

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS  
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

---

# DISCURSO

LEIDO POR EL

EXCMO. SR. D. JOSÉ MARÍA FERNÁNDEZ-LADREDA  
Y MENÉNDEZ-VALDÉS

EN LA SOLEMNE SESIÓN CELEBRADA EL DÍA  
17 DE MARZO DE 1948, PARA TOMAR POSESIÓN  
DE UNA PLAZA DE ACADÉMICO DE NÚMERO

Y

# CONTESTACIÓN

EN NOMBRE DE LA ACADEMIA

POR EL

EXCMO. SR. D. JOSÉ GARCÍA SIÑÉRIZ  
Y PARDO-MOSCO

ACADÉMICO DE NÚMERO



MADRID  
MCMXLVIII

---

GRÁFICAS VALERA.—Libeccad, sa.—Madrid

**D I S C U R S O**

**DEL**

**EXCMO. SR. D. JOSÉ MARÍA FERNÁNDEZ-LADREDA  
Y MENÉNDEZ-VALDÉS**

EXCMO. SEÑOR; SEÑORES ACADÉMICOS:

**H**A de serme muy difícil vencer la intensa emoción que siento al subir a esta tribuna y a la vez conseguir que os deis cuenta de mi afecto y gratitud hacia vosotros, señores académicos, que sin mérito alguno por mi parte me habéis dispensado el honor de encumbrarme de tal forma que me concedisteis un asiento a vuestro lado en esta prestigiosa Corporación.

En la serie de sucesos que me abruman al encontrarme aquí (os confieso sin darme bien cuenta de que haya podido llegar a estos extremos vuestra benevolencia conmigo), destacan en mi recuerdo los nombres de aquellos ilustres compañeros de arma, todos desaparecidos: don José de Odriozola, don José Balanzat, don Agustín Varela, don Francisco de Luxán-Miguel; don Manuel Fernández de los Senderos, don Frutos Saavedra, don Pedro de la Llave, don Diego Ollero y don Ricardo Aranaz, mi inolvidable maestro en los días en que, recién promovido a oficial, iniciaba mis primeros balbuceos en el campo de la química de los explosivos, en el cual el inolvidable entonces teniente coronel Aranaz se revelaba como un genio. Todos ellos, figuras relevantes que enaltecieron con sus trabajos a la Academia, proyectando el prestigio que alcanzaron sobre el arma de Artillería, a la que pertenecieron en vida y a la que todos ellos tanto amaron. Su recuerdo en este día aumenta, señores académicos, aún más mi confusión, viéndome en este lugar, y comparando mi pequeñez con su grandeza, y reflexionando, al propio tiempo, sobre cuántos mucho mejor que yo y con incomparablemente más méritos que los míos pudieran con ventaja ocupar este sillón entre los que seguimos los estudios en el inolvidable Colegio de Artillería de Segovia.

Me corresponde ocupar la vacante perteneciente a la medalla número 22, que, por extraña coincidencia, ha correspondido siempre, con una sola excepción, a ingenieros de diversas especialidades; únicamente su último poseedor fué un doctor en Ciencias Físicas, el prestigioso catedrático don Blas Cabrera, ilustre hombre de ciencia, que fué mi guía en los llamados laboratorios del Hipódromo allá en mis lejanos años de teniente, y al que, al margen de circunstancias que nos separaron, por el amor que me consta sentía por España, por su bondad, por la amistad que a él me unió y por gratitud personal, al recoger la medalla que él llevó, quiero dedicarle este recuerdo aquí, en la Academia a la que tan inestimables servicios prestó siempre don Blas.

Voy a desarrollar un tema, señores académicos, que está muy de acuerdo con mis aficiones predilectas, que entra de lleno en la especialidad de mi profesión artillera y al cual en laboratorios oficiales y en la industria civil dediqué muchas horas y muchos afanes en mi vida. Bien quisiera que así la exposición como la importancia estuvieran a la altura de vuestro saber y de lo que es tradicional en los discursos de ingreso en esta Academia. Fundadamente temo no poder lograrlo, a pesar de haber hecho todos los esfuerzos posibles para corresponder a vuestra benevolencia conmigo al elevarme a este cargo; aun cuando ello signifique abusar excesivamente de vuestra bondad, os pido perdón por las muchas lagunas que seguramente hallaréis en mi trabajo y solemnemente os prometo no reparar en sacrificios para dar satisfacción a mi ferviente deseo de perfeccionamiento, con la finalidad de lograr participar sin desmerecimiento en vuestras tareas académicas. Y al entrar en la exposición del tema elegido, os reitero, señores académicos, una vez más el testimonio perenne de mi devoción y de mi gratitud.

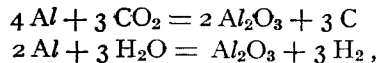
TEMA:

## CONSIDERACIONES SOBRE LA ESTABILIDAD DE LA NITROCELULOSA Y POLVORAS COLOIDALES

### Historia

Si bien conocieron la pólvora en los primeros siglos de la era cristiana los chinos, empleándola en los cohetes y fuegos de artificio, y más tarde, hacia la mitad del siglo VII, los griegos del Bajo Imperio la utilizaron en el incendio de navíos, tan sólo en el siglo XIV hizo su aparición en Europa como "pólvora de cañón", y no fué hasta fines del siglo XVII utilizada en las explotaciones mineras. Son años destacados en la historia de los explosivos: 1846, en que Sobrero descubre la nitroglicerina; 1847, en que Schönbein da a conocer el algodón-pólvora; 1864, en que Nobel introduce el uso de los detonadores al fulminato de mercurio, como cebo de la onda explosiva, estudiada en 1881 por Le Chatelier; 1867, en que Nobel hace posible la utilización industrial de la nitroglicerina como explosivo, haciéndola absorber por el *kieselguhr* y descubriendo la dinamita; 1875, en que el mismo Nobel llega a preparar la dinamita goma, masa plástica de la nitroglicerina con débil proporción de nitrocelulosa; 1884, en que Vieille obtiene la pólvora sin humo, pólvora coloidal, que quema por capas paralelas, producto de la gelatinización de la nitrocelulosa con una mezcla de alcohol-éter; 1889, en que Nobel gelatiniza la nitrocelulosa con nitroglicerina; 1908, en que se desarrolla el uso como detonador del nitruro de plomo; 1910, en que se descubren en Alemania las pólvoras sin disolvente; 1914-1918, en que los alemanes emplean en la carga de minas, y principalmente en los torpedos aéreos, la mezcla de trinitrotolueno y hexanitro difenilamina, agregando, especialmente en el caso de las minas submarinas, a la mezcla un 15 por 100 de aluminio, sin duda para tener en cuenta que la mina submarina obra de dos maneras diferentes: al momento de la detonación y anteriormente a todo des-

plazamiento de la masa líquida, se transmite en el agua una onda de choque que produce sobre el casco del navío un primer efecto destructivo; más tarde, la dilatación de los gases formados por la explosión proyecta con una extraordinaria violencia la masa líquida, que produce un gran golpe sobre el casco, dependiendo el tiempo durante el cual se ejerce la acción de esta masa líquida de la rapidez con que se enfrían los gases de la explosión. El aluminio, añadido a un explosivo, actúa descomponiendo el  $\text{CO}_2$  y el vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  durante el período de expansión,

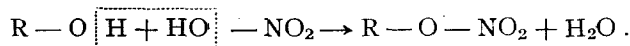


con lo cual éste se prolonga a consecuencia del gran desprendimiento calorífico ocasionado por la oxidación del metal, aumentándose notablemente el efecto mecánico ocasionado por la masa de agua proyectada por la explosión. Parece oportuno señalar también en esta breve mención de fechas salientes, en el que pudiéramos designar como árbol genealógico de los explosivos, los trabajos de Sprengel, logrando en 1871 hacer detonar el ácido pícrico, considerado hasta entonces como inofensivo, lo que permitió más tarde a Turpin utilizarlo al estado fundido en la carga de los proyectiles; el descubrimiento en 1884 por Favier de los explosivos al nitrato amónico, que al permitir preparar mezclas de baja temperatura de explosión resolvieron el problema acuciante de la utilización en gran escala de los explosivos en las minas de hulla, evitando los gravísimos accidentes que ocasionaba en ellas el grisú. Y podríamos seguir mencionando entre los descubrimientos más recientes el de la tetranitropentaeritrita y el derivado nitrado del hexametileno tetramina llamado hexógeno. Pero no podemos detenernos más y debemos entrar en el desarrollo del tema de nuestro discurso *Consideraciones sobre la estabilidad de la nitrocelulosa y pólvoras coloidales*, tan utilizadas las últimas por el arte militar para la propulsión de los proyectiles en las armas y de los proyectiles cohetes de reacción, tan empleados al finalizar la pasada guerra mundial; la V<sup>1</sup>, verdadero avión sin piloto y sin hélice, movido únicamente por reacción; la V<sup>2</sup>, verdadero cohete, utilizando para la propulsión las mezclas de alcohol y oxígeno líquido. Proyectiles cohetes basados sobre el principio de la igualdad entre la acción y la reacción; pero mientras para los cañones el retroceso es un fenómeno nocivo, se utiliza, en cambio, en los cohetes para la propulsión.

## Nitrocelulosa

Siendo la base de las pólvoras coloidales la nitrocelulosa, materia de tan numerosas aplicaciones y de tan extraordinaria importancia en el mercado mundial: base en la fabricación de las materias plásticas, en la de películas, lacas coloreadas, barnices, usos medicinales, etcétera, etc., hemos deseado hablar algo de ella, comenzando por advertir que, aun cuando nos hemos de referir a su aplicación en la fabricación de explosivos, no debe pensarse que tratamos un problema especialmente bélico, pues si bien muchas gentes, y gentes instruídas, creen que los explosivos se utilizan principalmente en la guerra, la verdad es que su más extensa aplicación está en la paz y que casi todas las materias primas empleadas por la industria se extraen con el auxilio de explosivos: carbón, minerales, y, por tanto, metales, sales, como el cloruro potásico y la sal gema; piedras de construcción, apertura de carreteras en montañas, túneles, etc., consumen en la paz millones de kilos de explosivos.

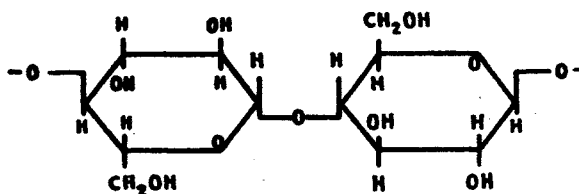
*Nitrocelulosa.*—Los hidratos de carbono son compuestos orgánicos cuya fórmula general es  $C_n (H_2O)_{n_1}$ , en la que  $n_1 \leq n$ , dando por nitración un compuesto en que el grupo  $NO_2$  está ligado al carbono por el intermedio de un átomo de oxígeno.



Se observa que cualquiera que sea la importancia del radical R, una sola molécula de  $NO_2$  se encuentra a él fijada, siendo, por tanto, lógico que en la fabricación de explosivos se buscara la nitración de cuerpos orgánicos fijadores de un número mayor de grupos combustibles, y entre algunos otros se presenta la celulosa como llenando perfectamente dicha condición. La celulosa, desde el punto de vista químico, está constituida por una cadena molecular formada por residuos de anhidroglucosa, que se ligan a través de los carbonos 1 y 4 de grupos contiguos, con enlaces  $\beta$  glucósidos, y que da a los rayos X un típico diagrama. La cadena de la celulosa es predominantemente recta, sucediéndose los grupos en zigzag, dado que cada unidad glucósica tiene una rotación de  $180^\circ$  C. respecto a la inmediata. La partícula o cristal de celulosa está formada por un conjunto de 40 a 60 cadenas glucósi-



cas, mantenidas entre sí por fuerzas entre micelas y compuesta cada cadena, aproximadamente, de cuarenta restos de anhidroglucosa; es decir, lo suficientemente larga para ser insoluble en el agua, en los ácidos diluídos y en los álcalis, dada la fuerza de atracción que, como es sabido, ejercen los grupos hidróxilos unos sobre los otros. Cada uno de los grupos  $C_6H_{10}O_5$  que forman la cadena celulósica posee tres hidróxilos  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ ; si se acepta un valor de  $n$  igual a 4 en el núcleo de la celulosa, la fórmula de esta última podrá ponerse bajo la forma  $C_{24}H_{28}O_8(OH)_{12}$ , marcando la posibilidad de doce nitraciones como máximo. Pero se da la circunstancia de que la última de las doce funciones alcohol de la celulosa aparece fuertemente atenuada, hasta el punto de que por simple lavado los derivados correspondientes a la



## ESTRUCTURA DE LA CELULOSA

nitración de doce radicales hidróxilos retrogradan para fijarse a un límite correspondiente al producto de la nitración de once radicales hidroxilados en la molécula; es decir, a una riqueza de N. de 13,5 por 100, máximo de nitración que puede ser alcanzado. De otra parte, los productos de nitración de la celulosa nunca son bastante bien definidos, y esta imprecisión procede de la naturaleza compleja de las celulosas y del variable grado de nitración que puede resultar para los elementos de una masa determinada de aquéllas. Y así, por regla general se llega a una mezcla de ésteres nítricos celulósicos con un manifiesto predominio del producto que se intente preparar. Además, bajo la influencia de una acidez residual y del calor, los ésteres tienden a descomponerse con producción de vapores nitrosos, lo cual ocasiona una descomposición local de capa en capa, pudiendo ser tal la destrucción de la masa interesada y la elevación de temperatura que una inflamación espontánea sea susceptible de producirse. De esto precisamente deriva la imprescindible necesidad de un tratamiento purificador siguiente a la nitración que elimine los ácidos residuales y los ésteres

inestables, purificación que solía alcanzarse mediante prolongadas alcalinización e hidrólisis.

*Mecanismo de la nitración de la celulosa.*—Existe un equilibrio entre el medio nitrante y la nitrocelulosa sobre una extensa zona de sustitución, estando el contenido en N. de la nitrocelulosa determinado por la composición final del baño de nitración. Que este equilibrio indudablemente existe lo comprueba el hecho, bien conocido por cuantos hemos trabajado en industrias de explosivos, de que él puede ser alcanzado siguiendo otra dirección: prolongado contacto de la nitrocelulosa con mezcla ácida relativamente diluída causa la desnitración al mismo contenido en nitrógeno que se obtendría por la acción directa sobre la celulosa de esta mezcla ácida. No ha sido posible con mezclas de  $\text{HNO}_3$  —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  —  $\text{H}_2\text{O}$  obtener trinitrato de celulosa conteniendo la cantidad teórica de 14,4 por 100 de N. Se trató de explicar esta quiebra por el hecho de que la nitración procede más rápidamente a través de la forma "pseudo" del ácido nítrico ( $\text{O}_2\text{N} - \text{OH}$ ). La acción nitrante de la mezcla ácida concentrada, precisa para alcanzar la máxima nitración de la celulosa, resulta suprimida por la formación del sulfato de nitronio  $(\text{HO})_3\text{N} \cdot (\text{SO}_4\text{H})_2$  y la eliminación de parte del ácido nítrico pseudo evita la formación del trinitrato de celulosa. Mas modernamente trátase de explicar la quiebra anterior en la facilidad que tiene el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para participar en las reacciones de esterificación con la formación de ésteres nítricosulfúricos. Dos conceptos generales pretenden explicar la manera en la cual las reacciones de nitración tienen lugar en las fibras de la celulosa. El primero sostiene que el reactivo nitrante penetra entre las micelas de la celulosa y la nitración procede progresivamente desde el exterior al interior de la micela (reacción heterogénea micelar). El segundo admite que el reactivo nitrante penetra uniformemente dentro de todas las partes de las fibras de la celulosa y todas las moléculas son nitradas, aproximadamente, en el mismo tiempo (reacción homogénea o permutoide). Aun cuando la teoría heterogénea, como consecuencia de los estudios con rayos X, adquirió gran crédito sosteniendo que todas las nitrocelulosas inferiores al trinitrato son hechas de mezclas de éste con celulosa no nitrada, hoy la teoría permutoide es generalmente admitida y hablan a su favor numerosos hechos, y entre otros, como más destacado, el fallo al tratar de encontrar en el examen de centenares de muestras de nitrocelulosa cualquier apreciable cantidad de celulosa no cambiada.

*Diversos modos de nitración.*—Se han estudiado varios métodos de

nitración de la celulosa; por ejemplo: El ácido nítrico concentrado solo, en solución o en vapor, con adición o no de óxidos de nitrógeno. El peróxido de nitrógeno en presencia de ácido sulfúrico (la adición de una pequeña cantidad de ácido nítrico tiene en este caso una influencia muy favorable sobre la nitración). Las mezclas fosfonítricas en las que el ácido fosfórico sustituye al sulfúrico y que dan productos de gran estabilidad. Tienen el inconveniente del elevado precio del  $H_3PO_4$  y la necesidad de emplear mezclas ácidas anhidras. Y por último, las mezclas sulfonítricas  $.HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O$ , que ofrecen la ventaja de retener la forma original del material crudo celulósico y una extrema rapidez de nitración, y que son las empleadas corrientemente en la industria de la nitrocelulosa. Los tantos por ciento alcanzados de N. son función de la proporción de ácidos, y principalmente del contenido en  $H_2O$  del baño de nitración. La nitración es, según ya indicamos, una esterificación que conduce a un equilibrio entre el ácido nítrico fijado y el del baño residual. Generalmente, se manifiesta así en gran número de obras, se atribuye la acción del  $H_2SO_4$  simplemente a la de un deshidratante: pero ya hoy no se adopta esta teoría por gran número de investigadores, que suponen, con razón, que el  $H_2SO_4$  forma en el curso de la nitración compuestos intermedios inestables orientadores de la fijación de los grupos  $NO_2$ .

