cloruri alcalini ci condussero a ricercare, se mai nelle stesse circostanze il protoco-

ruro di piombo si comportasse in modo analogo. Le esperienze instituite a questo riguardo ci posero tra le mani un nuovo ordine di fatti che qui anderemo esponendo.

Quando si satura con cloro una soluzione di un cloruro alcalino, e quindi vi si aggiunge del protocloruro di piombo, sia questo sciolto nell'acqua o cristallizzato, immediatamente osservasi che il liquido si colora intensamente in giallo. In pari tempo l'odore cloroso della soluzione diminuisce notevolmente: se adopra una ragguardevole quantità di cloruro di piombo, scorgesi che questo sale si scioglie in proporzione di gran lunga maggiore che nol comporti la sua poca solubilità nell'acqua. — Inoltre, se facciasi una soluzione un po' concentrata di un cloruro alcalino (di sodio, di potassio, ecc.), e vi si aggiunga cloruro di piombo in polvere, si avrà un liquido che si tingerà in giallo intenso, quando si faccia scorrere per esso una corrente di cloro. Il cloruro di piombo si scioglie frattanto in copia grande assai, e proporzionatamente grande si osserva la quantità di cloro che viene assorbita. Il liquido si conserva limpido, nè vi si genera verun precipitato che induca ad ammettere una reazione analoga a quella, che in pari circostanze si manifesta quando si opera sul cloruro di manganese.

L'assorbimento del cloro, l'accresciuta solubilità del protocloruro di piombo in questa circostanza ci indussero a credere che la reazione avesse per effetto la formazione di un nuovo composto di cloro e piombo superiore in clorurazione al protocloruro: e l'analogia coi fatti che la chimica possiede, ci persuase dovesse questo fatto ascriversi alla tendenza dei cloruri alcalini a combinarsi coi cloruri metallici. Che poi questa mutazione del cloruro di piombo dipendesse dalla presenza del cloruro alcalino, era provato per noi dalla impossibilità di portare a grado superiore di clorurazione questo sale per la sola azione di una soluzione di cloro: fatto questo conosciuto generalmente dai chimici, e rinnovato dal Millon: che finalmente fosse il cloruro di piombo che assorbisse il cloro, ce lo persuase la proprietà dei cloruri alcalini di scemare piuttosto che accrescere la solubilità del cloro nell'acqua, e la notevolmente accresciuta solubilità del cloruro di piombo, il quale incorporavasi col liquido a misura che questo era attraversato dal cloro. Ammessa così per induzione la formazione di un composto clorurato di piombo più ricco in cloro che il protocloruro, e combinato col cloruro alcalino, ci siam rivolti a determinarne la composizione. Il primo nostro pensiero pertanto fu quello di cercare se fosse per avventura possibile ottenere il doppio cloruro allo stato di isolamento: se non che ben presto ci avvedemmo che l'evaporazione tanto alla temperatura ordinaria, quanto, e più ancora, sotto l'azione del calore, cagionava la decomposizione del sale. Lasciato infatti in vaso aperto il liquido giallo, perde gradatamente del suo cloro, e precipita abbondanti cristalli di protocloruro di piombo, convertendosi finalmente in una semplice soluzione di cloruro di sodio, e di poco del protocloruro accennato. Il doppio sale non è stabile che in presenza di cloro libero, oppure se contenuto in vaso perfettamente chiuso. Questa instabilità non osta tuttavia a che esso debba considerarsi come un composto definito: molti esempi ci offre la chimica di sì fatte combinazioni precarie, quali sono l'idrato di cloro, l'acqua ossigenata e simili, la cui instabilità per dir vero non è però da equipararsi a quella del nostro doppio cloruro.

Per istituire un'analisi da cui potesse risultare il rapporto tra il cloro, il piombo, ed il metallo alcalino del cloruro impiegato, abbiamo creduto conveniente di procurarci un liquido in cui una quantità qualunque di cloruro alcalino si trovasse convertita interamente nel supposto doppio cloruro. Tra i cloruri alcalini abbiamo scelto il cloruro di sodio. Fatta pertanto di esso una soluzione satura a freddo, l'abbiamo introdotta in un pallone a collo stretto, vi aggiungemmo del cloruro di piombo purissimo ridotto in polvere, quindi abbiamo per essa fatto passare una corrente continuata di gaz cloro lavato. Durante l'operazione abbiamo agitato sovente il pallone per favorire lo scioglimento del cloruro di piombo: la prima porzione di questo essendosi sciolta, ne aggiungemmo una seconda ed una terza, e così via via, sinchè fummo accorti che il liquido nè più assorbiva cloro, nè ulteriormente scioglieva cloruro di piombo. A questo punto abbiamo sospesa l'operazione, ed abbiamo introdotto il liquido limpido e fortemente colorato in giallo in bottigliette chiuse esattamente con turacciolo smerigliato. Egli è chiaro, che operando su d'una soluzione così preparata, il grado di clorurazione del piombo dovea dedursi dalle quantità che vi si sarebbero rinvenute di piombo, cloro e sodio, dovendo essere combinato col piombo quel tanto di cloro che si sarebbe trovato oltre il bisognevole per convertire tutto il sodio in cloruro. — Il procedimento analitico da noi seguito è semplice e facile ad eseguirsi. Esso consiste nel determinare: 1° il piombo col mezzo dell'idrosolfato d'ammoniaca, convertendo quindi il solfuro in solfato; 2° il cloro col mezzo del nitrato d'argento, decomponendo però dapprima l'eccesso di idrosolfato d'ammoniaca col mezzo dell'acido nitrico; 3° il sodio allo stato di solfato di soda, dopo avere separato l'eccedente argento col mezzo dell'acido idroclorico. Non è a dirsi, che trattandosi soltanto di conoscere dei rapporti abbiamo prese misure arbitrarie del liquido da analizzarsi.

