

Inq. Gerolamo Tossardi

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

Dott. Prof. ANDREA GANDINI

PROTEZIONE ANTIAEREA

AGGRESSIVI CHIMICI - PRODUZIONE - EFFICACIA

RICONOSCIMENTO - PROTEZIONE

Genova - Gervi

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE
PROTEZIONE ANTIAEREA

CORSO DI ESPERIMENTI DIMOSTRATIVI ED ESERCITAZIONI
SULLA PRODUZIONE, EFFICACIA, RICONOSCIMENTO E
PROTEZIONE DAGLI AGGRESSIVI CHIMICI SVOLTO DAL

Dott. Prof. ANDREA GANDINI

DELL'ISTITUTO DI CHIMICA FARMACEUTICA E TOSSICOLOGICA
DELLA REGIA UNIVERSITÀ DI GENOVA

PER I COMANDANTI E VICE COMANDANTI DI P.A.A.
DEGLI STABILIMENTI ANSALDO

RIPRODUZIONE VIETATA

ANSA PREFAZIONE

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

L'aviazione consente di portare la guerra nel cuore del paese nemico, di coinvolgere nella lotta tutta la popolazione.

Prepariamoci!

Farsi delle illusioni è follia, non prepararsi è delitto.

MUSSOLINI

dal corso di esperienze di guerra
efficacia, riconoscimento e
aiuti.

UNIVERSITÀ

1^a Lezione - Corso introduttivo degli aggressivi chimici,
sulla difesa e sul ruolo del chimico e le possibili ap-

In ogni cittadino è necessario sviluppare una forte « coscienza chimica » allo scopo di fargli conoscere gli aggressivi chimici di più probabile impiego ed il loro potere offensivo: quindi conoscenza dei mezzi all'uopo difensivi; perchè con spirito di sana iniziativa e di comprensione possa ognuno concorrere all'organizzazione della difesa antigas.

Tale scopo è completamente raggiunto dalla presente pubblicazione relativa al corso di Protezione Antiaerea svolto dal **Prof. GANDINI**, per lodevole iniziativa dell'**ANSALDO S. A.**, ai Comandanti e Vice Comandanti di P. A. A. dei suoi Stabilimenti, perchè non tratta i molteplici argomenti solo dal punto di vista scientifico, ma li analizza e li esprime efficacemente in modo pratico, ciò che dà alle lezioni da lui svolte ed alle quali ho io pure assistito, un carattere nuovo e conforme alle direttive proposte da S. E. Bottai, Ministro dell'Educazione Nazionale.

Conseguentemente la lodevole ed apprezzata fatica messa dal **Prof. GANDINI** nella detta pubblicazione, darà modo agli studiosi della guerra aerea di apprendere tutto ciò che è indispensabile conoscere per affrontare con serenità fascista eventuali lotte per la sempre maggior gloria della Patria nostra, fatta oggi grande per volontà di S. M. il Re Imperatore e per la tenacia romana del Duce invito.

1^a Lezione - Vari tipi di schiumogeni e fumogeni.

Caratterizzazione chimica e fisica di questi prodotti.

Genova, 10-12-1938-XVII

Generale di Div. CREPAS Dott. Ing. ETTORE

Ispettore Provinciale Antiaereo

Caratterizzazione chimica e fisica di questi prodotti.

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

PROTEZIONE ANTIAEREA

PROGRAMMA

del corso di esperimenti dimostrativi ed esercitazioni sulla efficacia, riconoscimento e protezione dagli aggressivi chimici.

GENERALITA'

- 1^a Lezione - Cenni introduttivi sugli aggressivi chimici, sull'impiego e la pratica del passato e le possibili applicazioni belliche dell'avvenire.
Divisione degli aggressivi chimici dal punto di vista chimico, tattico, fisiologico.
Difesa collettiva e difesa individuale.

SOSTANZE INCENDIARIE

- 2^o Lezione - FOSFORO. Caratteri chimici del fosforo sfruttati per il suo impiego come incendiario. Miscele incendiarie a base di fosforo e loro caratteristiche d'impiego. Applicazione bellica. Mezzi di protezione.

Parte sperimentale: Dimostrazioni pratiche sull'inflammabilità del fosforo e delle miscele incendiarie.

- 3^o Lezione - TERMITE ed ELETTROTERMITE. Composizione e loro particolari caratteristiche. Applicazioni belliche. Protezione.

Parte sperimentale: Dimostrazioni pratiche sull'inflammabilità di dette miscele e sulle possibilità o meno di estinzione.

ESTINTORI CHIMICI: Estintori a secco, a liquidi, a schiuma.

Parte sperimentale: Dimostrazione pratica del funzionamento di estintori a base di bicarbonato di sodio, di estintori tipo Minimax, di estintori a schiumogeni.

FUMI E NEBBIE

- 4^o - 5^o Lezione. - Vari tipi di schiumogeni e hebbiogeni. Loro caratteristiche fisiche e chimiche. Candele fumogene. Nebbie a base di acido fosforico, ac. solforico, ac. cloro-solfonico, ossido di titanio e di ossido di silicio. Nebbie saline. Nebbie colorate.

Parte sperimentale: Dimostrazione pratica della formazione dei vari tipi di nebbie sopra accennati.

MASCHERE ED AUTOPROTETTORI

6° Lezione. - Generalità sulla respirazione. Maschere antigas. Carbone assorbente e sua preparazione.

Parte sperimentale: Esperienze dimostrative sui metodi seguiti per l'attivazione del carbone.

7° Lezione. - Adsorbimento ed assorbimento.

Parte sperimentale: Dimostrazioni pratiche sul potere assorbente del carbone attivato, secondo principi qualitativi e quantitativi.

Neutralizzanti chimici. Altri materiali contenuti nei filtri delle maschere antigas.

8° Lezione. - Filtri ad opcalite per la protezione da ossido di carbonio. Composizione e funzionamento delle miscele ad opcalite.

Parte sperimentale: Dimostrazioni pratiche dell'azione ossidante svolta dai filtri ad opcalite.

9° Lezione. - Autoprotettori e respirazione a ciclo chiuso. Autoprotettori a bomboletta di ossigeno, a candele di clorato di potassio, a perossidi alcalini.

Parte sperimentale. Esperienze che dimostrano il comportamento dei vari materiali utilizzati per la produzione di ossigeno e rigenerazione negli autoprotettori, conservabilità del clorato e dei perossidi.

AGGRESSIVI CHIMICI.

10° Lezione. - Vari tipi di aggressivi contro i quali si prevede la difesa. Classificazione seguita per lo svolgimento del corso: lacrimogeni, soffocanti, vescicanti, irritanti del naso e della gola. Apprezzamento della tossicità dei vari aggressivi. Indice di tossicità. Importanza delle loro caratteristiche chimiche e fisiche per la deduzione delle varie possibilità d'impiego e di difesa.

11° Lezione. - LACRIMOGENI. Bromoacetone, bromometiletilchetone, cloroacetofenone, bromuri di xilile, cianuro di bromobenzile. Accenni agli altri lacrimogeni di costituzione analoga.

Parte sperimentale: semplici dimostrazioni sperimentali sulla preparazione dei primi 4 e sulla difesa.

- 12° Lezione. SOFFOCANTI: cloro, fosgene, eteri formici clorurati, cloropicrina. Azione fisiologica e tossicità. Possibilità di difesa.
Cloro. Preparazione industriale. Impiego bellico. Caratteri di tossicità.
Parte sperimentale: Reazioni di riconoscimento. Difesa.
- 13° Lezione. Fosgene. Metodi di preparazione. Caratteristiche di tossicità. Comportamento chimico e possibili neutralizzanti.
Parte sperimentale: dimostrazioni sperimentali sui metodi seguiti per la preparazione e per la neutralizzazione.
Difosgene e clorometilcloroformiati.
- 14° Lezione. Cloropicrina. Caratteristiche chimiche e fisiologiche. Caratteristiche di tossicità. Metodi di preparazione.
Parte sperimentale: dimostrazioni pratiche sulla preparazione e sopra le varie possibilità di difesa.
- 15° - 16° Lezione. - VESCICANTI. Iprite e levisite. Cenni generali sull'azione tossica.
Iprite. Caratteri fisici e chimici e di tossicità. Comportamento chimico verso le varie sostanze impiegate per la difesa.
Parte sperimentale: Dimostrazione pratica (a mezzo di analoghe sostanze chimiche non tossiche) dei metodi di preparazione e del comportamento chimico.
Levisite. Cenni generali sulla costituzione e sul possibile impiego.
- 17° Lezione. - IRRITANTI. Arsine: clorodifenilarsina, difenilcianarsina, cloruro di fenarsina, etil-di-cloroarsina.
Particolari caratteristiche delle arsine e protezione antiarsinica.
Parte sperimentale. - Esperienze sui possibili metodi di riconoscimento delle arsine.

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

PROTEZIONE ANTIAEREA

Corso di esperimenti dimostrativi ed esercitazioni sulla efficacia, riconoscimento e protezione dagli aggressivi chimici svolto dal Signor Dott. Prof. Andrea Gandini.-

LEZIONE I

Nell'ultima grande guerra gli aggressivi chimici si sono dimostrati mezzi efficacissimi di lotta, di conseguenza è facile il prevedere ch'essi verranno certamente impiegati nelle azioni belliche dell'avvenire, poichè la storia militare di ogni epoca non offre esempi di un sistema, di una tattica, di un'arma che dopo essere stata impiegata con successo sia stata abbandonata.

Nell'eventualità di un conflitto, anzi, l'impiego degli aggressivi assumerà proporzioni ben più vaste che non nel periodo del 1914-1918, allorchè la mancanza di un'approfondita esperienza tattica, di un'industria chimica attrezzata per la preparazione degli aggressivi e soprattutto la mancanza di un'aviazione capace di portare l'offesa nel cuore del territorio nemico, avevano in certo modo circoscritto la guerra chimica alle zone di operazioni. Ma oggi la distinzione tra forze armate operanti ai confini e forze produttrici del Paese è scomparsa. Una guerra futura, con l'entrata in azione di aviazioni sempre più potenti, si svolgerà specialmente contro le retrovie dell'esercito e cercherà con ogni mezzo di fiaccare la resistenza della popolazione non combattente, per cui oltre alle forze armate mobilitate, impegnerà tutta la Nazione in unico sforzo di tenace difesa.

E' ovvio pensare che, per sfruttare al massimo il fattore sorpresa, il conflitto scoppierà improvvisamente e prima che gli eserciti possano muoversi saranno bombardate ed intossicate le città nemiche da parte delle armate aeree, le quali saranno le prime ad aprire le ostilità. Occorre quindi che tale eventualità trovi una preparazione materiale e soprattutto morale già in atto, verso la quale le menti dei cittadini siano già perfettamente orientate. E' interesse di tutti conoscere le norme di difesa contro gli aggressivi chimici, ma è addirittura un dovere per coloro ai quali è affidato il compito di guidare gli altri nelle più difficili circostanze e che hanno, quindi, la responsabilità della loro salvezza.

La protezione della popolazione civile contro gli attacchi aerei è oggigiorno considerata in ogni Stato come uno dei fattori essenziali dei quali dipende la difesa e la resistenza della Nazione; ad essa si sta provvedendo con larghezza di mezzi e con un'attiva propaganda in quanto la potenza dell'offesa aerea con aggressivi chimici è da valutare in rapporto con l'organizzazione della protezione antigas che in molti casi può neutralizzare sensibilmente il risultato previsto. Una popolazione ben guidata e disciplinata nell'esecuzione dell'azione di difesa durante un attacco aereo, non solamente è assicurata contro le lesioni prodotte dai vari aggressivi, ma anche contro il panico che sovente in circostanze del genere è sorgente potenziale di disgrazie. Di più, l'organizzazione della popolazione civile è indispensabile affinché la difesa militare possa svolgere efficacemente il suo compito. L'una e l'altra si completano a vicenda per formare quel blocco di forza e di energie che solo può dare la superiorità sul nemico. Il rischio ed il dispendio di mezzi e di uomini che sempre occorre per portare un attacco aereo su di una città, può essere accettabile solo se questa è notoriamente scarsa di difesa. Città ben preparate a difendersi e ben organizzate non sempre rappresentano, anche dal punto di vista militare, un bersaglio consigliabile.

L'aggressivo chimico è un'arma ancora troppo poco conosciuta dalle masse e tale ignoranza generalmente provoca in esse o un'indifferenza pericolosa, o un'allarmismo eccessivo. La verità è lontana da ambedue questi estremi ed è assolutamente necessario distruggere queste convinzioni errate, facendo conoscere i veri termini del pericolo e le vere possibilità di difesa. In tale argomento ogni scetticismo è fuori luogo e va bandito, tenendo ben presente che gli aggressivi chimici possono fare molto danno se non sono conosciuti, ma che conosciuti e prevenuti presentano un pericolo minore delle altre armi. Inoltre bisogna convincersi che per ogni aggressivo esiste un'appropriata difesa, la quale, però - e questo è essenziale - non può essere improvvisata affrettatamente sotto l'assillo del bisogno, ma deve essere preparata accuratamente fin dal tempo di pace.

GLI AGGRESSIVI CHIMICI E LA LORO CLASSIFICAZIONE

In sostituzione della vecchia denominazione di "gas asfissianti," si usa oggi quella di "aggressivi chimici" per tutte quelle sostanze d'impiego bellico che hanno la proprietà di agire direttamente sull'organismo umano, producendo in esso alterazioni patologiche di varia natura e tali da minorare per tempo più o meno lungo la sua efficacia, o da produrre addirittura la morte. Non

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

bisogna credere che tutte le sostanze velenose si prestino ad un uso bellico: una grande limitazione a questo impiego è imposta dai vari requisiti cui deve sottostare un buon aggressivo. Così, esso deve produrre sugli organismi azioni fisiologiche rapide ed energetiche, deve essere di facile preparazione e di basso costo, allo stato di vapore deve essere più pesante dell'aria, deve essere di facile maneggio per i trasporti ed il riempimento dei proietti, ecc. Durante la guerra passata furono impiegate una cinquantina di sostanze come aggressivi chimici, ma poi molte di esse furono scartate poichè, non possedendo i requisiti anzi accennati, si dimostrano nella pratica prive o quasi di efficacia.

Non è facile prevedere quali sostanze chimiche saranno impiegate come aggressivi nei conflitti futuri. Si potranno avere forse imprevedibili sorprese essendo il campo della chimica di questi composti ancora non molto sfruttato, ma se dobbiamo basarci sull'esperienza del passato e sullo stato attuale delle nostre conoscenze, possiamo prendere in considerazione una trentina di sostanze al più, che possiamo raggruppare secondo l'azione che spieghano sull'organismo umano. Secondo tale classificazione, cosiddetta "fisiologica", che è la più in uso, gli aggressivi si dividono in quattro gruppi.

- | | | | |
|------------------------|---|--|----------------------------------|
| 1°) <u>Soffocanti</u> | } | Cloro - Fosgene - Cloroformiato di metile mono e bichlorurato (palite e superpalite) e trichlorurato (difosgene) - Cloropicrina - Eteri ed esteri alogenati. | |
| | | } | Lacrimogeni |
| 2°) <u>Irritanti</u> | } | | Arsine grasse |
| | | } | Tormentanti |
| 3°) <u>Vescicatori</u> | } | | Iprite - Lewsite - Arsine grasso |

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

4°) Tossici { Acido cianidrico - Cloruro e bromuro di cianogeno
Ossido di carbonio.

Sono soffocanti gli aggressivi che agiscono sui polmoni provocando anche a concentrazioni deboli, reazioni respiratorie e circolatorie violente (soffocazione). Essi, di massima, hanno anche azione ritardata, fin dopo 70 ore, e molti sono i casi di morte repentina, come per sincope, di colpiti apparentemente leggeri non curati subito e che dovettero sopportare del freddo o compiere una fatica qualsiasi. L'azione di tali gas a forte concentrazione provoca nei colpiti rapida morte. In altri casi la fine si ha dopo parecchi giorni, in seguito ad infezione delle lesioni polmonari.

Sono irritanti gli aggressivi che agiscono di preferenza sulle mucose degli occhi producendo per parecchio tempo un'abbondante lacrimazione (lacrimogeni), oppure che irritano anche le mucose del naso e della gola, provocando violenti starnuti, mal di capo e, se respirate per qualche tempo, un senso di angoscia molto grave.

Sono vescicatori gli aggressivi che agiscono sulla pelle producendo vesciche che poi si rompono lasciando piaghe lente a guarire; ed infine si dicono tossici quelli che agiscono di preferenza sul sangue o sul sistema nervoso dando l'asfissia.

Questa classificazione fisiologica va presa in senso molto largo, perchè l'azione di ogni singolo aggressivo non può essere mai determinata in modo assoluto. Così, ad esempio, la cloropicrina è lacrimogena e soffocante allo stesso tempo, l'iprite è vescicante, lacrimogena e soffocante, le arsine grasse sono irritanti e vescicanti, il bromuro di cianogeno è tossico ed irritante, ecc.

Oltre a queste sostanze, nella guerra chimica ne sono impiegate altre che, pur senza avere una particolare tossicità, sono di grande importanza per vari scopi tattici. Esse sono designate con i nomi generici di "fumogeni" e di "incendiari"; ne esamineremo particolarmente i caratteri più innanzi.

CONCENTRAZIONE DEGLI AGGRESSIVI.

Qualunque sia il mezzo adoperato per il lancio, gli aggressivi possono trovarsi solamente nell'aria, oppure sparsi parte nell'aria e parte sul terreno. Nell'aria possono trovarsi come miscuglio gassoso, o in forma di nebbia tossica, o anche in forma di fumo tossico. E' ovvio come gli aggressivi che in condizioni normali

./.

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

di temperatura e pressione sono gas, ad es: il cloro, non possono trovarsi che nell'aria formando con questa un miscuglio omogeneo. Gli aggressivi solidi non possono spiegare alcuna azione se non sono opportunamente dispersi nell'aria, in forma di sospensione di particelle minutissime (fumi), aventi un diametro medio inferiore al millesimo di millimetro. Gli aggressivi liquidi possono trovarsi o solamente nell'aria in forma di nebbia o di vapore, oppure pure parte nell'aria e parte nel terreno allo stato liquido.

La nebbia è costituita da finissime goccioline di liquido sospese nell'aria, e come le particelle solide di cui si è detto, le goccioline della nebbia hanno un diametro inferiore al millesimo di millimetro e sono animate da movimenti rapidissimi, simili ai movimenti browniani delle particelle disperse di una soluzione colloidale. In virtù di questi movimenti vivacissimi e della piccola massa delle particelle, i fumi e le nebbie possono persistere per un tempo abbastanza lungo senza depositarsi. Sotto forma di nebbia può aversi nell'aria una quantità di sostanza aggressiva liquida molto superiore a quella che invece può aversi sotto forma di vapore. Infatti, come è noto, l'equilibrio tra un liquido e il suo vapore è subordinato alla tensione di vapore del liquido stesso. Ad ogni temperatura e per ciascuna sostanza, si ha una tensione di vapore ben determinata e corrispondentemente a questa, una data quantità di sostanza può passare allo stato di vapore. Per cui, lasciando svaporare in un qualsiasi ambiente una sostanza aggressiva liquida si creerà nell'aria una concentrazione dovuta alla fase vapore, che sarà in ogni modo inferiore a quella che si può realizzare diffondendo la stessa sostanza come nebbia, facendo cioè coesistere nell'aria sia la fase liquida che quella di vapore.

E' molto importante conoscere la quantità di aggressivo che si può diffondere nell'aria, poichè al disotto di una certa concentrazione gli aggressivi non mostrano più alcuna azione fisiologica sull'uomo e al disopra di altre concentrazioni, variabili con le circostanze, le maschere antigas non proteggono più in maniera efficace. La concentrazione degli aggressivi nell'aria può essere espressa in volume o in milligrammi per litro. La concentrazione in volume è data dal rapporto tra il volume dell'aggressivo allo stato di gas o di vapore e quello dell'aria. Questo rapporto viene comunemente espresso in volumi per 100 o per multipli di 100. Per i gas propriamente detti si preferisce parlare di concentrazione in volume, mentre per le sostanze liquide o solide disperse nell'aria è più comodo parlare di concentrazione in milligrammi per litro.

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

LA PERSISTENZA DEGLI AGGRESSIVI

Altra proprietà molto importante degli aggressivi è la tendenza a rimanere più o meno lungamente nel luogo ove furono lanciati. Gli aggressivi gassosi, potendo trovarsi solamente nell'aria, vengono da questa portati via in breve tempo o rapidamente diluiti fino a concentrazioni non più tossiche. Così anche per le sostanze solide disperse sotto forma di fumo. Le sostanze liquide, invece, come già abbiamo esaminato, possono trovarsi anche sul terreno e possono rimanervi per un tempo più o meno lungo, cedendo continuamente all'aria una certa quantità di vapore. La persistenza di una sostanza liquida, cioè il tempo che impiega a scomparire dal terreno, dipende in parte da diversi fattori meteorologici, ma principalmente dalla sua tensione di vapore. Le sostanze che hanno un punto di ebollizione alto persistono molto di più di quelle che invece bollono a basse temperature.

Tra i fattori meteorologici che più influiscono sulla persistenza degli aggressivi, bisogna in particolar modo ricordare la temperatura, l'umidità, la pioggia e il vento. Con il crescere della temperatura, aumenta la tensione di vapore delle sostanze e quindi la loro persistenza diminuisce. Anche col crescere della velocità del vento la persistenza degli aggressivi viene a diminuire. La stessa azione viene esplicata in modo anche più sensibile dalla pioggia e dall'umidità; alcuni aggressivi vengono decomposti rapidamente dall'acqua (fosgene, difosgene, levisite, ecc.), altri vengono decomposti solo con difficoltà (iprite, chetoni alogenati, ecc.); altri, invece, non si decompongono affatto (cloropirina).

Sulla persistenza dei vari aggressivi è fondata una classificazione detta "tattica," molto importante dal punto di vista militare, secondo la quale tutte le sostanze aggressive sono divise in: fugaci, semipersistenti e persistenti.

Sono fugaci tutti gli aggressivi allo stato gassoso e quelli allo stato solido dispersi nell'aria in forma di fumo: quindi il cloro, il fosgene, l'acido cianidrico, le arsine, il cloroacetofenone, ecc. Le sostanze fugaci vengono impiegate per lo più per preparare il terreno alle truppe attaccanti e di regola non persistono sul luogo del lancio che 45 minuti od un'ora al più. Trascorso questo tempo, quindi, le truppe possono occupare la zona battuta ad aggressivo chimico senza la necessità d'indossare la maschera. Sono semipersistenti, in genere, tutti gli aggressivi liquidi a temperatura ordinaria, eccezione fatta per l'iprite ed anche per il cianuro di bromobenzile che si possono assegnare alla classe dei persistenti.- I primi possono rimanere sul terreno da qualche

ora a 10 - 15 ore a seconda delle condizioni ambientali, ed anche di più; gli altri hanno invece una persistenza che supera sempre le 10-15 ore. Così, ad esempio, il cianuro di bromobenzile può persistere in un terreno fino a 20-30 giorni, mentre l'iprite, che è l'aggressivo più persistente, può resistere in ambienti molto caldi e con tempo asciutto fino a 24 ore, fino ad un mese con tempo freddo ed in luoghi riparati dal vento, ed anche fino ad un anno in luoghi chiusi, come case, ricoveri, ecc.

POTERE IRRITANTE E TOSSICO DEGLI AGGRESSIVI

Tra le varie azioni fisiologiche che possono svolgere gli aggressivi, possiamo fissarne due che sono le fondamentali: l'azione irritante e l'azione tossica.

Abbiamo già visto come al disotto di una certa concentrazione nell'aria gli aggressivi non hanno più alcuna azione fisiologica manifesta. Tale limite varia secondo la natura del composto ed è molto netto, per cui può essere preso come misura del potere irritante delle sostanze, naturalmente nel caso degli aggressivi dotati di tale proprietà. Ecco alcuni dati che si riferiscono alla concentrazione minima necessaria affinché alcune sostanze lacrimogene abbiano effetto sugli occhi dell'uomo:

| | | |
|-------------------------|--------|----------------|
| Cloroacetofenone | 0,0003 | mgr. per litro |
| Cianuro di bromobenzile | 0,0003 | " " " |
| Bromoacetone | 0,0015 | " " " |
| Bromuro di xilile | 0,0018 | " " " |
| Bromuro di benzile | 0,0040 | " " " |
| Bromometiletilchetone | 0,0110 | " " " |
| Cloroacetone | 0,0180 | " " " |
| Cloropicrina | 0,0190 | " " " |

Per i tormentanti si considerano le concentrazioni minime necessarie a dare fatti irritanti sulle mucose del naso e della gola; ad esempio:

| | | |
|--------------------|---------|----------------|
| Difenilcloroarsina | 0,0005 | mgr. per litro |
| Fenildicloroarsina | 0,0050 | " " " |
| Difenilcianarsina | 0,00025 | " " " |

A queste concentrazioni l'uomo può resistere per un lungo tempo; viceversa a concentrazioni superiori a un certo limite l'uomo sprovvisto di protezione non può più resistere. Questo limite, che varia da sostanza a sostanza, viene detto "limite d'intollerabilità" di un aggressivo e può essere preso anch'esso come misura del potere irritante.

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

La tossicità degli aggressivi - da non confondersi col potere irritante, - si determina dalla concentrazione di aggressivo necessaria per produrre la morte di un animale da esperimento in un tempo determinato (generalmente mezz'ora). Di solito, per i tossici respirabili il peso e la specie dell'animale che si adopera ha poca importanza, perchè il rapporto tra il peso dell'animale e la quantità di aria respirata in un minuto è presso a poco costante.

Perciò, chiamando con c la più piccola dose di sostanza, espressa in mgr., e con t il tempo minimo, espresso in minuti, di respirazione di un animale perchè avvenga la morte, si avrà che:

$$c \cdot t = I.T.$$

Questo prodotto è stato chiamato dal prof. Haber "Indice di Tossicità", che può trovarsi anche indicato con la denominazione di Prodotto di tossicità Haber. Questo indice, per la maggior parte dei tossici respirabili resta costante con variare della concentrazione, almeno dentro limiti sufficienti per essere preso come misura della tossicità delle varie sostanze aggressive. Ecco riportati gli indici di tossicità di alcuni aggressivi, secondo Haber:

| | |
|----------------------|------|
| Cloro | 7500 |
| Bromuro di Xilile | 6000 |
| Bromoacetone | 4000 |
| Cloroacetone | 3000 |
| Cloropicrina | 2000 |
| Iprite | 1500 |
| Difosgene | 500 |
| Fosgene | 450 |

Risulta ovvio che quanto più basso è l'indice di tossicità, tanto più è elevata la tossicità della sostanza.

Per alcuni tossici che durante la respirazione vengono in parte eliminati o trasformati in prodotti innocui per l'organismo che li respira, come l'acido cianidrico, il prodotto di tossicità Haber non ha più valore. Affinchè tale formula possa adattarsi a simili sostanze, bisogna introdurre il fattore e , detto di eliminazione, che rappresenta la quantità di sostanza che l'organismo colpito può eliminare o trasformare nel tempo t . Si avrà allora

$$(c - e) \cdot t = I.T.$$

Ciò spiega come l'acido cianidrico, che è uno dei veleni

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

più potenti, al di sotto di una certa concentrazione non manifesti più alcuna azione tossica: perchè esso possa agire bisogna che la concentrazione c sia superiore al fattore di eliminazione e . Il suo I.T. oscilla tra 1000 e 4000 a seconda della concentrazione.

Genova-Cornigliano, 23 luglio 1938/XVI°

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

LEZIONE IIINCENDIARI

Mentre gli aggressivi ed i fumogeni sono usati contro le persone, gli incendiari trovano il loro impiego ovunque esistano materiali suscettibili di essere distrutti dal fuoco. Tuttavia, dentro certi limiti, possono essere impiegati anche come mezzo di attacco diretto, destinati soprattutto a seminare il panico nel nemico e a diminuirne, quindi, la volontà di resistenza.

Questo scopo era stato perseguito fino da tempi remoti, mediante l'impiego di sostanze combustibili e facilmente infiammabili, scelte secondo conoscenze chimiche più o meno progredite. Gli effetti, però, erano rimasti sempre alquanto dubbi fino a che con l'invenzione dell'alluminotermia la chimica moderna portava nella tecnica degli incendiari un contributo di essenziale importanza. Oggigiorno le bombe e le granate incendiarie debbono annoverarsi tra le armi più pericolose, specialmente nei bombardamenti aerei delle città, durante i quali la loro azione è ben più temibile che non quella degli aggressivi chimici stessi.