La utilidad industrial o militar de un lote de nitrocelulosa depende en la mayor extensión de su estabilidad, es decir, de la capacidad a resistir largo almacenaje a ó por encima de la temperatura ordinaria sin sufrir excesiva descomposición que pueda originar deterioro en las propiedades mecánicas. Sin duda, la formación de ésteres del ácido sulfúrico de la nitrocelulosa tiene el efecto más perjudicial sobre la estabilidad, y por ello la nitración de la celulosa con vapores de ácido nítrico, evitando la formación de ésteres del ácido sulfúrico, da por simple lavado con agua fría nitrocelulosas muy estables. Por el contrario, los grupos sulfato combinados en la nitrocelulosa tienen que ser eliminados mediante tratamiento con ácidos minerales diluidos y a la ebullición, lo que exige posteriormente lavarla con agua conteniendo  $CaCO_3$  para mejorar la estabilidad. El exceso de carbonato puede ser eliminado, sin merma de la estabilidad, por lavados con solución 0,1 N. de  $HCl$ .

En la determinación de la estabilidad y de la cantidad de estabilizador que debe ser agregado a una nitrocelulosa para fabricar pólvora debe distinguirse:

- 1.º Si la pólvora va a ser utilizada inmediatamente.
- 2.º Si va a ser almacenada por un período de tiempo a la temperatura corriente; y
- 3.º Si va a ser almacenada a elevada temperatura.

Con esta orientación vamos ya a entrar en lo que es fundamental del tema de nuestro discurso: *La estabilidad química de las pólvoras coloidales.*

## Estabilidad química

Es ya conocido el hecho de existir sustancias como, por ejemplo, el trinitrotolueno, el ácido picrico, la tetralita, que a la temperatura ordinaria son intrínsecamente estables y se descomponen lentamente si se las calienta durante períodos considerables de tiempo a temperatura por debajo de aquella a la que se inflaman. Pero la nitrocelulosa y muchos ésteres nítricos aparecen, sin embargo, como intrínsecamente inestables, sometidas por lo general a descomposición espontánea, casi siempre lenta, pero pudiendo ser acelerada grandemente por la presencia de impurezas en la muestra. Se justifica por esto el que la nitrocelulosa y las pólvoras sin humo, se sometan regularmente a las llamadas "pruebas de estabilidad". En el proceso corriente de fabricación de la nitrocelulosa se originan siempre impurezas, cuya eliminación se lleva a cabo reduciendo el material a un estado muy fino de división y a continuación agitándolo violentamente durante largos períodos de tiempo con grandes volúmenes de agua. En la pulpación de las fibras, la fuerza de capilaridad se destruye, y en los numerosos lavados, efectuados algunos con agua alcalinizada y otros a la ebullición, se elimina gran parte del ácido sulfúrico formado por hidrólisis del sulfato de celulosa, sin que sea posible llevarla a cabo totalmente porque la nitrocelulosa tiene tal poder de adsorción, o se une de tal manera al ácido sulfúrico, que por numerosos que sean los lavados siempre quedan trazas de ácido entre las capas de la celulosa nitrada. Por una feliz casualidad, que investigador tan preparado y conocedor del asunto como Fred Olsen supo aprovechar, se averiguó que el ácido puede ser completa y rápidamente eliminado si la nitrocelulosa es lavada con solución de alguna sustancia que sea adsorbida con mayor avidez por la nitrocelulosa que lo es el ácido sulfúrico; es decir, empleando sus mismas

palabras, que tenga una tensión de adhesión para la nitrocelulosa mayor que la que el ácido tiene. Y entre ellas, nos son conocidas el rojo de anilina, el pardo Bismark, el naranja de metilo, la m. fenilendiamina, la urea, las ureas sustituidas y la difenilamina. Conviene no perder de vista que los escasos colorantes dando resultados satisfactorios pertenecen todos, al igual que la difenilamina, al grupo de las aminas. La difenilamina era familiar desde antiguo a los fabricantes de pólvora, que venían incorporándola a las mismas durante la fase coloidal; en este caso desempeñaba el papel de receptora de los óxidos de nitrógeno desprendidos al descomponerse la pólvora por la presencia de trazas de ácido sulfúrico; al utilizarla ahora en los lavados de la nitrocelulosa para su más completa purificación, elimina este ácido, y lo realiza con tal rapidez que media hora de lavado con solución 0,5 por 100 de difenilamina en alcohol es, desde este punto de vista, superior a un tratamiento con agua en ebullición durante veinte horas. Hemos señalado anteriormente que el recientemente introducido proceso de rápida estabilización de la nitrocelulosa, llamado a causar una revolución en los usuales métodos de fabricación de pólvoras, fué descubierto por Olsen por una afortunada casualidad. Convencido este químico, muy familiarizado con la coloidequímica, de que restaba aún mucho por investigar en el campo de la purificación de la nitrocelulosa, se dedicó a llevar a cabo un largo y minucioso trabajo experimental en su laboratorio, hirviendo muestras de nitrato de celulosa con una serie de reactivos seleccionados y comparándolas con una muestra tipo del mismo nitrato hervida en agua destilada, probando a continuación la estabilidad de las muestras y el tipo, con almidón-yoduro potásico. Todo fueron fracasos; hasta que una noche, entregado al más completo descorazonamiento, al ir a agregar agua destilada a la muestra tipo se le rompió el matraz, viéndose precisado a emplear agua de la conducción, cargada con óxido de las tuberías, siendo grande su sorpresa al comprobar que la muestra tipo, así impurificada, daba los resultados que él buscaba, y que no había conseguido con ninguno de los reactivos seleccionados. El óxido actuaba de tal manera que al ser fuertemente adsorbido por la muestra desplazaba al ácido. El proceso Olsen fué origen de numerosas investigaciones, todas encaminadas a eliminar del nitrato de celulosa las trazas de ácido sulfúrico que siempre quedan, después de los lavados con agua, aprisionadas dentro de las fibras.

Muy recientemente, Reeves y Giddens, de la Universidad de Georgia, dieron a conocer el resultado de sus investigaciones sobre la me-

jora en la estabilidad del nitrato de celulosa por tratamiento con soluciones acuosas diluidas de amoníaco, hecho bastante sorprendente cuanto se conoce desde antiguo que análogos tratamientos con gran número de bases, incluyendo hidróxidos metálicos, carbonatos y alquilaminas han fracasado en cuanto se refiere a producir mayor estabilización. El nitrato de celulosa cuando se saca del baño de nitración y se lava con agua para quitarle el ácido superficial, contiene, por término medio, 0,6 por 100 de sulfato, y solamente se alcanza una buena estabilidad cuando está bastante por bajo de esta cifra su contenido en sulfato. Sin embargo, en el caso de empleo de solución fría de amoníaco, el contenido en sulfato de la nitrocelulosa no es apreciablemente reducido y, sin embargo, mejora la estabilidad aparentemente, según indicamos, por neutralización del ácido. Siguiendo las indicaciones de Reeves y Giddens, llevamos a cabo unas experiencias sobre nitrato de celulosa de 12,9 por 100 de N., lavada con agua fría y con un contenido en sulfato de 0,82 por 100. Preparamos seis soluciones de igual concentración total en amoníaco, y cuyos pH variaban en la siguiente escala: 6—7—8—9—10—11; dejamos muestras del nitrato de celulosa en contacto con las diversas soluciones por tiempos de 1—10—100—150—200—250 minutos, y al cabo de dicho tiempo las retiramos, lavamos, y secamos sometiénolas a la prueba de estabilidad, comprobando que, efectivamente, el grado de estabilidad, conforme a las observaciones de Reeves y Giddens, aumentaba, dentro de los errores experimentales, logarítmicamente con los incrementos del pH, y el cálculo en cada solución del amoníaco no disociado puso de manifiesto que era éste y no el ion amonio el productor de la estabilidad. Los dedicados a los estudios químicos conocen el hecho de la permeabilidad selectiva de muchas membranas para los ácidos y bases disociadas, siendo el amoníaco no disociado, según puso Jacobs de manifiesto, una de las sustancias que más rápidamente las atraviesa, mientras la difusión de sus iones a través de membranas celulares es un fenómeno complejo y lento. Si, por tanto, consideramos la fibra del nitrato de celulosa como una membrana semipermeable, que deja paso al amoníaco no disociado y retiene a los iones, se explica fácilmente la incapacidad de los iones amonio, potasio, sodio y calcio para mejorar la estabilización. Llegamos, por tanto, a la conclusión de que el amoníaco no disociado penetra en la fibra hasta la proximidad del ácido aprisionado por la misma y lleva a cabo su neutralización. Pudiera quedarnos la duda de si el ácido sulfúrico aprisionado en la fibra se eliminaría por difusión; pero teniendo

en cuenta su alto grado de disociación se comprenderá que esta hipótesis no es admisible, por las mismas causas tenidas en cuenta al tratar de la difusión de cationes. La descomposición del nitrato de celulosa en presencia de aire y trazas de humedad es autocatalítica, y cantidades pequeñísimas de ácido sulfúrico libre bastan para acelerar la reacción; explicándose por ello que el nitrato de celulosa completamente falto de ácido libre o en el que éste haya sido neutralizado, acusa gran estabilidad, al estar privado del agente provocador de la cadena de reacciones de descomposición, así como que los modernos métodos de purificación —el de Olsen, con empleo de la difenilamina eliminando el ácido libre, y el de Reeves y Giddens, mediante empleo de solución amoniacal, neutralizándole— ofrezcan tan grandes posibilidades en la industria de las pólvoras sin humo.

Una propiedad de la nitrocelulosa y de las pólvoras con ella fabricadas, bien conocida de todos, es que conservadas bajo el agua son ilimitadamente estables: se explica este hecho porque la reacción de descomposición de la nitrocelulosa es exotérmica, originando una elevación de temperatura que, según las leyes de la dinámica química, conducirá tanto más rápidamente a la explosión, cuanto menos posibilidades existan de retirar el calor producido. Faltan precisamente en el nitrato de celulosa tales posibilidades porque su conductividad térmica es muy pequeña y porque tampoco tiene lugar una variación en su estado de agregación (fusión-evaporación). Cuanto más rápidamente marche, a la temperatura ordinaria, la descomposición espontánea, o cuanto mayor sea la cantidad sujeta a dicha descomposición, tanto más cerca se halla el peligro de una autoinflamación y explosión, por lo cual una de las condiciones principales que debe llenar un explosivo es que las influencias producidas por las condiciones climatológicas no hagan progresar tan rápidamente la descomposición que pueda tener lugar un almacenamiento de calor en el mismo; y en el caso de la conservación bajo el agua se comprende que no hay posibilidad para que esto ocurra.

Aun purificada la nitrocelulosa en grado tal que fueren totalmente eliminados el ácido sulfúrico libre y el sulfato de celulosa no por ello dejaría de estar sujeta a la descomposición espontánea en el aire, ya que, como es sabido, los ésteres nítricos sufren siempre gradual descomposición a causa de la reversibilidad de la reacción que les da origen. Los productos de ella —óxidos nitroso y nítrico— la aceleran de modo apreciable y pueden ocasionar su inflamación espontánea. De aquí

el que la prueba de estabilidad de las nitrocelulosas adquiera extraordinaria importancia, y no solamente para las que se destinan a la fabricación de pólvoras, toda vez que recientemente se produjeron graves y numerosos accidentes en las empleadas en la fabricación del celuloide y de la seda artificial Chardonet. La presencia de productos ácidos es la manifestación exterior de las celulosas inestables; pero ellos solamente pueden valorarse por los métodos usuales cuando ya la descomposición ha avanzado demasiado. Es, con toda seguridad, conocida por los fabricantes de pólvoras la prueba de estabilidad de la nitrocelulosa que entra en su composición, consistente en poner en un vaso grande de vidrio agua destilada, fenoltaleína y unas gotas de solución 1/10 normal de sosa cáustica, produciéndose una coloración rosada que no debe desaparecer expuesta al aire. Colocando en este líquido una muestra de la nitrocelulosa bajo examen, si la coloración persiste se admite que ella es estable, mientras sería acusada de inestabilidad si el color rosa desapareciera rápidamente.

La propensión, mayor o menor, a descomponerse un explosivo viene determinada por su temperatura de inflamación, que, como es sabido, es aquella a la que la descomposición marcha por sí misma con llama visible o con estallido audible.

Mientras Van t'Hoff define la temperatura de inflamación como aquella a la cual la pérdida de calor por conducción viene compensada por la producción calorífica debida a la reacción química exotérmica de descomposición, Berthelot considera como temperatura de inflamación la correspondiente al trabajo mínimo a realizar para iniciar la reacción, que marcha después por sí misma hasta la explosión. En realidad, no existe diferencia, puesto que los dos investigadores coinciden en afirmar que es preciso, para lograr la inflamación, añadir del exterior tanto menos calor, y que, por lo mismo, la inflamación se presentará tanto más pronto, cuanto más calor produzca el propio proceso de descomposición; es decir, cuanto más acelerado esté ya el proceso a la temperatura ordinaria. Se presentan no pequeñas dificultades para la exacta determinación de la temperatura de inflamación, dependiendo en gran parte del tipo de aparato utilizado y de la regularidad de calefacción de la pólvora, por lo cual los valores hallados, siguiendo diversos métodos, serán diferentes y no comparables unos con otros en cualquier trabajo serio de investigación. Nosotros seguimos siempre en nuestras experiencias el método alemán, utilizando tubos de vidrio de 125 milímetros de alto y 15 milímetros de boca, con 0,5 milímetros de espesor



de pared, en los que se coloca 0,1 gramo de nitrocelulosa. El tubo se introduce en un baño de parafina calentado a 100° C. con un dispositivo de agitación. El tubo se sumerge en el baño 45 milímetros y el termómetro tiene la mitad del recipiente a la misma altura que el tubo. La temperatura del baño se eleva lenta y regularmente, de tal manera que ascienda 5° C. por minuto, anotando la temperatura a la que la pólvora estalla. Se efectúan varias pruebas —no menos de tres—, y nunca debe hacer explosión la pólvora por debajo de 180° C. Debe recordarse que la nitrocelulosa pura con 11,5 por 100 a 13,3 por 100 de N. hace explosión a 184-187° C. Las celulosas nitradas no sometidas a pulpa, como se sabe más inestables, tienen temperaturas bastante más bajas, pudiendo llegar a 120-125° C. Hemos observado siempre, al practicar ensayos de esta clase, que una calefacción más lenta de la indicada conduce a valores bajos para la temperatura de inflamación y una más rápida a valores altos. Para mejorar esta prueba de estabilidad a base de la temperatura, que es muy deficiente en sus detalles, se ha propuesto muchas veces sustituir la determinación de la temperatura de inflamación por la del tiempo en que tiene lugar el estallido al calentar la nitrocelulosa o pólvora a distintas temperaturas en las proximidades del punto de inflamación. Sin embargo, esta variación no amplía los detalles que proporciona la anterior, y únicamente puede encontrar aplicación para conocer más exactamente el punto de inflamación de distintos explosivos. La variación de la presión atmosférica influye muy poco en la temperatura de inflamación. En el vacío se eleva la temperatura de inflamación del algodón pólvora tan sólo 2° C.

*Métodos propios para la determinación de la estabilidad química.—*

Pueden dividirse en dos grupos: cualitativos y cuantitativos. Los cualitativos hacen observación del tiempo en que se presentan los primeros productos de la descomposición; los cuantitativos siguen durante cierto tiempo el proceso de descomposición, acelerado por la temperatura elevada. Dentro del grupo de métodos cualitativos se establece una subdivisión, según que la descomposición se aprecie a la vista o por indicadores sensibles. El más antiguo —bien conocido método Abel— utiliza temperaturas de 65-100° C., y como indicador, el almidón-yoduro de cinc o el almidón-yoduro potásico. La mitad inferior del papel reactivo se humedece con glicerina-agua (1:10), anotándose el tiempo en que en el límite de separación de la parte seca y húmeda aparece una coloración azul o violeta. Ha habido frecuentes cambios en el indicador, tales como una solución de difenilamina en ácido sulfúrico; una sal

de la m. fenilendiamina, etc.; pero el principio siempre es el mismo. Los inconvenientes del método son grandes: 1.º Es demasiado sensible, puesto que trazas de sustancias extrañas que no comprometen en nada la estabilidad bastan para producir la reacción; 2.º Que puede perder todo valor por la presencia de pequeñísimas cantidades de sustancias extrañas, como, por ejemplo, el sublimado,  $HgCl_2$ , que impide o retrasa la aparición del color y que, como es sabido, se agrega a veces como estabilizador a las pólvoras a base de nitrato de celulosa; 3.º Que tan sólo dan indicación de la iniciación de la descomposición, pero no de la marcha de la misma, y 4.º Que influye mucho sobre la sensibilidad del reactivo el método seguido en su preparación. Sin embargo, la importancia de esta prueba radica en la rapidez de ejecución, y por ello presta gran ayuda durante el proceso de fabricación, ya que permite formarse juicio en breve tiempo del grado alcanzado en la estabilidad. Nuestros ensayos, bastante numerosos, aplicando esta prueba, nos permitieron confirmar que es poco concluyente para el examen de la estabilidad en la pólvora sin humo. El inventor de la pólvora sin humo, Vieille, estableció una prueba a base de introducir en un frasquito diez gramos de pólvora o cinco de nitrocelulosa y una tira de papel tornasol, cerrando herméticamente el frasco mediante un tapón con muelle metálico. El frasco así preparado se coloca en una estufa calentada a  $108,5^{\circ} C.$ , permaneciendo en ella durante diez horas el primer día. Si la tira de papel no cambió de color, el frasco se saca de la estufa y se deja aparte hasta el día siguiente; si, por el contrario, ha tenido lugar un cambio en coloración, antes de las diez horas, el frasco se saca inmediatamente de la estufa y se expone la pólvora al aire libre. Al día siguiente la pólvora vuelve a colocarse otra vez en el frasco limpio, junto con una nueva tira de papel tornasol, y se deja en la estufa hasta el enrojecimiento de esta última o, en otro caso, hasta que hayan transcurrido diez horas. Se continúa así diariamente hasta que la tira de papel sea enrojecida después de una hora de calentamiento, en cuyo caso la prueba se estima terminada. Se procede a sumar los tiempos de duración total de cada período de calentamiento, y esta suma constituye una medida de la estabilidad, que comúnmente se llama "resistencia a duraciones totalizadas a  $110^{\circ} C.$ ", la que no puede ser inferior a un mínimo establecido para cada caso. Esta prueba, casi exclusivamente francesa, pues ha sido muy poco utilizada en otros países, aun hoy en la misma Francia, dado el gran número de desastres ocasionados por pólvoras que habían re-

sistido la misma, han hecho que ya no se tome tampoco en consideración.