Ecco i risultamenti di due analisi:

	1 ^a	2 ^a
Solfato di piombo	0,119	0,177
Cloruro d'argento	0,714	1,091
Solfato di soda	0,263	0,373

Donde si ricavano i seguenti rapporti tra il piombo, il cloro ed il sodio:

	Piombo	Cloro	Sodio
1 ^a	0,0816	0,1764	0,0848
2 ^a	0,1209	0,2695	0,1208

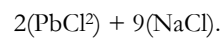
Traducendo questi numeri in equivalenti si hanno le seguenti composizioni:

	Esperienza 1 ^a	2 ^a	Equiv.	Calcolo
Piombo	1294	1294	1	1294
Cloro	2797	2884	6 ½	2879
Sodio	1345	1292	4 ½	1291

Da questi dati analitici si deduce:

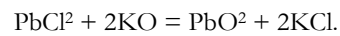
1° Che togliendo dai 6 ½ equiv. di cloro 4 ½ equiv. che debbono considerarsi come combinati coi 4 ½ equiv. di sodio, rimangono 2 equiv. di cloro, i quali debbono considerarsi come in combinazione col piombo, il quale perciò è allo stato di *bicloruro* ($PbCl_2$) corrispondente al biossido PbO_2 , composto di cloro e piombo che finora non era conosciuto.

2° Che moltiplicando per due il numero degli equivalenti dei componenti del doppio cloruro la sua formola dovrebbe essere



La presenza del bicloruro di piombo in questo sale, oltre all'essere dimostrata dall'analisi, vien confermata dai fenomeni di decomposizione che esso presenta.

Allorquando nella soluzione intensamente colorata in giallo si versa una soluzione di un alcali caustico, vi si produce un'immediata precipitazione di biossido di piombo,



La facilità colla quale si ottiene il bicloruro di piombo nel modo che abbiamo descritto, ci induce a proporre la sua decomposizione col mezzo d'un alcali come un procedimento facile e speditivo per la preparazione del biossido di piombo: non rimanendo esso imbrattato che di cloruri solubili, sarà facile colle lavature con acqua calda l'ottenerlo allo stato di assoluta purezza.

Abbiamo più sopra accennato come il nostro doppio cloruro si decomponga facilmente per la sola dimora all'aria libera, e come il fatto si accompagni da deposizione di protocloruro di piombo. Il cloro in questa circostanza non dimostra azione veruna sull'acqua: se così fosse, il protocloruro di piombo che si precipita ne verrebbe prontamente alterato e darebbe biossido di piombo, il che non è. Inoltre, e questa è cosa invero singolare, sulla soluzione del doppio sale non ha influenza la luce diretta, la quale non vi produce nessuna alterazione, nè formazione di biossido. E tuttavia il cloro che si separa dal bicloruro dimostra in molte circostanze un'attività particolare, una disposizione a decomporre l'acqua analoga a quella che assumerebbe sotto l'influenza della luce se fosse sciolto nell'acqua pura.

Infatti, se alla soluzione intensamente gialla si aggiunga del protossido di piombo, tosto avrassi formazione di biossido, e separazione di protocloruro.

La stessa produzione di biossido si determina dall'aggiunzione di un carbonato insolubile, quali sono quelli di calce, barita, per non dire dei carbonati solubili di potassa e di soda, nel qual caso la reazione è accompagnata da effervescenza per acido carbonico messo in libertà.

Quando ad una soluzione del nostro doppio cloruro si aggiunga del protocloruro di manganese, immediatamente si otterrà deposizione di biossido di manganese. E finalmente, mentre una soluzione concentrata del doppio sale può conservarsi lungo tempo senza alterazione, mentre in vaso aperto il cloro del bicloruro se ne sprigiona senza esercitare azione decomponente sull'acqua, la stessa soluzione quando sia allungata con molta acqua si intorbida di presente, si fa bruniccia e somministra un precipitato di biossido. Sembra che trovandosi il cloro in seno a molt'acqua sia in condizione opportuna per convertirsi in acido ipocloroso e cloridrico, prendendo pel fatto dell'allungamento della soluzione la stessa attività che gli imparte la luce, e nelle esperienze summentovate la presenza dei carbonati insolubili e dell'ossido di piombo. La decomposizione della soluzione del doppio cloruro si osserva più facile quando la soluzione sua concentrata si versi a poco a poco in molt'acqua distilla-

ta: essa si accelera se l'operazione si eseguisca ad una temperatura di +40° o 50°.

La soluzione del doppio cloruro o clorosale di piombo e sodio, di cui abbiamo sin qui tessuta la storia, è un liquido che esercita sui corpi coi quali si pone in contatto un'azione energica assai, la quale talvolta è clorurante, tal'altra debbe essere ossidante. Le sperienze da noi fatte su questo particolare sono ancora molto incompiute: ulteriori ricerche riempiranno le lacune che ora ci è forza lasciare in questa esposizione.

La soluzione del doppio cloruro discioglie a freddo e prontamente l'oro ed il platino: a più forte ragione converte in cloruri gli altri metalli più facili a combinarsi col cloro, quali sono il rame, il ferro, ecc. Queste reazioni sono accompagnate da deposizione di protocloruro di piombo e scoloramento del liquido.

Le sostanze organiche sono dal nostro doppio cloruro potentemente modificate. Le sostanze coloranti ne sono distrutte: lo zucchero, l'amido, la mannite, la lattina, la canfora, la naftalina, ecc., vi si alterano profondamente.

L'alcool, il biidrato di metilene scolorano la soluzione come le precedenti sostanze cagionano deposizione di protocloruro di piombo, e forniscono probabilmente dei prodotti eterici clorati. Gli acidi organici ossalico, citrico, tartarico si comportano in simil guisa: l'acido ossalico si converte prontamente in acido carbonico, cagionando nel liquido una vivissima effervescenza.

L'urea aggiunta alla soluzione del doppio cloruro assorbe cloro, la scolora, vi produce il precipitato di protocloruro di piombo, più tardi si decompone con effervescenza, probabilmente cagionata da sviluppo d'azoto e di acido carbonico. Le soluzioni di chinina e di cinconina precipitano con quelle del doppio cloruro in forma di materie di colore giallo pallidissimo, che si scompongono in breve: quando si voglia lavarle coll'acqua, diventano di colore rosso bruno e si genera il biossido di piombo. Probabilmente questi precipitati constano della combinazione dei cloridrati degli alcaloidi colla combinazione clorurata di piombo esistente nel liquido.