Tatticamente si distinguono due tipi d'incendiari:

- 1°) tipo ad azione intensa, quando le fiamme ed il calore sono concentrati in uno spazio ristretto, al fine d'incendiare costruzioni compatte e pesanti e materiali che in generale bruciano difficilmente.
- 2°) tipo ad azione sparsa, quando i materiali incendiari vengono dispersi su aree relativamente estese sotto forma di tante piccole masserelle brucianti, affinché più facilmente provochino simultanei centri d'incendio in estesi ammassi di materiali infiammabili o comunque facilmente combustibili.

Tecnicamente possiamo dividere i principali tipi d'incendiari secondo la loro infiammabilità, e cioè:

- 1°) Prodotti infiammabili spontaneamente, i quali possono essere solidi come nel caso del fosforo, o liquidi come ad es. le soluzioni di fosforo in solfuro di carbonio.
- 2°) Prodotti infiammabili con inneschi, quali la termite, l'elettrotermite, varie miscele di ossidi metallici, ecc.

Fosforo e miscele incendiarie a base di fosforo

FOSFORO. Simbolo: P

Il fosforo non si trova libero in natura, ma viene ricavato da vari materiali che lo contengono allo stato di fosfato tricalcico. Si co-

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

noscono due varietà allotropiche del fosforo: quella rossa, che costituisce la forma stabile nelle condizioni ordinarie; quella bianca, dotata di maggiore attività chimica, la quale, molto lentamente a temperatura ordinaria e molto più rapidamente a temperature elevate, si trasforma nella varietà rossa.

La varietà bianca è appunto quella impiegata per la preparazione di miscele incendiarie; fonde a $44,5^{\circ}$ ed in contatto dell'aria s'infiamma a 60° , bruciando con fiamma luminosa di colore giallo chiaro e svolgendo una notevole quantità di calore (1 kg. di fosforo = 5800 Calorie).

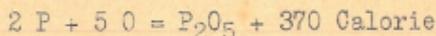
A differenza della varietà rossa, il fosforo bianco si combina facilmente con l'ossigeno dell'aria anche a temperatura ambiente, tanto più rapidamente quanto più è estesa la superficie di contatto. Durante questa ossidazione diviene luminescente e quindi, dopo pochi minuti, brucia con fiamma vigorosa che può essere spenta solo per completa immersione in acqua. È per questo che il fosforo deve essere conservato e lavorato sempre sott'acqua, ove è praticamente insolubile. Poco solubile in alcole, si discioglie invece molto facilmente in etere, benzolo, trementina, oli grassi e soprattutto nel solfuro di carbonio, il quale, causa la sua facile infiammabilità, rappresenta uno dei solventi più adatti per la preparazione d'incendiari.

Infine, è da tenere presente che il fosforo è velenosissimo: gr.0,1 sono sufficienti per uccidere un uomo ed anche le bruciate che può produrre infiammandosi sono molto dolorose e difficili a guarire; attraverso di esse si può avere un'intossicazione generale dell'organismo.

Esaminiamo adesso, per mezzo di una serie di esperienze dimostrative, quale è il comportamento chimico di questo elemento e quali sono le reazioni sfruttate nel suo impiego bellico.

Esperienza N°1. - Si tagli sott'acqua un pezzetto di fosforo in cannelli della lunghezza di 1 cm., tenendolo con le pinze ed evitando il contatto con le mani. Lo si asciughi velocemente con carta sughante e lo si metta in una bacinella di porcellana. Si prepari un altro pezzetto di fosforo simile al precedente e lo si riscaldi in un'altra capsula immersa in acqua a 65° .

Risultato. Il fosforo bianco asciutto dapprima fuma all'aria, poi spontaneamente si accende. L'accensione è più rapida se si riscalda a 65° . Nella reazione si svolge molto calore e si forma dell'anidride fosforica (P_2O_5) che assume l'aspetto di fumo bianco e spesso.



ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

Esperienza N°2.- Si ponga un pezzetto di fosforo sul fondo di una grossa provetta ripiena per metà di acqua e si ponga tutto in un bagno maria riscaldato a 60°-65°. Si faccia quindi gorgogliare nella provetta una lenta corrente di ossigeno, la quale, agitando l'acqua, provocherà la suddivisione del fosforo fuso in tante piccole goccioline che man mano vengono in contatto con l'ossigeno bruciano sotto l'acqua con fiamma vivace e luminosa.

Risultato. Fuori del contatto dell'aria il fosforo bianco non brucia anche se scaldato a 60°; ma a tale temperatura s'incendia non appena si trovi in presenza di ossigeno.

Esperienza N°3.- Si disciolga un pezzetto di fosforo in cannelli della lunghezza di 1 cm. in una provetta con 5 cc. di solfuro di carbonio; (attenzione alle fiamme!) si prelevi con un contagocce 1 cc. della soluzione e se ne imbeva un pezzo di carta da filtro (15/15 cm.) posta su di un trepiedi.

Si ripeta poi l'esperienza versando la rimanente soluzione sopra un uguale pezzo di carta.

Risultato.- Il solfuro di carbonio evapora rapidamente ed il fosforo s'infiamma. Nel primo caso la carta rimane carbonizzata solo nei punti bagnati dalla soluzione; nel secondo i vapori di solfuro di carbonio s'infiammano e la carta brucia allora completamente.

Applicazioni.-

Le soluzioni di fosforo bianco in solfuro di carbonio sono usate per riempire bombe, granate e mine incendiarie. A queste spesso si aggiungano altri materiali infiammabili (oli di catrame, celluloidi, ecc.) per ottenere un maggiore effetto. L'esplosione della bomba fa spruzzare su di una larga superficie la soluzione; il solfuro di carbonio ben presto evapora ed il fosforo s'incendia spontaneamente, infiammando anche i vapori del solvente. L'effetto, però, è relativamente limitato; solo materiali facilmente infiammabili come la paglia, la carta, il legname vecchio o in trucioli, ecc., vengono facilmente incendiati dal fosforo; legni compatti e duri come quelli di soffitti, travature, pavimenti, ecc., vengono solo lievemente carbonizzati alla superficie.

Esperienza N°4.- Si metta qualche goccia della soluzione di fosforo in solfuro di carbonio sopra dei trucioli di legno e sopra un'assicella di legno.

Risultato.- Evaporato il solfuro di carbonio, il fosforo s'incendia facendo bruciare i trucioli di legno ma non l'assicella.

Esperienza N°5.- In una capsula di porcellana si metta 1 cm. di fosforo in cannelli e si lasci incendiare. Con molta precauzione, pro-

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

teggendo le mani con un panno, si facciano cadere sul fosforo acceso alcune gocce d'acqua. Infine, coprire tutto il fosforo con dell'acqua.

Ripetere poi l'esperimento su di un pezzo di legno.

Risultato. Gettando dell'acqua su fosforo in combustione, si provocano degli spruzzi infiammati, molto pericolosi. Solo una grande quantità d'acqua, capace di sommergere completamente il fosforo acceso, può troncare l'incendio. Se l'acqua viene assorbita dal legno ed il fosforo di conseguenza si asciuga, la combustione riprende con la stessa violenza di prima.

Esperienza N°6.- In diversi trattati viene indicata una soluzione concentrata di solfato di rame quale mezzo efficace per distruggere il fosforo. L'effetto e l'importanza di questo mezzo di protezione si può dimostrare nel seguente modo.

In una provetta contenente 5 cc. di una soluzione al 5% di solfato di rame si ponga un pezzetto di fosforo in cannelli lungo 3 cm. e si riscaldi il liquido con molta precauzione fino a quando tutto il fosforo è fuso. Poi si scuota la provetta fino a quando la soluzione è scolorata, si faccia raffreddare, si filtri e si ponga il prodotto filtrato con il filtro su di una reticella.

Risultato. Il fosforo fuso, agitato con una soluzione di solfato di rame, si suddivide in goccioline che rapidamente si ricoprono con uno strato di lucentezza metallica di fosforo di rame. Il prodotto filtrato non fuma subito all'aria come fa il fosforo, ma non appena la carta del filtro è asciutta, s'incendia spontaneamente. Lo strato di fosforo di rame non è quindi sufficiente ad eliminare il pericolo di accensione del fosforo.

Applicazioni. Nè l'acqua né la soluzione di solfato di rame sono dei mezzi protettivi di grande efficacia. Per proteggere un solaio, o qualsiasi analoga parte di un abitato, dall'azione delle bombe incendiarie, bisogna metter via tutti i materiali più o meno infiammabili, verniciare le parti in legno con vernici ignifughe. Se in un ambiente così preparato capita durante un'incursione aerea una bomba incendiaria a base di fosforo, conviene lasciarla bruciare tranquillamente, o spengerla annegandola in molta acqua, oppure, se possibile, metter subito tutto all'aperto. Il fosforo non ha effetto in profondità, poichè ha bisogno di molto ossigeno per la sua combustione.

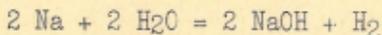
SODIO. Simbolo:Na

Il sodio è un metallo leggero, molle, duttile, che fonde a 97,6° e bolle a 750°. Si prepara per elettrolisi del cloruro di sodio fuso.

ANSALDO

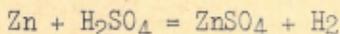
SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

In contatto con l'acqua, la decompone con reazione energica, svolgendo idrogeno:



Bisogna quindi conservarlo al riparo dell'umidità atmosferica di solito immerso in recipienti ripieni di petrolio.

Esperienza N°7. In una provetta si pongano dei pezzetti di zinco con dell'acido solforico diluito. Si svolge idrogeno secondo la reazione:



Si raccolga l'idrogeno che si svolge in un'altra provetta capovolta (l'idrogeno è più leggero dell'aria) e si porti quest'ultima sopra una piccola fiamma.

Risultato. L'idrogeno in miscela con l'ossigeno (aria) forma una miscela detta "gas tonante", la quale, opportunamente riscaldata, s'infiama con esplosione.

Esperienza N°8. - Si ponga un pezzetto in una bacinella contenente dell'acqua (attenzione!).

Si ripeta l'esperienza stratificando ^{III} della benzina sull'acqua della bacinella.

Risultati. Il sodio reagisce vivacemente con l'acqua svolgendo una notevole quantità di calore, sufficiente per incendiare l'idrogeno che si svolge. Prima fonde e poi bruscamente s'infiama esplodendo ed incendiando liquidi combustibili eventualmente presenti.

Appl. azioni. Il sodio può essere usato come sostanza incendiaria per il riempimento di bombe. In special modo, però, si adatta all'accensione delle miscele liquide combustibili in contatto con l'acqua. Eccezione fatta per quest'ultimo uso, il sodio veramente non si può considerare come un vero incendiario, poichè per accendersi richiede una notevole quantità di acqua, la quale per conto suo previene la combustione di altri materiali.

Per le proprietà che abbiamo ora esaminate, nel caso di bombe incendiarie a base di sodio non possiamo agire con dell'acqua come per il fosforo, ma piuttosto conviene soffocare l'incendio iniziale con della sabbia o della terra asciutta.

LEZIONE IIIMiscele incendiarie a base di termite

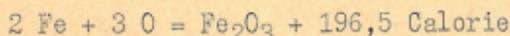
A differenza delle miscele a base di fosforo, la combustione della termite è indipendente dalla presenza dell'ossigeno dell'aria.

La sua accensione, però, non è spontanea e richiede un innesco iniziale, che fornisca il calore necessario affinché s'inizii la reazione sulla quale si basa l'effetto della termite. Una miscela che spesso viene usata come innesco, è descritta nel seguente esperimento.

Esperienza N° 9. Si mescolino in una capsula di porcellana con una spatola 5 gr. di ferro in polvere con 5 gr. di permanganato di potassio polverizzato. (Oppure: 11 gr. di ferro con 12 gr. di clorato di potassio; 5 gr. di alluminio con 10 gr. di permanganato, tutto ben polverizzato).

Si ponga la punta di un coltello di questa miscela in un piattello di cartone di amianto e lo si tocchi con la fiamma di un Bunsen o con un fiammifero a vento.

Risultato. La miscela brucia rapidamente svolgendo molto calore. Il permanganato cede il suo ossigeno che ossida il ferro a ossido ferrico.



Questa miscela di innesco si chiama "Ignite" e sarà usata spesso nelle esperienze seguenti.

Esperienza N° 10. In sette capsule di porcellana si mescolino intimamente:

- 1) 11 gr. di ferro in polvere con 24 gr. di ossido di rame
- 2) 13 gr. di zinco " " " 16 gr. " " " "
- 3) 19,6 gr. " " " " 16 gr. " " ferrico

- 4) 5,4 gr. di alluminio in polvere con 16 gr. di ossido fer-
rico
5) 2,7 " " " " " " " " "di rame
(precauzione!)
6) 2,7 " " " " " " " 12 gr. di ossido di
zinco
7) 3,6 " " magnesio " " " " 8 " " ossido fer-
rico (precauzione!)

Si pongano le diverse miscele in piattelli di cartone di amianto; con una grossa bacchetta di vetro si faccia una fossetta nel centro ed ivi si ponga dell'ignite. S'incendi l'innesco con molta precauzione (proteggere gli occhi, le mani, allontanarsi!), poichè la reazione è molto violenta.

Risultato. Secondo l'ordine: magnesio, alluminio, zinco, ferro, rame, ognuno di questi metalli può spostare l'ossigeno dalle combinazioni con l'ossigeno e trasformarsi a sua volta in ossido, con reazioni che avvengono ad alta temperatura, ma che a loro volta pongono in libertà quantità di calore molto elevate, capaci di fondere il ferro e di far vaporizzare il rame (il rame metallico bolle a 2305°).

Da misure molto accurate è risultato che dall'unione di un atomo di ossigeno con ognuno dei metalli suddetti per la formazione degli ossidi relativi, si originano:

| | | | |
|--------------------------|---|-------|------|
| Ossido di magnesio | MgO | 145,8 | Cal. |
| Ossido di alluminio | 1/3Al ₂ O ₃ | 131,1 | " |
| Ossido di zinco | ZnO | 83,0 | " |
| Ossido ferrico | 1/3Fe ₂ O ₃ | 65,5 | " |
| Ossido di rame | CuO | 33,0 | " |

Possiamo dire dunque che:

"Nell'incontro di diversi elementi con l'ossigeno si forma sempre quella combinazione che porta allo svolgimento della quantità di calore più grande".

NOTA. Delle diverse miscele, quella formata da ossido ferrico ed alluminio si è dimostrata specialmente conveniente nella pratica, ove ha trovato un largo impiego sotto il nome di "Termite". Durante la grande guerra si è cercato di aumentare la combustibilità della termite ed il suo effetto, aggiungendo altre sostanze molto ricche in ossigeno come il biossido di manganese (Mn₂O₃), il biossido di piombo (PbO₂), il

nitrate di bario ($Ba(NO_3)_2$), ecc.. Si è dovuto riscontrare invece che queste aggiunte non solamente non sono necessarie, ma sono addirittura svantaggiose.

L'effetto della termite si può aumentare comprimendo la miscela con un bastone di legno o di vetro dentro una scatola di lamiera.-

Esperienza N° 11. (Imitazione della termite). In una capsula di porcellana si mescolino bene con una spatola gr. 7,5 di Fe_2O_3 con 2 gr. di Al; oppure 10 gr. di Fe_2O_3 con 6 gr. di Al, 6 gr. di Fe, 20 gr. di $Ba(NO_3)_2$ e 4 gr. di KNO_3 (nitrate di potassio).

Si comprimano ben bene queste miscele in scatole metalliche a mezzo di un bastone di vetro, si prema un buco nel mezzo e lo si riempa di Ignite. Si accenda l'innesco con un fiammifero a vento o con un nastro di magnesio in combustione.

Esperienza N° 12. Si prenda una simile scatola nel massimo della combustione (usare una lunga pinza metallica, proteggere gli occhi e le mani) e si faccia cadere in barattolo di latta pieno per metà di acqua e posto sopra una cassa di sabbia.

Risultato. Il fuoco non è spento dall'acqua, anzi il fondo del barattolo viene fuso.

Esperienza N° 13. Si spruzzi una scatola nel massimo della combustione con un getto d'acqua (protegersi e tenersi ben lontani!).

Risultato. La combustione della termite diventa più violenta in presenza di poca acqua ed il metallo fuso spruzza tutto all'intorno.

Per aver ragione di ciò, si può fare la seguente

Esperienza N° 14. Sul fondo di una provetta di vetro infusibile si ponga 0,5 cc. di acqua con qualche grammo di ferro porfirizzato; si fissi la provetta ad un sostegno con un po' d'inclinazione e vi si introduca dell'altro ferro in polvere in modo da formare uno strato lungo una diecina di cm., che riempi il tubo fino a mezza altezza del diametro. Si chiuda quindi con un tappo attraversato da un tubo di vetro che pesca in una bacinella ripiena d'acqua, si scaldi al rosso lo strato del ferro e si faccia evaporare l'acqua dal fondo della provetta.

Si raccolga in un cilindro di vetro da 150 cc. il gas che si svolge e lo si porti sulla fiamma di un Bunsen.

Risultato. Il vapor d'acqua reagisce con il ferro rovente, scomponendosi e mettendo in libertà dell'idrogeno:



La stessa reazione si compie anche col magnesio o l'alluminio, ma con andamento molto più violento.

Esperienza N° 15. Si accenda una miscela di termite (preparata come all'esperienza N° 11) sopra un'assicella di legno posta sopra della sabbia.

Risultato. A differenza del fosforo e delle sue soluzioni in solfuro di carbonio, le miscele di termite fanno bruciare anche il legno duro che viene penetrato dal metallo liquefatto (ferro).

Esperienza N° 16. Si cospargano dei pezzi di pino ben asciutto, o di qualsiasi altro legno facilmente combustibile (20x10x1 cm.) con soluzioni di allume potassico ($\text{Al K (SO}_4)_2$), di silicato sodico (Na_2SiO_3) di cloruro di calcio (CaCl_2), oppure di cloruro di zinco (ZnCl_2); si facciano asciugare e si ripeta su di esse l'esperienza precedente.

Risultato. Il legno impregnato non s'incendia per azione della termite, ma viene solamente carbonizzato.

Applicazioni dell'esperienze.

Si è visto, dunque, che gettando dell'acqua su di una miscela di termite in combustione, questa diviene più violenta poichè si forma dell'idrogeno. La stessa cosa avviene con le miscele di Elektron-Termite, che reagiscono ancor più vivacemente. Solamente molta acqua può far diminuire la reazione. Nel caso pratico di un ambiente colpito da bombe incendiarie caricate con termite, ove si trovino costruzioni di legno impregnato, forse meglio di ogni altra cosa è di lasciare finire la combustione del proietto e poi spegnere l'eventuale incendio con acqua o con un estintore chimico.-

Le miscele di Elektron-Termite sono delle miscele a base di termite racchiuse in recipienti di elektron (lega formata dal 97% di magnesio, e dal 3% di alluminio, leggera e dura, impiegata nelle costruzioni di automobili, velivoli e di diverse macchine). Il calore della combustione della miscela di termite fa sì che l'elektron, scaldato sopra la sua temperatura di fusione e di accensione, bruci con molta luce

e calore. Possiamo dimostrare questo con le due esperienze seguenti:

Esperienza N° 17. Si prenda con una pinza un pezzo di elektron o di magnesio (cm. 10 x cm. 0,5), lo si accenda sulla fiamma di un becco Bunsen e lo si faccia bruciare sopra un pezzo di legno. Con un contagocce, proteggendo gli occhi e le mani, si faccia cadere sul metallo in combustione prima una piccola quantità d'acqua, poi una quantità più grande, infine gettare il metallo in un recipiente con molta acqua.

Risultato. Il magnesio o l'elektron bruciando incendiano subito il legno asciutto. Con poca acqua l'incendio diviene più violento o assume addirittura carattere esplosivo; con molta acqua si estingue.

Esperienza N° 18. Si prepari un anello del diametro di 3 cm. con un nastro di magnesio o di elektron largo 2 cm. e lungo 10 cm., lo si collochi su della sabbia, si riempa con una miscela di termite ben compressa con una bacchetta di vetro ed infine si accenda nella solita maniera (usare molta precauzione).

Risultato. La termite incendia l'elektron o il magnesio del recipiente esterno, come avviene nelle bombe incendiarie cariche a elektron-termite.

La difesa da bombe incendiarie a termite o a elektron termite si presenta, dunque, molto più difficile che non nel caso del fosforo. La proprietà di poter bruciare indipendentemente dall'ossigeno dell'aria moltiplica l'effetto di questi incendiari, rendendo praticamente inefficaci i soliti mezzi di estinzione. L'acqua stessa, che negli incendi di una certa entità rappresenta sempre il mezzo di difesa più accessibile, può provocare a volte disastri maggiori.

Bisogna quindi cercare di limitare l'azione distruttrice di queste bombe, piuttosto che perseguire l'estinzione completa. Anche qui, come per il fosforo, bisogna preparare gli ambienti soggetti ad essere colpiti liberandoli da materiali infiammabili, coprendone le parti legnose con vernici antincendio od usando nelle costruzioni legno impregnato, ed infine combattendo gli effetti secondari provocati dall'esplosione e dalla combustione della bomba a termite per mezzo di estintori chimici.-

ESTINTORI CHIMICI.

Nelle precedenti esperienze abbiamo parlato delle varie sostanze incendiarie, del loro comportamento, degli effetti che possono produrre; vediamo adesso quali sono i metodi più adatti per spegnere gli incendi iniziati da queste sostanze.

Come tutti sanno, è possibile spegnere il fuoco impiegando una adeguata quantità di acqua, la quale, a seconda dei casi, agisce in due maniere

- 1) raffreddando i materiali infiammati sotto la loro temperatura di accensione,
- 2) impedendo, sia liquida che allo stato di vapore, il contatto con l'ossigeno coefficiente essenziale per ogni combustione.-

Qualora si tratti di piccoli focolai d'incendio, gli stessi risultati si possono ottenere ricoprendo i materiali ardenti con panni asciutti o battuti.

Come l'acqua agiscono anche diverse sostanze chimiche, usabili per mezzo di appropriati apparecchi, i quali presentano le seguenti prerogative:

- 1) Sono di uso molto pratico.
- 2) Agiscono con piccole quantità di sostanza e sono più o meno indipendenti da grandi quantità di acqua.
- 3) Non producono mai i danni che negli incendi i getti d'acqua impiegati per l'estinzione provocano quasi sempre.

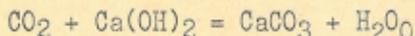
Gli estintori chimici si dividono in:

- a) Estintori a sostanze solide.
- b) Estintori a sostanze liquide.
- c) Estintori a schiuma.

a) Estintori a sostanze solide.

Esperienza N° 19. In una provetta chiusa con un tappo unito di tubo di sviluppo, si riscaldino a secco 11 gr. di bicarbonato di sodio raccogliendo in un cilindro il gas che si svolge. Una candela accesa introdotta nel cilindro subito si spegne. Se in analogo cilindro si pone una soluzione di idrato di calcio e si agita, si ha subito un precipitato bianco di carbonato di calcio.

Risultato. Il bicarbonato di sodio riscaldato svolge anidride carbonica che soffoca la fiamma della candela e forma carbonato di calcio con l'idrato di calcio



Esperienza N° 20. Sopra un trepiedi si ponga un pezzo di legno 20x10x1 cm. e lo si incendi con la fiamma di un Bunsen. Quando la fiamma è ben viva, si cosparga il legno ardente con del bicarbonato di sodio finemente pulverizzato, facendolo cadere da un setaccio. Oppure, imitando il riempimento degli estintori, impiegare una miscela di bicarbonato setacciato con il 2% di farina fossile.

Risultato. Il legno ardente si può spengere facilmente con del bicarbonato asciutto, il quale decomponendosi e svolgendo anidride carbonica isola le parti accese dall'ossigeno dell'aria e ne fa quindi cessare la combustione. Gli incendi di benzina o di legno cosparsi di benzina non si possono spengere col bicarbonato.

L'impiego del bicarbonato solido come mezzo di estinzione trova applicazione negli estintori "Total" e simili, dai quali il sale viene spruzzato in forma molto suddivisa dalla pressione del gas stesso.

Esperienza N° 21. Ripetere l'esperienza precedente con della neve carbonica (anidride carbonica solida) invece che con bicarbonato, spargendola sul fuoco con un cucchiaino di legno.

Risultato. Anche l'anidride carbonica solida si può usare su larga scala per spengere degli incendi. Infatti esistono diversi tipi di estintori per la cui carica si adopera la neve carbonica, la quale si presta molto bene per spengere liquidi facilmente infiammabili come la benzina, il benzolo, l'alcole, diversi olii, ecc.-

LEZIONE IVEstintori con sostanze liquide.

Esperienza N. 22. La figura seguente rappresenta un apparecchio che imita nel funzionamento l'estintore mod. MINIMAX.

Questo apparecchio è formato da un recipiente cilindrico da 300 cc., chiuso da un tappo a tre fori. Nel primo di essi passa un tubo di vetro sfilato ad una estremità che pesca nel fondo dell'apparecchio e serve a portare via il gas; nel secondo buco passa un tubo munito di rubinetto, che funziona come valvola di sicurezza e serve per regolare la pressione del gas; nel terzo foro, infine, bagnato con glicerina, scorre una bacchetta di vetro la quale nell'estremità inferiore porta fissata per mezzo di un tappo una provetta di vetro spesso, lunga 10 cm., con il fondo soffiato in una bolla a pareti sottili, del \varnothing di 5 mm.

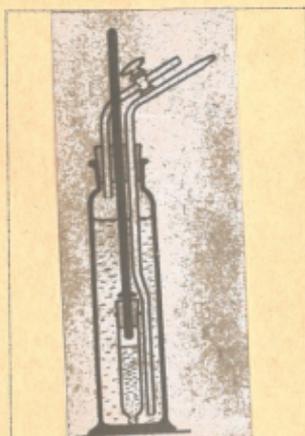


Fig.1 Modello dell'estintore Minimax

Per il funzionamento si riempie il recipiente cilindrico con 250 cc. di una soluzione al 5% di bicarbonato di sodio e la provetta con acido cloridrico al 25%. Riempiendo la provetta si faccia bene attenzione che i due o tre cc. di aria che rimangono sopra l'acido, restino ben compressi chiudendo con il tappo. Si metta poi insieme le varie parti dell'apparecchio e si fissi bene il tappo a tre fori legandolo con uno spago. Si preme adesso con precauzione la bacchetta di vetro fino a rompere la bolla della provetta. La pressione che si è creata nel suo interno chiudendo con il tappo collegato alla bacchetta di vetro, fa sì che un poco di acido cloridrico passi nella soluzione di bicarbonato e, abbastanza lentamente, cominci lo sviluppo dell'anidride carbonica la quale farà spruzzare dall'apparecchio la soluzione di bicarbonato fino alla distanza di 5 o 6 metri.

Inoltre, essendo l'anidride carbonica nell'apparecchio sotto pressione, entrerà lentamente nella parte superiore della provetta provocando una continua fuoriuscita dell'acido cloridrico. In tal modo si ottiene una pressione di anidride carbonica quasi sempre uguale, fino a che l'apparecchio è completamente vuoto, senza bisogno di adoperare il rubinetto che funziona da valvola di sicurezza.

Quando l'apparecchio è in pieno funzionamento, si dirige il getto del liquido sopra dei trucioli di legno infiammati: ben presto il fuoco sarà completamente estinto.

Risultato. Anche le soluzioni di bicarbonato di sodio, con la cooperazione di anidride carbonica gassosa, si possono impiegare vantaggiosamente per combattere gli incendi.

Estintori con sostanze schiumogene

Esperienza N. 23. In un cilindro da 300 cc. posto dentro una bacinella di vetro si sciolgano 3 gr. di saponina e 25 gr. di bicarbonato di sodio in 250 cc. di acqua. Si rompa quindi dentro alla soluzione una provetta di vetro piena di acido cloridrico, preparata come nell'esperienza precedente, cioè chiusa con un tappo di gomma munito di una bacchetta di vetro. L'anidride carbonica che si mette in libertà forma con la saponina una schiuma bianca che trabocca dal cilindro nella bacinella. Se si prepara l'esperienza nell'apparecchio della fig. 1 impiegando però un tubo di sviluppo più largo (8 mm.), si può spegnere un pezzo di legno acceso, oppure dei trucioli di legno infiammati.

Risultato. Le soluzioni di saponina formano con l'anidride carbonica una schiuma vischiosa, che si presta molto bene per l'estinzione degli incendi.

Applicazioni. Esistono diversi tipi di estintori a schiuma. Alcuni di essi funzionano secondo lo schema riportato nella fig. 1 e quanto si è detto nella esperienza precedente; altri contengono invece una miscela secca di saponina, bicarbonato sodico, acido ossalico e dell'acqua mantenuta separata dalle precedenti sostanze. Facendo arrivare l'acqua sulla miscela delle sostanze solide si svolge anidride carbonica per azione dell'acido sul bicarbonato e di conseguenza si forma della schiuma con la soluzione della saponina.

SOSTANZE NEBBIOGENE E FUMOGENE.