*Pruebas cuantitativas.*—La conocida prueba de Bergmann y Junk, realizada a 132° C., es la representación más importante de aquellos métodos cuantitativos en los que, después de un período de calentamiento determinado, se miden las cantidades de óxido de nitrógeno desprendido. Se efectúa a 132° C., con 2,5 gramos de nitrocelulosa o cinco gramos de pólvora en tubos especiales de 35 centímetros de largo y 19 milímetros en la boca, que se colocan en una estufa calentada a la mencionada temperatura durante dos horas la nitrocelulosa, y 3 a 5 horas la pólvora. Los tubos son provistos en la parte superior de un dispositivo de forma especial (copa con sifón o bien tubo en U con bola) para poder recoger en agua los productos gaseosos de la descomposición que eventualmente a ella lleguen. Transcurrido el período de tiempo establecido, se sacan los tubos de la estufa y se llena el dispositivo completamente con agua; el enfriamiento hace descender al agua en el tubo y alcanzar la muestra, disolviendo los productos de la descomposición. Entonces se llenan los tubos con agua hasta una marca que corresponde a 50 c. c., se filtra y se toman 25 c. c. del filtrado, determinando en ellos los productos nitrosos, como NO, en el conocido aparato Schultz y Thieman. La cantidad de NO desarrollada por cada gramo de nitrato de celulosa o de pólvora determina la mayor o menor estabilidad de la muestra. Con esta prueba, las muchas experiencias que sobre estabilidad realizamos en la fábrica de pólvoras de Santa Bárbara (Asturias), ligeramente modificada absorbiendo los gases en una solución 1/10 N. de sosa cáustica y titración ácida, nos han puesto de relieve dos defectos importantes de este método: el primero, que la valoración del NO se lleva a cabo después de un período de tiempo escogido al arbitrio; de suerte que mientras se alcanza a conocer en qué medida se ha efectuado la descomposición después de tal período, permanece, por el contrario, completamente oscuro todo lo relativo al modo como se ha producido la reacción. Y precisamente es del mayor interés poder seguir la marcha de la reacción, tanto en el período estable como en el autocatalítico, pues puede ser muy distinta en uno que otro. En el período que se conoce como estable, los productos de descomposición se desarrollan en cantidad mínima, mientras en el autocatalítico la descomposición tiene lugar con mucha mayor rapidez, y la prueba solamente nos dice si después del tiempo del ensayo la nitrocelulosa o la pólvora estaban en el período primero o en el segun-

do. Si, por ejemplo, dos especies de pólvora poseen prácticamente la misma estabilidad, puede suceder que una de ellas se encuentre aún en el período estable, revelando, por tanto, al análisis una cantidad mínima de NO, mientras la otra se halle propiamente en el período autocatalítico, desarrollando, por tanto, una cantidad de productos de descomposición mucho mayor, siendo evidente que sobre la base de estos valores llegaríamos a una conclusión por completo errónea.

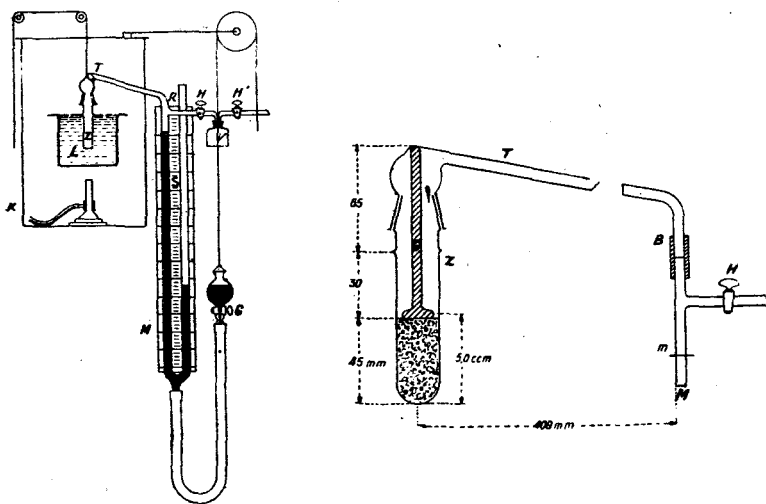
Puede confirmarse esto efectuando una serie de ensayos sobre la misma muestra, con la precaución de dar por terminada la prueba solamente cuando en cada uno de los tubos aparezcan los vapores rojos. Entonces se obtienen valores muy diferentes unos de otros para las diversas pruebas, a pesar de ser idéntico el material de los diversos tubos. Si la prueba se suspendiera antes de la aparición de los vapores rojos, la pólvora se encontraría en todos los tubos en el período conocido como estable, y los resultados que se obtendrían serían prácticamente concordantes entre sí. No debe perderse de vista que, al finalizar la prueba, la muestra se trata simplemente con agua, y que ésta no retiene más que una parte de los productos formados en la descomposición, dependiendo de la naturaleza de la materia que se examina. En el caso de las nitrocelulosas tiene esto muy poca importancia, porque aquéllas presentan en todas sus partes una cierta homogeneidad; pero en el caso de la pólvora, la naturaleza de la superficie, la gelatinización, la finura, la porosidad, etc., tienen gran influencia sobre la retención de los productos de la descomposición por el agua y repercuten, por tanto, desfavorablemente sobre la exactitud del método. Puede llevarse a cabo una modificación, consistente en sustituir el agua en el dispositivo de la parte superior de los tubos por una solución al 2 por 100 de KI (20 c. c.). Al finalizar la prueba se hace pasar la solución al tubo, lavando el dispositivo con agua hasta la marca de 50 c. c. El yodo puesto en libertad por los productos nitrosos y con solución N/10 de hiposulfito valorado, da un número indicador del grado de descomposición sufrido por la nitrocelulosa o pólvora. Sin embargo, pudimos comprobar al aplicarla el inconveniente de que el yodo es, como se sabe, un cuerpo que entra fácilmente en reacción con muchas sustancias, pudiendo hacerlo con la nitrocelulosa, con la pólvora y con materias extrañas que eventualmente pueden ser entremezcladas; además, el yodo puede ser sustraído a la solución por la misma nitrocelulosa mediante adsorción. El poder adsorbente de la nitrocelulosa y de la pólvora no es una magnitud constante; depende de la natura-

leza de la superficie, viniendo el resultado de la prueba influenciado por ello de modo difícil de vigilar.

Ya hemos señalado que nosotros preferimos utilizar la solución N/10 de sosa para absorber los vapores nitrosos y una valoración ácida. También es posible efectuar la determinación yodométrica fuera del contacto con la nitrocelulosa o pólvora, barriendo con corriente de aire los productos nitrosos que vendrían a fijarse sobre la solución de yoduro; pero el método es bastante complicado y no nos ha dado nunca buenos resultados. La prueba de Bergmann y Junk se utiliza especialmente para la recepción de nitrocelulosas y pólvoras sin humo, y la admisión exige que el desprendimiento de NO no sea superior a 8 c. c. Recientemente se da más confianza a los resultados de esta prueba haciéndola más severa mediante calefacción previa de la pólvora a 100° C. desde dos a cinco días, sin que deba pasar el desprendimiento en óxidos de nitrógeno de la cifra anteriormente señalada. La prueba que acabamos de describir mide el volumen de gas desprendido al calentar la nitrocelulosa o la pólvora a temperatura uniforme de 132° C. y a presión constante, mientras, por el contrario, los métodos manométricos miden la presión del gas producido a esas altas temperaturas, y fueron por primera vez aplicados por Abel en sus trabajos de investigación sobre nitrocelulosas.

Mientras Abel estudiaba la facilidad de descomposición de la nitrocelulosa, calentándola en el vacío, Hess calentaba la nitrocelulosa a la presión atmosférica y temperatura de 70° C., comunicando el recipiente en que efectuaba esta operación con un manómetro de mercurio en cuya parte vacía se almacenaba una cantidad de aire que, al ser comprimida por los gases de la descomposición, permitía efectuar la medida de la presión. Hess creía así aproximarse más a las condiciones corrientes de almacenaje de la nitrocelulosa, cuando es lo cierto que nunca se efectúa de tal manera que se produzcan aumentos excesivos de presión que agravarían los peligros de explosión, razón por la cual la prueba Hess no se utiliza en parte alguna. Obermüller, volviendo sobre la prueba al vacío, construyó un aparato sencillo y muy útil para la determinación manométrica de la velocidad de descomposición de la nitrocelulosa, que hemos reproducido nosotros en la fábrica de Santa Bárbara (Asturias), y con el cual llevamos a cabo numerosas experiencias sobre pólvoras para fusil en laminillas. En un tubo de vidrio  $\alpha$  de 15 centímetros cúbicos de contenido se introduce un gramo de pólvora, previamente triturada; mediante un tubo de enlace T y otro corto de

goma B se une a un manómetro de mercurio M de doble pared, leyéndose en una escala desplazable S la presión. El vacío se efectúa con una bomba acoplada a un tubo lateral, encima del espejo de mercurio, provisto de una llave H, a continuación de la cual se encuentra un frasco V para recogida de agua destilada; una segunda llave H' permite aislar el recipiente de la bomba. El volumen se mantiene hasta una señal *m*, puesta en la parte superior del manómetro, lo que se lleva a cabo subiendo o bajando el recipiente de mercurio G, unido mediante tubo de goma de paredes gruesas con la parte inferior del manómetro-



### APARATO OBERMÜLLER

tro y colgando de una cuerda pasada por la canal de una polea. El contenido del manómetro desde la señal *m* hasta la llave H es de 5,5 c. c. La temperatura es de 140° C., y se logra mediante un baño de cloruro cálcico L, cubierto con una capa de aceite de parafina delgada. El baño está rodeado de una caja de protección de hojalata K, con pared fuerte de vidrio. El recipiente de descomposición se coloca en el baño desde fuera mediante una cuerda. Pueden efectuarse a la vez cuatro pruebas. Es esencial que la muestra ocupe siempre en el recipiente el mismo espacio, y por ello debe éste llenarse hasta una cierta señal 5 c. c., lo que se logra comprimiendo con un tubo de vi-

drio G encerrado en el recipiente la muestra; tubo que a la vez evita un desplazamiento de la nitrocelulosa o pólvora hacia arriba al evaporarse la humedad.

La prueba se lleva a cabo de la siguiente manera: En el recipiente, previamente pesado, se hace el vacío, probando éste comparándolo con el estado barométrico en el momento y dejando largo tiempo el aparato en reposo. Se cierra a continuación la llave H' y se introduce el recipiente en el baño, calentando hasta una determinada temperatura. Pasados diez minutos es, por elevación del mercurio, comprimida el agua condensada de la muestra en la parte alta del manómetro; extraordinario cuidado debe tenerse en alejar del aparato toda el agua condensada, que de otra forma produciría una absorción del NO, y por lo mismo, una disminución de presión. Una vez eliminada el agua, se sitúa la superficie de mercurio que está en el lado del manómetro adyacente al recipiente en la señal *m*, y el punto cero de la escala, en la superficie mercurial del otro lado manométrico. Esto se realizará antes de cada lectura, que se efectúan de quince en quince minutos y cerrada siempre la llave H. Terminado el ensayo, se saca del baño mediante la cuerda el recipiente de descomposición; se deja enfriar, vuelve a pesarse después de restablecida la presión atmosférica, y se tiene la pérdida de peso. Se relacionan las presiones con un gramo de sustancia calentada. Obermüller señala que una buena nitrocelulosa para pólvoras no debe, en el primer cuarto de hora (después de eliminada la humedad), mostrar un aumento de presión superior a 20 milímetros. El único inconveniente encontrado en el aparato de Obermüller es la condensación de los productos de descomposición en las partes frías del aparato; inconveniente salvado por Taliani interponiendo un tapón de parafina entre el tubo de calefacción y el manómetro. Pudimos comprobar, al utilizarlo en la fábrica de Santa Bárbara como verificador de taller, una gran mejora en la exactitud del método.

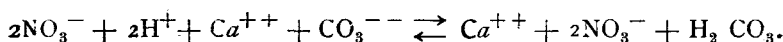
*Pruebas de estabilidad a la temperatura ordinaria.*—Todas aquellas pruebas que determinan la estabilidad de la nitrocelulosa o pólvora a temperatura relativamente elevada, muy superior, desde luego, a aquella a que la pólvora se acostumbra conservar, introducen, naturalmente, en el fenómeno un factor desconocido, pues puede ofrecerse la duda de si al elevar la temperatura se produce simplemente un aceleramiento de la reacción de descomposición o se varía la naturaleza misma de ésta. La pólvora sin humo tiene una temperatura de inflamación comprendida entre 165° y 175° C., y únicamente se inflama si

se la calienta hasta alcanzarla. Puede, no obstante, provocarse la inflamación espontánea calentándola durante cierto tiempo a temperatura inferior (130-135° C.), debido a que a estas temperaturas la descomposición procede con tal rapidez que no da tiempo a que el calor producido por la reacción se difunda en su mayor parte, ocasionando una elevación en la temperatura de la pólvora que permite alcance ésta en determinados puntos la correspondiente a la inflamación. Por esto, volvemos a insistir, consideramos nosotros que las pruebas de estabilidad efectuadas a tales temperaturas presentan un mínimo interés. Y el ideal consistiría en llevar a cabo las pruebas a temperatura que se separe lo menos posible de aquella a que la pólvora debe almacenarse. Naturalmente que, a estas temperaturas más bajas, la descomposición se verifica con mucho mayor lentitud; el período de observación tiene que ser, necesariamente, mucho más largo, lo que puede ocasionar inconvenientes de orden práctico, y tal vez lo mejor fuere decidirse por un método mixto, resultante de la combinación de los dos (alta y baja temperatura), tanto más cuanto la prueba a la temperatura ordinaria suministra únicamente indicación sobre el estado en que la nitrocelulosa o la pólvora se encuentran en aquel determinado momento, pero no permite seguir en sus varias fases la descomposición.