Tanto l'ammoniaca, quanto il cloruro ammonico si decompongono in contatto del doppio cloruro, e somministrano azoto in gran copia.

Il cianuro ferroso potassico si cangia in cianuro ferrico potassico o sale rosso di Gmelin.

Alcune sperienze vennero per noi istituite affine di ricercare se per via di doppie decomposizioni, operando sulla soluzione del nostro doppio cloruro, ci fosse possibile ottenere sali a base di biossido di piombo: ma o i nostri tentativi andarono falliti, od ottenemmo dei composti grandemente instabili. Così col fosfato di soda abbiamo ottenuto un precipitato giallognolo che colla lavatura si decompone, tramanda intenso odore di cloro, e si converte in biossido di piombo: simili precipitati si ebbero col cromato di potassa, col succinato e col benzoato d'ammoniaca. Queste reazioni, che per ora appena indichiamo, debbono essere assai complesse nei loro risultamenti.

Riducendo a sommi capi quanto abbiamo esposto in questo scritto. ne risulta:

1° Che una soluzione di un cloruro alcalino saturata di cloro opera

sul protocloruro di manganese nella stessa guisa che una soluzione di cloro esposta alla luce diretta del sole;

2° Che perciò il reagente di Millon, cioè il protocloruro di manganese, non può servire a dimostrare se l'acqua di cloro abbia o no sentita l'influenza dei raggi solari, ogni qual volta essa contenga cloruri alcalini;

3° Che una soluzione di un cloruro alcalino satura di cloro scioglie il protocloruro di piombo più facilmente che l'acqua pura, e lo converte in bicloruro;

4° Che il bicloruro di piombo ed il cloruro alcalino (operando come abbiamo descritto) si combinano in rapporto definito, e che il sale che si ottiene col cloruro di sodio si compone di 2 equivalenti di bicloruro di piombo e 9 equivalenti del cloruro alcalino;

5° Che il cloro che si sprigiona dal doppio cloruro così ottenuto ha in molte circostanze la proprietà di decomporre l'acqua, producendo acido idroclorico ed acido ipocloroso;

6° Che finalmente la soluzione del doppio cloruro da noi studiato esercita una potente azione clorurante, talvolta ossidante, sui metalli e sulle sostanze organiche, dimostrandosi in ciò analoga all'acqua regia ed all'acido ipocloroso, ai quali essa non è certamente inferiore per energia di reazioni.

ANNOTAZIONI

Sobrero e Selmi sono stati i primi ad ottenere il *tetracloruro di piombo* $PbCl_4$, cioè la forma massima di combinazione PbX_4 . Non riuscirono ad ottenere libero il cloruro $PbCl_4$ perchè è poco stabile, ma bensì l'ottennero in combinazione complessa col cloruro di sodio nel composto $PbCl_4 \cdot 9NaCl$. Niekls ottenne poi un composto simile $PbCl_4 \cdot 16CaCl_2$ col cloruro di calcio.

La memoria di Sobrero e Selmi fu poi riassunta, o quasi tradotta, nei giornali scientifici seguenti: *De l'action du chlore sur les chlorures métalliques en présence des chlorures alcalins*: *A. Ch.* (3), 1850, T. XXIX, p. 161-166; *Ann. Majocchi*, 1850, I, p. 40-45; *Jahresb. f. Chem.*, 1850, p. 314 e 322; *J. pr. Chem.*, 1850, p. 305-309; *J. Farm. Chim.*, 1850, VIII, p. 142-144; *Ann. de Millon e Reiset*, 1851, p. 95-98; *Pharm. Cent.*, 1850, p. 615; *A.*, T. LXXVI, p. 234; *Arch. de Pharm.*, CIV, p. 173, col titolo: *Verhalten des Chlors zu Metallchloriden bei Gegenwart von Chloralkali Metallen*.

Le esperienze di Sobrero e Selmi furono poi confermate dopo molti anni da altri chimici. Non è esatto attribuire la scoperta del tetracloruro di piombo al Friedrich (*Monatsb. f. Chem.*, 1893, XIV, p. 305), il quale però riuscì ad ottenerlo allo stato libero e cristallino a -15° e sotto forma di sale ammonico $(NH_4)_2PbCl_6$.

Wells nel suo lavoro su $(NH_4)_2PbCl_6$ e K_2PbCl_6 (*Zeits. f. anorg. Chem.*, 1893, IV, p. 33 e 741), ricorda le esperienze di Selmi e Sobrero.

Dal cloruro manganoso non riuscirono ad ottenere un tetracloruro (o, come si diceva allora, un bicloruro) (*Jahresb. f. Chem.*, 1850, pag. 314). Altri chimici tentarono di preparare il percloruro $MnCl_4$, ma non riuscirono nell'intento (V. *The hypothetical Tetrachloride of Manganese* in *Phil. Mag.*, 1892 (5), T. XXXIII, pag. 284, e VERNON in *Chem. Soc.*, 1890).

Nel 1852 Sobrero e Selmi pubblicarono una nota: *Intorno alla reazione dell'acido cloridrico sul biossido di piombo e sul minio* (*Mem. R. Accad. Scienze di Torino*, XII, p. CXX), che è una continuazione dello studio precedente sul tetracloruro di piombo. Dimostrano che quando si tratta il biossido di piombo con HCl si forma $PbCl_4$ e non del HCl_2 come credeva Millon e che lo steso tetracloruro si forma dal minio coll'acido cloridrico. Il liquido giallo contiene $PbCl_4$ e non clo-

ro, e non costituisce *l'acqua di cloro estemporanea*, come si credeva.

Selmi si era già occupato dei cloruri alcalini, dei cloruri di mercurio, dell'azione del jodo sui cloruri, ecc., in diversi lavori dal 1842 al 1847; ed è dunque assai probabile che l'iniziativa di queste ricerche sul tetracloruro di piombo spetti al Selmi. Anche la lingua e lo stile coi quali è scritta questa memoria fanno credere che sia stata composta più dal Selmi che dal Sobrero; però abbiamo voluto riprodurre anche questo lavoro non solo perchè, quando in queste condizioni si pubblicano da due chimici delle ricerche in comune, il merito del lavoro spetta a tuttedue, ma perchè le esperienze inoltre furono fatte nel laboratorio stesso del Sobrero.