Dal punto di vista generale, l'utilizzazione di fumi e di nebbie artificiali richiede l'impiego di:

- 1°) apparati fumogeni
- 2°) proiettili fumogeni
- 3°) l'emissione per mezzo di aerei.

Il raggio di azione sempre più esteso dei velivoli moderni fa sì che i punti vitali dell'interno del paese (stazioni, stabilimenti, depositi, ecc.) siano facilmente accessibili all'offesa nemica, cosicchè in un futuro conflitto essi dovranno essere, giorno e notte, oggetto di una speciale protezione. Questa protezione si può realizzare principalmente mediante l'impiego di fumi e di nebbie artificiali, le quali impediranno agli aggressori aerei di piazzare con precisione le loro bombe, sia facendo sparire i punti di riferimento lungo la loro rotta, sia occultando gli obiettivi.

Apparati fumogeni. I fumi prodotti dai diversi apparati fumogeni risultano dalla emissione nell'aria ambiente di particolari sostanze liquide o solide che generalmente provocano la condensazione del vapor acqueo dell'atmosfera.

Le nubi a particelle liquide formano una nebbia artificiale alla cui produzione concorre una certa umidità atmosferica; le nubi a particelle solide risultano dalla combustione di un prodotto fumogeno (ad es. nafta) e costituiscono un vero fumo.

S'intende per lunghezza di una nube la distanza che questa copre, nel senso del vento, per larghezza la sua più grande dimensione nel senso perpendicolare alla direzione del vento; per altezza la distanza dal suolo dei suoi strati più alti. Per opacità di una nube s'intende il suo potere ricoprente e si può esprimere con l'inverso della più grande distanza, espressa in ettonteri, dalla quale un osservatore può scorgere un punto di riferimento posto nell'interno della nube.

Utilizzazione delle emissioni di fumo.

La produzione di una nube artificiale può avere due differenti scopi:

- a) Creare una cortina verticale tra l'avversario e l'obiettivo da nascondere, quando l'osservatore nemico è a terra.

- b) Creare uno strato opaco orizzontale destinato a nascondere agli osservatori aerei un obiettivo generalmente assai esteso (officine, stazioni, gruppi di fabbricati, truppe, ecc.)

Influenza degli agenti atmosferici.

Come facilmente si comprende, il vento ha una influenza di primissimo ordine sulla formazione e sulla durata della nube.

La velocità del vento agirà in due sensi opposti: se tende ad impedire l'espansione dei fumi in altezza ed in larghezza, per cui ne risulterebbe un aumento di opacità; per contro, questo stesso aumento di velocità tende ad accelerare l'espansione della nube nel senso del vento, producendo conseguentemente una sensibile diminuzione di opacità. La risultante di queste due azioni contrarie, è che l'opacità cresce fino ad un certo punto e rimane la stessa fino a che la velocità del vento non supera un certo limite (circa 7 m. al secondo), oltre il quale decresce.

In quanto agli altri fattori atmosferici (temperatura stato igrometrico, pressione, ecc.) sembra che abbiano una influenza poco importante, salvo quello che concerne lo stato igrometrico dell'aria che in alcuni casi è un fattore favorevole nella formazione delle nubi:

Riassumendo si può dire che un'emissione di fumi è caratterizzata

- a) dalla natura degli apparecchi impiegati
- b) dalle dimensioni della nube prodotta
- c) dalla durata di questa nube
- d) dalla disposizione delle sorgenti del fumo o della nebbia.

Natura degli apparecchi fumogeni.

Un tale apparato deve soddisfare alle seguenti condizioni:

- 1°) Il fumo o le nebbie prodotte devono essere opache, coprire uniformemente l'obiettivo, diluirsi il più lentamente possibile.
- 2°) Il fumo prodotto, salvo casi speciali, non deve essere tossico per gli uomini e gli animali, nè essere nocivo alle coltivazioni agricole.

ANSALDO**ZIO CENTRALE MANUTENZIONE**

3°) L'apparecchio deve essere facilmente trasportabile, di pronto impiego e non deve esigere che un minimo personale.

Prodotti fumogeni.

Si possono distinguere tre categorie:

Prodotti di combustione, di evaporazione, di combinazione chimica.

1°) Prodotti di combustione. Alcune sostanze, bruciando, emettono nell'aria particelle solide (p.es. carbone o ossidi) che producono fumi caldi piuttosto persistenti. La nube così formata sarà poco sensibile alle variazioni dell'umidità dell'aria. I più conosciuti di questi prodotti sono fatti a base di idrocarburi (nafta, olio pesante) oppure semplicemente di fosforo.

2°) Prodotti di vaporizzazione.

Non formano la nube che in presenza di vapor d'acqua. Vengono spruzzate nell'aria sotto forma di minutissime particelle liquide, che condensando il vapor acqueo atmosferico, costituiscono una nebbia.

Si utilizzano questi prodotti in apparecchi a forma di polverizzatore. In genere si usa una miscela di anidride solforica e cloridrina solforica.

3°) Combinazioni chimiche.

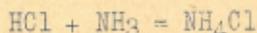
Anche per queste occorre una certa umidità atmosferica. Se si polverizza nell'aria umida un opportuno cloruro metallico, la sua avidità per l'acqua si manifesta con la produzione di fumi bianchi, abbondanti.

Il cloruro di titanio, p.es. dà un idrossido secondo la reazione: $TiCl_4 + 4H_2O = Ti(OH)_4 + 4HCl$

L'acido, per suo conto, condensa l'umidità dell'aria, e concorre con il $Ti(OH)_4$ alla formazione della nube.

Così pure il cloruro di silicio e quello di zinco.

Contemporaneamente si può diffondere nell'aria dell'ammoniaca che combinandosi con l'acido cloridrico toglie alla nube ogni carattere di tossicità, rendendola anzi più abbondante ed opaca per la formazione del cloruro ammonico.



Se la neutralizzazione è stata eseguita bene, si può

ANSALDO

CENTRALE MANUTENZIONE

anche impunemente respirare nella nube stessa.

Una nebbia artificiale si può ottenere, inoltre, facendo cadere dell'oleum ($H_2SO_4 + SO_3$) su della calce viva.

La nube ottenuta è bianca e opaca, ma è aggressiva per l'uomo e i vegetali, poichè l'anidride solforica proiettata nell'aria dal calore sviluppato dalla reazione, forma acido solforico in presenza dell'umidità atmosferica.

Lo stesso per le nebbie a base di cloridrina solforica e di oleum di cui si è detto.

Impiego di proiettili.

Serve per poter agire tra le file nemiche (affumicare un osservatorio per accecarlo).

Due sono i principali tipi di proiettili fumogeni d'artiglieria: obici al fosforo ed obici contenenti una miscela di cloridrina solforica e di oleum.

Emissione da aeroplani.

Consiste nel proiettare il prodotto fumogeno, che si trova in uno o più serbatoi situati dietro il pilota, per mezzo di orifizi disposti in modo tale che la velocità orizzontale del fumo; risultante dalla velocità dell'aereo e della sua velocità di proiezione sotto l'azione di un gas compresso (CO_2 o aria compressa), sia quasi nulla. Le particelle fumogene debbono così cadere pressochè verticalmente sul suolo. Con tempo favorevole è possibile tendere delle cortine di fumo che, da circa 600 m. di altezza, arrivi fino al suolo.

Tuttavia l'emissione per mezzo di aerei ha i suoi inconvenienti. Occorre, infatti, molto tempo per equipaggiarsi, innalzarsi ed arrivare sul luogo da proteggere. Gli aerei, poi, debbono volare assai bassi, diventando, così, facilmente vulnerabili. Se la nube viene emessa forzatamente da una altitudine troppo elevata, non raggiunge l'altezza utile che molto lentamente, troppo, ad ogni modo, per una difesa efficace. È necessario, inoltre, poichè l'aereo vola a gran velocità, usare fumi molto pesanti e opachi.

Composizioni fumogene e nebbiogene.

Uno dei migliori fumogeni è il fosforo, che, bruciando spontaneamente nell'aria per dare anidride fosforica si

presta a numerose applicazioni sia come incendiario, sia come fumogeno.

In quest'ultimo caso, per moderare il calore proveniente dalla sua combustione ed ottenere una nube pesante, è stato proposto di mescolarlo nella proporzione di 75 parti, con soluzione acquosa di gelatina.

Si usano poi, come si è detto, l'oleum, la cloridrina solforica e le loro miscele; il cloruro ammonico, e parecchie miscele, di varia composizione, formate in genere da metalli, ossidi, prodotti clorurati, idrocarburi, ecc., che esamineremo poi più particolarmente.

Il difetto generale di queste nubi artificiali, comunque ottenute, sta nel fatto ch'esse differiscono sensibilmente dalle nubi naturali; e molte volte possono segnalare all'avversario l'obbiettivo che si vuol nascondere.

Si è cercato quindi di colorare queste nubi; vedremo poi come

Concludendo, i fumogeni sono una delle armi più efficaci della difesa passiva, permettendo di mascherare con cortine di nubi artificiali o meno, tutti quegli obbiettivi che, presumibilmente, in un attacco aereo al nemico tenterà di raggiungere o di annientare.

Passiamo adesso ad una serie di esperienze dimostrative considerando prima le nebbie acide, quelle cioè formate da acidi o anidridi, poi quelle saline.

Nebbie acide.

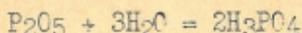
Le rappresentanti principali di questo gruppo sono dovuti all'acido fosforico e al solforico. Meno importanti le nebbie dell'acido siliceo e del titanico.

a) Nebbie a base di acido fosforico.

Abbiamo già avuto occasione, parlando degli incendiari, di constatare come il fosforo giallo, scaldato sopra alla sua temperatura di accensione, brucia vivacemente formando anidride fosforica che con l'umidità dell'aria dà acido fosforico,

ANSALDO

IZIO CENTRALE MANUTENZIONE

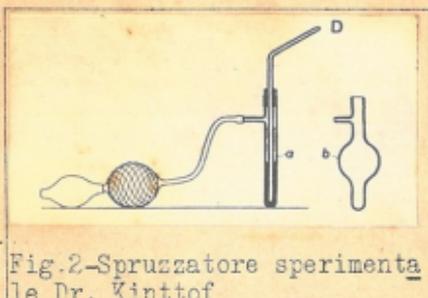


il quale forma tante minuscole goccioline che sospese nell'aria formano una nebbia.

In genere negli apparecchi fumogeni il fosforo viene fuso da vapor d'acqua che lo scalda a 100° , e poi spruzzato nell'aria nel solito modo. Il fosforo brucia con fiamma vivida ed origina una spessa cortina di fumo bianco.

Esperienza N. 24 Nella provetta della figura 2 (a o b) si mettono 3 cannelli di fosforo lunghi 5-6 cm. con \varnothing 3-4 mm. Si ripieni con acqua fin quasi al tubo laterale, si chiuda la provetta con tappo traversato da un capillare di rame e, fissato l'apparecchio ad uno stativo si riscaldi in b.m. a $70-80^\circ$

Si porti poi tutto all'aperto e si faccia spruzzare il fosforo fuso nell'aria immettendo nell'apparecchio aria compressa. Il fosforo non appena in contatto con l'aria s'incendierà formando una spessa nube bianca.



La nebbia fosforica ha una grande capacità ricoprente: 20 mg per m^3 coprono obbiettivi ad una distanza di 5-6 m. Questo pregio, però, è diminuito da molti svantaggi: a causa della grande igroscopicità dell'acido fosforico le goccioline della nebbia crescono molto, divengono troppo pesanti e quindi cadono a terra relativamente presto.

Anche i pericoli inerenti l'uso del fosforo (tossicità, scottature), limita alquanto il suo impiego come fumogeno.

b) Nebbie solforiche.

Queste nebbie si formano dalla reazione tra l'umidità dell'aria con la SO_3 , anidride dell'acido solforico. Per la loro produzione si usa in genere oleum (acido solforico + anidride solforica) o cloridrina solforica (HSO_3Cl), o meglio una miscela dei due, che si vaporizzano mediante gas compressi (che possono nascere nell'apparecchio stesso da una opportuna reazione chimica), o con il gas dello scappamento dei motori (velivoli).

Nebbie solforiche fatte per via meccanica.

Esperienza N. 25 Operare all'aperto. Si prenda una bevuta a coda (150 cc.), vi si mettano 50 cc. di oleum, oppure una mi-

sceola a parti uguali di oleum e di cloridrina solforica. Come mostra la figura 3, si chiude la bevuta con tappo munito di tubo polverizzatore e si faccia pressione fino a far uscire l'acido dal polverizzatore. Risultato. Con la polverizzazione di oleum, di cloridrina, o di una miscela dei due, si formano nebbie bianche di $H_2SO_4 + HCl$ che attaccano le vie respiratorie, provocando la tosse.

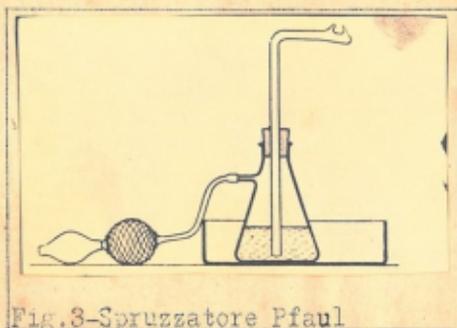
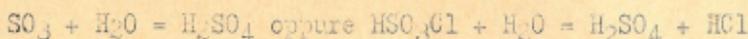


Fig. 3-Spruzzatore Pfaul

Un fazzoletto, meglio se bagnato, posto sul naso e sulla bocca, protegge abbastanza bene.



Nebbie solforiche per via chimica.

Esperienza N. 26. In una bevuta a coda (fig. 4) si metta uno strato di 1 cm. di sabbia bianca, poi uno strato di 2 cm. di ossido di calcio granulato (granulare in un mortaio - proteggere gli occhi) ed infine si chiuda un tappo munito di un imbuto a rubinetto. Nell'imbuto si pongano 50 cc. di H_2SO_4 fumante (oleum) o meglio una sua miscela a parti uguali con cloridrina solforica. Si copra l'imbuto con un vetro e si lasci gocciolare l'acido sul CaO .

Risultato. Il CaO reagisce svolgendo tanto calore, che l'anidride solforica evapora, uscendo dal tubo laterale formando un grosso getto di fumo.

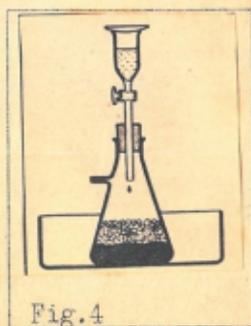
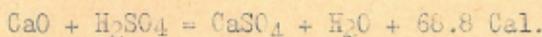
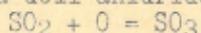


Fig. 4



LEZIONI VAnidride solforica (SO₃)

Dopo il fosforo, l'anidride solforica rappresenta il miglior fumogeno che si presta a scopi tattici, sempre tenuto conto, però, della tossicità delle nebbie prodotte e della necessaria umidità atmosferica. Si ottiene generalmente per ossidazione catalitica dell'anidride solforosa



Quando è pura, l'anidride solforica si presenta come un liquido mobile, incolore, di peso specifico 1,92, con punto di ebollizione 45°. A 18° solidifica e si polimerizza spontaneamente in una massa cristallina, (SO₃)₂, p.sp. 1,97; p.f. 40°. In contatto con l'aria, come abbiamo visto, dà luogo alla formazione di densi fumi bianchi composti da minutissime goccioline di acido solforoso (H₂SO₃) e di acido solforico (H₂SO₄) che si formano con l'umidità atmosferica. L'acido solforico è meno igroscopico dell'ac.fosforico che si forma dalla combustione del fosforo bianco, cosicchè queste nebbie sono più stabili di quelle del fosforo in quanto le goccioline assorbono acqua e ingrandiscono più lentamente.

Come si è detto queste nebbie sono irritanti sulle vie respiratorie. Una concentrazione di mg. 0,010 per litro provoca già la tosse, che diventa sempre più violenta per concentrazioni più alte. Una concentrazione di mg.0,030 per litro può oscurare oggetti a 6m.di distanza.

Con tempo umido la SO₃ ha un potere oscurante pari al 70% di quello del fosforo.

Oleum (SO₃ + H₂SO₄)Acido solforico fumante

L'oleum è una soluzione di SO₃ in H₂SO₄ concentrato in proporzioni varianti tra il 20 e il 40%. Il suo potere fumogeno è dovuto al suo contenuto in SO₃, l'acido solforico non avendo altra funzione che quella di solvente. La SO₃ pura si presta meglio nel riempimento di bombe nebbiogene, mentre l'o-

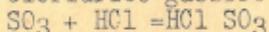
ANSALDO

UFFICIO CENTRALE MANUTENZIONE

leum dà risultati migliori nell'evaporazione progressiva per riscaldamento (oleum - ossido di calcio).

Acido clorosolfonico

Chimicamente e come fumogeno, l'acido clorosolfonico è molto simile all'anidride solforica. Si ottiene per azione dell'acido cloridrico gassoso sulla SO_3 :



Liquido incolore, di p.sp. 1.77, p.eb. 158° . Fuma al contatto con l'aria formando acido solforico e acido cloridrico:



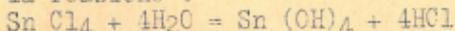
Produce nebbie poco persistenti e non molto dense. Si usa in genere mescolato con oleum e anidride solforica; presentemente si tende a sostituirlo con altri materiali fumogeni.

Altre nebbie, sempre di carattere acido, si possono ottenere spruzzando nell'aria del tetracloruro di stagno, oppure del tetracloruro di silicio, oppure del tetracloruro di titanio.

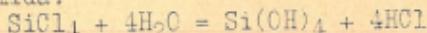
Siccome l'impiego del fosforo era molto pericoloso, e siccome l'anidride solforica nelle varie forme accennate oltre a dare nubi tossiche era molto corrosiva per i materiali, si cercò, alla fine della guerra passata, di sostituire questi fumogeni con altre sostanze esenti da tali inconvenienti. Si impiegarono così i detti cloruri metallici, primo il tetracloruro di stagno.

Tetracloruro di stagno ($Sn Cl_4$)

Si ottiene per clorurazione diretta dello stagno. E' un liquido di p.sp. 2.28, che bolle a 114° . All'aria s'idrolizza secondo la reazione :

Tetracloruro di silicio ($Si Cl_4$)

Si prepara per azione del cloro sul silicio o sul carburo di silicio alla temperatura del forno elettrico. E' un liquido incolore che bolle a 60° , con p.sp. 1.52; fuma fortemente all'aria umida:

Tetracloruro di titanio ($TiCl_4$)

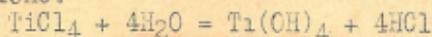
Si prepara dall'ossido di titanio. Si presenta come li-

ANSALDO

DIO CENTRALE MANUTENZIONE

quido incolore, molto rifrangente con p.sp.1,7, p.eb.136°.

Reagisce vivacemente con l'umidità dell'aria secondo la solita reazione:



Come appare da queste equazioni chimiche, sulle idrolisi si forma sempre acido cloridrico. Se contemporaneamente ai cloruri si spruzza anche della soluzione concentrata di ammoniaca, la capacità ricoprente delle nebbie cresce perchè, oltre alla formazione degli ossidi metallici si forma anche del cloruro ammonico.

Queste nebbie, benchè abbiano potere ricoprente maggiore, e benchè non siano tossiche nè corrosive, sono troppo costose per un largo impiego in sostituzione delle solforiche e delle fosforiche.-

NEBBIE SALINE

Di tutti i sali inorganici solamente il cloruro ammonico (NH_4Cl) ed il cloruro di zinco (ZnCl_2) sono adatti per la formazione di nubi artificiali. Si possono usare direttamente i due sali, oppure i componenti e far avvenire la reazione di combinazione al momento opportuno.

Le nebbie saline sono d'impiego molto pratico, costano poco ed hanno un buon potere ricoprente. Le composizioni nebbiogene si conservano a lungo, non corrodono i recipienti, sono facilmente trasportabili dato che non richiedono speciali apparecchiature per il loro uso. Si prestano, quindi, per un pronto ed efficace impiego nella difesa antiaerea.

Nebbie di cloruro ammonico

Il cloruro ammonico è una sostanza bianca, cristallina, molto solubile in acqua. Si prepara o direttamente saturando con acido cloridrico acque ammoniacali provenienti da alcune lavorazioni industriali e poi evaporando, oppure come sotto prodotto della preparazione della Soda Solvay.

Per riscaldamento sublima senza fondere; a 350° è dissociato in ammoniaca e acido cloridrico che si riuniscono ancora col raffreddamento.

Vediamo con esempi pratici quali sono i metodi che portano alla formazione di nebbie saline.

./.

ANSALDO

IO CENTRALE MANUTENZIONE

Preparazione per sublimazione.

Esperienza N° 27.- In una capsula di rame si scaldino sulla fiamma di un Bunsen gr. 2 di cloruro ammonico.

Risultato.- Col riscaldamento il cloruro ammonico sublima e forma una nebbia bianca. Punto di sublimazione 325° .-

Esperienza. N° 28.- Nelle miscele nebbiogene il riscaldamento si ottiene per via chimica, cioè sfruttando il calore che si libera dalla reazione tra sostanze aggiunte nelle miscele stesse. Si può avere così, una rapida evaporazione di notevoli quantità di cloruro di ammonio.-

Gr. 2,5 di glucosio o di amido si mescolino bene con gr. 3,5 di clorato di potassio ($KClO_3$) in una capsula di porcellana. Si ponga la miscela in una scatola metallica simile a quella della fig. 5, comprimendo leggermente. Con una bacchetta di vetro si prema un buco nel mezzo e lo si riempia ignite. Si accenda l'ignite con un fiammifero a vento.

Risultato.- La miscela zucchero-clorato potassico brucia con molto calore e si adatta quindi per l'evaporazione del cloruro ammonico.

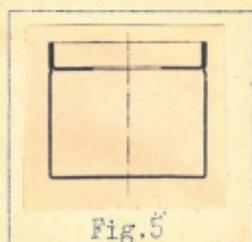
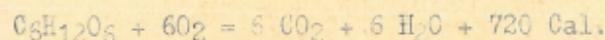


Fig. 5



Esperienza N° 29.- In una capsula di porcellana si mescolino bene 4 gr. di NH_4Cl , 2,5 gr. di amido, 3,5 gr. di $KClO_3$; si comprime la miscela in una scatola metallica e si accenda con un fiammifero a vento. Operare all'aperto.

Risultato.- Il calore sviluppato dalla miscela riscaldante è sufficiente per far evaporare il $ClNH_4$ e formare quindi una nebbia.

Preparazione per via umida,

cioè per addizione estemporanea di ammoniaca all'acido cloridrico.

Esperienza N° 30.- Per preparare la nebbia di NH_4Cl con questo metodo, s'impieghi l'apparecchio della fig. 6

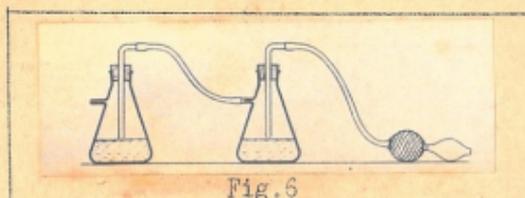


Fig.6

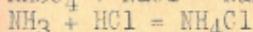
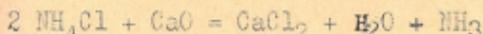
In una bottiglia si ponga acido cloridrico concentrato (37%), nell'altra ammoniaca concentrata (35%). Si scffi poi una corrente d'aria traverso l'apparecchio.

Risultato.— I vapori di ammoniaca e di acido cloridrico si uniscono per formare la nebbia di NH_4Cl .

Preparazione per via secca:

Esperienza N° 31.— In due provette, montate come nella fig. 7, si pongono gr. 5 di NH_4Cl + 4 gr. di CaO , da una parte, e gr. 7 di solfato acido di potassio ($KHSO_4$) + 3 gr. di cloruro sodico ($NaCl$), dall'altra.

Se si riscaldano contemporaneamente le due provette, dall'una si svolge HCl , dall'altra NH_3 . I due gas si uniscono nell'aria e formano NH_4Cl .



Nebbie di cloruro di zinco.

Il cloruro di zinco ($ZnCl_2$) si forma sciogliendo lo zinco in HCl ed evaporando la soluzione, ovvero scaldando lo zinco in corrente di cloro.

E' molto igroscopico e solubilissimo in acqua. E' velenoso. Sottrae acqua alle sostanze organiche sino a carbonizzarle.

Esperienza N° 32.— In una capsula di rame si riscaldino alla soffiera gr. 2 di $ZnCl_2$.

Risultato.— Il cloruro di zinco sublima per forte riscaldamento. (Punto di sublimazione 730°).

Esperienza N° 33.— In una provetta si scuotano cc. 2 di tetracloruro di carbonio (CCl_4) con cc. 4 di una soluzione di nitrato d'argento ($AgNO_3$).



Fig.7

ANSALDO

VIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

Risultato.- Il cloro del $C Cl_4$ non reagisce con l' $AgNO_3$. Il Cl è legato organicamente con il C , cioè, non forma ioni con l'acqua.

Esperienza N° 34.- Sul fondo di una provetta si ponga una goccia di $C Cl_4$ con un po' di zinco in polvere e si riempia, poi, la provetta fino alla metà del diametro sempre con polvere di zinco. Tenendo inclinata la provetta si riscaldi fortemente cominciando dall'apertura. Si faccia evaporare, infine, il CCl_4 ; si lasci raffreddare, si versi il contenuto della provetta su di un filtro e si lavi con 20 cc. di acqua distillata. Al filtrato si aggiunga della soluzione di $AgNO_3$, si osserverà precipitato bianco di cloruro d'argento ($AgCl$).

Risultato.- A caldo lo zinco può prendere il cloro del CCl_4 , e separare carbone. Il cloro legato inorganicamente con lo zinco forma ioni nella soluzione acquosa e può allora reagire col $AgNO_3$ per dare l' $AgCl$.

Questa reazione tra CCl_4 e Zn in polvere fu proposta dal francese Berger per la preparazione di miscele nebbiogene, note appunto col nome di "Miscele Berger".- Per iniziare la reazione s'impiega $KClO_3$ che dà l'ossigeno necessario per la combustione iniziale; per condensare la nebbia si aggiunge

NH_4Cl e MgO . Sopra i 200° lo Zn e il CCl_4 reagiscono da se svolgendo il calore sufficiente per far sublimare lo $ZnCl_2$ che si forma.-

Esperienza N° 35.- Si mescolino intimamente: gr. 35 di zinco in polvere, gr.7 di clorato potassico, gr.8 di ossido di carbonato di magnesio o gr.41 di tetracloruro di carbonio, fino a formare una pasta densa, vischiosa. Si pongano gr.25 dell'imasto in una delle solite scatole metalliche e si dia fuoco mediante innesco d'ignite. Si operi all'aperto essendo possibile la formazione di fosgene.-

Risultato.- La miscela brucia formando una nebbia bianca, molto spessa.

Si conoscono numerose di queste composizioni tipo Berger, più o meno modificate nella composizione e nelle percentuali dei componenti. Così ad esempio la miscela "D.N." ha la composizione:

zinco 30,2%, tetracloruro 35,1% clorato di sodio 24,9, ossido di zinco 9.8%

ANSALDO

IZIO CENTRALE MANUTENZIONE

Questa miscela può essere usata per la preparazione di candele fumogene, granate, scatole fumogene galleggianti per usi navali. Questa miscela brucia più rapidamente di quella Berger standard, mancando il NH_4Cl e il MgCO_3 ed avendo come assorbente il solo ZnO .

La miscela "MI" ha la composizione

Zinco 36%, esacloroetano 43%, per clorato d'ammonio 15%, clorato d'ammonio 6% per una combustione rapida; oppure:

Zinco 36%, esacloroetano 44%, perclorato d'ammonio 10%, clorato d'ammonio 10% per una combustione lenta e quindi uno sviluppo di fumo più graduale.

Ecco ancora altre composizioni: fumogene dello stesso tipo.

Candela fumogena all'ossido di zinco

Zinco 35% Ossido di zinco 20% Nitrato potassico 8% Paraffina 2% Esacloroetano 35%

Candela fumogena all'ossido di titanio

Zinco 30% Ossido di titanio 12% Nitrato potassico 15% Paraffina 3, Esacloroetano 40%.

Candela fumogena con alluminio

Zinco 20% Alluminio granulare 10% Ossido di titanio 12% Nitrato potassico 15% Paraffina 3% Esacloroetano 40%

L'aggiunta di alluminio e di ossido di titanio alle composizioni tipo Berger, ne aumenta notevolmente l'efficacia per quanto abbiano già visto a proposito di queste due sostanze.

Nebbie colorate...

Esperienza N° 36... Si riscaldino direttamente alla fiamma di un becco Bunsen delle provette contenenti un poco di indaco sintetico, di giallo auramina, di crisoidina, e di rosso-paranitroanilina.