*Método potenciométrico.*—Los resultados del ensayo de estabilidad mediante la medición del pH, método de Hansen, pueden ser sumamente interesantes en la investigación de pólvoras incluso con nitroglicerina, y el principio sobre el que se basa es el siguiente: La nitrocelulosa (pólvora sin humo) es una sustancia que siendo completamente insoluble en el agua, prácticamente no envía ningún ion a la misma cuando se lava con ella. Pero si se la calienta por algún tiempo a temperatura elevada, se forman productos de descomposición, que pasan, en parte, a solución en el agua, disociándose. Si, pues, a la celulosa o pólvora, parcialmente descompuesta, la tratamos con agua, se produce una concentración iónica dependiente de la importancia de la descomposición. Naturalmente que los iones serán de diversas especies, y unos tendrán carga positiva y otros negativa, cationes y aniones. Hansen intentó seguir el proceso de descomposición determinando la concentración iónica a ciertos intervalos de tiempo durante la calefacción de la muestra. Pero él, sin duda por la gran precisión con la que puede determinarse la concentración de iones  $H^+$ , procedentes de la disociación electrolítica del agua y los ácidos, sustituyó por ésta su primera idea de valerse de la concentración iónica total. Tiene, sin embargo,

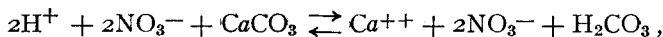


este recurso un grave inconveniente: la concentración de iones  $H^+$  no depende solamente del ácido que queda libre, consecuencia de la descomposición, sino también y en cantidad considerable de otras sustancias que pueden estar presentes en la pólvora o nitrocelulosa. Los métodos de purificación de la nitrocelulosa en las fábricas exigen el empleo de cantidades importantes de agua, y ello puede originar la presencia en la misma de carbonato cálcico, sal de una base fuerte y un ácido débil. Esta sal reaccionará con el ácido nítrico, producto de la descomposición, en la forma siguiente:



El ácido carbónico muy poco dissociado resta iones  $H^+$  de la disolución, y ellos escapan, por tanto, a la determinación, según el método Hansen. Y puede ocurrir, si la proporción de carbonato es de alguna importancia, y nosotros lo hemos comprobado para nitrocelulosas con 1,50 por 100 de carbonato, que se presenten los vapores rojos antes que el potenciómetro acusase una eventual descomposición. El método, por tanto, adolece de este grave inconveniente, que limita su empleo a nitrocelulosas libres de carbonato cálcico, lo que prácticamente es imposible de lograr si las industrias de fabricación deben preparar un producto de la requerida estabilidad. De otra parte, los datos que se hallan en las publicaciones de Hansen acusan una estabilidad satisfactoria para una pólvora calentada a  $130^\circ C.$ , temperatura de deflagración, y no se trata de una errata, pues también señala estabilidad satisfactoria a las temperaturas de  $139^\circ C.$  Hay, pues, algo más que afecta de modo especial la prueba; por ejemplo: el cierre con un tapón de goma, que debe prohibirse cuando se trata de recoger cuantitativamente los productos formados en la descomposición. Cuando en el interior del tubo se desarrollan presiones, siempre es posible que los productos gaseosos se hayan escapado entre el tapón y el tubo; y aun si esto no ocurre, parte de los productos seguramente serían perdidos al abrir los tubos para añadir el agua. De aquí se deriva la necesidad de emplear en la prueba tubos de cierre especial como los utilizados en el método Bergmann-Junk. Sin embargo, no debe condenarse en absoluto el principio de determinación de los productos de descomposición por vía electroquímica. La conductividad de las soluciones está en relación con la concentración de los iones; pero como no todos los iones se comportan igualmente en el transporte de electricidad, no bas-

taría en la práctica un método de determinación de la concentración total de los iones, si bien el inconveniente de que hablamos al determinar el  $pH$ , consecuencia de la presencia de sustancias extrañas en la muestra, no tiene más que muy poca importancia en el caso de la conductibilidad. Si consideramos la reacción ya anteriormente indicada:



los dos cationes  $H^+$  desaparecidos de la solución se compensan con el ión  $Ca^{++}$  con dos cargas positivas, con lo cual la conductividad de la solución no varía, pues si indudablemente el número de transporte, que como es bien conocido mide la parte que toma en la conductibilidad un ión, es para el catión  $H^+$  mucho más elevado que para el ión  $Ca^{++}$ , aproximadamente en la relación de 3 a 1; a pesar de ello, debe tenerse presente el hecho de que se mide no el transporte de un ión sino el total de todos, por lo cual el fenómeno arriba indicado influye en muy pequeña proporción. No ofrece, pues, duda que el aumento de conductibilidad está en relación con la formación de ácido procedente de la descomposición de la nitrocelulosa o pólvora, lo que no tiene lugar enteramente en el caso de la concentración de iones  $H^+$ . La aplicación práctica de este método ha sido llevada a cabo por Nauckhoff-Philip, así como por Bruin y Paure. El aparato, muy complicado, utilizado por Will en su clásica prueba de estabilidad, en la cual la nitrocelulosa seca se calienta en baño de aceite a temperatura de  $135^\circ C.$ , y los gases desprendidos se arrastran mediante corriente de  $CO_2$ , obligándolos a pasar sobre cobre al rojo, para reducir los óxidos de nitrógeno a  $N_2$  libre, cuyo volumen se mide en tubo graduado sobre lejía potásica para absorber el  $CO_2$ , fué notablemente simplificado por Nauckhoff, quien hace pasar los gases de la descomposición por agua, midiendo seguidamente la variación, a determinados intervalos de tiempo, de la conductividad eléctrica. La absorción incompleta de los gases hizo que los resultados obtenidos no fueran satisfactorios. Philip trató de perfeccionar el método y utilizarlo, no para la nitrocelulosa, sino para diferentes cuerpos de la serie aromática nitrados, adicionando al líquido de absorción agua oxigenada y observando las variaciones de conductividad. Durante nuestra guerra, y con motivo de unos accidentes ocurridos en la fábrica de la Sociedad Española de Explosivos de la Manjoya, hicimos una serie de experiencias sobre pólvoras, con un aparato de circunstancias que no ofrecía grandes garantías. Fuera por

esto o por defectos inherentes al método en sí, es lo cierto que no encontramos ventaja con su empleo sobre la prueba Bergmann-Junk, por ejemplo.

Los trabajos de Bruin y Pauw demostraron de modo concluyente que puede considerarse excluída la inflamación espontánea de la pólvora sin humo o nitrocelulosa, aun en las condiciones más desfavorables, a condición de eliminar en una u otra forma los productos gaseosos de la descomposición que se esparcen en la atmósfera de la misma. Y fueron estas interesantes experiencias las que determinaron la introducción en las pólvoras sin humo de sustancias capaces de fijar los productos de la descomposición, anulando de tal forma su perjudicial acción catalítica, destacando entre todas la dimetil-difenil-urea simétrica (centralita II),  $\text{CON}_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , que retiene los productos nitrosos, formando con ellos compuestos que no ejercen ninguna influencia ulterior sobre el proceso de descomposición del explosivo. Son las sustancias llamadas "estabilizadoras", muy diferentes a las conocidas como "enmascaradoras", tipo de las cuales es, por ejemplo, el sublimado, que al ocultar los vapores nitrosos y hacer inútil cualquier prueba de estabilidad actúa, aparentemente sólo, como estabilizadora, pero de manera por completo falsa, ya que el verdadero estabilizador retarda el proceso de descomposición y prolonga, por tanto, de modo considerable la vida de la pólvora. Precisamente porque el calor liberado en la descomposición de la pólvora no puede enmascararse se han desarrollado métodos de determinación de la estabilidad, basados no sobre el examen o medida de los productos de descomposición, sino sobre el calor liberado, que suele designarse como calor de descomposición. Mas en estas pruebas hay una diferencia, según que la pólvora sea o no del tipo con estabilizante. Si lo tiene, el calor desprendido se debe en parte a la descomposición misma, pero en parte también a la combinación que tiene lugar entre los productos de descomposición y el estabilizante. Por esta causa, a igualdad de velocidad de descomposición, la pólvora con estabilizador desarrolla en total **más calor** que aquella sin él. De todos modos, se comprende que si fuera posible medir con suficiente exactitud el calor liberado podríamos seguir todo el proceso completo de descomposición, independientemente de la sustancia extraña que la pólvora pudiera contener. Hess aplicó este método de determinación de la estabilidad calentando la pólvora a 70° C., introduciendo en la muestra un termómetro, mientras otro segundo termómetro medía la temperatura exterior. La diferencia entre las dos

lecturas proporcionaba indicación de la velocidad de descomposición. Una buena sustancia estabilizante fija los productos nitrosos que se forman en la descomposición, reaccionando con ellos para formar combinaciones inocuas, impidiendo así que los productos de la descomposición aceleren por vía autocatalítica la descomposición misma. Continúa, por tanto, mucho tiempo la descomposición en un estado caracterizado por su velocidad extremadamente reducida, o sea la pólvora en el período estable, y sólo cuando el estabilizante se consume, la reacción procede rápidamente y ocasiona el deterioro completo de la pólvora. Los estabilizantes hacen sumamente difícil la determinación de la estabilidad intrínseca de un explosivo, puesto que los productos de la descomposición vienen a fijarse sobre el estabilizador, siendo sustraídos a nuestra observación, y por lo mismo sin que las pruebas corrientes puedan indicarnos su presencia, que únicamente se manifestará al agotarse el estabilizante.

*Descomposición de las pólvoras.*—El proceso de descomposición de las pólvoras sin humo se verifica siempre aun a temperatura ordinaria; pero las investigaciones de Muraour han hecho observar que la descomposición de la nitrocelulosa puede ser debida a dos causas generales: termólisis e hidrólisis, siendo esta última la causa real de deterioro de la nitrocelulosa a la temperatura del ambiente. Es interesante, sin embargo, señalar que en los usuales ensayos de estabilidad desempeñan un papel muy importante los dos factores, ya que debido a la descomposición por el calor se producen suficiente ácido y agua para originar la hidrólisis de la pólvora. Hemos efectuado nosotros, siguiendo las indicaciones, poco concretas, de Hansen, una serie de experiencias sobre el comportamiento de las pólvoras sin humo; Lam. F. Mauser Fil 34, y la también Lam. progresiva tipo G con 97,75 por 100 de nitrocelulosa, cuadrada, de 1,20 a 1,50 milímetros de lado; 0,25 a 0,35 milímetros de espesor, y densidad gravimétrica de 810 a 860, calentándolas con agua. Los ésteres se hidrolizan inicialmente en esta operación, y el ácido nítrico diluido producido ocasiona, por ulterior hidrólisis, la rápida descomposición de la pólvora. En una retorta de cristal, de cabida de un litro, introducíamos 15 gramos de pólvora y agregábamos 350 c. c. de agua, calentando el conjunto durante cinco horas a la ebullición, previa la colocación en el matraz de un refrigerante a reflujo. Se dejaba enfriar el líquido y se tomaban al siguiente día 20 c. c. del mismo para determinación del pH, sustituyendo en el matraz el líquido extraído por agua destilada, repitiendo la ebullición

el mismo número de horas y determinando como anteriormente el pH en otra muestra de 20 c. c. Así se continuaba determinando la acidez hasta casi agotamiento de la solución del matraz. Aparte los ensayos a la ebullición 105° C., se realizaron también a 80° y 70° C., utilizando termostatos a temperaturas constantes. Mientras, en la pólvora Lam. F. Mauser Fil. 34, las diferencias en los valores de pH, después de seis períodos de calentamiento de cinco horas, sufrieron las siguientes variaciones:

Número de los períodos	Valores del pH
0	4,65
1	2,50
2	2,33
3	2,21
4	2,06
5	1,87
6	1,75

con un descenso total de 2,90; en el caso de la pólvora progresiva G con 0,75 por 100 de difenilamina como estabilizante, y 2 a 4 por 100 de centralita o alcanfor, se obtuvieron:

Número de los períodos	Valores del pH
0	5,06
1	4,90
2	4,05
3	3,75
4	3,30
5	3,17
6	3,01

con descenso total de 2,05 y un pH final bastante más elevado, indicador de mayor estabilidad en la pólvora.

*Estabilidad de almacenaje (Conservación).*—Consecuencia de determinadas influencias exteriores, tales como la luz, cambios de temperatura, etc., sufre en el almacenaje la nitrocelulosa una descomposición, y la comprobación de su conservación constituye la mejor medida de la estabilidad, teniendo en cuenta que en estos casos la nitrocelulosa se almacena en condiciones muy aproximadas a las naturales. El método seguido consiste en almacenar cantidades importantes de

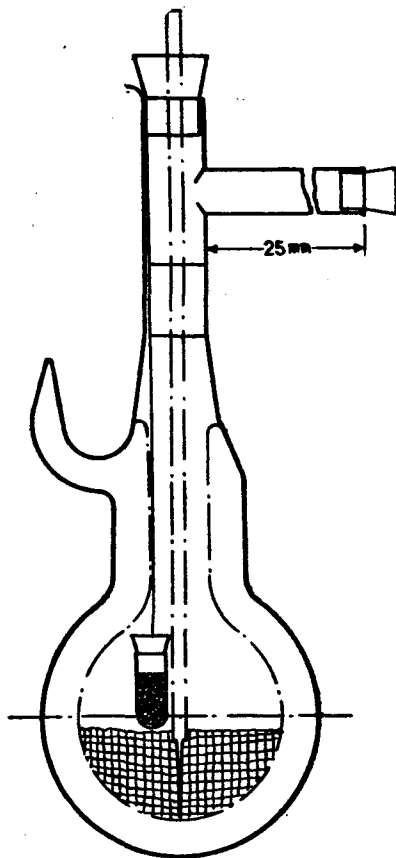
nitrocelulosa o pólvora en condiciones variables y periódicamente tomar muestras, en las cuales, por los procedimientos ordinarios, se determina la estabilidad química. Con frecuencia, en estos ensayos, especialmente en la nitrocelulosa gelatinizada (pólvoras) se encuentran fuertes desviaciones en relación a lo que pudiera esperarse partiendo de la estabilidad inicial. Y este hecho precisamente confirma que las diferentes pruebas de estabilidad, a que venimos refiriéndonos en este trabajo, no permiten ninguna afirmación categórica sobre su conservación.

Esencialmente, los métodos de estabilidad corrientes lo que permiten precisamente es, por adelantado, reconocer grandes diferencias en la conservación, tratándose de productos inestables. A medida que la estabilidad disminuye, aumenta la solubilidad y disminuye el contenido en nitrógeno. El almacenaje se lleva a cabo en termostatos y a temperaturas un tanto elevadas: 30°, 40°, 50°, 60°, 75° y 100° C.; según sea la temperatura, exige más o menos tiempo, y, por consiguiente, es una prueba práctica aplicada en casos especiales como verificador. Como la nitrocelulosa se conserva en buen estado a 40-50° C. durante uno o dos años; a 60° C., sesenta a cien días, y a 75° C., de ocho a diez días, no es un método permanente que se aplique generalmente. En estado seco, la nitrocelulosa no se almacena, por lo general, mucho tiempo, sino que se conserva humedecida con el 15 por 100, y más, de agua, con lo que disminuyen grandemente los peligros, ya que una sobrecalentación no puede producirse y los productos ácidos separados que pueden actuar como hidrolizadores se diluyen, aparte de que solamente para fines muy especiales sufre la nitrocelulosa largo almacenaje. Desmaroux sostiene que la descomposición de la nitrocelulosa, en ausencia de reacciones secundarias causadas por óxidos de nitrógeno, probablemente se debe a combustiones internas (por oxígeno de los grupos  $\text{NO}_2$ ) de uno de los anillos anhidro-glucosa de la cadena; esto resulta en partición de la misma, mientras las unidades de anhidro-glucosa próximas son solamente modificadas ligeramente. Si los óxidos de nitrógeno no son drásticamente eliminados, forman con el agua presente una solución acuosa de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HNO}_2$ , constituyendo el medio para reacciones secundarias, que pueden clasificarse como sigue: 1), oxidación de las unidades de anhidro-glucosa; 2), hidrólisis de los grupos nitrato, y 3), partición de la cadena. Pero, asimismo, el agua, según indicamos, desempeña un importante papel en la descomposición de la nitrocelulosa por hidrólisis. A temperaturas entre 15° y 20° C., el agua no ejerce acción alguna sobre nitrocelulosas satisfactoriamente preparadas, aun

después de veinte a treinta años. A 50-75° C., en atmósfera húmeda, la destrucción de la nitrocelulosa es rápida. Ya manifestamos anteriormente que la hidrólisis inicial del éster causa la formación de  $\text{HNO}_3$  diluido, el cual, por posterior hidrólisis, ocasiona la rápida descomposición del producto. La acción sobre la nitrocelulosa del ácido nítrico depende fuertemente de su concentración. Hemos podido comprobar en numerosos ensayos de la pólvora sin humo, que mientras que ella no esté completamente seca, una disminución de su contenido en humedad, siempre que conserve vestigios de ácido libre, origina un crecimiento de la velocidad de descomposición; una gran cantidad de agua, diluyendo al  $\text{HNO}_3$ , retarda o para completamente la descomposición. No obstante, es en todo caso preciso una mínima concentración de  $\text{HNO}_3$  para producir la hidrólisis. Aunque el nitrato de celulosa es un éster, la separación de los grupos  $\text{NO}_2$  no es satisfactoriamente efectuada por los agentes comunes de saponificación (soluciones acuosas alcalinas), dado que tal separación va acompañada por gran oxidación y descomposición de las moléculas de la nitrocelulosa. Un estudio cuantitativo de la descomposición alcalina de la nitrocelulosa pone de manifiesto la formación de pequeñas cantidades de  $\text{CO}_2$ , al propio tiempo que grandes cantidades de los grupos  $\text{NO}_2$  son reducidos a  $\text{NO}$ . La cantidad de  $\text{CO}_2$  y sustancias reductoras parece estar relacionada con la concentración de álcali, relación de álcali a nitrocelulosa y al tiempo de acción y temperatura. Así, la regeneración de la celulosa desde la nitrocelulosa mediante desnitración se practica comercialmente en la fabricación del rayón por el "proceso nitrocelulosa", y es efectuada por agentes hidrolíticos reductores, tales como los hidrosulfuros alcalinos. También puede llevarse a cabo la desnitrificación de la nitrocelulosa en el tratamiento con una mezcla ácida, más diluida que aquella usada en su preparación. Esta desnitrificación de la celulosa, sea con solución alcohólica de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$  o con mezcla ácida diluida es una reacción heterogénea entre micelas. La efectividad de la desnitrificación con soluciones ácidas diluidas disminuye con el aumento en el tamaño del anión ácido. Puede también desnitrificarse la nitrocelulosa por irradiación con luz ultravioleta, la velocidad de descomposición aumentando con la elevación de temperatura.