XVI.

SUR LES PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION
DES ACIDES SULFHYDRIQUE ET SULFUREUX
AU SEIN DE L'EAU, PAR MM. SOBRERO ET
SELMÍ.⁽¹²⁹⁾

Quand on fait arriver en même temps, dans un flacon rempli d'eau distillée, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique, les deux gaz se dissolvent et se décomposent réciproquement en déposant du soufre. En même temps (et c'est un fait connu), le liquide prend une réaction acide très-prononcée, et se colore en jaune en dissolvant du soufre. On sait que M. Wackenrøder a trouvé, comme produit de cette réaction, l'acide pentathyonique. Ce chimiste faisait arriver du gaz sulfhydrique dans une eau préalablement saturée par de l'acide sulfureux; il saturait ensuite par du carbonate de baryte, pour précipiter le sel au moyen de l'alcool absolu. Il nous a paru intéressant de chercher si, parmi les acides de la série thyonique, il n'y a que le pentathyonique qui puisse se former par la réaction susdite. Pour cela, nous avons modifié le procédé de M. Wackenrøder, en faisant arriver en même temps les deux gaz, et d'une manière continue pendant plusieurs jours, dans un flacon presque rempli d'eau distillée: de cette façon nous avons pu obtenir des liquides acides très-concentrés, dans lesquels nous aurions pu reconnaître les acides différents qui s'y formeraient; ce qui n'aurait pas été possible avec des produits très-faibles, tels qu'on doit les obtenir par la méthode de M. Wackenrøder. Nous avons donc établi nos appareils, et quand l'opération fut en train depuis quelques heures, nous avons, de temps en temps, puisé dans le récipient une certaine quantité de liquide, que nous avons saturée par le carbonate de baryte. La solution barytique, filtrée, a été versée dans de l'alcool peu concentré pour séparer l'hyposulfite de baryte, s'il y en avait de formé et en dissolution, puis dans de l'alcool très-fort. Nous avons ensuite analysé le sel déposé au sein de ce liquide. Il est bien certain que, par ce moyen, nous aurions dû toujours obtenir les mêmes données analytiques, si la réaction des deux gaz ne donnait que de l'acide pentathyonique. Mais l'expérience nous a prouvé que les résultats sont très-variables. Nous avons, en effet, bien souvent obtenu des sels qui donnaient une composition par laquelle ils se dévoilaient comme des mélanges de pentathyonate et de tétrathyonate de baryte. Quelquefois nous avons rencontré le tétrathyonate donnant à l'analyse les nombres attribués à ce sel par MM. Fordos et Gélis. En effet, nous y avons trouvé:

		Fordos et Gélis	
Baryte	38,74	38,65	38,50
Soufre	32,83	32,68	32,25
Oxygène combiné au soufre	19,31	19,55	20,16

⁽¹²⁹⁾ *A. Ch.*, 1850 (3), T. XXVIII, p. 210-214. Estratto dalle *Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino* (II). T. XI, p. 407-412, e presentata il 10 giugno 1849.

Plusieurs fois, ayant précipité par l'alcool fort le liquide acide saturé par le carbonate de baryte, et ayant placé le liquide éclairci par le repos dans un vase imparfaitement fermé, nous avons obtenu, par une lente évaporation, des cristaux prismatiques retenant un peu d'alcool malgré leur dessiccation, et dans lesquels le rapport entre la baryte et le soufre se trouvait comme 1 équivalent de la première et $4\frac{1}{2}$ du second, ou bien comme 2 équivalents à 9 équivalents, composition du tétrapentathyonate de baryte de M. Ludwig. Nous avons aussi rencontré, parmi les produits de la décomposition des acides sulfureux et sulfhydrique, l'acide pentathyonique, l'acide hyposulfureux et l'acide sulfurique: jamais nous ne pûmes découvrir l'acide de M. Langlois. Il serait important de pouvoir déterminer dans quelles circonstances il se forme de préférence l'un ou l'autre des acides mentionnés: certainement la différence des produits doit dépendre de la proportion relative des deux gaz, et, en outre, de la concentration du liquide dans lequel ils se décomposent, et de la température. Nous n'avons aucune donnée positive à cet égard.

Le liquide dans lequel les deux acides sulfureux et sulfhydrique se décomposent, donne un précipité très-abondant de soufre; il retient lui-même beaucoup de soufre, qui s'en sépare toutes les fois qu'on le sature par un carbonate ou une base énergique, potasse, soude, etc. Le soufre qui se dépose pendant la décomposition des gaz est toujours d'une belle couleur jaune, mais tantôt opaque, tantôt diaphane ou presque transparent. Séparé du liquide par décantation, il a une forte réaction acide; si l'on y ajoute de l'eau, il s'y divise en formant une émulsion dont il ne se sépare plus, même par un repos très-prolongé (plusieurs mois). Si on le délaye dans beaucoup d'eau, il donne un liquide presque transparent. Si, à l'émulsion de ce soufre, on ajoute un peu de solution aqueuse d'un sel neutre de potasse ou de soude, on obtient immédiatement un précipité de soufre; mais (chose singulière), si l'on a employé un sel de soude pour la précipitation, le soufre n'a pas perdu la propriété de se diviser dans l'eau. Il suffit, pour s'en assurer, de décanter le liquide contenant le sel sodique et laver le précipité plusieurs fois avec de l'eau distillée: au deuxième ou au troisième lavage, le soufre ne se dépose plus; il régénère l'émulsion. Si, au contraire, on a employé un sel potassique, surtout le sulfate, le soufre précipité a perdu complètement la propriété de s'émulsionner dans l'eau; il a pris une consistance pâteuse, est devenu gluant, élastique comme le caoutchouc, et résiste aux lavages indéfiniment répétés, sans perdre cette manière d'être toute particulière. Ce soufre retient avec opiniâtreté une certaine quantité des acides au milieu desquels il s'est précipité; il perd immédiatement son élasticité par l'action des carbonates alcalins ou des alcalis caustiques. Le soufre émulsionnable perd cette qualité en restant exposé long-temps à l'air; il devient fragile, ou, pour mieux dire, pulvérulent. Le soufre élastique, précipité par le sulfate de potasse, conserve son élasticité, malgré son exposition à l'air; nous en avons qui est préparé depuis plusieurs mois, et qui n'a rien perdu de cette propriété. Nous nous sommes assurés, en outre, que, malgré les lavages répétés, il retient toujours un peu du sulfate de potasse employé pour la précipitation. Nous avons dit que le liquide acide, produit par la décomposition des