Risultato. Le sostanze sublimano senza decomporsi.

La proprietà di alcune sostanze coloranti di sublimare inalterate con il riscaldamento, permette la preparazione di nebbie colorate che possono dare a distanza l'illusione di incendi (rosse), di prati (verde), ecc. Il calore per la sublimazione viene fornito da una miscela di clorato potassico e carbonati.

Le seguenti ricette possono servire per la preparazione di belle nebbie colorate.-

ANSALDO

RIVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

Esperienza N° 37.- Nebbia gialla:

Glucosio gr.2,5, clorato potassico gr.3,5, giallo auramina gr.3,5, crisoidina gr.1, farina fossile gr.5.

Oppure:

glucosio gr.2,5, clorato gr.3,5, auramina gr.25, farina fossile gr.2,5.

Esperienza N° 38.- Nebbia rossa:

Glucosio gr.2,5, clorato gr.2, rosso paranitroanilina gr.8, farina fossile gr.1.

Esperienza N° 39.- Nebbia azzurra :

Indaco sintetico gr.4, clorato gr.3,5, glucosio gr.2,5, farina fossile gr.7,5.

Esperienza N° 40.- Nebbia verde:

Indaco gr.2,6, giallo auramina gr.1,5, clorate gr.3,5, glucosio gr.2,5, farina fossile gr.2,5.

Invece del glucosio si può usare anche dell'amido. Le miscele si comprimono nelle solite scatole metalliche, si chiudono con dischi di cartone forati nel mezzo e poi con il coperchio metallico pure forato. Il disco di cartone serve per raffreddare le sostanze coloranti e farle separare sotto forma di nube all'uscita dalla scatola.

Per l'accensione delle miscele si usi l'ignite.-

Per i colori giallo e rosso sono state anche adoperate delle miscele di salnitro, solfo e solfuro rosso d'arsenico; di magnesio con nitrato di piombo o ossido di piombo e permanganato.

Si possono, poi, impiegare le miscele già indicate per le nubi bianche alle quali si aggiunga il colorante voluto: lo iodio per la colorazione violetta, lo ioduro di piombo per la gialla; la paranitroanilina, lo ioduro di rame o di cadmio mescolato allo iodio per la rossa, il solfuro di mercurio, l'ossido di cobalto e lo iodio e lo ioduro di mercurio per il color giallo bruno, ecc.

TABELLA DELLE PROPRIETA' DELLE NEBBIE PIU' IMPORTANTI

| Nome della sostanza base | Formula della nebbia | Punto di ebollizione o di sublimazione | Contegno verso l'umidità | Capacità ricoprente (C.R.) H ₃ PO ₄ =1000 | 1 kg. di sostanza forma ...mc. di nebbia con la stessa C.R. di 20 mg. di P ₂ O ₅ per mc. |
|---|--|--|--|--|--|
| Fosforo giallo | P ₂ O ₅ o H ₃ PO ₄ | P ₂ O ₅ : 250° | molto deli- que; scente; le gocce cre- scono velo- cemente | 1000 | 50.000 |
| SO ₃ disciolto in H ₂ SO ₄ o HSO ₃ Cl | SO ₃ o H ₂ SO ₄ o H ₂ SO ₄ +HCl | SO ₃ : 46° | deliquescente; le gocce aumentano | 350.-750 | cca. 36.000 |
| NH ₄ Cl per sublimazione | NH ₄ Cl | sopra i 100° | praticamente non deli- scente | cca. 540 | cca. 25.000 |
| ZnCl ₂ | ZnCl ₂ | 730° | molto deli- quescente | cca. 270 | cca. 12.000 |

LEZIONE VIMASCHERE ED AUTOPROTETTORIGeneralità sulla respirazione.-

La respirazione è la base della vita: uomini, animali, piante, tutti hanno bisogno dell'ossigeno per compiere le varie funzioni che concorrono alla formazione, all'accrescimento, al mantenimento dei propri organismi.-

L'aria è una miscela di gas formata in media dal 20,96% di ossigeno, 79,01 di azoto, del 0,03% di anidride carbonica. Questa percentuale di ossigeno è quello che più si adatta alla vita umana; l'uomo potrebbe respirare in una concentrazione di ossigeno maggiore, anche in ossigeno puro, ma esistono delle ragioni per le quali la respirazione non può compiersi costantemente nell'ossigeno puro, ma richiede la presenza degli altri gas costituenti nell'aria.-

Volume respiratorio e consumo di ossigeno.- A seconda delle condizioni (età, costituzione, lavoro, ecc.), l'uomo assorbe nell'unità di tempo, diverse quantità d'aria. Questa quantità si chiama volume respiratorio e dipende esclusivamente dal consumo di energia da parte dell'individuo. Tanto più grande è questo consumo, tanto maggiore è il bisogno di aria e quindi di ossigeno. La quantità di ossigeno consumata da un organismo umano oscilla, in condizioni normali, tra i 6-8 l. di aria = 240 - 360 cc. di ossigeno al minuto, in condizioni di riposo (giacere, sedere, stare in piedi); sui 14-70 l. d'aria = 600-3.000 cc. di ossigeno se l'organismo è in moto o compie altro sforzo.-

L'aria espirata contiene, all'incirca, la stessa quantità di azoto di quella inspirata, ma ha il 4% meno di ossigeno e la stessa quantità in più di anidride carbonica e acqua. In questo scambio tra O e $CO_2 + H_2O$, che sono i prodotti ultimi della combustione di sostanze organiche, è appunto l'essenza e lo scopo della respirazione. Questo scambio avviene negli alveoli polmonari, i quali sono irretiti di vasi sanguigni molto sottili (capillari del polmone) che vengono così in contatto con l'aria su di una superficie molto vasta. I gas disciolti nel sangue hanno una certa tensione, che tende a compensarsi con quella dell'aria negli alveoli. Da misure molto accurate si è visto essere

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

la tensione dell'O di 100 mm. di mercurio negli alveoli, di 20-42 mm. nelle vene, di 80-100 nelle arterie. La tensione della CO₂ è di 40 mm. negli alveoli, 42 mm. nelle vene, 40 mm. nelle arterie.

Conformemente a ciò il sangue venoso dà continuamente la CO₂ all'aria degli alveoli, che ne hanno di meno, mentre questa dà O al sangue. Ne risulta negli alveoli un'aria con circa il 14% di O e il 5,62% di CO₂, invece del 21% in O e del 0,03% in CO₂ dell'aria respirata.

Da ciò si può comprendere il perchè l'uomo normalmente non è capace di usare ogni miscela di aria per la sua respirazione. Se il contenuto di O è del 15%, ad es., è cioè proprio quello dell'aria alveolare, la respirazione è difficile, ma l'uomo può vivere per qualche giorno in quest'aria solo se si mantiene in riposo. Se il contenuto si abbassa fino al 10-11% il sangue non può avere più sufficiente O e l'uomo non può vivere in tale ambiente che poche ore. Con il 7-8% di O, la respirazione cessa dopo un paio di minuti.

Lo scambio dei gas dipende particolarmente dal contenuto in CO₂ nell'aria. Se questo è lo stesso del sangue venoso o se anche è più grande, lo scambio dei gas è difficile o addirittura impossibile: se i due contenuti sono uguali (4-6% di CO₂), la respirazione è affannosa; se il contenuto nell'aria è più grande presto si arriva all'incoscienza (svenimento). Se il CO₂ non è portato via dal sangue, i fenomeni di combustione che accompagnano la respirazione, non sono più possibili.-

In diverse occasioni l'uomo può trovarsi in ambienti troppo poveri di ossigeno ed invece ricchi di anidride carbonica; si rende allora necessario l'uso di apparecchi a ossigeno (respirazione artificiale con autoprotettori).-

In altri casi, invece, può capitare il caso di dover respirare dell'aria normale, ma contenente gas velenosi o altre sostanze dannose per l'organismo in quanto impediscono il processo respiratorio impedendo le varie conseguenti reazioni d'ordine fisiologico e chimico, o alterano i tessuti polmonari.-

Questi due ultimi casi sono quelli che maggiormente sono da temere in caso di una guerra, nella quale si cercherà con ogni mezzo di colpire gli organi respiratori dei combattenti o delle popolazioni civili.

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

L'uomo può proteggersi contro i gas tossici con la maschera antigas, il cui filtro è capace di assorbire dall'aria le sostanze dannose, impedendone così l'ingresso nelle vie respiratorie.

Generalità sulle maschere antigas.-

Una buona maschera antigas deve garantire la protezione sia contro i gas e i vapori, sia contro le nebbie e i fumi tossici. I tipi di maschere attuali rispondono abbastanza bene, salvo casi speciali, contro concentrazioni non molto alte di aggressivi nell'aria. La filtrazione dell'aria dai gas e dai vapori tossici vien fatta per mezzo di sostanze neutralizzanti e assorbenti contenute nella scatola filtro della maschera. Le prime sono generalmente sostanze alcaline, ridotte in granuli, o poste su pomice granulare, che fissano chimicamente alcuni dei gas che possono attraversare la maschera; le seconde hanno la funzione esclusivamente fisica, di condensare o trattenere i vapori tossici che l'aria trasporta.-

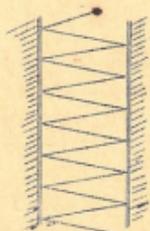
Il migliore materiale assorbente è il carbone attivo, oggi generalmente usato in tutti i tipi di maschere. Insieme ad esso, nelle scatole filtro, si pone sempre anche una certa quantità di granuli alcalini i quali fissano i gas o i vapori che il carbone assorbente, specialmente quando è saturo, può abbandonare. In tal modo, oltre a prolungare l'efficienza del filtro, si assicura una migliore purificazione dell'aria respirata.-

Né il carbone, né i granuli alcalini possono, però, trattenere alcune nebbie e fumi tossici; non vengono così trattenute le arsine aromatiche e il cloroacetofenone che dall'esplosione dei proiettili vengono suddivise in particelle minutissime. La loro grandezza è compresa tra quella delle particelle delle polveri grossolane e quella delle molecole dei gas o dei vapori. Le prime possono avere un diametro minimo di 10^{-4} cm. (ca. 0,0001), le seconde diametro massimo di 10^{-7} cm. Fra queste due grandezze, perciò, stanno le particelle dei fumi e delle nebbie, le cui dimensioni varieranno tra cm. 10^{-4} e cm. 10^{-7} .

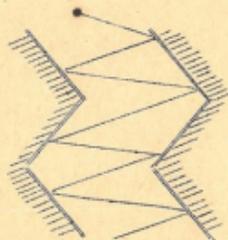
Queste particelle, come le molecole dei gas e dei vapori, non sono immobili, ma si muovono compiendo movimenti particolari con diversa velocità. Questa è stata misurata e per una particella dell'ordine di grandezza di cm. 10^{-8} è risultata di cm. 10^{-2} (0,01 cm.) al secondo; per una particella di fumo di media grandezza - Ø cm. 10^{-5} - è risultata essere soltanto 2.10^{-3} cm. al secondo.

È su questa diversa velocità delle particelle che devono essere trattenute nei filtri delle maschere, che è stata fondata una teoria sugli adsorbenti (Freundlich), cioè sui mezzi che trattengono per via puramente fisica i gas e i vapori.

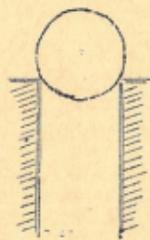
Secondo tali vedute una particella di gas, animata di grande velocità, compie nell'interno dei pori e dei capillari che intersecano in ogni senso la massa dell'adsorbente movimenti rapidi che la fanno rimbalzare sulle pareti finché non vi aderisce definitivamente, rimanendo così trattenuta. Le particelle dei fumi o delle nebbie, se hanno un diametro minore di quello dei capillari del carbone entrano nel carbone stesso, ma essendo dotate di velocità minore, rimbalzano molto più di rado sulle pareti dei capillari, e vengono trasportate attraverso di questi dalle correnti dell'aria. Se il diametro delle particelle è più grande di quello dei capillari esse non possono entrare nei capillari ed allora vengono trasportate, sempre dall'aria, attraverso gli spazi che rimangono tra i granuli del carbone.



Gas e vapori



Fumi, nebbie, polveri



Si rimedia a questa permeabilità dei filtri rispetto ai fumi tossici, ponendo nell'interno di essi uno strato di ovatta, o di materiale analogo, che riesce a trattenere meccanicamente queste particelle. Aumenta però la resistenza alla respirazione.

Il Carbone, granuli alcalini, filtri antiarsinici, assicurano presentemente una perfetta purificazione dell'aria, salvo nel caso dell'ossido di carbonio, che esamineremo in seguito.

La funzione dei differenti componenti del filtro riguardo i differenti gas di guerra, è qui appresso riportata:

| Gas | Agente neutralizzante |
|-------------------------|-----------------------|
| Cianuro di bromobenzile | Carbone |

| | |
|----------------------|----------------------------|
| Cloropierina | Carbone |
| Cloruro di cianogeno | Carbone |
| Iprite | Carbone |
| Cloroacetofenone | Carbone e filtro |
| Cloro | Carbone e granuli alcalini |
| Fosgene | Carbone e granuli alcalini |
| Diazofene | " " " " |
| Acido cianidrico | " " " " |
| Lewisite | " " " " |
| Difenilcloroarsina | Filtro |
| Fenildicloroarsina | " |

Preparazione del carbone attivo. - Esistono diversi metodi per attivare il carbone, cioè per conferirgli una elevata capacità assorbente sia verso i gas e i vapori (carboni assorbenti per maschere, ricupero di solventi ecc.), sia verso varie sostanze colorate in soluzione (carboni dicoloranti).

I materiali di partenza sono di varie specie, ciascuna adatta al tipo di carbone attivo che si vuole ottenere. Per quello delle maschere conviene partire da un legno molto duro e compatto affinché anche il prodotto finale presenti tali caratteristiche. I materiali possibilmente scelti sono i gusci di noci di cocco o i gusci di mandorla. Si possono anche impiegare legni comuni e leggeri, ma allora bisogna dare al carbone durezza e compattezza sottoponendolo a pressioni molto elevate.

Esaminiamo i metodi principali di attivazione.

1) Attivazione col vapor d'acqua.

Esperienza N° 41. - In un tubo di quarzo o di ferro (30 cm. 20 mm.) si ponga del carbone di legna ridotto in granuli della grossezza del miglio, fino a ricoprirne un tratto di 12 cm. (figura 8), fissandolo poi con batuffoli di lana di

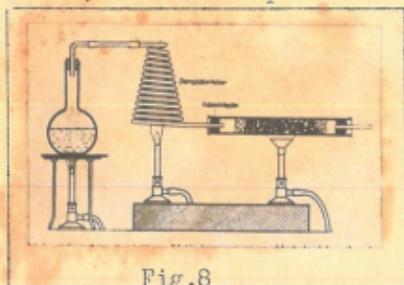


Fig. 8

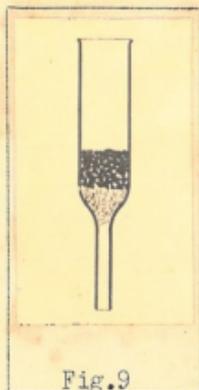
vetro. Si riscaldi il carbone fino ad averlo rovente poi si faccia passare una corrente di vapor d'acqua surriscaldato a 200° . Il gas che esce dal tubo va condotto in una cappa, contenendo ossido di carbonio. Dopo 10 minuti, si cessi il riscaldamento, s'interrompa il passaggio del vapore e si lasci raffreddare. Più a lungo dura questo trattamento, più elevato risulta il potere assorbente del carbone; la resa, però diminuisce.-

un mortaio
Esperienza N° 42.- Si polverizzi bene in una parte del carbone preparato nella precedente esperienza ; se ne prenda 1 gr. e lo si ponga nell'apparecchio della fig. 9 e si determini la sua capacità assorbente con una soluzione di blé di metilene all'1%, facendo cadere la soluzione di una buretta sul carbone e tenendo nota dei cc. che vengono decolorati.-

Si faccia la stessa determinazione con lo stesso carbone non attivato.-

Risultato.- Il vapor d'acqua surriscaldato attiva il carbone di legna rovente.

Esperienza N° 43.- Ripetere le due esperienze precedenti Numeri 41/42 con carbone di legno molto duro come quello che si ottiene carbonizzando gusci di cocco in un tegame di ferro munito di coperchio.-



2) Carbonizzazione del legno in presenza di mezzi chimici

a) con cloruro di zinco

Esperienza N° 44.- Si mescolino in una capsula di porcellana 20 gr. di segatura con 40 cc. di una soluzione al 50% di $ZnCl_2$. Si arroventi la miscela in un recipiente di ferro munito di coperchio sopra la fiamma di una soffieria, fino a completa carbonizzazione (25-30 minuti). Dopo raffreddamento, si lavi il carbone su di un filtro normale posto in un imbuto. Si riempia poi l'imbuto per 10 volte con HCl al 5% e poi 3-5 volte con acqua, dopo di che si arroventi nuovamente il carbone nel recipiente di ferro per seccarlo. Si provi l'attività del prodotto finale con soluzione all'1% di blé di metilene, come in precedenza accennato.-

Risultato.- Carbonizzando il legno in presenza di $ZnCl_2$ si ottiene il carbone attivo. Residuo 6 gr.

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

Esperienza N° 45.- Si ripeta la precedente esperienza usando noccioli di mandorle o di prune, gusci di cocco o simili. Si attivi poi con vapor d'acqua e si determini il potere assorbente che risulterà molto elevato. I carboni delle maschere sono di questo tipo.-

b) Con acido fosforico

Si opera analogamente a quanto è stato detto nelle esperienze N°44 e N°45, per l'attivazione con $ZnCl_2$.-

Genova, 17-9-938-XVI°

LEZIONE VIIProve qualitative sull'adsorbimento del carbone attivo.-

Esperienza N° 46.- In un cilindro da 500 cc. s'introducano poche gocce di bromo, sufficienti per riempirlo di vapori, e cca. 3 gr. di carbone attivo. Si chiuda e si scuota il cilindro. Ben presto i vapori vengono adsorbiti dal carbone e il cilindro si scolora. Esistono allora solo tracce di bromo che si riconoscono all'odore o meglio con una cartina amido-iodurata, che vira al tñé.

Seguitando ad agitare il cilindro, anche le ultime tracce di bromo vengono fissate dal carbone. Riscaldando il carbone, il bromo si libera nuovamente.-

Esperienze 47 - 55.- Si ripeta l'esperienza 46, con i gas o vapori riportati dalla tabella; essi saranno adsorbiti o no, a seconda della loro natura e daranno, quindi, una idea delle possibilità di difesa a mezzo del carbone attivo, della necessità di unire a questo materiali che ne completino l'azione purificatrice dell'aria nei casi ove il fenomeno dell'adsorbimento non ha luogo (ossido di carbonio, fumi, ecc.)

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

| Gas o vapore (preparazione) | Risultato dell'esperienza | Indicatore |
|--|---------------------------|----------------------------------|
| Cloro (Cl) ($KMnO_4 + HCl$) | positiva | cartina amido iodurata |
| Ammoniaca (NH_3) ($NH_4Cl + CaO$) | positiva | cartina alla curcuma |
| Idrogeno solforato (H_2S) ($FeS + H_2SO_4$) | positiva | acetato di piombo |
| Etere | positiva | odore |
| Cloruro di metile | positiva | filo di rame arroventato (verde) |
| Ossido di carbonio (CO) | negativa | nitrate d'argento ammoniacale |
| Ac. cloridrico (HCl) ($NaCl + H_2SO_4$) | negativa | nitrate d'argento |
| Fumo di sigari | negativa | odore, calore |
| Nebbia di NH_4Cl ($NH_3 + HCl$) | negativa | calore |

Prove quantitative.

Le prove quantitative hanno lo scopo di determinare la durata efficace dell'adsorbimento, la quantità di gas o di vapore che il carbone può trattenere. Questi dati caratterizzano la qualità del carbone e dicono, quindi, se esso è adatto o no

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

per la protezione antigas.-

Determinazione della capacità massima di adsorbimento.-

Esperienza N°56.- Determinazione volumetrica.(Fig.10)

In una bevuta a coda da 250 cc.s'in
troduca una bolla di vetro, chiusa
alla fiamma contenente gr.1 - 2 di
carbone, previamente arroventato e
pesato.- Si riempia la bevuta con
il gas e lo si unisca al gassometro
ripieno d'aria esattamente misurata,
tenendo aperto il rubinetto tra be-
vuta e gassometro.- Si chiuda il ru-
binetto e si faccia rompere la bolla.
L'adsorbimento comincia subito e du-
ra 5-10 minuti. Di tempo in tempo si
apra il rubinetto per far entrare
l'aria dal gassometro. Il carbone si
riscalda durante l'adsorbimento; si
aspetti quindi qualche minuto prima di misurare l'aria rimanen-
te nel gassometro. Il risultato si calcola per 1 gr.di carbone.

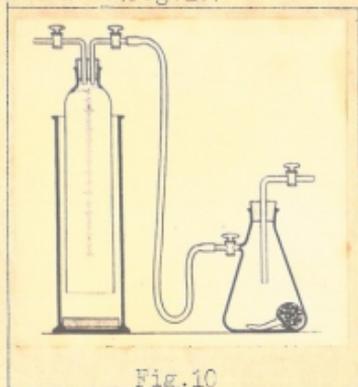


Fig.10

Si ripeta l'esperienza con vari tipi di carboni della
stessa grandezza di granuli e con lo stesso carbone, ma con
granulazione più fina.-

Risultato.- Differenti tipi di carbone attivo mostrano capacità
adsorbente diversa, se si opera con granuli di uguale grandezza.
Lo stesso carbone presenta cap.ads.maggiore per una granulazio-
ne più fina, essendo maggiore la superficie adsorbente nell'uni-
tà di peso.-

Applicazioni.-

Si potrebbe, dunque, pensare di prolungare la durata dei filtri
delle maschere, usando granulazioni molto fini di carbone attivo.
Ma la resistenza alla respirazione aumenta allora natural-
mente e occorre combinare opportunamente fattore durata e fatto-
re resistenza, di modo che a una difesa efficace corrisponda una
facile respirazione. Ciò si ottiene generalmente, usando granu-
li compresi tra \varnothing mm.1,2 e \varnothing mm.2,5.

Esperienza 57.-Detter.gravimetrica.
s'impiega l'apparecchio della fig.
11- 20 cm.lunghezza, 15-20 mm.dia-
metro. Nel tubo di peso noto s'in

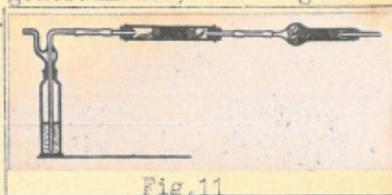


Fig.11

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

troduca carbone attivo per 3-5 cm/ di lunghezza fissandolo tra lana di vetro, quindi si pesi tubo e carbone insieme, per sapere il peso del carbone introdotto. Si faccia passare una corrente del gas, previamente seccato su cloruro di calcio, con la velocità di 3-4 bolle per secondo. Dopo il tubo si pone una bottiglia di lavaggio che serve a regolare la velocità e che assorbe il gas che sfugge all'adsorbimento. (Mettere dentro, idrato sodico (NaOH) per il cloro e l'idrogeno solforato, ac. solforico per l'ammoniaca, ecc.ecc.). Si continui il passaggio del gas fino a che l'aumento di peso del carbone è costante. Questo aumento corrisponde alla capacità massima di adsorbimento del carbone rispetto quel gas, e alla temperatura dell'ambiente ove si è compiuta l'esperienza.-

Determinazione della capacità efficace di adsorbire.-

Per giudicare un carbone per maschere interessa conoscere il tempo massimo durante il quale un determinato volume di carbone non lascia passare nessuna traccia di gas o vapore.-

Esperienza N° 58.- Nel tubo di un apparecchio della fig. N° 11 il cui \varnothing è uguale per tutte le prove del genere (mm. 15/20) si ponga uno strato di cm. 12 di carbone, pressandolo leggermente. Si faccia quindi passare dentro l'apparecchio una corrente di aria satura a 0° di tetracloruro di carbonio (o contenente Cl, COCl₂, ClO₂Cl₂, ecc., in det. concentrazione) e si mandi la corrente d'aria filtrata nella presa d'aria di un becco Bunsen la cui fiamma tocca una spirale di rame. Quando le prime tracce del C Cl₄ passano la fiamma si colora in verde. Il tempo intercorso tra l'invio della corrente gassosa sul carbone e la colorazione rappresenta la capacità adsorbente efficace. Questo dato, naturalmente è relativo, un valore assoluto potrà aversi impiegando per l'esperienza il filtro di una maschera.-

Esperienza N° 59.- Si faccia passare una corrente di aria attraverso uno strato di carbone saturato con cloro e si saggi poi quest'aria con una cartina amido iodurata. La cartina cambierà subito di colore.-

Risultato.- L'aria asporta dal carbone saturato con cloro, o altro gas o vapore, una certa quantità dell'aggressivo.-

Di questo bisogna tenere conto nelle maschere con respirazione oscillante. In queste maschere manca la valvola di emissione dell'aria, cosicchè aspirazione e espirazione avvengono attraverso il carbone. In questi casi occorre mettere nel filtro in opportuna posizione, uno strato alcalino di protezione.-

°°

./.

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

Mentre il carbone attivo, trattiene vari gas e vapori con fenomeno prettamente fisico, e può, in certe condizioni ricederli parzialmente, altri materiali che si pongono nei filtri fissano i gas secondo reazioni chimiche. In questo caso i gas trattienu- ti non vengono più ceduti.-

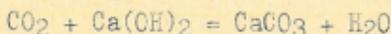
Nelle seguenti esperienze considereremo il caso del cloro, come rappresentante dei gas acidi che si possono fissare con alcali, e l'ammoniaca che ci darà una dimostrazione ben visibile e convincente del progredire di questa reazione di depu- razione dell'aria per via chimica.-

Esperienza N°60.- Preparazione di pomice alcalina.-

Gr.50 di pomice vengono frantumati fino alla grossezza del miglio e ben setacciati. 25 gr.di granuli si pongono in una capsula con una soluzione al 20% di carbonato potassico e si e- vapora fino a che la pomice non abbandona più aria. Si toglie l'eccesso di soluzione e si porta a secco.-

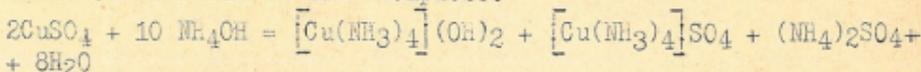
Esperienza N° 61.- Si usi l'apparecchio della fig. 11. Invece del tubo a CaCl_2 si metta una bottiglia di lavaggio per regolare la corrente del gas. Nella bottiglia dopo il tubo si ponga acqua di calce ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Nel tubo (\varnothing 15-20 mm.) si pongono tra lana di vetro 10-15 gr. di pomice al K_2CO_3 e, dopo di questo, una cartina amido iodurata. Si faccia passare una corrente di cloro con la velocità di 2-3 bolle al sec.

Risultato.- Il cloro viene trattenuto per un certo tempo dalla pomice alcalina, mentre contemporaneamente si libera CO_2



Esperienza N°62.- S'impregnino gr.15-20 di granuli di pomice con soluzione di solfato di rame (CuSO_4). Si facciano asciugare all'aria e si pongano, per uno strato di 15-20 cm., nel tubo dell'apparecchio della fig. 11. Si faccia passare una corrente di aria con ammoniaca, usando come indicatore alla fine del tubo una cartina di curcuma, dell'acido cloridrico, e del reattivo di Nessler.-

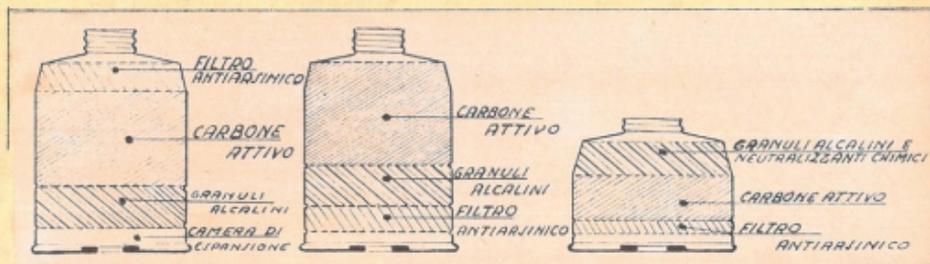
Risultato.- La pomice al CuSO_4 trattiene la NH_3 colorandosi in azzurro. Si forma un sale complesso



ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

Esperienza N° 63. - Sulla pomice alcalina trattata con cloro e sulla pomice al CuSO_4 dopo il passaggio della NH_3 , si faccia passare una corrente di aria. - Si potrà osservare che l'aria non asporta nè cloro, nè ammoniaca. -



Genova, 24-9-30-XVI°

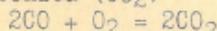
LEZIONE VIII

Protezione contro l'ossido di carbonio.