Hemos puesto de manifiesto la gran influencia que sobre la velocidad de descomposición de las pólvoras a base de nitrocelulosa ejerce el agua formada durante tal descomposición, hasta el punto que eliminando por una sustancia extraña dicha agua se logra retardar conside-

rablemente la reacción de descomposición. Hemos llevado a cabo con nuestras pólvoras reglamentarias experiencias muy interesantes, siguiendo las directrices de Bruin y Pauw, utilizando el anhídrido fosfórico, sulfato de cobre anhidro y el óxido de calcio; las dos primeras sustancias, eliminadoras del agua con formación de productos de reacción, sin ulterior acción sobre el proceso de descomposición de la pólvora, y la última, que a la vez que con el agua se combina con los compuestos nitrosos, sin que tampoco los productos formados ejerzan acción ulterior sobre el proceso de descomposición. Las vasijas utilizadas se representan en la figura; su capacidad es de 90 c. c. y en el espa-

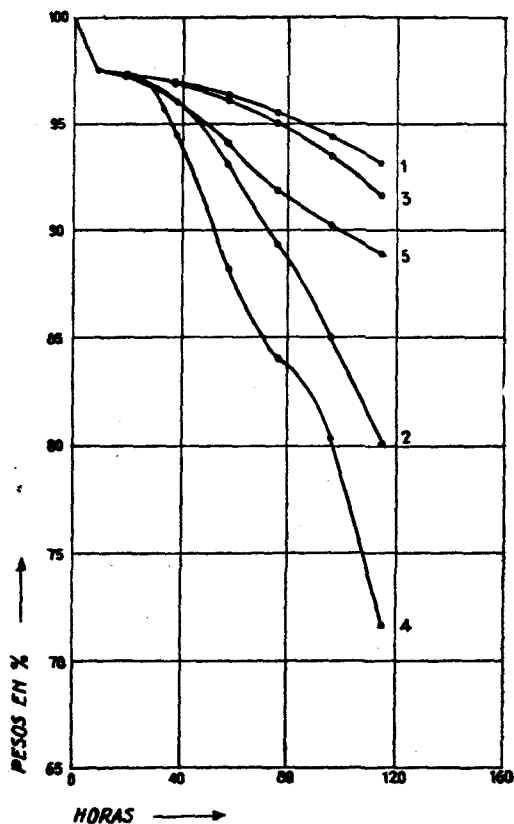


cio entre la doble pared, efectuado un vacío, al menos hasta 10 milímetros. En cada ensayo se emplearon 20 gramos de pólvora cortada en



pequeños cubos de 3-4 milímetros de lado. Este peso de pólvora corresponde, aproximadamente, en volumen a la mitad de la vasija. En el espacio libre se colocaba un tubito conteniendo la sustancia:  $\text{CaO}$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$  ó  $\text{CuSO}_4$  (un gramo); este tubo se fijaba con un alambre al termómetro y se mantenía en suspensión. La esfera del termómetro quedaba introducida en la pólvora y el tubo lateral de la vasija cerrado con un corcho. Las vasijas así preparadas eran colocadas en un termostato del tipo utilizado en la prueba de estabilidad Waltham-Abbey. Para protección del operador contra una eventual explosión se colocaba siempre delante del termostato una pantalla de vidrio. Todas nuestras experiencias fueron realizadas a la temperatura de  $110^\circ \text{C}$ .

Pólvora a la nitrocelulosa. Filiación 34. Nitrocelulosa con 12,5-12,7 por 100 de N., empastada con éter alcohol, 1,72 por 100 de humedad. Densidad gravimétrica, 848 gs. En el gráfico señalamos los resultados



obtenidos. La línea 4 representa la descomposición normal de la pólvora en ausencia de toda sustancia extraña en la atmósfera. La curva 1 representa la descomposición en presencia en la atmósfera de  $P_2O_5$ ; corresponde a la descomposición más lenta; el  $P_2O_5$  es una sustancia muy higroscópica que, probablemente a causa de la combinación con el agua para formar el ácido fosfórico, hace que el último disuelva una pequeña cantidad de los productos de descomposición, lo que se pone de manifiesto en la ligera coloración parda que toma durante la experiencia el ácido fosfórico. La línea 2 se refiere a la descomposición de la pólvora en una atmósfera conteniendo el sulfato de cobre anhidro. Esta sustancia actúa como deshidratante por fijación del agua de cristalización. Se observa al principio una gran influencia sobre el proceso de descomposición, pero al cabo de poco tiempo disminuye. Es perfectamente posible que en este caso la tensión de vapor de los hidratos formados desempeñe un papel importante si se tiene en cuenta la temperatura relativamente elevada a que la experiencia se efectúa. La línea 3 corresponde al  $CaO$ , sustancia, según indicamos, que retiene, a la vez que el agua, los compuestos nitrosos, no obstante la acción deshidratante es inferior a la del  $P_2O_5$ , y a pesar de que la cal actúa sobre los óxidos de nitrógeno, la velocidad de descomposición de la pólvora no sufre tanto retardo como en el caso del  $P_2O_5$ , de poder deshidratante más intenso. Esta experiencia demuestra de modo concluyente el papel considerable que desempeña la humedad de la atmósfera en las pólvoras de nitrocelulosa. Para poner aún más de manifiesto este hecho, efectuamos otra serie de experiencias sobre la misma pólvora, pero colocando en su atmósfera la dimetildifenilurea (centralita II), sustancia que no actúa sobre el agua y sí sobre los compuestos nitrosos. La línea 5 da a conocer gráficamente los resultados obtenidos. La acción retardatriz sobre la descomposición de la pólvora es inferior a la del  $P_2O_5$  y  $CaO$ , de acción deshidratante importante. Sin embargo, la centralita ejerce una acción retardatriz pronunciada sobre la descomposición y superior a la del  $SO_4Cu$ . En parte, se debe a que indirectamente también la centralita quita una pequeña cantidad de agua a la atmósfera. En efecto, los productos de descomposición de la pólvora están formados, en su mayor parte, de óxidos de nitrógeno, ácido nítrico, ácido nitroso y agua. La centralita se combina a los dos ácidos, rompiendo el equilibrio entre los óxidos de nitrógeno y el agua, contribuyendo así a formar de nuevo el ácido por combinación de estas sustancias; indirectamente, por tanto, se elimina una

cierta cantidad de agua, si bien la tensión de su vapor será todavía notable en la atmósfera de la pólvora. Un hecho a primera vista sorprendente se observa al calentar en la forma indicada las pólvoras de nitrocelulosa, consistente en ser más elevada al comienzo de la calefacción la pérdida de peso en presencia en la atmósfera de una sustancia extraña que en su ausencia. La explicación es, sin embargo, muy sencilla, si se tiene presente la diferencia existente entre el período de estabilidad y el de inestabilidad de la pólvora. Por mínima que sea, hay en el período estable una descomposición; pero los productos de la misma vienen, en su mayor parte, a ser retenidos por la pólvora, siendo, por tanto, muy débil la concentración de ellos en la atmósfera. Al introducir ahora una sustancia extraña capaz de fijar dichos productos, se rompe el equilibrio entre la pólvora y la atmósfera; la primera cederá los productos de descomposición a la última, y la pólvora perderá, por consiguiente, peso. En definitiva, que la diferencia en la disminución de peso observada en el período de estabilidad, menor cuando no existe sustancia extraña en la atmósfera, se debe no a una menor velocidad de reacción, sino a que en este caso la pólvora retiene los vapores nitrosos, mientras que éstos son sustraídos a la misma en presencia, por ejemplo, de  $\text{CaO}$ . Hemos procurado convencernos de la exactitud de la explicación anterior con la siguiente experiencia: Introducíamos en la atmósfera de la pólvora  $\text{CaO}$ , y con ello la reacción de descomposición evolucionaba con lentitud; al cabo de cierto tiempo retirábamos la sustancia extraña, observando que la reacción no se modificaba bruscamente, sino que nuevamente aparecía un período muy corto de estabilidad. Esto se halla de completo acuerdo con la manera de considerar el proceso de descomposición de la pólvora. En efecto, calentando la pólvora en presencia de una sustancia que aleja de la atmósfera los productos de descomposición necesariamente existirá una débil concentración de ellos en la misma; y como siempre hay un equilibrio de adsorción entre los productos de descomposición presentes en la atmósfera y aquellos que son adsorbidos por la pólvora, también será mínima la cantidad de productos de descomposición adsorbidos en la superficie de ésta. Si, por consiguiente, en un momento dado se sustrae a la atmósfera la sustancia extraña, los productos de descomposición nuevamente formados no serán puestos en libertad más que en pequeña cantidad, y serán adsorbidos en su mayor parte por la pólvora. Se producirá pues, al principio una más débil reducción de peso; un nuevo período de estabilización nace, correspondiendo por

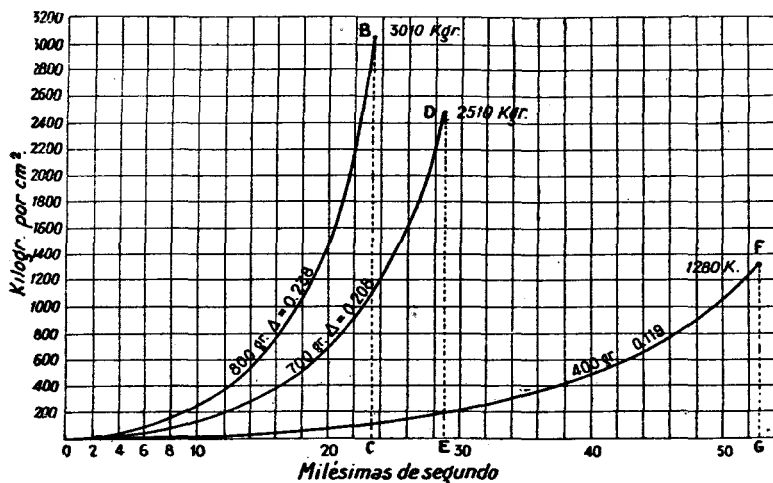
completo al que presenta la pólvora o la nitrocelulosa, exentas de todo estabilizante. Y la acción reversible se producirá si en el periodo autocatalítico alejamos, en un momento dado, los productos de descomposición de la atmósfera introduciendo una sustancia capaz de combinarse con ellos. En este caso, la pólvora está saturada de productos de descomposición; si súbitamente baja en la atmósfera la concentración de ellos, la pólvora abandonará aquellos de que está saturada hasta que se restablezca el equilibrio entre la atmósfera y los gases adsorbidos. Al comienzo, por tanto, se presentará una fuerte disminución de peso, no atribuible a una velocidad de reacción más grande, sino a la pérdida de productos de descomposición que habían sido adsorbidos.

Se deduce de cuanto venimos exponiendo que para la pólvora a base de nitrocelulosa, el agua formada durante la descomposición ejerce gran influencia sobre su velocidad de descomposición, y que se retarda considerablemente ésta eliminándola por medio de una sustancia deshidratante, introducida en la atmósfera de la pólvora. Vimos que dió el mejor resultado el  $P_2O_5$ , siguiéndole después el  $CaO$ , que elimina el agua y los productos nitrosos. Parece, pues, recomendable colocar cierta cantidad de  $CaO$  en la atmósfera de la pólvora para conservarla, prolongando de tal forma su vida y evitando los peligros de una combustión espontánea. No siempre, sin embargo, es esto posible; hay multitud de casos en los que la pólvora, para proporcionar resultados balísticos regulares, debe contener una cantidad de humedad tan constante como sea posible, y entonces el empleo de la cal viva es perjudicial y debe sustituirse por otra sustancia estabilizante, no higroscópica, como la centralita, por ejemplo. Por lo demás, la cal viva  $CaO$ , siendo muy barata y fácilmente manejable, no modificable en su aspecto exterior por la reacción con los productos de descomposición, en tanto la centralita origina productos líquidos y volátiles, deberá ser preferida en todos los casos en que no perjudique a las exigencias balísticas de la pólvora. Desde hace mucho tiempo, la práctica ha señalado a los fabricantes de pólvora que la humedad en la atmósfera acelera la descomposición de la pólvora sin humo de modo notable, pero se pensaba siempre en la humedad procedente del exterior y no se prestaba atención al agua formada en la descomposición de la pólvora. Por esto no se daban cuenta del hecho de que embalar las pólvoras en cajas herméticamente cerradas, como se realiza generalmente, no responde a una buena conservación y puede ser perjudicial

en ocasiones. Solamente deberá ser recomendable un embalaje herméticamente cerrado si al mismo tiempo contiene una sustancia capaz de eliminar los productos de descomposición de la pólvora, especialmente el agua. No olvidemos tampoco que de cuanto venimos señalando debe deducirse que en cualquier clase de pólvora evolucionan dos especies de descomposición, cada una con su velocidad propia: una reacción que se verifica a la velocidad del período estable y una reacción caracterizada por la velocidad de un proceso autocatalítico. Y que es únicamente la concentración de los productos de descomposición en la atmósfera la que determinará la velocidad de descomposición que la pólvora acusa, siendo posible hacer aparecer a voluntad una u otra de estas velocidades eliminando o no los productos de descomposición de la pólvora.

*Influencia de la presión sobre la velocidad de combustión de las pólvoras.*—Vieille había admitido para las pólvoras de nitrocelulosa una ley de la forma  $V = KP^a$ , en la que  $V$  es la velocidad de combustión,  $P$  la presión y  $a$  tenía para las pólvoras de nitrocelulosa el valor  $2/3$ , y para las pólvoras de nitroglicerina, el valor  $0,55$ . Charbonnier, Schmitz y otros experimentadores sostienen que la ley de combustión debiera ser expresada bajo la forma  $V = bP$ , es decir, que la velocidad de combustión sería rigurosamente proporcional a la presión. Pero las más recientes experiencias de G. Aunis y H. Muraour han puesto de manifiesto que la ley debe ser expresada bajo la forma  $V = a + bP$ . El término  $[a]$ , correspondiendo a la aportación de energía por conductibilidad; el término  $[b]$ , a la aportación por choques moleculares. Si la ley  $V = bP$  fuera exacta, el área de la curva presión-tiempo debería permanecer constante a toda densidad de carga, es decir, que las áreas OBC, ODE y OFG deberían ser iguales. La disminución de presión debería ser exactamente compensada por el aumento en la duración de combustión. Pero la experiencia demuestra que no ocurre así y que el área disminuye progresivamente a medida que baja la densidad de carga. Esta disminución de  $\int Pdt$  (área de la curva presión-tiempo) no es importante más que a presiones inferiores a 1.000 kilogramos por centímetro cuadrado. Se podrá juzgar por el examen del gráfico indicador de cómo varía el  $\int Pdt$  de una pólvora que se supone quemar durante toda la combustión bajo diversas presiones constantes. Arbitariamente, hemos tomado igual a 100 el valor de  $\int Pdt$  para una presión infinita; se observa que este valor es aún cercano de 90 quemando la pólvora bajo una presión constante de 1.000 kilogramos por centímetro cuadrado y de 80 para una presión constante

de 400 kilogramos por centímetro cuadrado, por debajo de la cual el área disminuye muy rápidamente. En la fórmula  $V = a + bP$  el término constante  $[a]$ , independiente de la presión, ya hemos indicado que corresponde a una aportación de energía por conductibilidad. Operando sobre gran número de pólvoras a la nitroglicerina, de composiciones muy diferentes, H. Muraour encontró que el valor del término  $[a]$  es igualmente independiente de la composición química de la pólvora, es decir, de la temperatura de los gases emitidos por ella. Representando por  $V$  la velocidad de combustión en milímetros por segundo (disminución de espesor de las láminas, tubos o partículas cilíndricas), el valor



de  $[a]$  se ha encontrado siempre igual a 10 milímetros por segundo. El valor de  $[b]$ , por el contrario, varía, exponencialmente, con la temperatura de los gases emitidos, siendo su logaritmo una función lineal de la temperatura absoluta  $T$  de explosión de la pólvora. Las experiencias llevadas a cabo sobre gran número de pólvoras tipo moderno sin disolvente, formadas de proporciones variables de nitrocelulosa con 11,7 por 100 de N, nitroglicerina y centralita, el valor de  $[b]$  puede ser calculado para pólvoras con humedad normal de 0,6 por 100 por la fórmula:  $\log (1.000 b) = 1,188 + 0,308 T/1.000$ , y para pólvoras secas, por la fórmula:  $\log (1.000 b) = 1,214 + 0,308 T/1.000$ . La fórmula  $V = 10 bP$  (el término  $[b]$ , siendo calculado a partir de  $T$ ) permite determinar las curvas presión-tiempo muy de acuerdo con las

obtenidas experimentalmente, en límites muy extensos, tanto para la temperatura de los gases emitidos entre 2.100° y 4.100° C. como para las presiones máximas entre 200 kgrs. y 4.500 kgrs. por cm.<sup>2</sup>

*Influencia de la humedad sobre la velocidad de combustión de las pólvoras coloidales.*—Las pólvoras coloidales son sumamente sensibles a las variaciones en la cantidad de humedad. Vieille ya indicó que por cada aumento de humedad del 1 por 100 disminuye un 13 por 100 la velocidad de combustión de una pólvora de nitrocelulosa. H. Muraour y G. Aunis, en sus investigaciones experimentales, encontraron que el 1 por 100 de humedad aumenta en 10,8 por 100 el  $fPdt$  (inversa de la vivacidad) de una pólvora a la nitroglicerina del tipo sin disolvente, y, asimismo, aumenta el 12,8 por 100 el  $fPdt$  de una pólvora a la nitrocelulosa.