deux gaz, retient beaucoup de soufre. Pour s'en convaincre, il suffit d'y ajouter un peu d'un sel neutre sodique ou potassique. Nous avons eu de ces liquides marquant 17 à 18 degrés à l'aréomètre, qui se prenaient en masse par l'addition d'une petite dose des sels mentionnés. Cette énorme quantité de soufre est, on dirait, dissoute, car elle n'altère presque pas la limpidité du liquide. Le précipité obtenu dans ce cas présente les mêmes différences et les mêmes phénomènes, quant à sa susceptibilité de s'émulsionner ou d'être élastique et non émulsionnable, que nous avons signalée dans le soufre précipité pendant la décomposition des deux gaz. Le soufre peut donc être modifié, dans sa manière d'être, d'une façon toute particulière par la présence des corps au milieu desquels il se dépose, et qui y adhèrent avec opiniâtreté, probablement par simple adhésion, et acquérir tantôt l'émulsionnabilité, tantôt un état d'agrégation qui l'empêche de se diviser dans l'eau. Il résulte, en outre, que le soufre émulsionnable présente des phénomènes analogues à ceux qui s'observent dans beaucoup d'autres corps qui jouissent de la propriété de se disperser et se diviser dans un liquide, sans toutefois s'y dissoudre absolument, tels que le savon, l'amidon et le bleu de Prusse, sur lequel un de nous, M. Selmi, a déjà fait des observations analogues à celles que nous venons d'exposer. Ces faits se rattachent à un ordre de phénomènes que M. Selmi a bien caractérisés, et qu'il a réunis sous le nom de *pseudosolutions*. Il paraît que le nombre des corps *pseudosolubles* est assez grand. Nous avons déjà entrepris sur ce point quelques recherches: les corps de nature organique nous paraissent surtout présenter un grand intérêt sous ce point de vue.

ANNOTAZIONI

Pubblichiamo questa breve nota perchè è oggi diventata classica: trovasi ricordata coi nomi dei nostri due chimici congiunti, e talora in parte riprodotta, nei principali trattati sui colloidi.

Mentre pel lavoro intorno ad un nuovo composto di mercurio siamo quasi certi che l'iniziativa spetta al Sobrero, nel caso attuale è invece quasi certo che l'iniziativa spetta al Selmi perchè questi già prima del 1850 si era occupato dello solfo e suoi composti.

Per la storia dei colloidi questa nota è molto importante: lo Svedberg nel suo libro: *Die Methoden zur Herstellung Kolloider Lösungen anorganischer Stoffe*, Dresden 1909, ha riprodotto integralmente tutta la parte di questa memoria di Selmi e Sobrero che riguarda lo solfo colloidale. Così pure ho fatto io nel lavoro: *Francesco Selmi e la sua opera scientifica*, Torino 1911, pag. 49.

XVII.

SUR L'HUILE ESSENTIELLE DE BOULEAU

PAR

M. A. SOBRERO⁽¹³⁰⁾

Docteur en médecine et chirurgie⁽¹³¹⁾

Le bouleau (*Betula alba*), plante qui végète abondamment sur les hautes montagnes et dans les régions du Nord, reçoit dans la Russie septentrionale une application toute particulière à ce pays. Son écorce, soumise à une combustion incomplète dans des appareils semblables à ceux à l'aide desquels on prépare le noir de fumée, fournit un goudron liquide, riche en produits huileux pyrogénés, et contenant en outre des matériaux propres à la plante, qui n'ont pas été décomposés. Ce goudron ne perd rien de sa fluidité même par un froid considérable, et c'est à cause de cette propriété que les Russes l'emploient pour graisser les essieux de leurs voitures, à l'exclusion des substances grasses ordinairement destinées à cet usage: il est en outre employé pour former un enduit sur les toitures des maisons, et les rendre imperméables à l'eau.

Ce produit soumis à la distillation donne un liquide huileux, brun, fortement odorant, plus léger que l'eau, et doué d'une réaction acide prononcée; c'est sur ce liquide, préparé par les soins de M. Boutin, que nous avons entrepris quelques recherches dont nous rendons compte dans cette note.

L'huile brute, soumise à une nouvelle distillation régulièrement ménagée, fournit des liquides différents suivant la température; à +100° on en retire une huile d'une couleur jaune clair, d'une odeur assez agréable, rappelant à la fois celle de la térébenthine et celle du bouleau. À des températures supérieures, on retire des huiles d'autant plus denses qu'elles sont moins volatiles, dont l'odeur désagréable rappelle celle des huiles empyreumatiques, et dont la couleur se fonce à mesure qu'on s'approche de la fin de l'opération. Nous n'avons pas examiné le résidu de la distillation.

Le produit qui distille à +100°, contient une huile hydrocarbonée analogue à celle de la térébenthine, mais à l'état de mélange avec d'autres produits dont on ne saurait la débarrasser par la seule distillation. Quelques ménagements qu'on prenne, elle conserve toujours une réaction acide, une couleur jaune clair, et contient d'autant plus d'oxygène qu'on s'éloigne des premières périodes de la distillation. Les produits distillés à +100°, et recueillis à différentes époques, nous ont donné par la combustion, les résultats suivants:

⁽¹³⁰⁾ Ces recherches ont été faites sous la direction de M. Pelouze, qui a bien voulu mettre son laboratoire à notre disposition, et auquel nous nous exprimons de témoigner notre vive reconnaissance.