Nelle precedenti esperienze abbiamo visto come sia possibile e facile purificare l'aria da numerosi gas o vapori, facendoli assorbire dal carbone attivo, oppure fissandoli chimicamente con materiali opportunamente scelti. Ma l'impiego di un reagente o di un adsorbente per fissare un dato gas, dipende molto dalla velocità della reazione; si comprende facilmente, quindi, che trovare un buon adsorbente è tanto più difficile quanto più lenta a reagire a temperatura normale è la sostanza che deve essere tolta dall'aria respirata. Finora non si è trovato un materiale adsorbente adatto per l'ossido di carbonio (CO), che nemmeno il carbone attivo trattiene; anzi, si può dire che forse non ne esistono. Quantunque il CO sia un gas tossico, non è adatto per scopi bellici, perchè troppo leggero e quindi troppo fugace per avere un'azione aggressiva in campo aperto. La difesa contro l'ossido di carbonio, però, è sempre necessaria, poichè in tempo di guerra si moltiplicano le cause che possono provocare intossicazioni da CO: per es. rottura di condotti di gas illuminanti, incendi, esplosioni in ambienti chiusi. Anche nelle torrette corazzate delle navi, o di batterie, è necessario premunirsi contro la grande quantità di CO che in esse si accumola durante il bombardamento.

Non potendo, dunque, sfruttare i soliti mezzi di difesa del filtro antigas, era necessario trovare un'altra via.

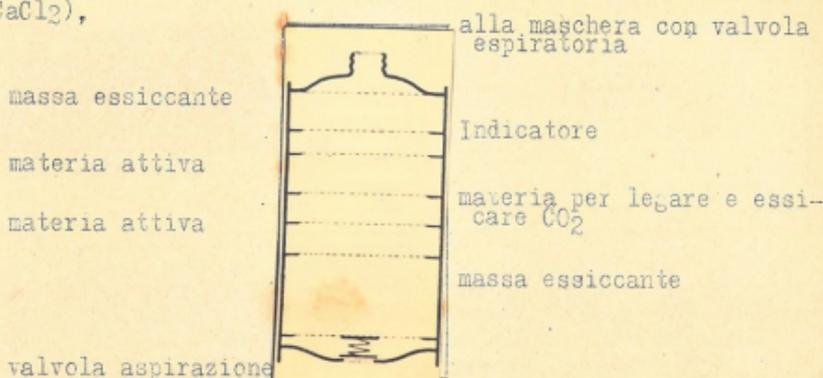
Si sapeva che il CO può bruciare all'aria formando anidride carbonica (CO₂)



che facilmente si può far combinare con mezzi alcalini. Questa reazione, che richiede un'alta temperatura, può avvenire anche a temperatura ordinaria se il CO e l'aria sono in contatto con opportuni catalizzatori. Sono questi miscele di vari ossidi, la cui maggior percentuale è rappresentata da biossido di manganese (MnO₂). Sono tutte coperte da brevetti e tutte hanno composizione analoga e lo stesso nome di Hopcalite. Così si conosce una Hopcalite I formata da 50% MnO₂ + 30% CuO + 15% Co₂O₃ +

+ 5% Ag₂O; una Hopcalite II: 60% MnO₂ + 40% CuO ecc. ecc.

Queste miscele vengono preparate con procedimenti speciali e poi granate; come per quasi tutti i catalizzatori dal metodo seguito e dallo stato della superficie dipende la loro attività. Le hopcaliti perdono la loro attività in presenza di umidità, per questa ragione nel filtro sono comprese tra due strati protettivi di materiale essiccante (cloruro di calcio CaCl₂),

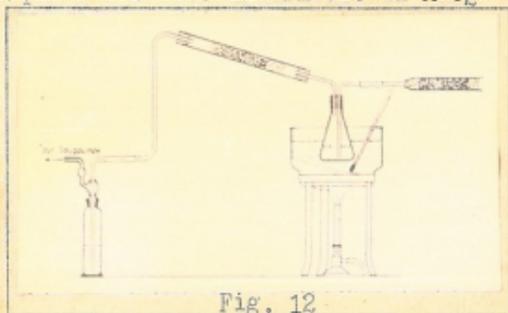


Schema del filtro per ossido di carbonio esauriti i quali l'ossidazione del CO a CO₂ cessa e il filtro ad hopcalite perde la sua efficacia lasciando passare l'ossido di carbonio. Essendo questo gas inodore, si usò un indicatore che avvisi dell'esaurimento del filtro, e precisamente un carburo che alle prime tracce di umidità, e quindi di CO, libera acetilene dall'odore inconfondibile.

Siccome nell'ossidazione catalitica del CO si consuma O dell'aria, i filtri a hopcalite si possono usare solo fino ad una concentrazione massima del 6% di CO. Oltre, l'aria filtrata non avrebbe più l'O necessario per una buona respirazione. Ma a tale concentrazione è difficile arrivare nella pratica; comunque oltre il 6% si impiegheranno gli autoprotettori.

Nelle seguenti esperienze dimostreremo il potere ossidante del MnO₂, e quello di una hopcalite nei riguardi del CO.

Esperienza N° 64. Nella bevuta si pongano cca 30 cc. di alcole metilico (CH_3OH) o alcole etilico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); nella bottiglia di lavaggio 15-20 cc. di acqua e nel tubo intermedio il MnO_2 - catalizzatore, preparato facendo assorbire a della lana d'amianto 10 cc. di soluzione al 3% di nitrato di manganese in $(\text{NO}_3)_2$ e arroventando in una capsula di porcellana, fino a cessazione dei vapori nitrosi.



Si scaldi l'alcole su b.m. a 50° cca e si faccia passare attraverso l'apparecchio una forte corrente d'aria secca, scaldando un po' il MnO_2 . In breve tempo il catalizzatore si arroventa, e così rimane anche allontanando la fiamma. Dopo 5-10 minuti s'interrompa l'esperienza, si lasci raffreddare, si prenda qualche goccia dell'acqua della bottiglia di lavaggio del gas uscente dal tubo, e si tratti in una provetta con soluzione di nitrato d'argento ammoniacale e poca soluzione conc. di potassa.

Precipita argento nero o si forma uno specchio sulle pareti della provetta.

Provare anche con CH_3OH e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: risultato negativo.
Risultato. MnO_2 asbesto è un catalizzatore per l'ossidazione dei vapori d'alcole con l'O dell'aria.

Esperienza N° 65. Reazione di riconoscimento del CO.

Si aggiungano a 5 cc. di una soluzione al 5-10% di AgNO_3 , goccia a goccia ed agitando, tanta soluzione di ammoniaca fino a che il precipitato d'idrato non sia disciolto.

Si aggiunga poi 1 cc. di potassa (KOH) all'10% e si faccia passare in parte di questa soluzione una corrente di CO (acido formico conc. (HCOOH) + H_2SO_4 a 100°). Nella rimanente soluzione si faccia passare del gas d'illuminazione. Ambedue le soluzioni si coloreranno in nero per Ag precipitato.

Risultato. Il CO riduce una soluzione alcalino-ammoniacale di AgNO_3 .

Esperienza n° 56. Per dimostrare l'azione dell'hopcalite su di una miscela aria-CO si usi il seguente apparecchio; formato da

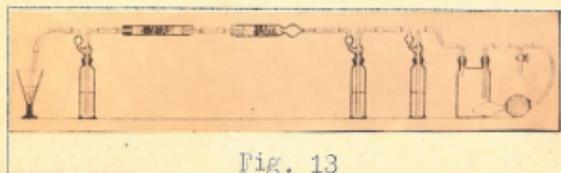


Fig. 13

una bottiglia di Woulff con due colli, una bottiglia di lavaggio del gas con KOH 20%, un'altra con idrato di calcio (Ca(OH)_2) preparato di fresco, un tubo a CaCl_2 , un tubo per il catalizzatore, un'altra bottiglia con Ca(OH)_2 , ed infine un tubo di vetro che pesca in un bicchiere.

Nel tubo si ponga tra lana di vetro, uno strato di 6-8 cm. di hopcalite, nel bicchiere soluzione alcalino-ammoniacale di AgNO_3 , e nella bottiglia di Woulff 100 cc. di gas o 15 cc. di CO. Per mezzo di una pera di gomma si soffi una corrente d'aria di 10 bolle/sec., regolando con un rubinetto. In breve tempo la soluzione di Ca(OH)_2 posta dopo il catalizzatore s'intorbidisce, mentre la soluzione di AgNO_3 rimane inalterata.

Risultato. L'hopcalite catalizza a temperatura normale l'ossidazione del CO a CO_2 .

Esperienza n° 57. In un tubo di vetro lungo 20 cm., \varnothing 18-20 mm., si ponga tra lana di vetro qualche granello di hopcalite. Alle due estremità si fissino due tubetti: uno per l'entrata del gas; l'altro, ricurvo in giù, e pescante in un bicchiere con soluzione recente di Ca(OH)_2 , per l'uscita del gas. Si faccia, quindi, passare del gas illuminante o del CO puro, seccati su CaCl_2 . L'hopcalite si arroventa e nella soluzione precipita CaCO_3 .

Risultato. L'hopcalite ossida il CO anche senza la presenza dell'aria, ma ceduto tutto il suo ossigeno diventa inefficace come catalizzatore.

L'azione tossica del CO è dovuta alla facilità di combinazione con l'emoglobina del sangue (Em.), colla quale forma la carbossiemoglobina (Em. CO), diminuendo così la possibilità di formazione dell'ossiemoglobina (Em. O_2) e ostacolando o interrompendo il trasporto dell'ossigeno ai tessuti che vengono co-

si a trovarsi in condizioni di asfissia.

Il CO può avere azione tossica anche se diluito nell'aria in proporzioni piccolissime del 0,02 - 0,05%. La morte avviene a concentrazioni dell'1% di CO nell'aria, quando cioè l'CO satura il 65-70% dell'emoglobina totale del sangue.

L'avvelenamento acuto per CO presenta tre periodi: il primo fugace di eccitazione con accelerazione del polso e della respirazione, il secondo di depressione con rallentamento della circolazione e insensibilità, il terzo di impotenza con apatia, perdita della coscienza, sonno comatoso.

Per tracce di CO nell'aria si hanno di solito i sintomi del 2° periodo; dosi tossiche danno il quadro del 3° periodo, dosi letali danno repentinamente fenomeno di asfissia, perdita della coscienza, talvolta convulsioni, paralisi generale, morte.

Nei primi stadi dell'avvelenamento, se il colpito è prontamente sottratto all'ulteriore azione del veleno e messo in condizione di respirare ossigeno o aria pura, l'O₂ sostituisce lentamente il CO, e viene eliminato per i polmoni.

Spesso dopo l'avvelenamento acuto, permanono manifestazioni tardive (cefalea, astenia, glicosuria), o complicanze a carico dell'apparato respiratorio (bronco-polmoniti, ecc. ecc.) e del sistema nervoso (pareti o paralisi, nevriti, amnesia, psicosi ecc.). talvolta si ha morte tardiva, anche dopo tre giorni di cura.

L'ossido di carbonio è una di quelle sostanze per le quali il prodotto di tossicità (vedi I Lezione) dipende dalla concentrazione C.

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

LEZIONE IX°AUTOPROTETTORI.

E' ovvio che tutti i filtri finora descritti si possono usare solamente quando nell'aria è sufficiente ossigeno per una normale respirazione, in quanto ognuno di essi si limita ad arrestare i gas nocivi.

In tutti i casi dove il contenuto di O dell'aria non è sufficiente bisogna ricorrere a speciali apparecchi che permettono una respirazione indipendente dall'ambiente esterno e che sono noti sotto il nome di Autoprotettori.

Essi sono apparecchi a circolazione chiusa che utilizzano per la respirazione l'ossigeno contenuto in una bomboletta d'acciaio, o svolto da sostanze chimiche. In essi viene altresì purificata, rigenerata e resa nuovamente respirabile - mediante depurazione dell'eccesso di anidride carbonica ed arricchimento di nuovo ossigeno - la stessa aria di espirazione. Chi è munito di detti apparecchi è completamente indipendente sia dal contenuto di ossigeno dell'aria esterna, sia dal suo eventuale contenuto, in qualsiasi concentrazione di aggressivi chimici.

Gli autoprotettori si possono distinguere in due categorie: 1°) quelli che funzionano a ossigeno compresso; 2°) quelli che producono ossigeno durante il funzionamento.

1°) Autoprotettori a riserva di ossigeno (R.O.)

Il funzionamento generico di questi apparecchi, è il seguente:

L'aria espirata contenente anidride carbonica attraverso una tubazione con valvola² alla cartuccia di potassa ove lascia l'anidride carbonica, indi va al polmone (sacco di riserva e di espansione). Dalla bomboletta di ossigeno (1 ora di funzionamento = 120 l. di gas), attraverso la valvola di riduzione e il dispositivo di dosaggio automatico, l'ossigeno passa nel polmone. Quivi ha luogo l'unione con l'aria espirata in precedenza della CO₂; l'aria da espirare, così preparata, attraverso apposita tubazione con valvola va alla bocca. In ca-

so d'insufficienza di ossigeno si fa agire il dispositivo per l'aumento dell'efflusso del gas. Detti apparecchi pesano dai 7 ai 10 kg.; esistono in commercio diversi tipi: Dräger, tudos, Degea Audos, Procto, ecc.

2°) Autoprotettori a produzione di ossigeno (P.O.)

Gli autoprotettori P.O. sono di due tipi diversi:

1) Apparecchi a p.o. indipendente dalla respirazione.

In essi l'O è prodotto da una miscela di clorato di potassio ($KClO_3$) - ossido di cobalto (Co_2O_3) o ossido di manganese (MnO_2), alla quale è aggiunto un po' di ferro. Queste miscele vengono compresse in mattonelle o cilindri, che si accendono mediante un innesco. Bruciano lentamente e producono con svolgimento uniforme, 2,5 l. di ossigeno per minuto, cioè circa la stessa quantità media data dagli autoprotettori R.O. La reazione di decomposizione del $KClO_3$ è endotermica, cioè ha bisogno di calore; questo è fornito dalla ossidazione contemporanea del ferro.

Esperienza N°60. - In una capsula di porcellana si mescolino: 5 gr. $KClO_3$ polvere, 4 gr. Fe ridotto 0,5 gr. di Co_2O_3 o 1,5 gr. MnO_2 polv. Si metta la miscela in un cilindro di cartone d'amianto 10 cm. per \varnothing 10-12 mm. Il cartone deve avere lo spessore di 1-2 mm. Si preme la miscela con un bastone di vetro o di legno nel modo migliore possibile e si metta, infine, un po' di ignite come innesco. Si metta poi questo cilindretto in una provetta di vetro infusibile e si chiuda con un tappo attraversato da un tubo di sviluppo e di un circuito elettrico per l'accensione. Si unisca poi il tubo ad un gassometro interponendo un filtro di lana di vetro. Si accenda l'ignite chiudendo il circuito.

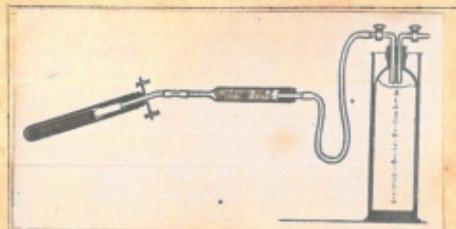
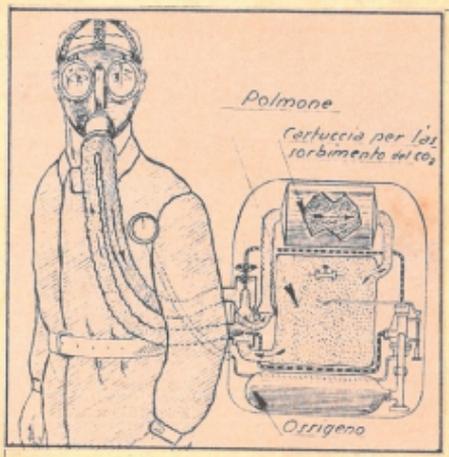


Fig.14

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

La miscela si arroventa lentamente e produce regolarmente dell'O, la cui presenza nel gasometro si dimostra con un fuscello acceso.-

Risultato.- Una "Candela di $KClO_3$ " brucia producendo quasi regolarmente dell'O.

Nell'autoprotettore a $KClO_3$, l'O viene prima perfettamente purificato da uno speciale filtro e poi raccolto nel polmone. Nella stessa borsa viene l'aria di espirazione, previamente privata della CO_2 del vapore acqueo in capsula ripiena di alcali.

2) Apparecchi a p.c. dipendente dalla respirazione.

Essi si basano sulle reazioni:

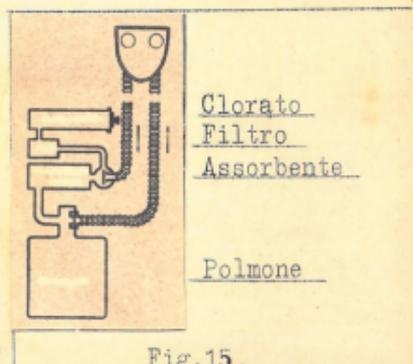
- 1) $2 Na_2O_2 + 2H_2O = 4NaOH + O_2$
- 2) $4 NaOH + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + 2H_2O$
- 3) $2 Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$

Da queste risulta chiaramente che il perossido di sodio (Na_2O_2) unisce le funzioni di produttore di ossigeno [1) e 3)] e di fissatore di CO_2 e H_2O [1) 2)], cioè sostituisce contemporaneamente bombola e clorato e capsula con alcali.

Si sono incontrate molte difficoltà per l'impiego pratico dei perossidi alcalini, specialmente ^{per} il lungo tempo che passa prima che l' N_2O_2 prenda a reagire. In questi ultimi anni si è potuto superare questo ostacolo, e cioè quando si è visto che l' N_2O_2 normale, trasformato in idrato, si dimostra più sensibile alla reazione. Questa si è poi migliorata con una opportuna granitura e disposizione del perossido nella capsula ed unendo all'apparecchio (Autop. a prossilene, prossilite, ecc.)

una piccola carica di CO_2 che avvia la reazione secondo le reazioni 2) e 3), producendo una volta tanto 4 l. di CO_2 .-

Le esperienze seguenti illustrano il comportamento del Na_2O_2 .-



ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

Esperienza N°69. - Si unisca un cucchiaino di Na_2O_2 con 1 cc. di acqua. Si svolge dell'O e la soluzione ha reazione alcalina. Reazione 1).

Si può misurare quantitativamente l'ossigeno impiegando un apparecchio simile a quello della fig.10 raccogliendo il gas in un tubo graduato di 50-100 cc. invece che nel gassometro. Si pesino nella bolla di vetro 0,15 - 0,20 gr. di Na_2O_2 , si chiuda alla fiamma, s'introduca nella bevuta insieme con 10 cc. d'acqua, si rompa la bolla sbattendola contro le pareti della bevuta e, finita la reazione, si misuri il gas nel tubo graduato.

Esperienza N°70. - In un cilindro da 150 cc. con orlo smerigliato si pompa tanto Na_2O_2 quanto basta per coprirne il fondo per l'altezza di $\frac{1}{2}$ cm. Si riempia poi il cilindro con CO_2 umida ($\text{CaCO}_3 + \text{HCl}$ 25% - far passare nell'acqua), lo si chiuda con il suo disco di vetro, e lo si lasci 5-10 minuti in riposo. Si provi poi il contenuto con un fuscillo acceso: si vedrà che l'ossigeno non è quasi presente.

Risultato. Il Na_2O_2 non reagisce molto con la CO_2 umida. -

Esperienza N°71. - Interno ad una capsula di porcellana ripiena per metà di acqua e posta sopra un foglio di carta 40 x 40 cm., si sparga uno strato sottile di Na_2O_2 ed infine si ricopra tutto con un bacino di vetro. Dopo 25-40 minuti il Na_2O_2 diventa bianco, con aspetto caratteristico dovuto all'assorbimento di acqua. Si raccolga allora il perossido e lo si conservi in un barattolo di vetro ben chiuso. Con un poco del prodotto si ripeta l'esperienza precedente N°70. Si potrà in questo caso provare in modo evidente la presenza dell'ossigeno.

Risultato. Il Na_2O_2 si può sensibilizzare aggiungendo con molta precauzione un poco di acqua. Allora reagisce prontamente con CO_2 , producendo ossigeno, seconda la reazione 3). -

Esperienza N°72. - Un'altro metodo di sensibilizzazione è il seguente. In uno dei due gassometri della fig.17 si ponga della CO_2 , raccogliendola su soluzione concentrata di cloruro sodico. Si saturi l'acqua della bevuta con CO_2 . Si misurino cc.250 di CO_2 nel gassometro, si chiudano tutti i rubinetti e si metta a posto il tubo di vetro, lungo 20 cm., nel quale, tra lana di vetro, è uno strato di Na_2O_2 (lunghezza 10 cm, altezza $\frac{1}{2}$ cm.) sensibilizzato come in precedenza specificato. Si riscaldi su b.m. l'acqua della bevuta fino a 50-60° e si faccia circolare

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

la CO_2 sopra il Na_2O_2 alzando ed abbassando alternativamente i due gassometri per 3-5 volte (chiudere e aprire i rubinetti). Il Na_2O_2 si riscalda molto e si gonfia. Da un gassometro si prenda una provetta di gas e si provi:

- 1) con un fuscello acceso = presenza di ossigeno
 - 2) con soluzione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ = nessun precipitato, assenza di CO_2
- Si sciogla quindi in una bevuta con tappo munito di imbuto e tubo di sviluppo un poco del Na_2O_2 che ha già reagito.-

Dall'imbuto a rubinetto si faccia scendere sulla soluzione un poco di H_2SO_4 dil. e si faccia gorgogliare il gas che si svolge in soluzione di $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Precipitato abbondante di CaCO_3 .-

Risultato.- Il Na_2O_2 sensibilizzato reagisce vivacemente con CO_2 umida, sviluppando ossigeno. La CO_2 rimane fissata come carbonato sodico. (Reazione 3) .-

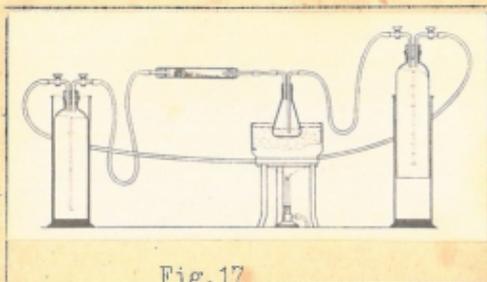


Fig. 17

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

LEZIONE X

GLI AGGRESSIVI CHIMICI.-

All'inizio di queste lezioni abbiamo accennato ai requisiti che una sostanza deve presentare per poter essere considerata come aggressiva.-

Delle circa 3000 sostanze velenose che sono state esaminate prima e durante la guerra da tutti i paesi belligeranti per un loro eventuale impiego bellico, solo una ventina si sono dimostrate adatte allo scopo,-

Questo piccolo numero è dovuto alla coesistenza di vari speciali requisiti che si esige da una sostanza per il suo impiego bellico: resistenza all'ossigeno dell'aria e all'umidità del terreno e dell'aria, indifferenza verso i materiali dei recipienti, resistenza alle detonazioni, intensa azione fisiologica, elevato peso spec. rispetto all'aria, ecc. inoltre si richiedono, caso per caso, altre particolari proprietà a seconda dell'impiego, delle varie circostanze nelle quali l'aggressivo può essere usato.-

Quantunque non si possa dire nulla di preciso sull'avvenire tutte queste limitazioni tolgono di molto la possibilità di nuove previsioni, a volte leggendarie, sulla esistenza di sostanze ancora più efficaci. E' possibile trovare sostanze di potere tossico sempre più intenso, ma le pretese che necessariamente si debbono accampare per le sue qualità limitano le probabilità che un nuovo aggressivo possa agire meglio di quelli già conosciuti e sperimentati.-

Gli aggressivi chimici hanno il compito di rendere l'avversario incapace di combattere, o di ucciderlo e perciò mirano a colpire e danneggiare le diverse parti dell'organismo umano.-

Come abbiamo già visto gli aggressivi si possono classificare in vari modi, a seconda della natura chimica, dell'impiego tattico, dell'azione fisiologica principale.-

Nel nostro studio noi seguiremo questa classificazione:

- 1) Irritanti degli occhi
- 2) Sostanze soffocanti (o veleni polmonari)

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

- 3) Vescicanti (o veleni della pelle, della cellula)
- 4) Irritanti del naso e della gola.

Tolto il cloro e il foscene alla temperatura ordinaria, gli aggressivi sono generalmente solidi o liquidi dotati di maggiore o minore tensione di vapore. Il loro passaggio allo stato di vapore è tanto maggiore è la volatilità. - Ricordiamo anche che per volatilità deve intendersi la quantità massima di aggressivo in mg. che può evaporare in 1 mc. d'aria ad una certa temperatura. La volatilità sale con la temperatura, ma il suo valore non dice nulla sulla velocità della volatilizzazione. Questo passaggio degli aggressivi solidi o liquidi allo stato di vapore nell'aria non è molto rapido anzi di solito richiede molto tempo. -

Per paragone prendiamo quanto accade con l'acqua: essa ha una volatilità di 20.000 a 20°. Ma si possono lasciare mg. 20.000 = gr.20 di acqua in una provetta in presenza di 1 mc. d'aria per ore ed ore, che l'acqua non evapora in modo apprezzabile. La volatilizzazione si accelera notevolmente spargendo la stessa quantità d'acqua su larga superficie e aereando l'ambiente (la pioggia sulle strade).

E' pur giusto che gli aggressivi vengono di solito, lanciati con cariche di scoppio che li polverizzano nell'aria, dopo di che la volatilizzazione è molto più rapida e completa.

Allo stato gassoso, o, se la volatilità è troppo piccola, in sospensione nell'atmosfera gli aggressivi chimici esplicano la loro azione sull'organismo umano più o meno profondamente seconda la concentrazione.

Molte sostanze hanno un limite di irritazione che è caratterizzato dalla concentrazione in mg. per metro cubo alla quale si cominciano ad avvertire i primi sintomi d'irritazione. Concentrazioni più alte aumentano l'irritazione fino a renderla insopportabile. La concentrazione minima insopportabile, in mg./mc., si chiama limite d'insopportabilità. -

Ricordiamo ancora che la relazione di cui ci si serve per paragonare tra di loro i vari aggressivi è :

$$I.T. = c \cdot t$$

nota col nome di: Indice di tossicità di Haber.

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

Esempi:

- 1) Aggressivo con volatilità 600/20° - s'intenda che a 20° in 1 cc. d'aria evaporano al massimo 600 mg. di sostanza.
- 2) Aggressivo con limite insopportabilità = 60 - vuol dire che quando nell'atmosfera si raggiunge la concentrazione di 60 mg. per mc., la permanenza senza protezione è impossibile.-
- 3) Aggressivo con I.T. = c ; t = 3000. Vuol dire che si respira per 1 minuto in una atmosfera nella quale sono 3000 mg. = 3 gr. di aggressivo per mc., oppure se si respira in una atmosfera nella quale sono invece 1000 mg. per mc., per 3 minuti, è possibile essere colpiti mortalmente.-

Man mano che esamineremo ogni singolo aggressivo fissere-
remo per ognuno di essi tutti questi dati la cui conoscenza è
d'importanza essenziale sia per l'offesa che nella difesa.-

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

LEZIONE XILACRIMOGENI

Il gruppo dei lacrimogeni è formato principalmente da cinque sostanze:

Bromuro di xilile
 Cianuro di bromobenzile (preparato nel dopoguerra)
 Bromoacetone
 Bromo.metil.etil.chetone
 Cloro.acetofenone (" " ")

Queste sostanze, solamente quando sono allo stato di vapore o di sospensione e in piccole concentrazioni irritano le mucose negli occhi. Concentrazioni più forti provocano la chiusura degli occhi per movimento riflesso e producono un'abbondante lacrimazione.

Queste irritazioni sono passeggera: all'aria fresca rapidamente scompaiono senza lasciare tracce, poichè per tutti questi irritanti il limite di irritazione e il limite di sopportabilità sono molto al disotto della concentrazione tossica del prodotto Haber.

Per esempio: Bromoacetone - Limite irrit. = 1 mg/mc.;
 Limite sopport. = 20-30 mg/mc.; c x t = 6000 cca.

Dato che, un adulto in stato di riposo respira cca 8 litri di aria = 175 mc. , deve respirare almeno $6000/175 = 48$ mg di bromoacetone per essere probabilmente colpito seriamente e per morire.

Cra nella pratica sperimentale non è possibile aspirare questi 48 mg, perchè una concentrazione di 20-30 mg/mc. (corrispondente ad una quantità massima di 0,34 mg per minuto) è già assolutamente insopportabile, ed a questa conc. dovrebbero respirare per 300 minuti prima di arrivare alla dose mortale.