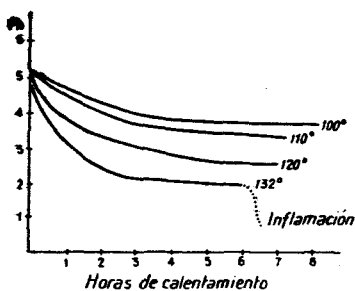
Nos hemos ocupado con algún detenimiento de examinar los métodos más usuales empleados en la determinación de la estabilidad de las pólvoras de nitrocelulosa, y llegamos a la conclusión de la no existencia de uno que reúna todas las condiciones exigidas para las citadas pólvoras. Mayores son aún las dificultades presentadas al ensayar las pólvoras con nitroglicerina, pues la volatilidad de ésta a temperaturas elevadas (en casi todos los métodos de ensayo se utilizan tales temperaturas) puede hacer sumamente dudoso el juicio que formemos basándonos en sus resultados sobre la estabilidad a la temperatura normal de conservación. La volatilización de la nitroglicerina, dependiente de las condiciones del ensayo —temperatura y tiempo de calentamiento, empleo del vacío, calentamiento en cápsulas abiertas o en recipientes cerrados—, hace variar durante la experiencia, de una parte, la composición química, y de otra, la naturaleza física (superficie, porosidad) de las muestras empleadas. Tienen ambos factores considerable influencia sobre el resultado del ensayo. La alteración en la composición química se produce tanto más rápida e intensamente cuanto más alta sea la temperatura a la que se realiza la experiencia y durante más tiempo se calienten a esa elevada temperatura las muestras de pólvora. Teóricamente, pues, los métodos practicados a temperatura baja tienen que considerarse como los más convenientes en cuanto al valor absoluto de sus resultados. Si, por tanto, ya en las pólvoras de nitrocelulosa con vistas a una aproximación a las condiciones normales de conservación recomendábamos las bajas temperaturas en la determinación de la estabilidad, tratándose de pólvoras con nitroglicerina, dicha recomendación tiene que ser forzosamente más terminante. De otra parte, exis-

ten, como es sabido, métodos de estabilidad que se fundan en la apreciación de la existencia o medida en cantidad de los productos de descomposición, y si en el caso de la nitrocelulosa no puede presentarse duda en lo relativo a la procedencia de ellos, tratándose de pólvoras con nitroglicerina no se sabe ciertamente si los productos de descomposición proceden de la pólvora propiamente dicha o de la nitroglicerina vaporizada, condensada o descompuesta en diferentes partes del aparato.

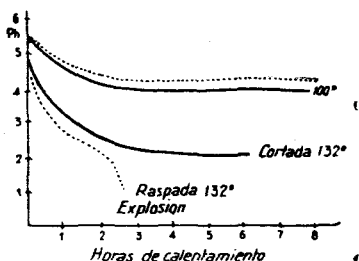
De los métodos empleados para determinar la estabilidad de los explosivos nitrados ya hemos indicado que se mostró, en cuanto a los resultados obtenidos y comodidad de los ensayos, particularmente interesante el de Hansen, midiendo sobre los extractos la concentración en iones  $H^+$  resultante de la descomposición del producto. El principio del ensayo aplicado muchas veces por nosotros, no solamente a pólvoras, sino a explosivos, tales como la pentrita y el  $T_4$ , consiste en llevar el explosivo a temperatura de 120-130° C. y medir, pasadas unas horas y a intervalos fijos, el pH del líquido donde se disolvieron los gases nitrosos producto de la descomposición, y con el cual se lavó el explosivo descompuesto. Las precauciones fundamentales del ensayo revisten en el caso de los explosivos nitrados importancia primordial, pues se trabaja con pH bajo (del orden de 1 a 4) y en medio oxidante. Las curvas del pH, en función de las horas de calentamiento del producto, muestran un decrecimiento progresivo, tanto más marcado cuanto el explosivo sea de menor estabilidad. Pues bien: el método aplicado a las pólvoras con nitroglicerina, siguiendo las instrucciones recomendadas en las pólvoras de nitrocelulosa, nos ha dado siempre una estabilidad menor para las primeras que para las últimas; a su vez, las pólvoras con nitroglicerina estabilizadas con centralita o ésteres tálicos son, entre todas las de su grupo, las más estables. Gluckmann ha puesto de manifiesto que, bajo la influencia de las radiaciones ultravioletas, el pH de las soluciones acuosas y el de las soluciones acetónicas de nitrocelulosa varía, y que estas variaciones son características de la estabilidad del producto, permitiendo su medida. En los gráficos se consignan los resultados de varios ensayos de estabilidad llevados a cabo por el método Hansen sobre pólvoras con nitroglicerina, cortada y raspada, caso este último de una marcada disminución en la estabilidad. También se aplica mucho a las pólvoras con nitroglicerina el método de Brunswig, determinando la constante de separación a 110° C. Las muestras de pólvora —tres a cinco gramos, en



cápsulas de cristal— se calientan en horno especial durante tres días (setenta y dos horas) a 110° C., determinando seguidamente la pérdida de peso. A continuación se calientan diariamente durante ocho horas, determinándose igualmente la pérdida de peso en cada caso. Si estas pérdidas son de igual magnitud, se está seguramente en la fase de descomposición de la pólvora, que se verifica de manera que la velocidad se mantiene largo tiempo invariable al mismo valor y nos da idea de la capacidad de resistencia de la masa de pólvora frente a los productos de descomposición, volátiles y no volátiles, que permanecen en contacto con ella. En la acción continuada de una temperatura alta sobre la pólvora las variaciones de peso muestran una regularidad que se halla en relación con la estabilidad de la misma. En las primeras horas se va-



ESTABILIDAD DE LA POLVORA SIN HUMO CON NITROGLICERINA



ESTABILIDAD DE LA POLVORA CON NITROGLICERINA CORTADA-RASPADA

poriza rápidamente la humedad, en cantidad de 0,5 a 2 por 100 del peso de pólvora. Después comienza a vaporizarse lentamente el residuo del medio de disolución volátil empleado en la fabricación —hasta un 8 por 100 del peso de pólvora—, y casi al mismo tiempo otras materias volátiles, tales como la nitroglicerina contenida. A partir de aquí (período de las setenta y dos horas) se produce fundamentalmente la descomposición química de la pólvora, la cual se efectúa bajo vivo desprendimiento de gases nitrosos y, según las circunstancias, ocasiona una acelerada disminución de peso. Y al final, cuando ya la cantidad principal de los óxidos de nitrógeno se ha desprendido, toma otra vez la descomposición una marcha lenta. La medida de la constante de separación nos da una indicación suficientemente precisa de la resistencia de la pólvora frente a los productos nitrosos.

Si designamos por  $[m]$  la pérdida de peso de la pólvora a la tem-

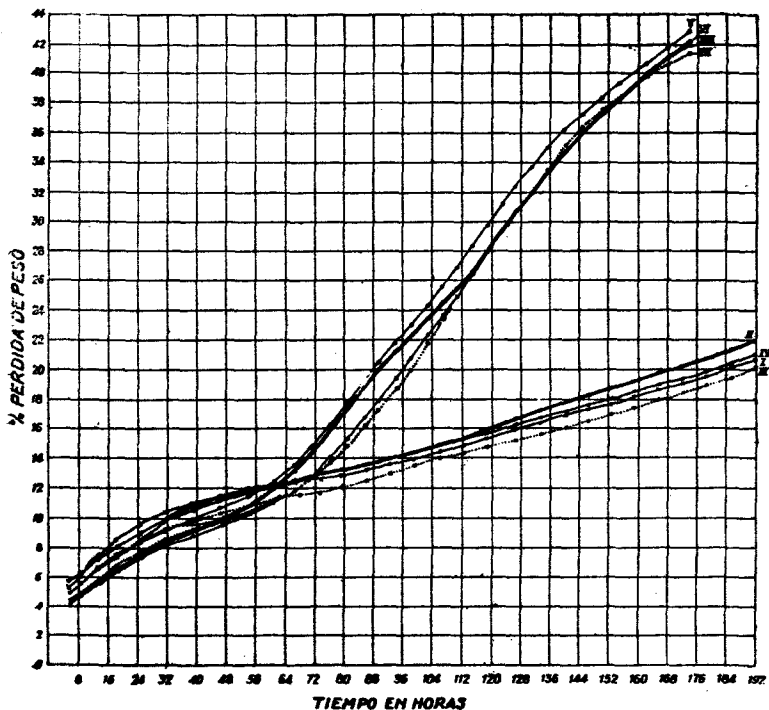
peratura elegida y por  $[t]$  el tiempo que la pólvora ha estado sometida a ella, la expresión  $\frac{\Delta m}{\Delta t}$  mide, en aquel momento, la correspondiente velocidad de descomposición; esta expresión representa la tangente que en un punto cualquiera de la línea curva de descomposición se trace. Si llamamos  $\alpha$  el ángulo que la tangente forme con el eje de las abscisas, así, la constante de separación  $\text{tang. } \alpha$  es la medida de la velocidad de descomposición y, por tanto, de la estabilidad de la pólvora.

Los resultados de nuestros ensayos sobre tres pólvoras con un contenido en nitroglicerina de 18,5 por 100 se consignan en el cuadro, en el que puede verse que las pólvoras 1 y 2 dan constantes de separación bajas, mientras la número 3, menos estable, da una constante de separación más elevada. En un trabajo de Brunswig realizado sobre ocho pólvoras aproximadamente de la misma composición química, 22,5 por 100 de nitroglicerina, 65 por 100 de nitrocelulosa, que habían soportado muchas horas de calor, se observaron diferencias esenciales en su estabilidad. Hasta sesenta o setenta horas de calentamiento la velocidad era prácticamente la misma en la disminución del peso; después de las setenta horas se separan las líneas curvas en dos grupos de a cuatro. Las cuatro pólvoras tipo del grupo con la más alta constante de separación (V a VIII) tenían, después de ciento noventa y dos horas de calentamiento a 110° C., la nitroglicerina totalmente perdida, y la nitrocelulosa, en el comienzo con 12,37 por 100 de N., poseía solamente 6,82 por 100 de N. y 2/3 de su peso primitivo. Las cuatro pólvoras tipo del segundo grupo, con más pequeña constante de

NUMERO CLASES DE POLVORA	8. — CONSTANTE DE SEPARACION A 110° C. EN UN PERIODO DE CALENTAMIENTO DE 200 HORAS														Promedio de la constante de separación entre 72 y 200 horas.		
	72-80	80-88	88-96	96-104	104-112	112-120	120-128	128-136	136-144	144-152	152-160	160-168	168-176	176-184		184-192	192-200
1. — Pólvora tubular año 1927 . . . . .	0'22	0'18	0'16	0'17	0'20	0'19	0'20	0'22	0'18	0'23	0'19	0'20	0'14	0'16	0'15	0'10	0'18
2. — Pólvora en laminillas del año 1941.	0'12	0'11	0'08	0'15	0'19	0'22	0'18	0'29	0'17	0'21	0'14	0'28	0'30	0'23	0'20	0'25	0'20
3. — Pólvora en laminillas año 1942. . .	0'90	0'83	0'70	0'49	0'55	0'32	0'30	0'22	0'19	0'13	0'13	0'11	0'07	0'06	0'08	0'06	0'34

separación (I a IV), habían soportado igualmente que las del primer grupo, y en el mismo límite de calor, una prolongada calefacción, pero

poseían aún un 9 por 100 de nitroglicerina, y su nitrocelulosa, originariamente con 12,24 por 100 de contenido en N., tenía aún el 11,48 por 100, así como el 34/35 de su peso primitivo. Como única causa de esta importante diferencia en la resistencia al calor se reconoció la falta de vaselina en las pólvoras inestables, mientras las relativamente estables contenían 2,4 por 100 de ella.



**MARCA DE LA DESCOMPOSICION A 110°C. DE POLVORAS DE NITROGLICERINA. DESIGUAL ESTABILIDAD**

El gráfico representa los resultados de estas experiencias tan interesantes de Brunswig, en las cuales se pone bien de manifiesto el papel importante de la vaselina en la estabilidad de las pólvoras con nitroglicerina. El aparato en que se efectúa la medida de la constante de separación consiste en un horno de doble pared, calentado a 110 grados centígrados, en el interior del cual hay un dispositivo giratorio en el que se colocan gran número de muestras de pólvora, al mismo tiempo que un termómetro. Consecuencia de la rotación del dispositivo a ve-

locidad de 20 a 25 revoluciones por minuto, se origina dentro del aparato una viva corriente de aire, la cual contribuye a la salida por la chimenea de los productos de separación formando gases y vapores.

*Viscosidad.*—El estado coloidal de la pólvora sin humo está influido por la viscosidad de la solución de nitrocelulosa, y las variaciones de esta viscosidad dan una medida de la estabilidad química de la misma. Se explica que sea así si se tiene presente que si bien el grado de viscosidad, por lo general, no es dependiente del contenido en nitrógeno, sí lo es de otras varias circunstancias, tales como la composición de la mezcla ácida en la nitración, temperatura y tiempo en que esta operación se lleva a cabo, el proceso de purificación seguido, la clase y tratamiento de la celulosa, particularmente su grado de blanqueo, el de pureza de la nitrocelulosa y la naturaleza química del medio de disolución. Las experiencias realizadas ponen de manifiesto una disminución de la viscosidad, por la prolongada trituración en tambores de la nitrocelulosa, seguida de cocción en agua, lo que indica que la pureza química, y con ella la estabilidad de la nitrocelulosa, y, acaso, un ácido o agua presente en la misma, deben tener gran importancia en la viscosidad. Generalmente, las soluciones de nitrocelulosa no obedecen a la ley de Poiseuille, según la cual el esfuerzo cortante de un líquido es directamente proporcional a la velocidad de corte. Wiggam estudió las propiedades de escurrimiento de un líquido sometido a varios esfuerzos cortantes y halló una fórmula que, modificada por Williamson, para tomar en consideración el radio del tubo del viscosímetro, expresa satisfactoriamente la afinidad de escurrimiento de todas las soluciones examinadas. Dicha fórmula es la siguiente:

$$\frac{V}{F^2 T} = a + b F,$$

en la que  $V$  = volumen de escurrimiento en el tiempo,  $t$ .

$a$  = constante correspondiente a la fluidez a un esfuerzo cortante CERO.

$b$  = constante, que es una medida del carácter estructural de la solución.

$$F^2 = \frac{R^3 F}{4};$$

$F$  = esfuerzo cortante.

$R$  = radio medio del tubo del viscosímetro.

La adición de agua o alcohol a soluciones de nitrocelulosa en varios disolventes decrece la viscosidad a un valor mínimo, más allá del cual ulteriores adiciones la hacen elevarse de nuevo. Adiciones de benceno o xileno aumentan la viscosidad de las soluciones de nitrocelulosa, a excepción de que el disolvente contenga como uno de sus componentes un alcohol, pues en este caso la viscosidad desciende a un mínimo para elevarse después. Es interesante observar que la viscosidad de una solución de nitrocelulosa es la misma para una definida proporción de solventes y no solventes, cualquiera que pueda ser el orden de adición a la nitrocelulosa, siempre que sean permitidos tiempo y agitación suficientes. El tanto por ciento de reducción de viscosidad por adición de diluyentes (adelgazadores) a la solución de nitrocelulosa no es proporcional al tanto por ciento de diluyente añadido, sino más bien al logaritmo de este valor. Solventes del mismo peso molecular y conteniendo el mismo número de grupos OH forman soluciones de nitrocelulosa de igual viscosidad. La relación entre la viscosidad de las soluciones de nitrocelulosa y el peso molecular del disolvente es independiente de la naturaleza química del disolvente dentro de grupos de constitución similar, tales como cetonas y ésteres alifáticos. Los electrolitos ejercen importantes efectos sobre la viscosidad de las soluciones de nitrocelulosa; así, por ejemplo, al aumentar en las soluciones concentradas de nitrocelulosa el contenido de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se produce un gran incremento en la viscosidad, mientras permanece ésta invariable en las soluciones diluídas. Electrodíálisis, ebullición en agua destilada o tratamiento con solución de hexametáfosfato sódico hacen bajar la viscosidad de las soluciones concentradas. La adición de HCl a soluciones de nitrocelulosa conteniendo CaO ocasiona una inmediata reducción de la viscosidad. Se trata de explicar este fenómeno en el hecho de formar la cal un complejo [nitrocelulosa-Ca(OH)<sub>2</sub>] que produce un incremento en la agregación de las partículas en la solución, y desde que el HCl no ejerce ningún efecto en las soluciones libres de CaO se admite que destruye el complejo. La presencia de pequeñas cantidades de cloruros, sódico o cálcico, causa un decrecimiento de la viscosidad inicial de las soluciones de nitrocelulosa en acetona, mientras que el amoníaco en las soluciones recientemente preparadas de nitrocelulosa en éter-alcohol hace aumentar de modo notable la viscosidad sin ejercer apenas acción sobre las soluciones viejas. La viscosidad de las soluciones de nitrocelulosa corrientemente disminuye con el tiempo, aumentando este decrecimiento con la exposición a la luz. Algunos atribuyen el hecho a

la influencia de los electrolitos, mientras otros afirman que la disminución en la viscosidad de la nitrocelulosa conservada en vasijas de vidrio se debe en gran parte a los álcalis de éste.