⁽¹³¹⁾ *Journal de Pharm. et de Chim.* (3), 1842, T. II, pag. 207-212.

Questo è, credo, il primo ed unico lavoro fatto quando era a Parigi nel laboratorio di Pelouze. È riassunto da Liebig in quattro pagine degli *Annalen*, vol. XLIV (1842), pag. 121.

Lo riproduciamo per l'importanza storica, essendochè alla fine di questa nota tratta dell'azione dell'acido nitrico su corpi diversi.

	1	2	3	4
C	87,30	87,26	84,06	82,32
H	11,65	11,69	11,24	10,19
O	1,05	1,05	4,70	7,49

La séparation du composé hydrocarboné nous a présenté quelques difficultés. Nous avons pourtant réussi à l'isoler en opérant comme il suit: après avoir lavé à plusieurs reprises l'huile brute avec des solutions de potasse pour la débarrasser des substances acides qu'elle contenait, nous l'avons distillée à +100°. L'huile jaunâtre neutre que nous avons ainsi obtenue, traitée plusieurs fois par l'eau de chaux, a déposé une matière floconneuse et s'est décolorée sensiblement; soumise à une nouvelle distillation, elle a donné une huile incolore que nous avons ensuite distillée plusieurs fois dans une atmosphère d'acide carbonique, et ne recevant que les premiers produits; nous avons obtenu ainsi un corps que nous avons considéré comme assez pur, et dont nous avons étudié les propriétés, autant que nous avons pu le faire, n'en ayant qu'une faible quantité à notre disposition.

Cette huile est incolore; son odeur approche de celle de l'essence de térébenthine; elle est toutefois moins forte, plus agréable, et analogue à celle de l'écorce du bouleau; son poids spécifique à +20° est = 0,847, elle bout à +156°. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau; elle dissout les résines: par un refroidissement de -16 à -17 elle se trouble légèrement et dépose une substance blanche, probablement analogue au stéaroptène de l'essence de térébenthine; au contact de l'air elle absorbe de l'oxygène, produit une quantité d'acide carbonique peu considérable en comparaison du gaz absorbé, se colore en jaune, devient plus dense, et se change à la longue en une matière résineuse.

L'analogie de cette huile avec l'essence de térébenthine se retrouve encore dans la composition élémentaire; trois combustions par l'oxyde de cuivre nous ont donné les résultats suivants:

1° 0,3455 de matière ont donné:

Acide carbonique	1,1135
Eau	0,371

2° 0,381 de matière ont donné:

Acide carbonique	1,225
Eau	0,409

3° 0,198 de matière ont donné:

Acide carbonique	0,643
Eau	0,214

Ces résultats donnent les compositions suivantes, en centièmes:

	1	2	3
C	87,90	87,69	88,56
H	11,93	11,92	12,00
	<hr/> 99,83	<hr/> 99,61	<hr/> 100,56

Ces expériences conduisent à la formule $C^{20}H^{32}$, qui est la même que celle de l'huile volatile de térébenthine.

	Trouvé	Calculé
C ²⁰	88,05	88,23
H ³²	11,95	11,76
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,99

L'huile hydrocarbonée de bouleau absorbe à peu près le $\frac{1}{3}$ de son poids (32 p. %) d'acide hydrochlorique, elle se colore en noir et ne produit pas de camphre cristallisé; du moins nous n'avons pu en obtenir, quoique nous ayons opéré à une température basse, et avec un courant très-lent; gr. 0,712 d'huile ont absorbé 140,8 cc. d'acide, calculé à 0° et 760.

L'altération considérable que l'huile a éprouvée dans cette expérience nous empêche de considérer ces résultats comme assez exacts pour qu'on puisse en déduire sa capacité de saturation et son équivalent.

Nous avons pris la densité de sa vapeur, en remplissant le ballon d'acide carbonique.

Voici les détails de l'expérience:

Pression barométrique pendant la durée de l'exp.	760 mm.
Poids du ballon plein d'acide carbonique	60,529
Température du ballon	+ 21°
Poids du ballon fermé	21,297
Température du bain d'huile	+ 210°,5
Capacité du ballon	385 cc.
Gaz restant	0
Poids d'un litre de vapeur	6,860
Densité	5,280

En supposant l'équivalent de l'huile exprimé par la formule C²⁰H³² la densité trouvée serait la moitié de la densité calculée.

$$\begin{aligned} C^{20} &= 0,4219 \times 20 = 8,438 \\ H^{32} &= 0,0687 \times 32 = 2,1984 \\ &\hline &10,6364 \end{aligned}$$

$$\frac{10,6364}{2} = 5,3182. \text{ La densité trouvée par expérience est } 5,280.$$

La ressemblance de l'huile volatile de bouleau avec l'essence de térébenthine fait penser qu'on pourra l'employer aux mêmes usages que celle-ci, à laquelle elle serait peut-être préférable à cause de son odeur moins désagréable, pour la confection des vernis et la préparation des couleurs.

M. Hess ayant annoncé la présence d'une résine particulière dans l'écorce du bouleau, à laquelle il a donné le nom de bétuline, dont la formule est C⁴⁰H⁶⁶O³, nous avons cherché si, par une oxydation de l'huile C²⁰H³², nous parviendrions à obtenir une substance analogue à cette résine. Nous avons fait réagir à chaud dans une cornue une petite quantité de notre huile avec 8 à 10 fois son volume d'acide nitrique pur et faible (acide de 1,293 affaibli de 4 fois son volume d'eau), et nous avons entretenu le mélange à une douce ébullition; dans cette réaction lente il ne se dégage presque pas de vapeurs nitreuses; l'huile prend une couleur d'abord jaunâtre ensuite légèrement brune: elle s'épaissit, devient plus lourde que le liquide acide et tombe au fond de la cornue; après une réaction longtemps prolongée, nous avons retiré la substance résinoïde

qui avait remplacé l'huile; nous l'avons lavée à l'eau et séchée à une douce chaleur; elle était soluble dans l'alcool et dans l'éther; la solution alcoolique a laissé déposer une substance jaunâtre grenue qui n'avait pas d'aspect cristallin, et a retenu une autre substance de couleur rougeâtre. L'une et l'autre substance se combinent aux bases, et paraissent former des composés analogues aux résinates; mais ni l'une ni l'autre n'ont les caractères assignés à la bétuline; d'ailleurs elles ne cristallisent pas, et ne sont pas volatiles.