L'impiego dei lacrimogeni ha in guerra lo scopo principale di costringere l'avversario a mettersi la maschera antigas, a produrre panico nella popolazione civile e a costringerla nei rifugi.

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

Alcune di queste sostanze sono usate come lacrimogene in azioni di polizia, nelle esercitazioni antigas e per la prova di filtri antigas.

Per bonificare gli ambienti chiusi dai lacrimogeni, basta una buona ventilazione. Per le strade e altri luoghi aperti non sono necessarie particolari misure, poichè tutti gli irritanti sono allontanati dal vento e reagiscono più o meno rapidamente con l'acqua o l'umidità del terreno, trasformandosi in prodotti innocui.

Norme precauzionali per le esperienze.

Il filtro a carbone e i filtri di carta bibula o di ovatta, come sarà più specificato, bastano per la protezione.

Bisogna impiegare dei tappi di gomma che chiudano bene e delle gomme buone. Le temperature di ebollizione di queste sostanze sono almeno doppie ed ancora più alte delle temp. di esperienza. Anche la rottura dei recipienti non è pericolosa, poichè questi prodotti sono poco volatili; ad eccezione del b. p. moacetone. Questo, però, avendo p. sp. 1,61 si sommerge subito, in caso di rottura, nell'acqua del b. n. sul quale viene preparato. Si può anche distruggerlo con molta soluzione di idrato potassico. Infatti contro l'acqua e gli alcali questi lacrimogeni non sono molto resistenti.

Se si è colpiti fino a lacrimazione, andare all'aria aperta. Non strofinare gli occhi, ma lavarli con acqua e bicarbonato di sodio.

Durante la dimostrazione degli effetti, dopo la sintesi dei prodotti, non aspirare i vapori irritanti senza necessità.

Evitare il contatto con le mani dei prodotti liquidi; nel caso lavarsi con KOH 5% e sapone.

1) Bromuro di xilile

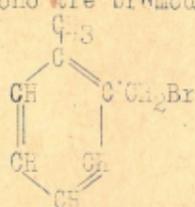
Densità del $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CH_2Br \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$

gas: 8,3; densità del liquido: 1,31; punto ebolliz.: 214°; volatilità: 663; limite d'irritazione: 1,8, limite di sopportabilità: 15; c x t = 6000 - 7500 - volatile, difesa. filtro antigas.-

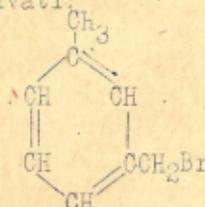
ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

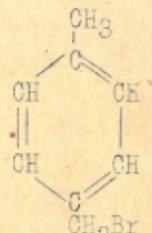
I bromuri di xilile sono derivati dello xilolo, che è un omologo del benzolo: siccome esistono tre xiloli isomeri, si conoscono tre bromoderivati:



Bromuro di orto



meta



para xilile

Preparazione del bromuro di xilile.

Esperienza N°73 (Operare sotto cappa). L'apparecchio della fig.

18 è composto da una provetta lunga 30 cm. e larga 20-22 mm., munita di tappo a due fori portante un refrigerante a bolle ed un imbuto capillare. Il refrigerante è chiuso con un tubo a CaCl_2 ripieno (come in tutti questi esperimenti) per un'altezza di 8 cm. di carbone assorbente di fresco arroventato, fissato con lana di vetro. Da questo tubo parte una gomma che termina in un imbuto il cui orlo dista di 0,5 cm. dal livello dell'acqua posta nel bicchiere.

Si mettano nella provetta 5,8 gr. di xilolo, si fissi il refrigerante e si scaldi a b.m. fino a $70-80^\circ$.

Alla luce solare diretta, si aggiungano poi 2,5 cc. di bromo durante 30 m'. L'acido bromidrico che si forma si discioglie nell'acqua del bicchiere (provare con AgNO_3).-

Quando l'aggiunta del bromo è finita, si aspetta la scolorazione del prodotto fino a giallo oro e si raffredda poi cambiando il b.m. con un'altro bicchiere pieno di acqua fredda. Si liberi la provetta, si lavi il bromuro di xilile 3-4 volte, in un separatore scuotendolo con acqua e si secchi infine con CaCl_2 .

Il prodotto chiaro si metta in bottiglia con tappo smeriglio.

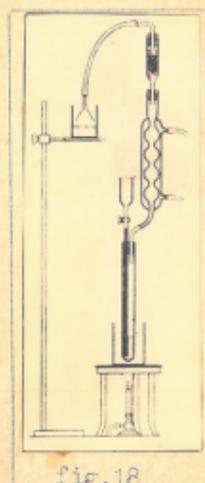
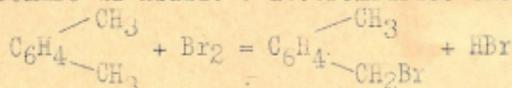


fig. 18

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

Risultato. Xilolo e bromo si uniscono alla luce solare per dare bromuro di xilile e ac. bromidrico che se ne va

Proprietà

Il bromuro di xilile puro è chiaro come l'acqua; brucia facilmente; lentamente prende un colore bruno. Si discioglie in alcole e negli altri solventi organici (importante per pulire i recipienti).

Effetto fisiologico - Per riscontrare le proprietà irritanti del bromuro di xilile, se ne ponga una goccia su di una carta sugante 15 x 15. Avvicinando la carta fino a 10-20 cm. dagli occhi si avverterà una forte irritazione delle mucose. (Bruciare la carta dopo l'esperienza).

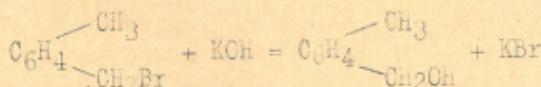
Rimedio - Aria fresca - ventilare bene i vani - L'irritazione passa da se dopo breve tempo.

Comportamento chimico.

a) Azione degli alcali-

Esperienza N°74. - Con un contagocce si pongano 2-3 gocce di bromuro di xilile in una provetta, si aggiungano 5 cc. di KOH al 5% e si riscaldi su b.m. per 10 m'. a 90-100°, agitando ben bene. (Si può chiudere, per precauzione, la provetta con un tubo a carbone assorbente, ma l'esperienza non è pericolosa). - Si raffreddi, si acidifichi con ac. nitrico (HNO₃) e si aggiunga AgNO₃. Si osserverà precipitazione di AgBr.

Risultato. KOH (e anche l'H₂O, ma più lentamente) decompongono il bromuro di xilile formando l'alcole e bromuro di potassio:



b) Azione del carbone assorbente.

Esperienza N°75. - Con un contagocce si pongano 2 - 3 gocce di bromuro di xilile in una palla di vetro pesata, si fonda l'apertura, e si pesi di nuovo. Si ponga la pallina nel tubo della fig. N°19.

La fine del tubo porta un tubo a carbone ripieno per 6 - 8 cm., previamente pesato. L'altra estremità del tubo è chiusa

con un tappo a un foro nel quale scorre (mettere del grasso) una canna di vetro munita di una pera di gomma. Premendo con la canna, si rompe la pallina e si faccia passare, quindi una

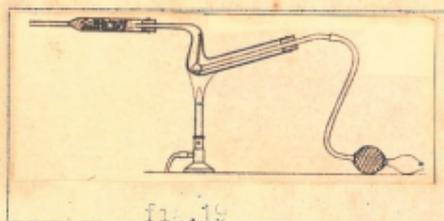


fig. 19

lenta corrente di aria secca (CaCl_2 prima della pera di gomma). Si riscaldi cautamente il bromuro di xilile fino a completa evaporazione. Si ripesi il tubo a carbone.

Risultato. Il carbone assorbente trattiene il bromuro di xilile. Il peso del tubo è aumentato, e la differenza corrisponde al bromuro della pallina.

Esperienza N°76. - Per determinare la capacità massima assorbente del carbone per il brom. di xilile ci si serva dell'apparecchio dell'esp. N°75. Per l'assorbimento si usi un tubo di \varnothing 8 mm., lunghezza 10 cc. Tra lana di vetro si ponga una quantità di carbone esattamente pesata della grossezza di miglio (cca gr. 0,5). Si pesi il tubo col carbone e si pongono nella pallina gr. 0,25 di bromuro. Si sente subito quando il carbone non assorbe più. Si ripesi il tubo.

Risultato. 1 gr. di carbone, a seconda della qualità, assorbe una certa quantità di bromuro di xilile. Si può calcolare quanto ne potrà trattenere un filtro antigas.-

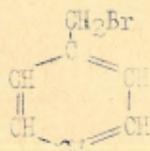
Concludendo:

- contro il bromuro di xilile ci si protegge con il filtro a carbone.
- L'alcali e l'acqua distruggono lentamente il bromuro di xilile.

Sostanze analoghe.

Sono il bromuro di benzile e il cianuro di bromobenzile.

Bromobenzile



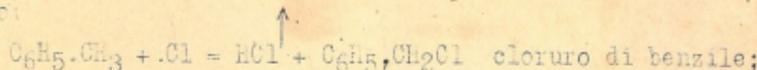
Si forma quando il bromo reagisce con il toluolo: D. del gas 7,7; D. del liquido 1,44; P. eboll. 201°; volatilità 2400; limite irritaz. 4; limite sopport. 60; c x t = 6.000 circa

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

Cianuro di bromobenzile

E' un derivato del toluolo, solido a temp. normale.
Con cloro:



con cianuro di potassio
 $C_6H_5 \cdot CH_2Cl + KCN = KCl + C_6H_5 \cdot CH_2CN$ cianuro di benzile;

con bromo
 $C_6H_5 \cdot CH_2CN + Br_2 = HBr + C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \swarrow CN \\ \searrow Br \end{matrix}$ cianuro di bromobenzile.

P. del gas 8,7; P. di fusione: 29°; volat. 700; limite d'irrit. 0,3;
limite di sopport. 25-30; c x t = 7500 cca.
Protezione: filtro antigas.

E' molto resistente all'azione dell'acqua; il suo effetto dura anche per qualche giorno se il tempo è buono. Gli idrati alcalini (NaOH, KOH) disciolti in alcool lo decompongono.

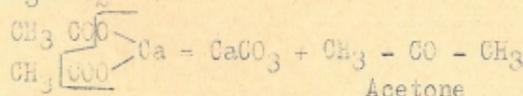
Questa sostanza sarà usata nelle guerre future.

2) Bromoacetone

D. del gas 6,1; D. del liquido 1,6; P. etoll. 136,5 (Si decompone bollendo a pressione normale; a 10 mm. bolle a 34° senza alterarsi).

Volat. 75.000; limite irrit.; 1; limite sopport: 16; c x t = 6000 cca. Brucia facilmente. Protezione = filtro a carbone.

Nota: Come dice il nome, la sostanza deriva dall'acetone. Si può preparare dall'acetone scaldando l'acetato di calcio
 $(CH_3COO)_2Ca$



L'acetone reagisce col bromo molto vivacemente; bisogna diluirlo con acqua prima di alogenarlo.

Preparazione N°77 (sotto cappa) Nella provetta della fig. 16 si aggiungano 10 gr. di carbonato di calcio (CaCO₃) in granuli (groschezza del miglio) e una punta di spatola di fosforo rosso. S'innesti il refrigerante e si ponga sotto l'apparecchio un b. n. freddo senza che la provetta resti immersa nell'acqua. Si aggiungano lentamente (20-30 m'l.) 8 cc. di bromo regolandosi in (*) calcolando cc. 10 di acetone puro con 5 cc. di acqua e si/.

ANSALDO

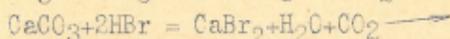
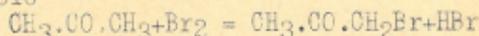
SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

modo che il liquido sia sempre bollente per il calore della reazione.-

Dall'imbuto esce CO_2 . Si raffreddi immergendo la provetta nel b.m. sottostante, si decanti da CaCO_3 , (occhiali, proteggere le mani; fare attenzione che il liquido non vada sotto alle unghie), si separi lo strato colorato sottostante del bromoacetone in un imbuto a rubinetto, si lavi con molta acqua, si secchi su CaCl_2 , e si conservi in bottiglia a tappo smeriglio.

L'acqua separata (strato soprastante) dà con $\text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgBr}$.

Risultato. Il Br. reagisce con l'acetone per dare bromoacetone e acido bromidrico. Quest'ultimo viene preso dal carbonato di calcio

Proprietà

Il B. puro è chiaro come acqua. E' infiammabile e facilmente alterabile. Elimina HBr, imbrunisce e resinifica. Volatilità: 75.000, molto elevata; limite irrit. è invece molto basso. Si scioglie in alcool, acetone e altri solventi organici.-

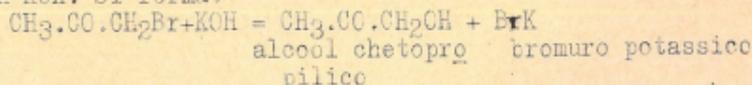
Effetto fisiologico

I vapori di bromoacetone irritano fortemente gli occhi e producono lacrimazione. Si dimostri tale azione come per il bromuro di xilile. Il bromoacet. produce sulla pelle piaghe dolorose.

Comportamento chimico.a) azione degli alcali

Esperienza N°78.- Si ripeta l'esperienza N°74 con bromoacetone.-

Risultato.- Il bromoacetone viene decomposto molto facilmente con KOH. Si forma:

b) azione del carbone

Esperienza N°79.- Si ripetano l'esperienze N°75-76 con bromoacetone.

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

Risultato.- Il bromoacetone viene assorbito dal carbone.

Applicazioni.-

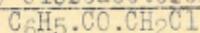
Il bromoacetone è stato usato nella grande guerra come lacrimogeno, però nell'avvenire molto facilmente questo lacrimogeno sarà sostituito con il cianuro di bromobenzile e dal cloroacetofenone, di maggiore potere irritante e molto più stabili.-

Dato il limite d'irritazione molto basso e la sua relativa innocuità, il bromoacetone (ed anche il bromometilchetone) viene impiegato nelle esercitazioni con le maschere, nella prova dei filtri. Queste prove si fanno in ambienti in cui il bromoacetone è stato diffuso facendo esplodere una capsula ripiena di questo lacrimogeno.-

Una sostanza analoga è il Bromo metil-etil chetone
 $C_2H_5.CO.CH_2Br$
 che si prepara in maniera analoga a quella del bromoacetone, partendo dal metil-etil.chetone.-

Il comportamento chimico e fisiologico sono simili al precedente omologo.

3) Cloroacetofenone.



D. del gas 6.9; P.fusione 59°; P.eboll.245°; limite di irrit. 0,3; limite sopport.4-5; c x t = 6000 - 7000.- Dà fumi tossici - Protezione: filtri antiarsinici.-

Nota.- Il cloroacetofenone si deriva dall'acetofenone (Ipnone), usato in passato come sonnifero. Quest'ultimo si forma dalla distillazione secca di una miscela di benzoato di calcio $(C_6H_5COO)_2Ca$ e di acetato di calcio $(CH_3COO)_2Ca$. P.eboll. 202°; p.di f. 20.5°.-

Preparazione dell'acetofenone.-

Esperienza N°80.- Si riempia una provetta di vetro infusibile, di 24 mm. Ø e 30 cm.lunghezza, con una miscela di 7 parti di $(C_6H_5COO)Ca$ e di 4 parti di $(CH_3COO)_2Ca$. L'altezza dello strato deve essere di circa mm.15. Si chiude come nella fig.20 con un tappo munito di un tubo ricurvo unito ad un refrigerante.-

Si riscaldi la provetta, leggermente inclinata, cominciando dalla parte del tappo. Distilla dell'acetofenone (odo-
 /.

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

re dolciastro caratteristico).-

Risultato.- Per distillazione secca di benzoato e di acetato di calcio si forma acetofenone e carbonato di calcio $(C_6H_5COO)_2Ca + (CH_3COO)_2Ca = 2CaCO_3 + 2C_6H_5.CO.CH_3$

Preparazione del cloroacetofenone.-

Esperienza N°81 (sotto cappa) Nell'apparecchio della fig.18, invece dell'imbuto si metta un tubo di vetro che arrivi fino in fondo alla provetta. La fine del tubo deve essere sfilata; l'altra estremità in comunicazione con una bombola di cloro. Nella provetta si mettano 5 g. di acetofenone, si aggiunga il refrigerante che, invece del tubo a carbone, porta un filtro di carta porosa che trattiene i fumi tossici. Si riscaldi l'acetofenone a 100° mediante b.m. e si facciano passare, per 30' e alla luce solare diretta, 100 cc. di cloro. Questo viene assorbito rapidamente ed in breve escono dall'apparecchio vapori di acido cloridrico. Quando tutto il cloro è passato, si raffreddi la provetta: il prodotto cristallizza lentamente se lasciato a se, rapidamente se innescato con un cristallo di cloroacetofenone. Si asciughi il prodotto su carta da filtro o su piastra porosa.

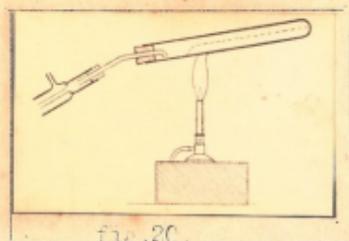
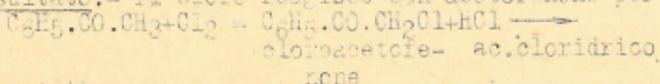


fig.20

Risultato.- Il cloro reagisce con acetofenone per dare



Proprietà

a) Il cloroacetofenone puro è una sostanza cristallizzata che fonde a 53° e passa allo stato di vapore a 245° formando un fumo tossico. Caratteristica è la sua bassa volatilità ed il suo limite di sopportabilità estremamente basso di 0,3 mg./mc.- E' resistente all'acqua e agli alcali a freddo, a caldo si decompone.

Si scioglie facilmente in alcool e negli altri solventi organici.-

b) L'effetto fisiologico si può dimostrare evaporando un cristallo su spatola di rame. Forte irritazione e lacrimazione. Rimedio.- aria fresca.-

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

Concentrazioni forti producono irritazione sulla pelle che scompare dopo qualche ora.-

Comportamento chimico.-

a) Azione degli alcali.

Esperienza N°82.- Si riscalda qualche cristallo di cloroacetofenone con 5 cc. di KOH 5%, quasi fino all'ebollizione. Si raffredda ed eventualmente si filtra il residuo indecomposto. Si acidifica e si aggiunge $AgNO_3$...

Risultato.- Il cloroacet. viene decomposto dagli alcali a caldo.

b) Azione del carbone.-

Esperienza N°83.- Nel tubo della figura 19 si riscalda con precauzione qualche cristallo di cloroacet., facendo passare una corrente d'aria.-

Risultato.- I vapori di cloroacetofenone passano attraverso il carbone assorbente. Irritazione agli occhi data dalle particelle del fumo.-

c) Azione del filtro antrifumo (antiarsenico)...

Esperienza N°84.- Al filtro a carbone del precedente esperimento si aggiunge un ditale per box let e si ripete l'esperimento.-

Risultato.- Il cloroacetofenone è trattenuto dai filtri di carta porosa. Protezione efficace.-

ANSALDO

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

| Nome | Formula | Densità liquido | Densità gas | Punto di fusione | Punto di ebollizione | Volatilità | Limite irraz. | Limite sopport. | c x t |
|-------------------------|---------------------------------|-----------------|-------------|------------------|----------------------|------------|---------------|-----------------|-----------|
| Bromuro di zillite | $C_6H_5-\overset{OH_2Br}{CH_3}$ | 1.31 | 8.06 | | 216° | 663 | 1.8 | 15 | 6000-7500 |
| Bromuro di benzile | $C_6H_5CH_2Br$ | 1.43 | 7.78 | | 201° | 2400 | 4.0 | 60 | 6000 |
| Cianuro di bromobenzile | $C_6H_5CH_2CN$ | | 8.7g | 33° | 225° | 700 | 0.3 | 30 | 6000-7500 |
| Bromoacetone | $CH_3.CO.CH_2Br$ | 1.50 | 6.13 | | 136,5 | 175000 | 1 | 16 | 6000 |
| Bromoetil etilchetone | $C_2H_5.CO.CH_2Br$ | | 6.7g | | 145 | | 15 | 16 | 6000 |
| Cloroacetofenone | $C_6H_5.CO.CH_2Br$ | | 6.9g | 59° | 245° | 105 | 0.3 | 4,5 | 6000-7000 |

LEZIONE XII e XIIIAGGRESSIVI SOFFOCANTI -

I principali aggressivi del tipo sono: Cloro, fosgene-difosgene, cloropicrina.

Anche molti dei lagrimogeni (chetoni bromurati, composti alogenati del toluolo e dello xilolo) presentano caratteri di soffocanti.

L'effetto fisiologico di tutti i soffocanti è molto simile, cosicchè anche la cura delle lesioni, ch'essi possono provocare è praticamente uguale.

Oltre ad una irritazione delle congiuntive e delle prime vie respiratorie (tosse) - che può anche mancare per concentrazioni molto basse - i veleni polmonari, o soffocanti attaccano soprattutto i tessuti polmonari.

Come conseguenza di ciò:

- 1) il polmone si riempie di siero diminuendo sempre più la sua superficie respiratoria, fino a che sopraggiunge la morte per soffocazione. La formazione di questo edema polmonare, dapprima latente, può svilupparsi in stadio acuto anche dopo diverse ore dall'inalazione del gas.
- 2) il travaso di siero nel polmone, provoca un forte aumento della densità del sangue, aumento che può provocare un attacco cardiaco.

Una simile azione tossica esplicita dal cloro, dal fosgene, dagli eteri formici clorurati, dalla cloropicrina, dipende forse principalmente dal fatto che queste sostanze, reagendo con i liquidi dei tessuti, si scindono dando acido cloridrico il quale provoca l'alterazione dei tessuti stessi, specialmente dei polmonari.

Questa teoria è però ancora discussa; secondo altri sarebbe, invece, la parte indecomposta dal tossico quella che provocherebbe la formazione dell'edema polmonare.

Comunque i soffocanti rappresentano un ben temibile gruppo di aggressivi, largamente usati nella guerra passata, ai quali sono da attribuire il maggior numero di morti.

Date le loro caratteristiche di volatilità (cloropirina, eteri formici clorurati, fosgene) o lo stato fisico gassoso (cloro), essi sono stati impiegati nelle offensive per i loro caratteri di fugacità che si accompagnano ad una tossicità elevata. Essi persistono sul campo solo breve tempo, cosicchè dopo poche ore si può nuovamente occupare senza bisogno di protezione, le località prima colpite.

La protezione antigas, dunque, non ha altro compito che quello di assicurare una buona difesa individuale o collettiva, ed una pronta assistenza sanitaria. Tutt'al più, per accelerare l'allontanamento dei soffocanti, si può spruzzare dell'acqua o delle soluzioni alcaline.

La cura dei colpiti da soffocanti deve essere affidata solo a medici i quali devono cercare con ogni mezzo di combattere l'edema polmonare (salasso di 600-1000 cc. di sangue, ecc.) e di favorire la circolazione sanguigna.

Primi aiuti da parte di profani:

- 1) Allontanare il più rapidamente possibile il colpito dall'ambiente gassato, proteggendolo da una ulteriore respirazione di gas (maschere, panni umidi, bagnati con alcali ecc.)
- 2) non lasciare compiere al colpito nessun movimento, nessuno sforzo. Ogni attività dei muscoli, il parlare stesso può far comparire l'edema polmonare anche se il colpito si sente bene ed è in grado di camminare.
- 3) avvolgere il colpito in coperte calde. Il freddo favorisce la formazione dell'edema.
- 4) far respirare ossigeno senza pressione. Inalazioni di vapore acqueo. Bevande calde (tè, rum). Cibi liquidi, cibi solidi incidentalmente possono produrre la tosse.

Le soluzioni di alcali fissano il cloro e decompongono il fosgene e gli eteri alogenati; soluzioni di solfito sodico decompongono la cloropirina. Ciò è importante per la bonifica di ambienti chiusi, oggetti ecc.

Per la protezione delle vie respiratorie, dai soffocanti, basta la comune maschera antigas a carbone assorbente.

Cloro (Cl)

Il cloro è stato il primo gas impiegato su larga scala durante la grande guerra. E' stato impiegato dai tedeschi contro le truppe inglesi e francesi ad Ypres nel Belgio il 22 aprile 1915: su di un fronte di 6 Km. furono lanciate 168 tonnellate di cloro da 5730 bombole. Questa nube di cloro, efficace fin a 5 Km. di profondità, cagionò 5000 morti nei 15.000 uomini che rimasero colpiti.

Durante la guerra il cloro fu il principale gas usato negli attacchi. Al principio, quando gli Alleati erano sprovvisti di difesa, o quasi, il cloro provocò parecchie migliaia di morti, ma verso la fine della guerra l'uso del cloro si era di molto ridotto. Tuttavia in miscela con altri aggressivi, come il fosgene e la cloropicrina fu sempre usato, e forse ancora lo sarà.

A temperatura e pressione ordinaria il cloro è un gas giallo di odore caratteristico, pungente e caustico.

A 6 atm. si liquefa facilmente anche a temperatura ordinaria D.liq. = 1,46, D.gas 2,5; 1 l. cloro liquido a 25° dà 434 l. cloro gassoso.

Il cloro si prepara per elettrolisi dal cloruro di sodio, e oggi giorno l'industria ne produce enormi quantità.

E' molto attivo in presenza di umidità ed attacca quasi tutti i metalli e le sostanze organiche.

Tuttavia, come aggressivo presenta l'inconveniente di essere facilmente neutralizzato.

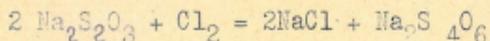
Oltre come asfissiante il cloro provoca marcata irritazione delle congiuntive e delle mucose del naso, laringe e faringe.

La concentrazione totale del cloro è: Mg. 2,53 per l. per 30 minuti, 5,6 mg. per l. per 10' di esposizione.

Esperienza N° 85. Si faccia gorgogliare una lenta corrente di cloro in una bottiglia Diechsel contenente una soluzione 10% di iposolfito di sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Nel tubo di uscita della bottiglia si ponga una cartina amido-iodurata.

Risultato. La soluzione di iposolfito sodico assorbe il cloro, purificando la corrente d'aria.



Si formano cloruro sodico e tetrationato sodico.

Esaurita la soluzione la cartina prende un colore blù (indicatore).

Esperienza N° 86 - 87 - 88 e 89. Si ripeta la precedente esperienza con soluzioni di carbonato, di idrato sodico, ed infine sostituendo al liquido alcalino un tubo con granuli di pomice alcalini e poi con un tubo pieno di carbone assorbente.

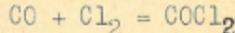
Esperienza N° 90. Si prepari una soluzione amido iodurata e vi si faccia passare una lenta corrente d'aria con cloro.

Risultato. La soluzione in presenza di cloro assume una colorazione blù: il cloro libera lo iodio dallo ioduro e questo si combina con l'amido.

Fosgene (COCl_2)

D.gas 4,4; D.liquido = 1,43; p.ob. 8,2; limite irrit. circa 5; limite sopp. 20; C * t = 1000.

Il fosgene si prepara inviando una corrente di cloro secco e di ossido di carbonio su carbone attivo, ad una temperatura di 125°.



A temperatura normale il fosgene è un gas incolore, che si condensa a 8°,2 in liquido mobile. Il gas ha una densità tre volte superiore all'aria; non è infiammabile, per riscaldamento si decompone in CO e Cl.

L'acqua, il vapor d'acqua, l'ammoniaca e le soluzioni alcaline decompongono quasi subito il fosgene.

A basse concentrazioni (meno di 1 mg/mc.) il fosgene ha un odore dolce - putrido, che assomiglia a quello delle mele e dell'erba in decomposizione. Questo odore ha un'azione caratteristica sui nervi del gusto: anche tracce minime di fosgene rendono disgustoso il fumo di tabacco.

Il limite d'irritazione è di 5 mg. Questa concentrazione provoca lacrimazione e tosse che diviene insopportabile per 20 mg/mc. Il prodotto Haber è = 1000 : questo vuol dire che se una persona respira per 1 minuto in una atmosfera con 1000 mg/mc, può essere colpita in modo mortale. A tal punto si arriverebbe dunque, dopo aver respirato 8 mg. di fosgene. Concentrazioni più basse di 5 mg. sono sopportabili e non richiedono l'indispensabile uso della maschera; se respirate a lungo, però, possono sempre provocare un'intossicazione mortale.

La mancanza di una irritazione caratteristica dà al fosgene un carattere ancor più pericoloso per la sua azione insidiosa. Il colpito non si accorge del suo stato, ma conserva le sue forze e la sua capacità di lavorare. Dopo qualche ora, però, sopravviene l'edema polmonare che può essere anche mortale senza un pronto ed adatto intervento medico.

Concentrazioni alte provocano causticazione degli alcali che impediscono lo scambio dei gas nel polmone e provoca un forte crampo dei muscoli bronchiali. Di conseguenza sopravviene rapida la morte per soffocazione.