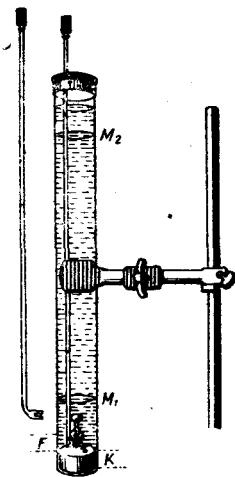
Soluciones de nitrocelulosa que presentan una viscosidad estructural —es decir, no obedeciendo a la ley de Poiseuille— sufren una disminución de la viscosidad total (viscosidad verdadera + viscosidad estructural) con la edad, mientras a soluciones de acuerdo con la ley de Poiseuille no les ocurre lo mismo. De esto parece desprenderse que el decrecimiento de viscosidad de las soluciones de nitrocelulosa con el tiempo no se debe a despolimerización de la nitrocelulosa, sino a destrucción de la estructura interna de la solución. La caída de viscosidad con el envejecimiento decrece gradualmente; en las mezclas acetona-alcohol la caída de viscosidad se incrementa con la proporción de acetona en el solvente. Las concentraciones de nitrocelulosa, variando del 2 al 16 por 100, grupo de soluciones diluídas, muestran la mayor caída en la viscosidad. Sin embargo, son muy interesantes las observaciones de Wehr, según el cual el decrecimiento en la viscosidad por envejecimiento es independiente de la concentración y del disolvente, con tal que este último sea puro. La degradación, medida por la variación en el grado de polimerización, es también independiente del grado original de polimerización. La caída de viscosidad es acelerada por ácidos y oxígeno y retardada por antioxidantes. Es conveniente determinar la viscosidad en aquel medio de disolución con el cual la nitrocelulosa va a ser tratada, puesto que, según indicamos, la viscosidad no sólo depende de la naturaleza física, sino también de la naturaleza química del medio de disolución, y por ello los valores obtenidos con medios de disolución diferentes no coinciden unos con otros. En general, es válida la regla de que medios de disolución con alto peso molecular dan soluciones más viscosas que aquellos con bajo peso molecular. La viscosidad en éter-alcohol es mucho más elevada que en acetona, y en disolución alcohólica de alcanfor, mayor que en éter-alcohol. Además, debe producir una más alta adición de alcanfor, con buena nitrocelulosa, un descenso de la viscosidad, y con mala, un aumento.

Llevamos a cabo numerosos ensayos sobre viscosidad de soluciones de nitrocelulosa procedente de la fábrica de Galdácano —Unión Española de Explosivos—, de la utilizada en la fabricación de pólvora de fusil, en éter-alcohol y en acetona. Nitrocelulosa con 12,50 por 100 de N. En la mezcla éter-alcohol fuimos variando la relación del primero al segundo, encontrando variaciones en la viscosidad que alcanza-

ban un mínimo para cierto valor de aquélla. Investigamos si este mínimo sería el mismo para todas las nitrocelulosas y para todas las concentraciones, sacando la consecuencia de que mientras la concentración no influye sí es dependiente del contenido en nitrógeno. La determinación de la más baja viscosidad tiene gran importancia para la uniformidad de la nitrocelulosa utilizada en la preparación de pólvoras. La adición de nitroglicerina no afecta a la más favorable relación alcohol-éter, dado que la nitroglicerina no actúa como medio de disolución y, por tanto, la viscosidad tan pronto se eleva como baja. En las disoluciones de acetona varía con el tiempo el rozamiento interno hasta alcanzar determinado valor. Por adiciones de agua a estas disoluciones, la viscosidad es reducida y pasa por un mínimo, sobre cuya situación influye también la naturaleza de la nitrocelulosa.

Para determinación de la viscosidad se utilizan diferentes aparatos, los cuales no permiten, por regla general, una comparación de los resultados. Para disoluciones muy flúidas se presta muy bien el viscosímetro Engler, que determina el tiempo en que una cantidad medida de disolución pasa por una estrecha abertura. Los valores son dados en grados Engler, obtenidos dividiendo los hallados para la nitrocelulosa examinada por los correspondientes al agua pura. El método Engler, aplicado a la nitrocelulosa, tiene el inconveniente de que durante el ensayo el medio de disolución se evapora y la disolución, por consiguiente, solamente puede emplearse una vez. La misma falta encontramos en el método Baume, actualmente utilizado en el servicio de pólvoras en Francia, que mide el tiempo que emplea el líquido o la emulsión en pasar entre dos referencias. Para evitar este grave inconveniente y ser, además, muy exacto y fácil en su manejo, utilizamos nosotros el viscosímetro Valenta, con las modificaciones de detalle, más que de principio, introducidas por la Sección de Investigaciones de la Centralstelle en Neubabelsberg. En este viscosímetro se determina el tiempo en el que una burbuja de aire de determinado tamaño asciende en el líquido a medir, que forma generalmente una columna de 50 centímetros de altura. En la figura se ve dentro del aparato una varilla de latón, que lleva en el extremo inferior, en ángulo recto, una horquilla en forma de arco que sirve para encaje y disparo de la bola de vidrio que cae a través del líquido sustituyendo a la burbuja de aire del viscosímetro Valenta. Las viscosidades así determinadas son las llamadas específicas, es decir, tomando como unidad el agua pura a cero grados o a veinte grados centígrados. La viscosidad absoluta es directamente pro-

porcional a la específica y se expresa según el sistema de medidas absoluto en dinas-segundo  $\times \text{cm}^2$  o *poises*. En estas medidas se utiliza para la viscosidad absoluta la fórmula  $\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 l V}$ , en la que  $r$  es el radio de la abertura;  $l$ , la longitud del viscosímetro;  $p$ , la diferencia



*VISCOSIMETRO  
de la Centralstelle Neubabelsberg*

de presión entre sus dos extremos;  $V$ , el volumen que en el tiempo  $t$  corre. Solamente se obtienen resultados satisfactorios si es grande en el viscosímetro  $l$  en relación a  $r$ .

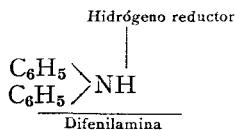
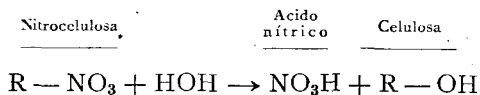
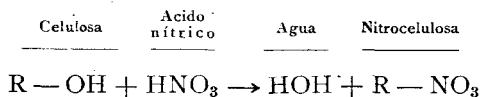
El conocimiento de la más pequeña o más grande viscosidad de la nitrocelulosa desempeña un papel importantísimo en el empleo técnico de la misma y en la fabricación de la pólvora sin humo, así como en la dinamita goma es imprescindible en la realización de un buen proceso de fabricación. Siguiendo las observaciones de Fric y Duclaux, el retroceso en la viscosidad después del calentamiento de la nitrocelulosa a alta temperatura abre la esperanza de un broche magnífico como conclusión de cuanto venimos diciendo en relación a las pruebas más eficaces de determinación de la estabilidad.

Y al poner término a las consideraciones, un tanto, si se quiere,



desordenadas, toda vez que hemos tenido necesidad de revisar apuntes y trabajos de la época en que prestamos servicio como ingeniero en industrias civiles dedicadas a la fabricación de bajos y altos explosivos, así como de explosivos primarios, en momentos en que los deberes y preocupaciones de otro cargo nos apartan de aquellas actividades, al dar fin, repetimos a unos comentarios sobre la estabilidad de las pólvoras sin humo, deseamos recordar que, si efectivamente es cierto que los explosivos que la industria utiliza a las temperaturas cercanas a la ordinaria son susceptibles de conservarse indefinidamente, los ésteres nítricos —nitrocelulosa-nitroglicerina— se descomponen fácilmente a aquellas temperaturas en presencia de sólo trazas de ácido. Y ocurre así, ya lo hemos manifestado, porque la reacción de esterificación que les dió origen es una reacción reversible. Los ácidos diluïdos en virtud de la hidrólisis regeneran el ácido nítrico, que, obrando como catalizador, acelera la reacción, al propio tiempo que actúa como oxidante sobre la molécula celulósica, dando lugar a la formación de diversos productos, especialmente ácido oxálico y agua, que activan la reacción de hidrólisis. El desprendimiento de calor de la reacción la acelera hasta poder dar lugar a la inflamación.

No olvidemos que las trazas de ácido pueden tener por origen la presencia, a causa de una purificación insuficiente de la nitrocelulosa, de ésteres sulfúricos o sulfonítricos inestables o, tratándose de pólvoras coloidales, puede la acidificación producirse en los lavados demasiado prolongados en agua caliente que en el proceso de fabricación se utilizan para la eliminación del disolvente. Ya indicamos que actualmente se emplean como estabilizadores de las pólvoras sin humo la difenilamina y la dietildifenilurea simétrica (centralita). Esta última, de empleo general, ya sea en las pólvoras con nitrocelulosa o en las que contienen a la vez nitroglicerina, puesto que no ejerce acción sobre los dos ésteres nítricos, mientras en la difenilamina el átomo de hidrógeno fijado sobre el nitrógeno posee propiedades reductoras y reacciona lentamente a la temperatura ordinaria sobre la nitroglicerina, por lo cual no puede introducirse en esta clase de pólvoras. La difenilamina, en condiciones normales, no ejerce ninguna acción sobre la nitrocelulosa y puede, por lo mismo, utilizarse en las pólvoras a base de ella. Los rayos solares favorecen la acción reductora de la difenilamina sobre la nitrocelulosa, y también las sales de cobre, los cloruros y el alcohol, por lo cual en la fabricación de la pólvora a la nitrocelulosa debe ponerse especial cuidado en su eliminación.



Como resumen podemos establecer: hay pruebas de estabilidad que buscan poner en evidencia un comienzo de descomposición. La prueba de Abel, por ejemplo, anotando el tiempo necesario para observar un comienzo de coloración en el papel al yoduro de almidón; otras, en que se determina la cantidad de NO que se desprende en el curso de una calefacción prolongada, generalmente a temperaturas de 130 a 135 grados centígrados. En estas últimas pruebas pueden hacerse dos subdivisiones, según que la calefacción se lleve a cabo en el vacío o en corriente de gas inerte CO<sub>2</sub>, por ejemplo, o se realice en el aire. En el primer caso se trata de una descomposición puramente térmica; la cantidad de NO desprendida es proporcional al peso de nitrocelulosa. En el segundo caso hay al comienzo una descomposición térmica, pero a ésta se superpone más tarde una descomposición por hidrólisis que puede en ciertas condiciones acelerarse hasta llegar a la inflamación de la pólvora. Sin embargo, si la calefacción se efectúa al aire, en presencia de un deshidratante como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, por ejemplo, no se observa aceleración catalítica.

Hay pruebas de estabilidad a la temperatura ordinaria que se llaman de almacenaje o conservación. Las hay en que se determina el pH o concentración de los iones H<sup>+</sup> en el líquido de lavado de la pólvora calentada, por ejemplo la de Hansen. Existen igualmente las pruebas de estabilidad fundadas en la medida de la conductividad o de la viscosidad. Y, finalmente, recordaremos como la conclusión más interesante "que si se tiene cuidado de eliminar de la atmósfera donde se encuentra una pólvora los productos gaseosos de la descomposición de la misma, se retarda mucho la descomposición rápida autocatalítica; se

la retarda a tal punto que es posible admitir con toda certeza que en este caso, aun en circunstancias muy desfavorables, la posibilidad de una deflagración espontánea de la pólvora sin humo queda excluída". Se ha estudiado la actividad de diferentes sustancias sobre los productos de descomposición de la pólvora y se han encontrado entre ellas algunas, por ejemplo,  $P_2O_5$  y  $CaO$ , más activas que la centralita. En las pruebas de estabilidad efectuadas al calor sobre pólvoras conteniendo difenilamina o centralita no se hace otra cosa que determinar la reserva de estabilizante. El estudio que hemos realizado sobre la estabilidad bien conocemos que no está agotado; tampoco era éste nuestro propósito, sino el de dirigir una mirada general al amplio trabajo efectuado en este campo, señalando los principios a los cuales se han atenido los diversos experimentadores. No debe pretenderse que hagamos una elección entre los diversos métodos, cosa sumamente difícil, dado que, indudablemente, los méritos y los defectos de muchos de ellos se compensan unos con otros; la verdad es que quien se encuentre en la necesidad de escoger debe reflexionar por sí mismo, y no sujetarse estrictamente a la crítica que nosotros hemos hecho. No se ha encontrado aún —en esto tiene amplio y prometedor campo la investigación— una prueba de estabilidad que satisfaga plenamente, y en la espera de esta prueba ideal debemos, sí, mostrarnos satisfechos de la ciencia, que, a juzgar por lo mucho publicado y realizado en estos últimos años, de lo que en parte os acabo de dar cuenta, se ha esforzado seriamente en modernizar los métodos de investigación, cuya aplicación en el campo de estabilización de las pólvoras ciertamente no ha de tardar en manifestarse.

Tal vez algunos, al seguirnos a lo largo de esta exposición sobre pólvoras, podrán pensar que científicamente no somos hombre de esta época y que vivimos en gran retraso, no dándonos cuenta de que los tiempos de la pólvora pasaron, para ser sustituidos por el explosivo atómico. Ciertamente que la energía atómica, utilizada con fines militares en los últimos días de la pasada guerra, ha hecho entrever la posibilidad de preparar un explosivo, desprendiendo en su descomposición una energía mucho más grande que el explosivo industrial más potente entre los conocidos, la nitroglicerina, liberando 1.500 calorías por kilogramo. La descomposición explosiva de un isótopo del uranio (U. 235) o del plutonio (239) de número atómico 94, preparado a partir del uranio 238, iniciada mediante bombardeo con neutrones y propagada inmediatamente bajo forma de cadena ramificada, desprende-

ría, supuesta la rotura total de los átomos ( $10^{24}$ ) de una molécula gramo de uranio (235 grs.), una energía equivalente a seis millones de KWH; posiblemente la reacción no se propague a la totalidad, sino a una pequeña fracción de los átomos, tal vez  $1/10$ , y las estimaciones más fantásticas aseguran que se alcanza una temperatura variando entre cien mil y un millón de grados. En el momento de la explosión de la bomba en Hiroshima se asegura vió formarse un globo extraordinariamente luminoso, alcanzando progresivamente un gran diámetro. Seguramente este fenómeno tendría como origen la onda de choque creada en la atmósfera por la explosión de la bomba. La onda de choque se diferencia de la onda sonora en que la velocidad de la última es independiente de la intensidad del choque inicial, mientras la velocidad de la onda de choque depende de ella y teóricamente no tiene límite; de otra parte, en la onda sonora la presión pasa progresivamente de la presión ordinaria a la presión máxima, y en la onda de choque hay un paso brusco de la presión ordinaria a la máxima. En una larga serie de experiencias con ondas de choque producidas en la detonación de explosivos muy rompedores y en diferentes gases pudo observarse una gran intensidad luminosa, dependiente del calor específico del gas y de su peso molecular o atómico. Y de esta forma la onda de choque producida por la detonación en el argón de una mezcla de tetranitrometano y de tolueno (4 c. c.) produce una intensidad luminosa que, según las determinaciones de Vassy, es del orden de 400 millones de bujías, con una duración del relámpago luminoso de cuatro millonésimas de segundo; es decir, del orden de magnitud de la chispa eléctrica.

Y no existiendo diferencia, como no existe, entre la onda de choque creada por la detonación de un explosivo y la originada por el desplazamiento de un proyectil a velocidad superior a la del sonido, sin duda alguna, nosotros podríamos ver la luminosidad dejada al paso de un proyectil en el aire si fuéramos capaces de darle la velocidad suficiente para ello, como les ocurre a las estrellas errantes y a los bólidos, que se acercan a los 100 kilómetros por segundo, mientras la velocidad máxima lograda en los proyectiles por Langweiler fué de 2.790 metros segundo, con presión en el ánima de 12.600 kilos por  $\text{cm}^2$ . Si, por tanto, utilizando explosivos ordinarios pueden alcanzarse temperaturas elevadísimas en las ondas de choque, no es fácil que uno se imagine las temperaturas verdaderamente fantásticas que existirán en la onda de choque producida por la explosión de los átomos de uranio 235 o del

plutonio. Mas por muchas que puedan ser las esperanzas que se pongan en la bomba atómica como explosivo militar, no es posible pensar que el explosivo atómico pueda sustituir a los explosivos ordinarios en la mayor parte de sus aplicaciones actuales.

Si siento al terminar la pesadumbre que produce el reconocer que nada que no supierais os dije y que con exceso abusé de vuestra benevolencia e hidalguía, experimento, sin embargo, la satisfacción de estar cierto de que el tema de que traté es cada vez más moderno y cada día más interesante para el investigador, por lo cual deben ser muchas las esperanzas que los jóvenes laboriosos, bien preparados científicamente, deben poner en un futuro lleno de promesas y de conquistas de estos ésteres nítricos y pólvoras coloidales de que os habló esta tarde este nuevo académico de Ciencias por vuestra generosidad y vuestro amigo y compañero desde ahora por cariño, por gratitud y por respeto.

He dicho.