La réaction de l'acide nitrique faible sur l'huile volatile de bouleau est accompagnée de la production d'une huile verte qui passe à la distillation; sa couleur est instable; une température de $+100^{\circ}$ fait disparaître et en sépare alors une matière floconneuse analogue au corps résineux; abandonnée à elle-même, elle subit les mêmes changements, en dégageant de petites quantités d'un gaz qui est probablement de l'azote.

En même temps que cette huile verte, on reçoit dans le récipient une quantité considérable d'acide hydrocyanique, reconnaissable à l'odeur très-forte d'amandes amères, et à ses caractères chimiques.

La quantité d'acide hydrocyanique qui se développe dans cette réaction convenablement dirigée est très-remarquable, elle s'élève de 1 à 2 p. % de l'huile employée, et même au delà.

Cette réaction nous a conduits à essayer les autres huiles volatiles, soit hydrocarbonées, soit oxygénées; nous avons soumis à l'action de l'acide nitrique faible les huiles essentielles de térébenthine, de citron, de lavande, de bigarrade, de genièvre, d'aspic, de clous de girofles, de camomille; toutes ces huiles ont fourni de l'acide hydrocyanique, et, selon ce que nous avons pu observer, en quantité d'autant plus grande que leur oxydation est plus facile, et qu'elles passent plus promptement à l'état résinoïde; il semble même que c'est aux dépens de l'huile ainsi modifiée que prend naissance l'acide hydrocyanique, du moins il ne paraît pas s'en dégager tant que l'huile ne s'est pas épaissie, et que l'acide ne s'est pas coloré.

Ce fait nous a conduits à essayer l'action de l'acide nitrique faible sur les résines naturelles. La colophane, la résine de pin, le mastic, le copale, le galbanum et autres nous ont fourni des quantités remarquables d'acide hydrocyanique.

Nous ajouterons que la production de cet acide, dans la réaction de l'acide nitrique faible sur les substances organiques, est un fait qui mérite d'être étudié et généralisé. M. Thenard, dans son traité de chimie, a signalé la production de cet acide dans la réaction de l'acide nitrique sur beaucoup de corps organiques, même non azotés, tels que le sucre, l'amidon, les gommes, etc. Nous avons fait quelques essais à cet égard, et nous pouvons dès à présent assurer que la quantité d'acide hydrocyanique que ces corps fournissent par une réaction ménagée, est très-considérable.

Bien que nos recherches soient encore loin d'être complètes, nous avons cru toutefois convenable d'en signaler sommairement les résultats. Nous nous proposons de suivre cette réaction importante de l'acide nitrique sur les différents corps appartenant aux types variés auxquels on peut les rapporter. Il sera intéressant de déterminer les circonstances les plus favorables à la production de l'acide hydrocyanique; par leur étude on pourra peut-être arriver à saisir le rapport qui existe entre sa

proportion variable, et les quantités correspondantes des autres produits qui se forment en même temps, et à établir ainsi des formules qui expriment d'une manière générale ce mode de décomposition.

ANNOTAZIONI

Intorno alla formazione dell'acido cianidrico per l'azione a caldo dell'acido nitrico, più o meno diluito, su molti corpi organici, azotati o non azotati, si può vedere quanto abbiamo scritto a pag. 3 e 16 di questo volume.

DÉCREUSAGE DES SOIES
INFLUENCE DES BASES INORGANIQUES

[Extrait d'un mémoire présenté à l'Académie des Sciences de Turin,
le 5 Février 1860]⁽¹³²⁾

M. Sobrero a eu occasion d'observer un fait important relatif au décreusage de la soie au moyen du savon. Un teinturier de Turin ayant à décreuser de la soie moulinée d'origine inconnue, mais étrangère, la fit bouillir avec une solution de savon blanc, comme il était dans l'habitude de le faire pour les couleurs sombres. Il avait préparé l'eau par le carbonate de soude; la proportion du savon était de 20% du poids de la soie. Pendant la cuisson, le bain de savon devint *maigre*, transparent; la soie, au lieu de réussir brillante, montra un aspect terne, et, soumise ensuite à la teinture, reçut mal la couleur et ne prit plus l'éclat et le brillant qu'on exige dans ce produit. Dans une seconde opération pratiquée sur la même soie et de la même manière, il se forma sur le bain bouillant de savon une écume, presque une croûte insoluble, tandis que le bain se fit transparent.

M. Sobrero examina la soie en question, pour y découvrir la cause du phénomène. Il ne put y reconnaître aucune substance étrangère ajoutée comme surcharge, mais il y trouva une quantité considérable de bases inorganiques, chaux, magnésie, alumine et sesquioxyde de fer. C'est en analysant les cendres de cette soie qu'il arriva à ce résultat: 100 parties de soie, séchée à 100°, ont donné 0,770, — 0,994, — 1,012 de cendres, dont chaux de 0,420 à 0,489, — magnésie 0,142, — alumine et sesquioxyde de fer de 0,162 à 0,450. M. Sobrero examina comparativement d'autres soies moulinées du commerce et une soie grège (seulement dévidée du cocon), et y trouva les mêmes bases, quoique en quantité moindre que dans la soie précédente. Dans la soie grège (du Piémont) il trouva, pour 100 de soie séchée à 100°, 0,644 de cendres contenant 0,526 de chaux, 0,118 de sesquioxyde de fer et d'alumine, et à peine des indices de magnésie. La croûte insoluble qui s'était formée sur le bain du décreusage contenait les combinaisons des acides gras du savon avec les bases susmentionnées. En effet, 100 parties de cette matière, séchée à 100°, contenaient 6,730 de chaux, 1,351 de magnésie, 0,152 d'alumine, 0,376 de sesquioxyde de fer. La présence de la chaux dans la soie et son influence sur l'opération du décreusage avaient déjà été signalées par M. Guinon (*Technologiste*, avril 1856). Ce chimiste expliqua, par l'action de cette base sur le savon, la production de taches et de points qui se montrent sur les étoffes après le cylindrage. Mais il n'avait pas fait

⁽¹³²⁾ *Répertoire de chimie appliquée*, 1860, II, pag. 97-98. La memoria completa: *Intorno all'espurgamento della seta*, trovati nelle *Mem. R. Accad. delle Scienze di Torino*, 1861 (II), t. XIX, pag. 425-432.