Rimedi. Per combattere deboli concentrazioni di COCl_2 conviene respirare dell'ammoniaca. Si forma cloruro ammonico (NH_4Cl) e urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), ambedue innocue.

Tanto i soldati quanto la popolazione civile devono stare bene in guardia contro tale aggressivo che è uno dei più pericolosi e che si presta sia per il lancio in proiettili sia per il riempimento di bombe da aeroplano.

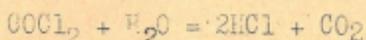
Comparato con il cloro il fosgene presenta i seguenti vantaggi :

- 1) Tossicità più elevata
- 2) Meno volatile e più persistente
- 3) Maggiore densità di vapore
- 4) Azione insidiosa
- 5) Chimicamente meno attivo, richiede di conseguenza una difesa più accurata.

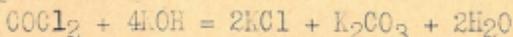
Il fosgene è trattenuto dal carbone assorbente nelle maschere ove in parte si decompone in CO_2 e HCl ; i granuli alcalini assorbono i prodotti di decomposizione.

E' molto poco stabile di fronte all'acqua e agli alcali.

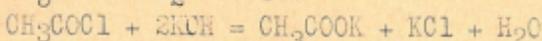
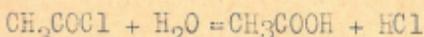
Con acqua rapidamente si decompone :



con gli alcali

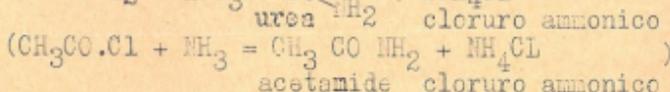
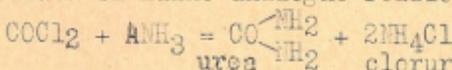


Esperienza N° 91. Data la tossicità del prodotto si impiegherà nelle esperienze del cloruro di acetile, sostanza analoga al fosgene o cloruro di carbonile e che reagisce similmente all'acqua e agli alcali



Trattando dunque il cloruro di carbonile o di acetile con acqua o con alcali si otterrà dell'acido cloridrico o dei cloruri che con AgNO_3 daranno un precipitato bianco di cloruro di argento.

Con ammoniacca si hanno analoghe reazioni



urea cloruro ammonico
acetamide cloruro ammonico

Il fosgene si combina poi, con l'urotropina la quale è stata impiegata come materiale protettivo. S'impregnano dei granuli di pomice con soluzioni di urotropina che in tal modo acquistano la proprietà di filtrare l'aria da questo tossico. Tali granuli infatti hanno trovato impiego nei materiali alcalini dei filtri.

Esperienza N° 92. Si uniscano uno dietro l'altro, una pera di gomma, un tubo per essicare (CaCl_2) un tubo simile a quello della figura 19. ed un tubo 20 cm./18 mm.

Nel tubo intermedio si ponga una pallina di vetro con del fosgene o del cloruro d'acetile, nel tubo seguente dei granuli all'urotropina (12 cm. tra lana e vetro) ed alla fine uno strac

cetto bagnato con ammoniaca. Si rompa la pallina si riscaldi leggermente il liquido e si faccia passare dell'aria. Dove è il panno non si formeranno fumi bianchi di NH_4Cl , il che vuol dire che il fosgene (o il cloruro d'acetile) è trattenuto dai granuli all'urotropina.

Applicazione. L'azione del filtro della maschera antigas contro il fosgene è basata in parte sullo strato di carbone attivo, in parte su di uno strato di granuli al K_2CO_3 e urotropina, che si trova davanti alla bocca e che fissa le ultime tracce di fosgene eventualmente sfuggite al carbone. L'urotropina e il carbonato potassico fissano anche i prodotti della decomposizione del fosgene: HCl e H_2CO_3 (acido carbonico).

Le bevande e i cibi non vengono resi tossici dal fosgene, poichè questi si decompongono con la loro umidità.

Esistono diversi rivelatori per il fosgene, più o meno specifici; ma il migliore è sempre l'olfatto e specialmente il piccolo gusto che prende il fumo di tabacco in presenza di questo aggressivo.

Riconoscimento. Con l'odore, la sua concentrazione minima svelabile è di 4 mg/mc. di aria. Uno dei metodi più diffusi è il seguente:

Cartina rivelatrice alla dimetilaminobenzaldeide e difenilamina. Questa cartina si prepara immergendo delle striscie di carta da filtro in una soluzione di 5 gr. di parafimetilamino-benzaldeide e 5 gr. di difenilamina in 100 cc. di alcole etilico e lasciandole asciugare in luogo scuro ed in ambiente di CO_2 . In presenza di piccole quantità di fosgene in 15 m". si produce una colorazione giallo arancio, più o meno intensa a seconda della concentrazione del fosgene.

E' possibile svelare 1 parte di fosgene su 1.000.000 di aria.

Difosgene. ($\text{Cl}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{C} \cdot \text{Cl}_2$)

D.liq. = 1,65; D.gas = 8,8; P. ebol. 126° ; volat. 43.000; limite irrit. 5; limite di sopport. 50; C.t = circa 1000.

Il difosgene è un liquido incolore, di odore pungente.

La sua formula ($C_2O_2Cl_4$) è doppia di quella del fosgene ($COCl_2$): dà il suo nome. Si decompone a caldo con catalizzatore dando fosgene. Questa decomposizione forse avviene anche nei polmoni, cosicchè il difosgene, oltre avere analogo comportamento chimico del $COCl_2$, ne ha anche analoghi caratteri fisiologici.

Si decompone con acqua e con gli alcali, è meno fugace del fosgene, pur tuttavia su terreno aperto non si mantiene a lungo. A seconda dell'umidità dell'aria il suo effetto può persistere da 1/2 ora fino a 1 ora.

I cibi colpiti da difosgene possono mangiarsi dopo averli bolliti.

Il principale vantaggio del difosgene sul fosgene è dovuto al fatto che essendo liquido con p. eb. 126° si presta bene per il riempimento di granate e di bombe.

Si possono ripetere tutte le esperienze esposte per il $COCl_2$.

Cloropicrina $C Cl_3 NO_2$

D.liq. = 1,69; D.vap. = 7,3; P. eb. 113° ; vol. 175.000; limite irrit. = 5; limite sopp. = 60; C.t = 2-3000.

La cloropicrina si prepara facendo agire il cloruro di calce sull'acido picrico, e distillando poi in corrente di vapore.

Esperienza N° 93. (operare sotto cappa).

In un pallone da 5 l. si pongano 550 gr. di cloruro di calce facendone una poltiglia con circa 1 l. di H_2O ; si aggiunga poi agitando continuamente, una pasta di picrato di sodio, ottenuta mescolando entro una capsula di gr. 50 di acido picrico con 10 gr. di idrato sodico a 250 cc. di acqua. Si distilli in corrente di vapore fino a che non passano più goccioline oleose. La reazione si completa in 1/2 ora. L'olio distillato si separa dall'acqua si asciuga su $CaCl_2$ e si distilla.

Rendimento 70 % del teorico.

La cloropicrina è meno velenosa del fosgene e del difosgene, ma su di essi ha il vantaggio di non essere sensibile all'acqua. Al contrario del fosgene, la cloropicrina irrita fortemente le congiuntive già ad una concentrazione di 5 mg., tanto da provocare la chiusura degli occhi per movimento riflesso. L'edema polmonare che la cloropicrina provoca è accompagnato da nausea, forte vomito coliche e diarrea. Questo aggressivo possiede una elevata volatilità per cui rapidamente evapora in luoghi aperti. Spruzzando soluzioni di solfito di sodio si può annullare l'efficacia della cloropicrina e da essa ci si può difendere, poi, mediante maschere con filtri a carbone attivo.

Esperienza N° 94. Si ripeta l'esperienza N° 75 mettendo al posto del bromuro di xilile della cloropicrina.

Risultato. Il carbone attivo assorbe la cloropicrina.

Esperienza N° 95. Si riscaldi (sotto cappa con aspirazione) qualche goccia di cloropicrina con soluzioni alcaline.

Risultato. La cloropicrina è un composto abbastanza stabile: non viene idrolizzata dall'acqua e dalle soluzioni di alcali.

Inoltre non è attaccata dagli acidi minerali come cloridrico, nitrico, solforico sia a caldo che a freddo.

Il miglior rivelatore della cloropicrina è l'olfatto.

SERVIZIO CENTRALE MANUTENZIONE

TAVOLA RIASSUNTIVA

| Nome | Formula | Densità liquido | 1 l. di gas di pesa | Punto di fusione | Punto di ebollizione | Volatilità | Limite di irritazione | Limite di sopportazione | C. t. | Protezione |
|-------------|---|-----------------|---------------------|------------------|----------------------|------------|-----------------------|-------------------------|----------------|------------------|
| Cloro | Cl_2 | 1,40 | gr. 3,2 | - | -38,5° | gas | 10 | 120 | ca7500 | Filtro a carbone |
| Fosgene | CCl_2 | 1,43 | " 4,4 | - | 8,2° | gas | ca.5 | 20 | " 1000 | id. |
| Difosgene | $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}-\overset{\text{Cl}}{\diagup}{\text{Cl}}$ | 1,65 | " 8,8 | - | 126° | 43.000 | " 5 | 50 | " 1000 | id. |
| Cloropirina | CCl_3NO_2 | 1,69 | " 7,3 | - 69° | 113° | 175.000 | " 5 | 60 | 2000 " 3000 | id. |

LEZIONE XIV e XVAGGRESSIVI VESCICANTI.

L'impiego dei lacrimogeni e degli asfissianti provocò, durante la grande guerra un rapido perfezionamento della protezione e soprattutto del filtro della maschera antigas. Di conseguenza si cercarono nuove sostanze che potessero eludere i mezzi di difesa già in atto e con le quali distruggere l'organizzazione nemica. Comparvero così i vescicanti e gli irritanti del naso e della gola di cui diremo poi (arsine), i quali effettivamente segnarono un vero e proprio cambiamento nella tattica di guerra fino allora seguita.

Tra i vescicanti i più importanti sono l'iprite, già largamente usata nel passato, e la lewisite sul cui impiego pratico ancora poco si sa. Quest'ultima sostanza è stata preparata dagli americani sul finire della guerra, cosicchè non si è avuta mai l'occasione di sperimentarla in campo. Certo è che la lewisite si presenta come un terribile vescicatorio, quantunque nel confronto con l'iprite presenti parecchi svantaggi. La lewisite si tradisce immediatamente per il caratteristico odore di geranio ed è molto sensibile all'acqua. Una soluzione alcalina, poi, la decompone istantaneamente. Sulla pelle ha azione rapida e intensa; le lesioni che produce guariscono in modo relativamente rapido.

Si è molto discusso ed ancora si discute, se nell'avvenire sarà usata o no la lewisite. I pareri sono discordi, comunque questa sostanza è sempre da considerare come uno dei tossici dai quali forse dovremo difenderci.

La lewisite si prepara facendo reagire l'acetilene ($\text{CH} \equiv \text{CH}$) con il tricloruro d'arsenico (AsCl_3) in presenza di cloruro di alluminio (AlCl_3). Dalla reazione si origina una miscela di :

- 1) Clorovinil dicloro arsina $\text{CHCl} = \text{CH} \cdot \text{AsCl}_2$ Lewisite propriamente detta
- 2) Dicloro divinil arsina $(\text{CHCl} = \text{CH})_2 \text{AsCl}$
- 3) Triclorotrivinil arsina $(\text{CHCl} = \text{CH})_3 \text{As}$

La maggiore tossicità viene presentata dalla 1) che si separa dalla 2) e dalla 3) mediante distillazione; queste due ultime poi si trasformano nella 1) mediante AsCl_3 sotto pressione.

Costanti della Lewisite. D.liq. 1,9; 1 l. pesa gr. 9,2;
P. di eboll. 190° ; volatilità = 15.600; C·t = 2000.

Bisogna tener ben presente che i cibi o le bevande colpiti da lewisite sono da gettare, perchè darebbero avvelenamento da arsenico.

Iprite S $(\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_2$ (solfuro di etile bichlorurato).

D.liq. 1,26; peso di 1 l. di gas = 7,1 gr.; P. di fusione 13° ; P. di eboll. 217° ; volat. = 600; C·t = 1.500.
Concentrazioni mortali : 150 mg/mc di aria per 10 m'; 70 mg/mc. di aria per 30 m'.

L'iprite è soprattutto un veleno della pelle, ma colpisce anche gli occhi e le vie respiratorie; essa danneggia seriamente l'organismo senza che questo reagisca subito con sintomi d'irritazione. Così l'iprite riunisce in sé tutte le caratteristiche desiderabili in un aggressivo di guerra. L'acqua, che attacca tanto profondamente la maggior parte di queste sostanze, non scinde l'iprite che assai lentamente, anzi, siccome l'iprite è un po' solubile nell'acqua impartisce a questa i suoi stessi caratteri di tossicità. La lenta scissione idrolitica e la bassa volatilità, la rendono uno degli aggressivi più persistenti; può rimanere inalterata in sito per giorni, settimane, ed anche mesi, a seconda delle condizioni di ambiente.

L'assenza di sintomi irritativi, rende difficile l'accorgersi della sua presenza che solo l'analisi chimica può svelare con esattezza, o l'osservazione diretta di

schizzi o pozzanghere del liquido.

L'unica caratteristica il suo odore di senare, è incerta, perchè il naso si abitua facilmente e non lo avverte più, ed anche tale ^{odore} può essere facilmente mascherato mescolando l'aggressivo con altre sostanze. Una goccia d'iprite sulla pelle non dà impressione di freddo, o altro, che la faccia avvertire. Passa rapidamente attraverso i vestiti, ed anche attraverso il cuoio.

Effetti

- a) L'effetto dell'iprite sugli organi respiratori si manifesta con una profonda cauterizzazione delle prime vie (gola, trachea, parti superiori del polmone), che non comincia subito ma dopo qualche ora dall'inalazione (tempo di latenza, e che in qualche settimana può degenerare in forme assai gravi (infiammazioni purulenti, formazione di pseudo membrane, ecc.). I colpiti si trovano in state di profonda depressione e spesso muoiono.

Rimedi. Inalazioni di vapore d'acqua con o senza mentolo o eucaliptolo. Gargarismi di permanganato o soluzioni alcaline. E' necessaria l'assistenza di un medico.

E' da ricordare che i vestiti bagnati d'iprite non si devono lasciare o conservare nelle case abitate .

L'iprite evapora lentamente e può colpire così più o meno lentamente tutti quelli che ivi soggiornano.

- b) Effetti sugli occhi. L'iprite colpisce molto gravemente la cornea. Se gli occhi vengono a contatto con vapori o gocce di questo liquido, come nel caso di esplosioni di granate a iprite si corre il pericolo della cecità.

Rimedi. Lavare subito gli occhi con acqua borica al 3%. Mettere un collirio alcalino in pomata. Non impiegare mai soluzioni d'ipoclorito. Non soffregarsi gli occhi con le mani.

Un rimedio energico che spesso ha dato risultati insperati consiste nel far lacrimare fortemente gli occhi con una cipolla, subito dopo il contatto con l'iprite.

c) Effetti sulla pelle.

Come negli occhi e nelle vie respiratorie gli effetti dell'iprite si notano sulla pelle dopo 2 - 6 ore a seconda della qualità del tossico. La pelle arrossa e comincia a bruciare; dopo 2 - 3 giorni si formano delle grosse bolle ripiene di liquido giallo, simili a quelle di bruciature, che presto si aprono, creando vie di pericolose infezioni.

Queste lesioni sono molto lunghe a guarire ed a seconda della gravità richiedono settimane o mesi di cura. Però, solamente di rado sono mortali quantunque possono spesso essere accompagnate da intossicazioni secondarie molto pericolose.

Particolarmente gravi sono le lesioni nelle parti ove la pelle è fine e delicata (ascelle, inguine, organi genitali, ecc.).

Rimedi.

Subito dopo il contatto con l'iprite asciugare la parte colpita con molta cautela, impiegando una carta o un panno assorbente, senza fregare. Applicare poi una pappa di cloruro di calce si soffregghi leggermente la parte colpita con panni bagnati di benzina, alcool, ecc., cambiando spesso il panno lavando poi con sapone e mettendo infine del grasso. I panni usati sono pericolosi e vanno bruciati o sotterrati.

Se uno si accorge di essere stato colpito solo dopo qualche tempo, ricorrere immediatamente all'opera del medico. Se i vestiti o le scarpe sono stati toccati da iprite liquida (mai lasciarli nelle camere!) bisogna subito lavarsi con sapone e prendere un lungo bagno in acqua saponosa aggiunta di un po' di carbonato sodico.

Protezione. Come si è detto, l'iprite passa rapidamente tra verso le stoffe normali, senza perdere il suo effetto vesicante. Anche il cuoio non protegge dall'iprite, solo la gomma, o meglio speciali tessuti gommosi possono assicurare per qualche tempo l'immunità.

Con questi tessuti si confezionano degli indumenti detti "vestiti antipritici", specialmente adatti per le squadre di soccorso e di bonifica. Quando tali indumenti vengono tolti, vanno accuratamente lavati con soluzioni di cloruro di calce per distruggere anche le minime tracce di aggressivo che può essere su di essi. Essi possono essere usati, però solo per breve tempo, poichè la gomma assorbe l'iprite.

La protezione delle vie respiratorie è perfettamente assicurata dalla maschera, in quanto l'iprite viene ben trattenuta dal carbone assorbente.

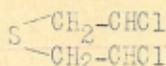
La bonifica degli ambienti, terreni, oggetti colpiti da iprite, si esegue mediante cloruro di calce spappolato in acqua (1:1), o in miscela con altre sostanze in polvere. La reazione tra iprite e cloruro di calce è molto violenta con sviluppo di calore, di fiamme e di fumi bianchi. L'innalzamento della temperatura può produrre l'accensione di materiali facilmente combustibili (fieno, carta, ecc.) e può far volatilizzare dell'iprite ancora indecomposta il che è molto pericoloso. Con l'impiego di cloruro di calce diluito, si evitano questi inconvenienti.

Si può impiegare, in piccole bonifiche, anche la cloroamina T. (sale di sodio della solfo cloro amido) che sul cloruro di calce ha il vantaggio di dare una reazione meno violenta. Inoltre essa non è tossica, non irrita e si mantiene a lungo. E' consigliabile per la bonifica di indumenti di lino, battista, cotone, tessuti misti. In miscela con polveri assorbenti si usa per la cura delle lesioni da iprite.

Gli alogeni e le sostanze ossidanti in genere trasformano l'iprite in prodotti non più tossici.

Le bevande e i cibi colpiti da iprite sono tossici.

L'iprite corrisponde alla formula



Rivelatori dell'iprite.

Tra i vari reattivi finora proposti per procedere al riconoscimento del solfuro di dicloro etile, possiamo rammentare:

Permanganato di potassio. Una soluzione di $KMnO_4$ al 0,003%, acidificata con poche gocce di H_2SO_4 , viene decolorata dall'aria contenente vapori d'iprite.

La quantità minima che produce un cambiamento distinto di colore è di circa mg. 0,15.

Cartina al rosso congo. Si fa passare il miscuglio gassoso in esame prima attraverso una bottiglia di lavaggio contenente H_2SO_4 conc. mantenuto a 55° e poi sopra la cartina al rosso congo che vira di colore per la presenza di HCl.

Migliori sono i seguenti :

Reattivo di Yablich - Facendo passare dell'aria ipritata attraverso una soluzione di acido selenioso (1 gr.) in acido solforico acquoso al 50% in peso (100 cc.) e scaldando poi per 10 m' a 85° si produce un precipitato giallo o arancio, o rosso arancio, dovuto a separazione di selenio metallico.

Bisogna, però, tenere presente che questa reazione è data anche dalle arsine, dall'ossido di carbonio, dall'idrogeno solforato.

Sensibilità: rivela l'iprite se presente almeno in mg. 5 per mc. di aria.

Reattivo di Grignard.

Preparazione: Ioduro di sodio gr. 20
 Soluz. solfato di rame 7,5% gocce 40
 Soluz. gomma arabica 35% cmc. 2
 Acqua cc. 200

Facendo passare nel reattivo una corrente di aria con vapori d'iprite si forma un precipitato cristallino giallo di solfuro di diiodioetile; si possono svelare fino a mg. 100 per mc. di aria nell'intervallo di 4 minuti.

LEZIONI XVI e XVIIIRRITANTI DEL NASO E DELLA GOLA.

Quasi contemporaneamente al primo impiego dell'iprite come aggressivo di guerra, i tedeschi hanno impiegato nuove sostanze, caratterizzate per la forte azione irritante sulle mucose del naso e della gola, anche per concentrazioni molto basse. Il loro impiego aveva uno scopo ben definito: la difesa alleata contro i gas soffocanti aveva già raggiunto una piena efficienza, per cui si rese necessario l'impiego di sostanze che attraversassero il filtro della maschera antigas e che quindi, annullando il suo effetto protettivo, potessero i colpiti in condizione di essere più facilmente soggetti all'azione dei soffocanti.

Questo fu, appunto, realizzato con l'impiego degli irritanti principalmente con vari composti arsenicali. La difesa fu presto realizzata, ma nuovi ed insidiosi aggressivi si aggiunsero a quelli già conosciuti, aumentando la complessità della guerra chimica.

Le arsine dotate della proprietà accennata sono varie: secondo che esplicano semplice azione irritante sulle vie respiratorie o anche azione tossica possiamo dividerle in due gruppi; prendendo in considerazione solamente i rappresentanti principali del gruppo :

- 1) Irritanti respiratori.
 Difencil cloro arsina
 Difencilcianarsina
 Difencilaminocloroarsina.
- 2) Irritanti respiratori e tossici.
 Fenildicloroarsina
 Etildicloroarsina
 Etildibromoarsina.

Le arsine del primo gruppo sono solide a temperatura ordinaria, quelle del secondo liquide. Evaporate nell'aria

fermano dei fumi tossici che attraversano il carbone dei filtri e non vengono trattenuate che dai filtri antiarsinici di ovatta, cellulosa, ecc.

Queste sostanze, già dopo pochi minuti di inalazione causano indisposizioni gravi. Il colpito starnuta violentemente, ha un abbondante formazione di muco nel naso e nella gola, conati di vomito, dolori al petto, ronzio agli orecchi, ecc. Tutte queste manifestazioni aumentano d'intensità in un secondo tempo.

Concentrazioni da 0,5 a 1 mg/mc. causano irritazioni che passano all'aria pura dopo qualche ora, senza lasciare conseguenze. Concentrazioni più forti provocano invece lesioni nelle prime vie respiratorie e nei polmoni ed in alcuni casi possono anche provocare la morte del colpito. Concentrazioni sup. 1 mg/mc. provocano forte affanno, andatura incerta, forti dolori alle membra e alle giunture. Forti concentrazioni, poi, stordimenti, perdita della conoscenza per qualche ora.

Oltre a questi sintomi particolari, le arsine danno bruciore agli occhi ed irritano la pelle, però in modo molto meno pericoloso dell'iprite.

Data quest'azione intensa anche per piccole concentrazioni ed i caratteristici sintomi che provocano; le arsine sono particolarmente adatte per seminare panico tra le popolazioni non protette o non ben organizzate.

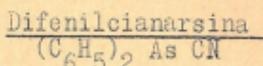
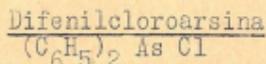
Protezione. Il filtro munito di strati antiarsinici (che oggigiorno tutte le maschere hanno) assicura una protezione perfetta.

Rimedi. Aria fresca e pura (allontanarsi possibilmente dall'ambiente intossicato); bere del latte o alcole in piccola quantità; odorare dell'ipoclorito di calcio (cloruro di calce); fare inalazioni con vapore d'acqua, e mentolo o eucaliptolo.

Per le lesioni della pelle usare cloruro di calce e poi unguento alla percaína.

Prenderemo ora in esame le prime tre e l'etilidiclorar-

sina.



La preparazione di queste due arsine è abbastanza complicata e la sua dimostrazione esula, quindi, dalla natura di questo corso.

Caratteristiche.

Difenilcloroarsina.- P. sp. 1,4 - P. di fusione 45° - P. ebollizione 333°. Non si scioglie in acqua, ma in presenza di essa si decompone abbastanza rapidamente. Limite di sopp. 1-5 mg/mc. Volatilità 0,25 mg/mc. - C.t = circa 5000.

Difenilcianarsina - La sensibilità verso l'acqua è molto più bassa P. fusione 31° - P. ebollizione 346° - P. sp. 1,45 Volatilità 0,12 mg/mc. Limite sopp. 1-5 mg/mc. C.t = circa 5000.

Ambedue si disciolgono facilmente nei solventi organici come alcole, benzolo, ecc.

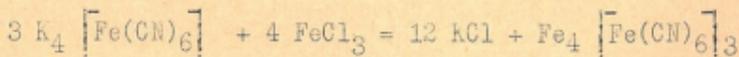
Esperienza N° 96.

Si tratti per qualche tempo, in una provetta una piccolissima quantità di difenilcloroarsina con acqua. Si aggiunga soluzione di AgNO_3 .

Risultato: Precipitato bianco di AgCl - Presenza di cloro.

Esperienza N° 97.

A 5 cm^3 di soluzione all'1 % di ferrocianuro di potassio si aggiunga una goccia di soluzione di cloruroferrico. Precipita il blu di Prussia.

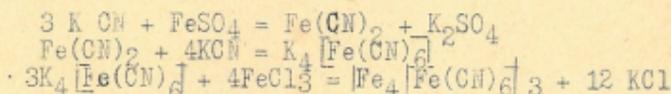


L'azoto contenuto in sostanze organiche si può trasformare in CN e poi in $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. La prova dell'azoto è più semplice se l'azoto della sostanza è già sotto forma di CN.

Esperienza N° 98.

Si ponga una piccolissima quantità di difenilcianarsina in 20 cc. di acqua. Si aggiunga KOH, poi pochissimo sol

fato ferroso (FeSO_4), si bolla per 3 m', si acidifichi con acido cloridrico e si aggiunga cloruro ferrico. Precipitato azzurro.



Risultato. La difenilcianarsina è caratterizzata dalla presenza dell'azoto.

a) metodo di Marsh. Prove per l'arsenico

Esperienza N° 99.

Nell'apparecchio della figura 21 si pongano 40 gr. di zinco, una traccia di arsina, e dall'imbuto si faccia cadere dell'acido cloridrico. Si sviluppa idrogeno:



e idrogeno arsenicale dall'arsina. Scacciata tutta l'aria dall'apparecchio (provare!) si accenda l'idrogeno e sulla fiamma si ponga una capsula con acqua. Sullo smalto della capsula si depone dell'arsenico come macchia bruno-nera.

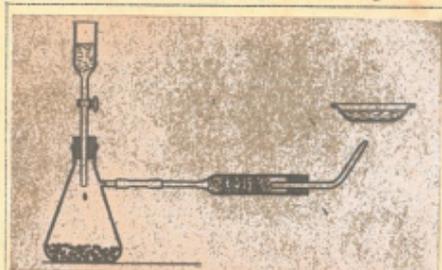


Fig. 21

Esperienza N° 100.

Invece di far bruciare l'idrogeno che si sviluppa dall'apparecchio, si esponga al gas una cartina al cloruro mercurico. In presenza di AsH_3 essa diventerà bruno-scuro.

Questa esperienza vale per tutte le arsine.

b) prova con iodio.

Esperienza N° 101.

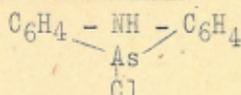
Piccolissime quantità delle due precedenti arsine si disciolgono in una provetta con 2 cm³ di acido etilico. Si aggiunga goccia a goccia una soluzione iodio-iodurata.

Risultato - Scoloramento della soluzione di iodio.

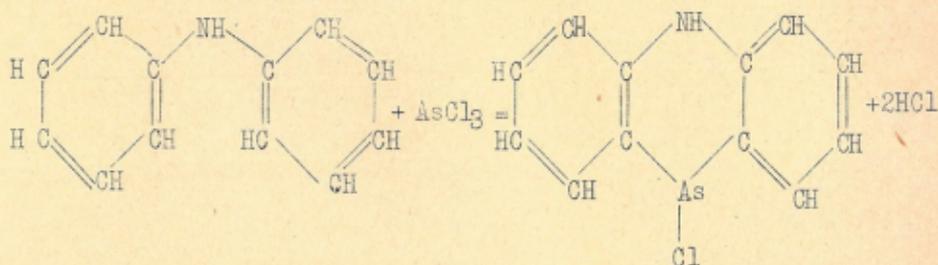
Esperienza N° 102.

Ripetere la precedente esperienza con anidride arseniosa. Uguale risultato.

Difenilamino-clorarsina.



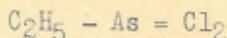
Si prepara dalla difenilamina per riscaldamento con cloruro d'arsenico a 200 - 250°.