## BIBLIOGRAFIA

- DAVIS, T. L.: Chemistry of Powder and Explosives.  
ESCALES, RICHARD: Die Schtessbaumwolle.  
REEVES, R. E., and GIDDENS, J. F.: Ind. Eng. Chem.  
BERL, E., RUEFF, G., and CARPENTER, C.H.: Ind. Eng. Chem.  
JEROME ALEXANDER: Colloid Chemistry theoretical and applied.  
MARIO TORREGUTTI e ENZO BRANDIMARTE: Studio comparativo su alcuni Saggi Electrochimici proposti per la determinazione Della Stabilitá.  
LUDWIG METZ: Normas del químico técnico del Reich.  
H. BRUNSWIG: Das Rauchlose Pulver.  
DAVIS: Gelatiniermittel für Nitrozellulose.  
WEISSENBARGER: Über die Anwendung der Kolloidchemie auf die Herstellung des rauchschwachen Schiesspulvers.  
MARTÍNEZ VIVAS, ROJAS y F.-LADREDA: Pólvoras y explosivos modernos.  
DR. ING O. TUREK: Institut de Recherches des Etablissements Skoda de Praga.  
STETTBACHER: Das Sprengstoffwesen in dem Jahren 1924-1928.  
ALEJANDRO LIFCHUZ: Progresos recientes en la química de las materias explosivas.  
ANTONIO OTAOLAURRUCHI: Los explosivos militares de nitrato amónico.  
J. J. BERLINER: Latest Methods in manufacture of Explosives.  
*Fábrica de Pólvoras de Murcia*: Experimentación sistemática sobre una pólvora propulsiva para el Bazocka.  
EUGENIO RUGARCÍA: Teoría y técnica de la celulosa.  
GAUDRY y POINOT: Les nitrocelluloses industrielles.  
H. LECORCHE: Memorial des Poudres.  
HENRI MURAUOUR: Poudres et Explosives.  
*Zeitschrift für das gesamte Schiess-und Sprengstoffwesen*: Varios artículos.  
KAST y METZ: Chemische untersuchung der Spreng-und Zündstoffe.  
GARRIDO: Pruebas químicas y análisis de los explosivos militares.  
ARTEAGA, FERNANDO: Memorial de Artillería.  
IZQUIERDO CROSELLES, JUAN: Memorial de Artillería.  
GENERAL ARANAZ: Nuevos estudios acerca de las pólvoras españolas modernas.  
OLSEN and GREENE: Laboratory Manual of Explosive Chemistry.

# DISCURSO DE CONTESTACION

POR EL ACADÉMICO NUMERARIO

EXCMO. SR. D. JOSÉ GARCÍA SIÑÉRIZ Y PARDO-MOSCOSO

EXCMO. SEÑOR; SEÑORES ACADÉMICOS:

Por primera vez me honra la Academia con el encargo de recibir, en su nombre, a un nuevo compañero y me depara la gran satisfacción de darle la bienvenida, tanto más de agradecer cuanto se trata de personalidad científica tan destacada como la del ilustre general de división del Cuerpo de Ingenieros de Armamento, doctor en Ciencias Químicas, catedrático de Química Industrial de la Universidad de Madrid y académico de número de la Real Academia de Farmacia, don José María Fernández-Ladreda y Menéndez-Valdés.

Su destacada personalidad científica es completamente conocida en todos los medios intelectuales, por lo que no precisa elogio alguno. Sólo recordaremos que ha desempeñado importantes comisiones y cargos científicos relacionados con su especialidad y ha dirigido las Fábricas Militares de La Coruña, Oviedo, Santa Bárbara, y las civiles de La Manjoya y Lugones; es autor de la obra *Pólvoras y explosivos modernos* (cinco tomos) y de otras varias de Química experimental, métodos de análisis de hierros y aceros, etc.

Es vocal del Consejo Permanente del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y vocal del Patronato "Juan de la Cierva", a más de presidente honorario del Centro de Estudios Asturianos, afecto al mismo Consejo.

Su labor docente es de gran importancia. Además de la cátedra de Química Técnica de la Universidad de Sevilla, ganada por oposición, explicó la de Química Orgánica en la Universidad de Oviedo. Ha sido profesor de la Academia de Artillería de Segovia, director de la Escuela Politécnica del Ejército y jefe de los Laboratorios del Taller de Precisión de Artillería.



Ha desempeñado múltiples comisiones en el extranjero para completar su sólida formación química y tecnológica. La antigua Junta de Ampliación de Estudios le concedió una pensión para seguir los cursos de Metalurgia y Análisis químico en la Universidad de Columbia (Nueva York) y Bureau of Standard (Washington). Por el Ministerio del Ejército fué comisionado para seguir estudios en los laboratorios de Teddington (Inglaterra) y Poulenc-Frères (Francia). La industria civil le hizo un encargo análogo acerca de los de la casa Demag, en Alemania, y del Instituto Tecnológico de Suiza, etc.

Ostenta la medalla de oro al Mérito en el Trabajo, preciada condecoración concedida a muy pocas personas, que representa el reconocimiento y premio a toda una vida de estudio y trabajo, y la encomienda de número de la Orden Civil de Alfonso X, *el Sabio*, que tiene la misma significación.

Está condecorado, también, con las Grandes Cruces de San Hermenegildo, Mérito Militar y Naval y la Gran Cruz Portuguesa de San Benito de Aviz, además de varias cruces del Mérito Militar pensionadas, por trabajos científicos.

Procede el nuevo compañero del brillante Cuerpo de Artillería, que desde la fundación de esta Real Academia ha dado a ella diez miembros. Los nueve que precedieron al señor Fernández-Ladreda, ya citados en su discurso, fueron, todos ellos, de gran prestigio y de fecunda actuación académica.

Si a los citados académicos se unen los procedentes del Cuerpo de Estado Mayor e Ingenieros Militares, así como los del Cuerpo General, de Artillería e Ingenieros de la Armada, se obtiene un total de 33 individuos numerarios, o sea, un 17,65 por 100, casi una quinta parte de las vacantes ocurridas en el siglo que acaba de cumplir esta Real Academia de Ciencias.

Esta nutrida colaboración que presta la oficialidad del Ejército español, al que me honro en pertenecer, a la labor científica nacional no debe extrañar si se tiene en cuenta que los cuerpos técnicos militares exigen preparación especial y muy profundos conocimientos, ya que la guerra moderna, más que arte, es ciencia que acapara la obligada colaboración de todos los técnicos civiles y militares para resolver los arduos y acuciantes problemas que crean a cada instante las operaciones militares, que en la última contienda se han desarrollado en grandes territorios de ambos continentes y en los mares más importantes; han empleado masas de tropas, cuyos contingentes totales, en cada

país beligerante, se contaban por millones de hombres, y cuyos efectos destructores alcanzaban no sólo a los combatientes, sino a los habitantes de las ciudades que las escuadrillas de aviación bombardeaban tan intensa y frecuentemente.

Las necesidades de la guerra han obligado en estos últimos años a una labor vertiginosa de investigación de los hombres de ciencia para resolver los problemas urgentes que a cada instante suscitaba el curso de las operaciones militares, ya sea para construir nuevos tipos de aviones, buques, cañones, tanques, proyectiles lanzados a gran distancia, como las bombas volantes, etc., etc.

Para no citar más que dos ejemplos, tomados de la reciente contienda mundial, recordaremos que, en la fase inicial, los rápidos triunfos de las tropas alemanas, y sobre todo su intensa campaña submarina, sugerían la victoria del Eje, ya que el tonelaje de los buques enemigos hundidos por los submarinos aumentaba de día en día, de manera tan alarmante, que los Estados Mayores de los ejércitos aliados vivían bajo la terrible pesadilla de un posible colapso de sus medios de transporte por mar que llevase a una derrota inesperada. Y entonces un sencillo descubrimiento físico, cuya técnica se mantiene en secreto, permitió localizar la posición de los invisibles submarinos, valiéndose de las vibraciones de los motores de éstos, y desde aquel momento los submarinos alemanes fueron hundidos poco a poco y esta arma tan temible fué anulada completamente. Y aquí tenéis cómo la investigación científica realizó un invento que cambió por completo el curso de la guerra y permitió el triunfo, más adelante, de los ejércitos aliados.

El segundo ejemplo de la aportación científica en la guerra mundial se refiere a la ingente labor realizada en los Estados Unidos, utilizando sus potentes medios económicos, sus grandes industrias y el concurso de los sabios más renombrados en el dominio de las ciencias físicas y químicas para llegar a la construcción de la bomba atómica, cuyo primer ensayo, al bombardear tan eficazmente la ciudad de Hiroshima, dió el golpe de gracia a la resistencia japonesa y fué el final de la guerra como contienda militar en gran escala y de ataques incesantes, pues, por desgracia para la Humanidad, a pesar de los tres años transcurridos, no se ha llegado a un estado de verdadera paz en todas las naciones, como lo prueban a diario los sucesos sangrientos que se registran en la India, Palestina, Grecia, etc., como si los hombres, enloquecidos, hubiesen perdido la razón para siempre, como Macbeth perdió el sueño al realizar su odioso crimen, al no obtener esa paz que

asegura una vida normal, en que se satisfacen las necesidades más apremiantes, sin las privaciones y angustias que hoy sufre la Humanidad en casi todos los países.

Este descubrimiento trascendental de la bomba atómica, que preocupa tanto a las grandes potencias y que parece sugerir la terminación de las guerras, por el pánico que produce el pensar tan sólo que por tan terrible medio de destrucción la vida de un país quede gravemente amenazada por la pérdida en pocas horas de sus ciudades principales, tiene, en cambio, para la ciencia alcance singular por el inmenso panorama que abre no sólo a la investigación, sino a la aplicación técnica, el descubrimiento de ese mundo misterioso en que se agita la energía que Dios acumuló al dar vida a los átomos y que el hombre quiere afanosamente aprovechar en su propio beneficio.

Acaso las futuras generaciones podrán dar a nuestro siglo el apropiado nombre de Siglo Atómico. Acaso el hombre pueda más adelante, al penetrar en los secretos de la formación y transformación de los átomos, llegar a la transmutación de unas sustancias en otras, y la vana aspiración de los alquimistas de la Edad Media en busca de la piedra filosofal no fuera empresa tan infundada como parece actualmente a la ciencia positiva.

Si en tan famoso problema el lenguaje de los alquimistas tenía sólo significación simbólica, por referirse únicamente al desarrollo espiritual del hombre, y los términos empleados querían ocultar al vulgo los conocimientos que no estaba en condiciones aún de poseer, es lo cierto que si la alquimia fracasó en su empresa de obtener el oro por medio de la piedra filosofal, este esfuerzo de investigación tuvo sus frutos al llevar al descubrimiento de la Química, de importancia mucho mayor, ya que si por un conjuro mágico viéramos súbitamente transformadas en oro todas las sustancias que hoy integran las rocas de la corteza terrestre, el oro, que es hoy tan apreciado en el mundo, perdería todo su valor, y la Humanidad no habría avanzado un solo paso en el camino de su dicha y bienestar.

Y es que todo esfuerzo en busca de la verdad, realizado con el fervor y altruismo que exige toda investigación desinteresada, si no lleva a la resolución del problema planteado, trae otro hallazgo tan importante como inesperado. Así, Colón, en su empresa histórica de encontrar otro camino que llevara a las Indias, descubrió el continente americano, y hoy España siente la gloria legítima de una concepción de 19 países independientes, que la quieren y la honran como a una madre.

En el notable discurso que acaba de pronunciar el general señor Fernández-Ladreda acerca de la estabilidad de la nitrocelulosa y pólvoras coloidales, materia que, como artillero y como químico, ha estudiado a fondo y a la que ha dedicado importantes investigaciones, habréis podido apreciar, aparte de sus profundos conocimientos, el mérito con que ha tratado tan interesante tema, que, además, es de completa actualidad.

En la catástrofe de Cádiz, ocurrida en agosto de 1947, y que por el número de víctimas y destrozos en las edificaciones produjo tan profunda impresión en el ánimo de todos los españoles, la causa del siniestro pudo, tal vez, ser debida a una descomposición química de las sustancias explosivas que trajera como consecuencia el estallido de las mismas.

Este suceso, que se recordará siempre por sus terribles destrucciones, demuestra la gran importancia que incluso para la vida de los habitantes de un país tiene el conocimiento científico de la estabilidad química y del proceso explosivo, para que, al establecer los depósitos de tan peligrosas sustancias, se tomen las debidas precauciones que eviten en lo posible las descomposiciones espontáneas que produzcan tales catástrofes y pongan a las ciudades al abrigo de siniestros como el ocurrido en la bella ciudad gaditana.

Así, la labor científica de los químicos sería, en tales casos, de gran trascendencia y de fines humanitarios altamente benéficos.

Sin considerarme con la competencia suficiente para juzgar su importante trabajo, saltan tan a la vista sus méritos que aun los no versados en las especialidades de la química orgánica pueden apreciarlos.

Habéis oído en su discurso cómo ha explicado, satisfactoriamente, el proceso de Reeves y Giddens para la estabilización de la nitrocelulosa. Por medio de un trabajo minucioso de investigación, comprueba que el amoníaco no disociado pasa por las paredes de la fibra y ésta retiene a los iones. El primero neutraliza al ácido sulfúrico y consigue la estabilidad del explosivo. Y así, explica también la incapacidad de los iones amonio, potasio, sodio y calcio, para intervenir en la estabilización.

Después, estudia con verdadero detenimiento los métodos propios para la determinación de la estabilidad química, exponiendo los inconvenientes y defectos de los métodos empleados y la manera de evitarlos o atenuarlos con arreglo a su trabajo personal de investigación.

Termina su discurso con unas atinadas consideraciones sobre la

bomba atómica, afirmando que no es posible pensar que ésta pueda sustituir a los explosivos ordinarios en la mayor parte de sus aplicaciones actuales.

Nosotros estamos de acuerdo con esa opinión. ¿Cómo será posible sustituir la dinamita en sus múltiples aplicaciones? Su bajo precio de coste, la facilidad de transporte y seguridad en su manejo la harán aún insustituible en muchos años.

Así fué tan grande su éxito, poco después de su descubrimiento, debido a un hecho casual. La nitroglicerina se transportaba en vasijas debidamente protegidas por masas de arena, para evitar posibles explosiones de tan peligrosa sustancia. Al terminar el viaje pudo observarse que una de dichas vasijas se había roto, y la nitroglicerina, al verterse, había sido absorbida por la arena. Estudiada esta mezcla por Nobel, se comprobó que tenía las mismas propiedades explosivas de la nitroglicerina, pero su manejo no ofrecía los grandes peligros de ésta. Se ha comprobado experimentalmente que las cajas de dinamita, de madera, cayendo de gran altura, no producen explosión alguna, ni tampoco disparando sobre ellas balas de fusil. Los cartuchos metálicos de dinamita arrojados con fuerza sobre una plancha de hierro muy resistente, tampoco estallan. Un cartucho de dinamita en su envoltente de papel parafinado arde con intensidad aproximándolo a una llama, pero no estalla. Puede, pues, afirmarse que la dinamita es de empleo cómodo y seguro si se toman, tan sólo, las más elementales precauciones. ¿Llegará el momento en que se pueda decir lo mismo del explosivo atómico?

Poco después de su descubrimiento, Nobel montaba 15 fábricas en la mayor parte de los países de Europa y América, llegando a reunir una fortuna de gran importancia.

¿Qué ideas cruzaron por la mente de Nobel en los últimos años de su vida que le llevaran a dictar el conocido testamento y destinar su cuantiosa fortuna a una fundación altruista en favor de los hombres de ciencia y el progreso de ésta?

Acaso el famoso ingeniero sueco pensó en que su fortuna, adquirida por la fabricación de explosivos, al emplearse éstos en las guerras como medios de destrucción, contribuían no al beneficio, sino al maleficio de la humanidad, y por esto quiso borrar con un rasgo de generosidad y altruismo el recuerdo de una vida consagrada al progreso de la pirotecnia.

Sea de ello lo que quiera, al morir legó su cuantiosa fortuna a ins-

tituir una fundación encargada de distribuir su renta en cinco premios iguales, que cada año se otorgarían a los sabios, de cualquier país que fueran, que hubiesen hecho algún descubrimiento trascendental en el campo científico de la Física, Química, Fisiología y Medicina; o que en el campo literario hubiesen escrito la obra de más destacado idealismo; y, por último, a los que hubiesen sobresalido por sus trabajos o servicios en favor de la paz de las naciones.

En España han merecido el premio Nobel tres ilustres personalidades. El de Fisiología o Medicina, el sabio histólogo don Santiago Ramón y Cajal, cuya figura ha ensalzado con tanto acierto el ilustre don Gregorio Marañón en su reciente discurso de ingreso; y el de Literatura, los insignes escritores don José Echegaray y don Jacinto Benavente.

Por lo que respecta al primero de éstos, de todos es sabido que Echegaray, que fué durante tantos años presidente de esta Real Academia, poseía una doble personalidad; la de ingeniero y matemático, que como maestro incomparable vulgarizaba las más arduas cuestiones científicas, y la de insigne literato, gloria de la escena española.

La Academia recordará siempre con respeto y admiración su brillante labor académica y su rasgo de altruismo al cederle los derechos de autor de sus obras, tan numerosas como apreciadas. Por ello, Echegaray merece el reconocimiento más profundo de esta Real Academia.

\* \* \*

Damos, pues, en nombre de la Academia nuestra más cordial bienvenida al nuevo compañero, Excmo. Sr. general don José María Fernández-Ladreda y Menéndez-Valdés, esperando que su talento y especiales dotes en la investigación científica darán aquí también su fruto, para el mayor prestigio de esta Corporación y para el progreso de la Ciencia en nuestra Patria, que tanto necesita del auxilio, en este orden, de sus hombres esclarecidos.

He dicho.