Noi pubblichiamo solamente questo estratto che fu scritto dal Sobrero stesso, il quale allora era collaboratore del *Répertoire*. È una delle poche memorie del Sobrero relative a questioni di chimica applicata.

mention des autres bases, qui pourtant ont été trouvées en plus ou moins fortes proportions dans toutes les soies analysées par M. Sobrero, qui, en outre, les a reconnues aussi dans l'enveloppe du cocon non encore travaillé, et partant dans la soie telle qu'elle sort du corps du ver à soie. Il y a donc naturellement dans la soie une certaine quantité de bases inorganiques; mais quelle sera leur proportion pour ainsi dire normale? M. Sobrero se propose de faire des recherches à cet égard; mais il pense qu'on ne pourra parvenir qu'à des résultats variables, car la proportion des matières inorganiques doit être dépendante de plusieurs causes, telles que la race des vers à soie, leur nourriture et leur état de santé plus ou moins parfait. Il est de plus certain que la soie grège et la soie moulinée présenteront des quantités de cendres qui, dans certains cas, seront de beaucoup supérieures à celles de la soie contenue encore dans le cocon, et cela en raison de la nature des eaux qui sont employées dans les filatures et du renouvellement plus ou moins fréquent et soigné de l'eau dans laquelle se pratique le dévidage. Une eau très-riche en chaux et magnésie pourra donner à la soie une notable proportion de ces bases, qui seront la cause de la formation du savon insoluble pendant le décreusage, sans que ce phénomène puisse être attribué à une opération coupable de surcharge. M. Sobrero conseille aux teinturiers de se méfier des soies étrangères, dont ils ne connaissent pas la nature, et de ne procéder au décreusage qu'après avoir pratiqué cette opération sur un échantillon de quelques grammes, en observant bien l'aspect du bain et le brillant plus ou moins parfait de la soie décreusée. Si le résultat indiquait une quantité notable de bases inorganiques, il faudrait *préparer la soie*, avant de la décreuser, par un lavage à l'eau légèrement acidulée d'acide chlorhydrique, puis à une faible solution alcaline.

SOMMARIO

PREFAZIONE.

DISCORSO STORICO-CRITICO DI ICILIO GUARESCHI

MEMORIE E NOTE DI ASCANIO SOBRERO

- I. Nota sui prodotti della decomposizione dell'etere nitroso sotto l'influenza del calore
Annotazioni
- II. Faits pour servir à l'histoire de l'action de l'acide nitrique sur les corps organiques non azotés
Annotazioni
- III. Nota sullo zucchero fulminante
Annotazioni. Osservazioni di Nobel e di Gody
- IV. Sur plusieurs composés détonants produits avec l'acide nitrique et le sucre, la dextrine, la lactine, la mannite et la glycérine. (Extrait d'une lettre à M. Pelouze)
È la prima nota nella quale il Sobrero fa cenno della scoperta della nitroglicerina.
Annotazioni. Evidentemente questo lavoro fu eseguito a Torino e non a Parigi
- V. Sopra alcuni nuovi composti fulminanti ottenuti col mezzo dell'azione dell'acido nitrico sulle sostanze organiche vegetali
Annotazioni. In questa memoria l'autore ricorda anche la nitromannite, il nitrosaccarosio, ecc.
Osservazioni di Williamson, di Railton, di Hay
Pubblicazioni di Alfred Nobel
La dinamite non fu scoperta a caso
Dove fu scoperta la nitroglicerina? A Torino
Azione fisiologica e terapeutica
La dinamite nell'agricoltura
- VI. Sulla glicerina fulminante o piroglicerina (comunicata al Congresso di Venezia nel 1847)
Annotazioni
- VII. Sur la mannite nitrique
Annotazioni. Composizione della nitromannite. Applicazioni. Giudizi di Gody e di Berthelot. Esperienze recenti in Italia
- VIII. Sur la pyroglycérine
Descrive specialmente il metodo conveniente di preparazione
Annotazioni. Importanza che ha avuto sulla scoperta della dinamite
- IX. Alcuni appunti riguardanti la nitroglicerina, la nitromannite e la cellulosa nitrica, (Memoria d'indole storica)
Della nitroglicerina. Rivendicazione di priorità
Della mannite nitrica o nitromannite
Della cellulosa nitrica o pirossilina
Annotazioni
- X. Sulla fabbricazione della dinamite
- XI. Note sur un nouveau composé d'huile volatile de térébenthine
Annotazioni. *Sobrero* e isomeri, *sobrerone* e *sobreritrite*
- XII. Ueber die Pyroguajacsäure, product der trocken destillation des Guajacharzes
- XII bis. Sur l'acide pyrogaique produit par la distillation de la résine de gaïac
Annotazioni. Scoperta del guajacolo
- XIII. Note sur l'olivile
Annotazioni
- XIV. Composti metallorganici del mercurio. Sopra un nuovo sale di mercurio — Note sur une nouvelle combinaison de mercure — insieme con Fr. Selmi. (Riassunto di queste note, fatto dal prof. I.

Guareschi)

Annotazioni

- XV. Intorno all'azione del cloro sui cloruri metallici nelle soluzioni dei cloruri alcalini. Memoria I^a dei professori A. Sobrero e F. Selmi

Annotazioni

- XVI. Sur les produits de la décomposition des acides sulfhydrique et sulfureux au sein de l'eau, par MM. Sobrero et Selmi

Annotazioni

- XVII. Sur l'huile essentielle de bouleau

Annotazioni

- XVIII. Décreusage des soies. Influence des bases inorganiques