E' una sostanza giallo chiaro che fonde a 195° e bolle a 410°.

Costanti fisiologiche simili a quelle delle precedenti arsine. Simili i rimedi e la protezione. Comportamento chimico analogo a quello della difenilcloroarsina, solamente che resiste più all'acqua.

Etildicloro arsina



Liquido chiaro simile all'acqua, di odore agliaceo, bolle a 156°; p. sp. 1,68 gr.

Come si è detto oltre all'azione irritante, ha azione sulla pelle, ma le cauterizzazioni che produce guariscono rapidamente e bene. L'acqua la decompone facilmente, liberando acido cloridrico. Secondo le condizioni atmosferiche questa arsina può rimanere anche per un'ora su terreno aperto. Ciò, e soprattutto la grande volatilità (Vol.=21.900), rendono l'aggressivo adatto a sospendere il nemico con una

alta concentrazione di gas, come è necessario per la preparazione di un'offensiva o anche di un bombardamento a gas su popolazione civile.

Prima che il nemico abbia la sensazione del pericolo, ha già respirato tanta arsina da renderlo inabile per qualche tempo a qualsiasi forma di offesa o di difesa.

Questa arsina può assumere sia la forma di vapore che di fumo tossico. La protezione richiede filtri in ottimo stato.

Nella grande guerra il lancio di arsine era sempre abbinato a quello dei soffocanti. Le prime forzavano a togliersi la maschera, allora sprovvista di difesa antiarsinica, ed allora i soffocanti potevano agire.

Adesso ciò non è più possibile, per cui le arsine hanno perso molto del loro significato nelle azioni belliche su masse armate e addestrate.

Però, in un'offensiva aerea su città, esse possono rappresentare sempre un grave pericolo per la popolazione non organizzata e protetta, sia per le irritazioni più o meno gravi che producono sia per il panico che possono generare.

TABELLA RIASSUNTIVA DEI VESICANTI E IRRITANTI

| Nome | Formula | Densità liquido | Peso di 1 l. di gas | Punto di fusione | Punto di ebollizione | Volatilità lità | Limite soppor. (circa) | C.t | Protezione |
|---------------------------------------|--|-----------------|---------------------|------------------|----------------------|-----------------|------------------------|-------|--------------------------|
| Solfuro di etile biclorurato (Iprite) | $(\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2)_2\text{S}$ | 1,26 | 7,1 gr | 13° | 217 | 600 | ∞ | 1.500 | Masche ra fili tro |
| Clorovinil di cloro arsina | $\text{CHCl}=\text{CH}-\text{AsCl}_2$ | 1,90 | 9,2 " | | 190 | 156000 | | 2.000 | id. |
| Difenil cloro arsina | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ | 1,40 | 11,7 " | 45° | 333 | 0,25 | 1-5 | 5.000 | id. |
| Difenilcian arsina | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As CN}$ | 1,45 | 11,4 " | 31,5° | 346 | 0,12 | 1-5 | 5.000 | id. |
| Difenilamino cloroarsina | $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{AsCl}_2 \end{array}$ | | 12,3 " | 195° | 410 | | 10 | 5.000 | id. |
| Etildicloro arsina | $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$ | 1,68 | 7,8 " | | 156 | 21.900 | 7 | 5.000 | id. |

LEZIONI XVIII e XIXI RIFUGI ANTICAS -

I mezzi di difesa della popolazione civile, in caso di guerra, devono corrispondere a dei generi di attacco che si possono prevedere limitati ai seguenti:

- 1) Bombardamento propriamente detto da parte di artiglierie o aereoplani,
- 2) Bombardamenti a gas o incendiari,
- 3) Lancio di liquidi aggressivi.

Noi considereremo principalmente la difesa contro i gas, ma è ovvio che essa sarebbe assolutamente insufficiente se la costruzione dei rifugi non tenesse conto delle necessità di resistere al bombardamento.

Abbiamo già esaminato i vari gas tossici e dalla loro conoscenza ben si può comprendere come il problema della difesa collettiva contro le loro insidie si presenti complesso e come solo ricoveri studiati e preparati in tempo di pace in tutti i minimi particolari possano dare il massimo della sicurezza agli occupanti.

La costruzione di un rifugio esige come indispensabili le due precauzioni seguenti:

- 1) Impermeabilità ai gas,
- 2) Resistenza al bombardamento.

La prima condizione è di carattere assoluto e deve essere realizzata in ogni caso; la seconda richiede degli spessori di muratura o di cemento armato che non sempre, per ragioni tecniche o finanziarie, è possibile ottenere. Nella costruzione di un ricovero, bisogna, in ogni modo, cercare di assicurare sempre la protezione più efficace, compatibile con le circostanze, e mai tralasciare di prevedere l'evacuazione di acque provenienti da canalizzazioni rotte a causa di qualche esplosione e tutti gli altri accorgimenti tecnici opportuni.

Impermeabilità ai gas.

Si ottiene addosso ai muri del ricovero un opportuno spessore e eliminando da essi qualsiasi fessura o causa che le possa produrre.

Tutte le aperture devono potersi chiudere ermeticamente ed istantaneamente. Molto spesso, nella costruzione dei ricoveri si adottano porte di tela leggera scorrevoli su guide, o montate su telai muniti di giunti dilatibili, formati da una camera d'aria con gonfiamento automatico ed offrenti una sicurezza assoluta.

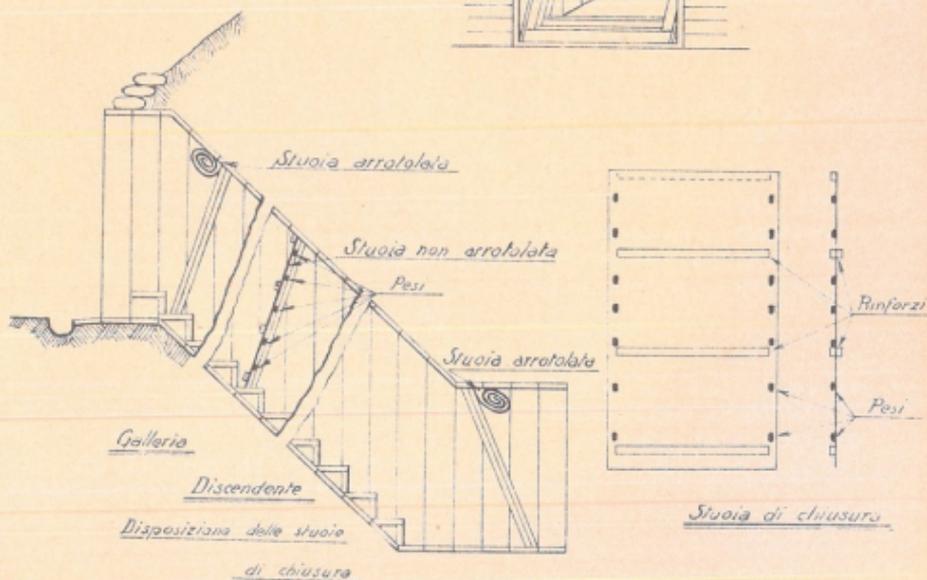
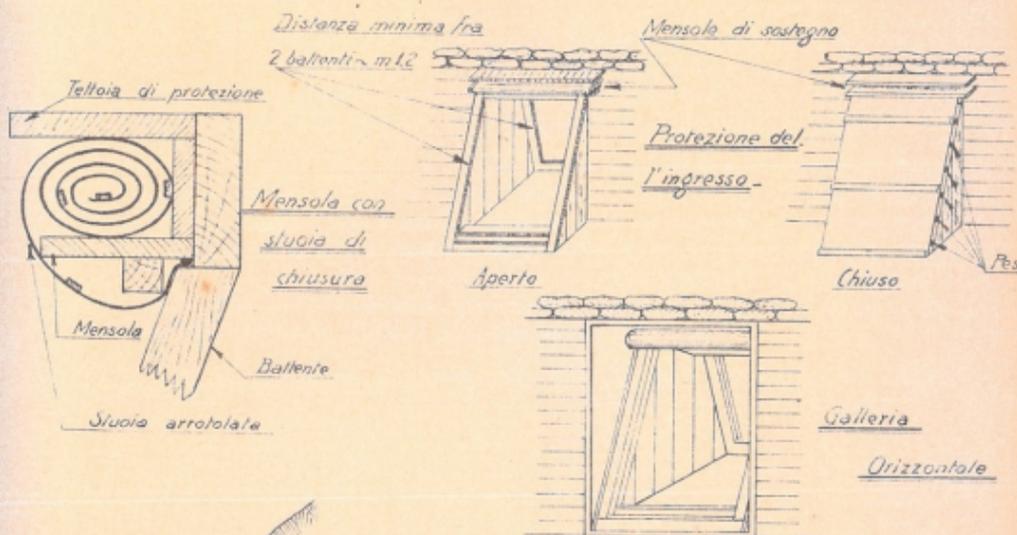
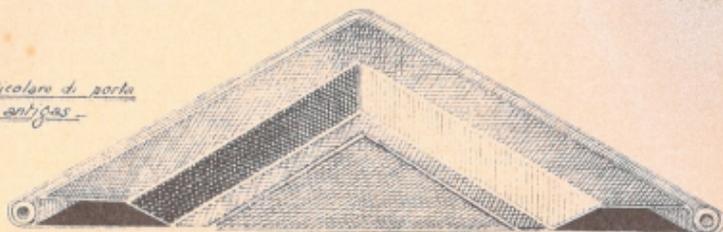
Oppure le porte possono essere rigide in metallo, sempre assicuranti perfetta impermeabilità all'ambiente e resistenza all'esplosione. Con porte rigide la chiusura stagna si può ottenere anche mediante schiacciamento contro l'infisso di giunti plastici. Questo sistema è meno costoso, ma anche meno sicuro.

Resistenza al bombardamento.

I muri dei ricoveri di solito sono di cemento armato e, a meno che la costruzione non sia sotterranea, essi devono essere protetti con sacchi di terra che servono a limitare l'azione degli obici e delle bombe che possono cadere vicino al ricovero.

Il tetto del ricovero deve essere in cemento armato di forte spessore e costruito senza che un arresto formi una soluzione di continuità nella sua esecuzione.

Particolare di porta antigas



Disposizione del ricovero.

Il ricovero può essere formato da una o più sale; ad ogni modo è necessario far sì che ogni persona disponga di 1 m³ d'aria.

La scala d'accesso (per ricoveri sotterranei) deve avere l'ingresso fuori dall'immediate vicinanze del ricovero per evitare la ripercussione nel suo interno dello scoppio eventuale di un obice caduto su detta apertura.

Possibilmente l'ingresso della scala d'accesso deve essere collocata al disopra dell'altezza raggiungibile dalle nubi di gas, e nelle scale che accedono al ricovero non deve esservi la minima apertura fino al sottosuolo. Ciò per evitare più che sia possibile l'ingresso dei gas nell'interno. I corridoi di accesso, come l'ingresso e le scale devono essere muniti di chiusure stagne.

Il vano di entrata, capace di diverse persone, deve avere due porte: una chiudibile verso l'entrata, l'altra verso l'interno del ricovero.

Il ricovero propriamente detto è formato da una grande sala, da salette comunicanti tra di loro con porte stagne, munite dei mobili necessari per un soggiorno più o meno prolungato (seggiole, banchi, tavole, ecc.).

Il vano di uscita, che, se non indispensabile è però in ogni caso raccomandabile, deve avere una disposizione e attrezzatura analoga a quello di entrata.

Sono necessari, poi: orinatoi, w.c., lavabi, depositi di acqua potabile, di viveri, una piccola farmacia, un impianto telefonico, una radio, che possa indicare la fine dell'allarme e le condizioni dell'ambiente esterno, e tutto quanto può rendere agevole il soggiorno.

Infine, nel ricovero sono tutti i macchinari necessari alla purificazione e al condizionamento dell'aria, la cui installazione richiede numerosi accorgimenti tecnici che, come tutto quanto concerne i criteri che deve seguire il costruttore del ricovero, tralasciano, esulando questo capitolo dal carattere di questo corso.

Questa lezione si svolgerà particolarmente sull'alimentazione in aria respirabile - questione ancor oggi poco definita - che richiede due soluzioni che devono essere sempre applicate contemporaneamente.

- 1) Alimentazione del ricovero con aria esterna, filtrata dai tossici.
- 2) Alimentazione con ossigeno e fissaggio dell'anidride carbonica e dell'umidità provenienti dalla respirazione, quando non si possa disporre dell'aria esterna.

Superficie e volume dei ricoveri.

Innanzitutto, quale è la superficie minima, le quantità orarie di aria fresca, o rigenerata, della quale deve disporre ogni ricoverato?

I tedeschi che hanno svolto in proposito gli studi più completi danno i dati seguenti:

Per ogni occupante (valori minimi)

Superficie mq. 0,600

Volume mc. 1

Apporto di aria fresca l. 24 per minuto.

Di conseguenza un rifugio per 50 persone deve avere al minimo, un volume di 50 mc., una superficie di 30 mq. e deve ricevere 1200 l. di aria fresca per m'.

In base a ciò il ricovero deve essere munito di

- 1) Dispositivi d'alimentazione d'aria respirabile esterna filtrata.
 - 2) Dispositivi d'alimentazione d'aria interna rigenerata
 - 3) Dispositivi di detenzione dei gas, di ventilazione, riscaldamento o refrigerazione, deodorizzazione e disinfezione, ecc.
- 1)
- a) Ventilazione ordinaria semplice.

Questa viene effettuata quando l'aria esterna non è gassata. Durante questo periodo si aspira nel ricovero l'aria esterna - non filtrata - a mezzo di un ventila-

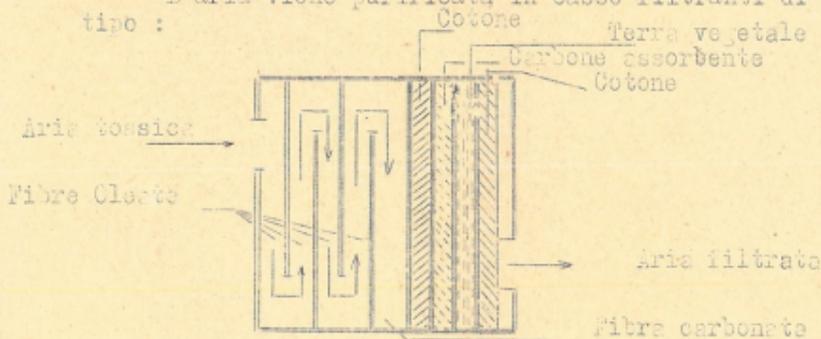
tore appropriato, in ragione di 5 mc/ora per persona (in Germania la quantità d'aria stabilita per questo caso è solo di l. 1440/ora per persona). Contemporaneamente l'aria viziata viene espulsa all'esterno, in modo però da tenere l'ambiente del ricovero in leggera pressione.

La ventilazione semplice controllata con rilevatori sensibili, viene dunque effettuata fino a quando la aria esterna non diviene irrespirabile, ed è necessaria per non esaurire invano le masse filtranti.

b) Ventilazione filtrata.

Tale ventilazione deve essere esclusivamente utilizzata solo quando l'ambiente esterno è invaso da gas o fumi tossici. Essa subentra alla ventilazione semplice con lo stesso ritmo, mantenendo sempre il ricovero in leggera pressione per evitare l'entrata dei gas.

L'aria viene purificata in casse filtranti di questo tipo :



Calcolo dell'aria da immettere nei ricoveri (Izzo)

Per calcolare questo dato è stata proposta la formula:

$$a = \frac{q - \frac{V}{2nt} (ir - i_1)}{P_r - P_o}$$

- a = aria introdotta in m^3 per ora e per uomo
 g = quantità di CO_2 espirata da un uomo in 1 ora
 v = capacità del locale in m^3
 n = numero degli uomini ricoverati
 t = tempo di occupazione del ricovero
 P_0 = quantità di CO_2 contenuta nell'aria esterna, in $l./m^3$
 P_1 = " " " " " " del ricovero prima che esso entri in funzione, in $l./m^3$
 P_r = quantità di CO_2 che può essere al massimo presente nell'aria del ricovero perchè questo sia sempre abitabile ($l./m^3$).

Si ammette che

$$\begin{aligned}
 q &= 20 \\
 P_0 &= P_1 = 0,4 \\
 P_r &= 10
 \end{aligned}$$

Si ha perciò:

$$a = \frac{20 - \frac{v}{2nt} \cdot 9,6}{9,6} = \frac{20}{9,6} - \frac{v}{2nt}$$

Praticamente il secondo termine $\frac{v}{2nt}$ ha un valore molto piccolo e si trascura (a vantaggio della ventilazione). Si avrà, dunque:

$$a = \frac{20}{9,6} = m^3 2,08$$

Ciò significa che introducendo m^3 2 circa di aria pura per uomo e per ora, il ricovero può essere occupato indefinitivamente.

Abbiamo in precedenza accennato a quantità minori; infatti, nella riunione di Roma del 1929 della Croce Rossa internazionale è stata proposta l. 500 orari per uomo.

Come valore medio, si potrà nelle prime ore aumentare molto il volume d'aria introdotto, tenendo conto della ventilazione delle latrine, di eventuale illuminazione a petrolio ecc., e ridurre poi il volume d'aria introdotto a m^3 0,5 ÷ 1 per uomo-ora.

Nell'ambiente interno del ricovero si deve avere, in ogni caso una leggera sovrappressione, per evitare a piccoli difetti di impermeabilità ed impedire correnti di diffusione. Il valore della sovrappressione varia proporzionalmente alla profondità del ricovero sotto il livello del suolo e alle condizioni d'impermeabilità del ricovero stesso.

Per quanto concerne la profondità del ricovero è sufficiente un minimo di 50 mm. (colonna d'acqua) a 2 m. di profondità, ai quali vanno aggiunti 3-5 mm. per ogni metro in più.

Per assicurare l'impermeabilità delle pareti, è sufficiente una sovrappressione di 10 mm. in più della pressione esterna. Ad ogni modo essa è in relazione alle condizioni del ricovero.

Bisogna poi tener conto della resistenza delle tubazioni e del filtro e che si trasformano in un certo numero di mm. di colonna d'acqua di perdita di carico (50-100 mm. di media).

Concludendo il ventilatore dovrà fornire l'aria nella quantità calcolata come sopra si è detto, ad una pressione di circa 100 mm. di acqua o maggiore seconda dell'entità del ricovero.

Filtri

Le casse filtranti per la depurazione dell'aria esterna, per quanto riguarda la parte assorbente, si possono paragonare ai filtri delle maschere, salvo, naturalmente, le dimensioni maggiori. Non è opportuno superare nel peso di questi filtri i 30 Kg., per far sì che essi siano maneggiabili e trasportabili facilmente. Essi debbono essere muniti di avvisatori di esaurimento. Oggi si ha tendenza tanto per i filtri quanto per i ventilatori, di disporne parecchi di media potenza.

Dimensioni. Come per il calcolo della durata del filtro individuale, in genere ci si basa sull'ipotesi di una concentrazione di sostanza tossica nell'aria esterna

di gr. 1-2 per m^3 e per ora.

Basandoci su tali cifre - che già lasciano un largo margine alle concentrazioni realizzabili nella realtà - e supposto un ricovero filtrante $50 m^3$ orari (per 25 uomini) e tenuto conto di quelle che sono le dimensioni dei filtri individuali, per un funzionamento ininterrotto di 24 ore, con concentrazioni tossiche non molto superiori al limite predetto, grosso modo si può ritenere che il filtro occupi circa m^3 0,150 (1 m^2 di sup. filtrante x m. 0,15 di altezza).

Ad ogni modo, siccome molti e diversi sono i concetti ai quali s'ispirano i costruttori di queste casse filtranti, vari i materiali impiegati, la disposizione di questi, ecc., non possiamo dare a questi numeri che un valore relativamente esatto.

2) Ventilazione a ciclo chiuso.

Questa ventilazione comporta la rigenerazione dell'aria a mezzo di ossigeno o aria compressa, e di calce sodata che fissa l'anidride carbonica, oppure l'impiego di ossilite granulare che compie contemporaneamente le due operazioni: sviluppo di O, fissaggio della CO₂.

Questa ventilazione deve iniziarsi nel momento stesso in cui un rilevatore sensibile posto allo sbocco dell'aria filtrata, indica che il filtro è divenuto inefficace sia per esaurimento, sia per causa di una concentrazione troppo forte dei tossici nell'aria esterna, sia per la presenza di ossido di carbonio. Bisogna pensare, infatti, che per ogni obice che esplose, si formano circa 300 l. di CO libero per ogni Kg. di tritolo o melinite, ecc.; che contiene.

Inoltre può essere necessario iniziare la ventilazione a ciclo chiuso, per improvvisa demolizione od ostruzione delle prese d'aria dovuta ad una esplosione.

Abbiamo già esaminato e dimostrato il funzionamento di un ciclo chiuso parlando degli autoprotettori. Nei rifugi il meccanismo di purificazione dell'aria è lo stesso. In altro problema, però, specialmente in questo caso, si

presenta, di primaria importanza, e non di facile risoluzione: l'assorbimento del vapor d'acqua.

Esaminiamo questo problema.

È facile dimostrare che, nei diversi modi di ventilazione, indipendentemente dal vapor acqueo, emesso dagli occupanti, s'introducono o producono delle grandi quantità di vapor d'acqua.

I rifugi, generalmente, sono situati nel sottosuolo per aumentarne la sicurezza e per varie altre ragioni di opportunità. Senza distare troppo dalla realtà si può fissare a 15° la temperatura media di un ricovero, il che rappresenta, a saturazione, un'atmosfera con gr. 12,7 di H₂O per m³. Da ciò risulta che se per ventilare il rifugio, si preleva all'esterno aria ad una temperatura più elevata ed ugualmente satura di umidità, (e ciò particolarmente nella stagione estiva), si possono introdurre nell'ambiente notevoli quantità di vapor d'acqua, che subito sovrassatura l'atmosfera, rendendo penosa la respirazione, condensandosi sulle pareti e gli oggetti, gocciolando lungo i muri.

Infatti, abbiamo visto che a 15° un m³ di aria satura d'acqua ne contiene gr. 12,7, una tale quantità cresce con la temperatura.

| | | |
|-------|----------|---------------------------------|
| a 20° | gr. 17,1 | H ₂ O/m ³ |
| 25° | " 22,8 | |
| 30° | " 30,1 | |
| 35° | " 39,3 | |

La differenza con l'aria satura a 15° e quindi di rispettivamente gr. 4,4; 10,1; 17,4; 26,6. In altri termini, ogni metro cubo d'aria presa all'esterno, nella ventilazione semplice e in quella filtrata, è capace di portare nel rifugio

| | | |
|-------|---------|---------------------|
| a 20° | gr. 4,4 | di H ₂ O |
| 25° | " 10,1 | " |
| 30° | " 17,4 | " |
| 35° | " 26,6 | " |

e cioè, basandosi sopra un tasso di ventilazione di 5 m³ orari per persona, per ogni occupante si avrà:

| | | |
|-------|-------------------------|---|
| a 20° | 22 gr. H ₂ O | |
| 25° | 50 | " |
| 30° | 87 | " |
| 35° | 133 | " |

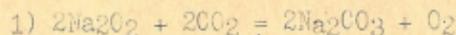
quantità che, moltiplicate per il numero dei rifugiati, come si vede, possono raggiungere quantità molto rilevanti. Il solo fatto di lasciare, nell'estate, aperte le porte o qualsiasi altra apertura di un rifugio, può dar luogo a condensazioni di vapor acqueo ben notevoli.

Nei cicli chiusi compare un'altra causa di apporto di umidità, non meno importante della precedente: l'acqua che si forma nel corso della rigenerazione dell'aria con calce sodata e ossigeno o aria compressa. Per fissare stabilmente la CO₂ in un ciclo chiuso, i mezzi sono limitati, un ossido o un idrato alcalino o alcalino terroso e cioè:

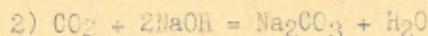
perossido di sodio - Na₂O₂ - ossilite
 idrato sodico - NaOH - soda caustica
 idrato di calcio - Ca(OH)₂ - calce spenta

(l'ossido di calcio reagisce troppo lentamente).

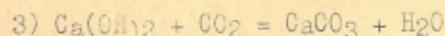
Se si impiega ossilite, la CO₂ è fissata senza messa in libertà di acqua, anzi si libera ossigeno:



Con l'idrato sodico, invece, per ogni molecola di CO₂ si pone in libertà una molecola di acqua



Quanto alla calce-sodata, la quale in realtà non è che calce spenta agglomerata con piccole quantità di H₂OH, necessaria per granularla, si ha simile reazione



In più, la calce sodata contiene per suo conto circa il 10-15% di acqua, che si evapora nel corso della rigenerazione dell'aria, passando nell'ambiente del ricovero.

1 Kg. di calce sodata commerciale assorbe circa 200-250 gr. di CO₂.

Dalle reazioni 29 e 39 si calcola che, a 20°, gr. 44 di CO₂ mettono in libertà l. 24 di vapor acqueo = gr. 18 ai quali va aggiunta il 10-15% proprio della calce sodata.

Basandosi sopra una media di consumo di 200 gr. di calce sodata per persona/ora, si vede come impiegando un idrato alcalino nella rigenerazione dell'aria porti alla formazione di 30-40 gr. di acqua per persona/ora, cioè circa la stessa quantità che questa persona emette a 20° allo stato di riposo che si aggira appunto sui 40 gr.

Le quantità di vapore acqueo che un uomo in riposo e isolato emette alle varie temperature sono infatti le seguenti :

| | |
|-------|--------------------------------|
| 15° | gr. 31 di H ₂ O/ora |
| 16,5° | 32,4 " |
| 21 ° | 45,8 " |
| 24 ° | 56 " |
| 27,5° | 79 " |
| 29,5° | 100 " |

In rifugio superpopolato, in cui la radiazione di calore dal corpo umano, non più normale, si effettua male, bisogna aumentare queste cifre almeno del 20% e più ancora se l'individuo lavora.

Bisogna, in definitiva, captare tutto questo vapor d'acqua, man mano che si forma o che proviene dall'esterno, per mantenere, nel limite del possibile, i ricoverati nelle condizioni normali di vita.

L'impiego del cloruro di calcio, se conviene negli autoprotettori, mal si adatta all'impiego in grande nei ricoveri oltre a , in ogni caso, oltremodo dispendioso. In Germania il problema è stato ultimamente risolto adottando dei geli di silice che possono assumere fino ad una percentuale utile del 8% di acqua.

Ad esempio, consideriamo il caso di un ricovero sotterraneo capace di 800-1000 persone, parzialmente in riposo; la quantità oraria di acqua da fissare sarà di 60 kgr. e la ventilazione di 3000 m³/ora.

Con l'impiego del gelo di silice si opera in periodi di 4 ore impiegando 3000 di gelo diviso in due assorbitori mentre un terzo con 1500 Kg/ è in riattivazione.

Di conseguenza, in totale 4500 Kg. di gel di silice per assorbire 60.Kg. di H_2O da una corrente di 3000 mc.

La riattivazione del gelo si compie a mezzo del calore e può essere effettuata nel rifugio stesso, mediante opportuni accorgimenti, di modo che il processo di assorbimento dell'acqua è continuo con una limitata quantità di gelo, che può durare indefinitivamente.

Fissato questo problema, torniamo alla ventilazione a ciclo chiuso per quanto riguarda il rifornimento di ossigeno.

Questo può immettersi nel ricovero mediante impiego di ossilite (reazione 1) ed in tal caso contemporaneamente rimane fissata la CO_2 , oppure con bombole di ossigeno o di aria compressa, o con ossigeno liquido contenuto in Dewar, che viene trasformato in gassoso in appropriati evaporatori, o con cartucce di clorato potassico (cartucce Inhabad) ma in ogni caso andrà impiegata calce o soda per fissare la CO_2 della respirazione.

Come dati pratici si indicano i seguenti:

Ossigeno compresso in bombole: 30 l. per uomo/ora

Ossigeno liquido: 1 l. ossigeno liquido per 25 uomini/ora
(1. 0,040 per uomo/ora).

(1 litro di ossigeno liquido sviluppa circa 800 l. di ossigeno gassoso).

Ossigeno da ossilite: 230 gr. di ossilite per uomo/ora.

Il flusso di ossigeno dalle cartucce di ossilite viene regolato regolando il flusso dell'aria viziata attraverso di esse.

Teoricamente 1 Kg. di K_2O_2 (ossilite) può dare in media l. 130 di ossigeno.

Ossigeno da cartucce al clorato. Quantunque non possano ancora darsi dati sicuri in proposito si pu' dare come dato avente buon margine di sicurezza: gr. 200 di cartuccia per uomo/ora.

Le cartucce Inhabad danno l. 175 di O per kgr.

Genova, 10/12/1938. XVII°

