

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIV.

1917

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1917

con l' I. G.

$$y = \frac{e^{\int \left\{ C - \frac{3}{2} \right\} dx}}{\sqrt{K - 4 \int e^{2 \int \left[C - \frac{3}{2} \right] dx} dx}} - \frac{1}{2},$$

da ultimo posto $A = 1$, $C = f(x)$ nella (IV), avremo:

$$(VI) \quad y' = y^3 + 3y^2 + f(x)(y + 1) - 2$$

con l' I. G.

$$y = \frac{e^{\int [f(x) - 3] dx}}{\sqrt{K - 2 \int e^{2 \int [f(x) - 3] dx} dx}} - 1.$$

Per riprova verifichiamo l' I. G. dell'ultima equazione posta, per semplificare, $f(x) = 3$. La (VI) diviene:

$$y' = y^3 + 3(y^2 + y) + 1 \quad \text{sarà} \quad y = \frac{1}{\sqrt{K - 2x}} - 1.$$

Fatto $\sqrt{K - 2x} = \varphi$, sostituendo questo valore della y e moltiplicando tutto per φ^3 , avremo l'identità:

$$1 = 1 - 3\varphi + 3\varphi^2 - \varphi^3 + 3\varphi - 6\varphi^2 + 3\varphi^3 + 3\varphi^2 - 3\varphi^3 + \varphi^3.$$

Chimica tecnologica. — *Saggi sui combustibili fossili italiani* (1). Nota I di GIOVANNI SANI, presentata dal Socio KÖRNER (2).

Con la presente Nota io intendo di riservarmi lo studio che ho in corso ed i cui risultati pubblicherò prossimamente, sullo stato chimico di alcuni fra i principali elementi che costituiscono i combustibili fossili italiani; sul rapporto qualitativo e quantitativo fra i materiali disciolti con opportuni solventi da questi, come tali o previamente sottoposti a processi idrolitici, ed i prodotti ottenuti per la loro distillazione operata in differenti condizioni; nonchè sui residui delle diverse manipolazioni sopraindicate.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica agraria del R. Istituto agrario superiore di Perugia.

(2) Pervenuta all'Accademia il 28 luglio 1917.

Frattanto ho l'onore di presentare a codesta illustre Accademia alcune ricerche preliminari che non mi sembrano destituite di interesse scientifico e pratico.

Le nostre cognizioni sulla costruzione degli edifici molecolari complessi da cui risultano costituiti i vegetali, ci permettono, in alcuni casi ed entro certi limiti, di potere seguire, per momenti fisiologici, l'accrescimento delle piante che è accompagnato dall'apparire di determinati aggruppamenti atomici, cui sono legate certamente proprietà — forse funzioni speciali. — Così la lignificazione è caratterizzata dalla comparsa di ossimetili (come ho dimostrato avvenire per la germinazione del Faggio), mentre assieme ai furogeni si vedono formarsi acetili in proporzioni pressochè costanti, e così dicasi di gruppi CO nelle molecole ed altri di particolare importanza ancora nei riflessi tecnici.

Ora con la scorta di dati di fatto si è dimostrato che la carbonizzazione naturale è dovuta ad attività di microorganismi anerobici, che deve essersi risolta e si risolve in processi fermentativi che hanno per effetto una graduale, progressiva desossigenazione — con produzione finale di CO_2 a fianco talora di metano e di H. —

In generale chi si occupa di fossilizzazione prende in considerazione solo il celluloso, non occupandosi punto di tutte le altre sostanze organiche che componevano i vegetali da cui i combustibili fossili derivano, ma non può farsi astrazione del vario contenuto cellulare che è rappresentato principalmente da altri idrati di carbonio, da grassi, da diverse sostanze organiche azotate, sulla cui labilità è facile giudicare per analogia di ciò che si verifica in organismi viventi o fuori di questi all'aria, per azioni enzimatiche, chimiche, fisiche — ma non è altrettanto agevole stabilire intorno al loro comportamento ed alla loro sorte in condizioni di processi fermentativi anerobici.

Ad ogni modo il loro comportamento, la parte presa all'importante processo deve essere stata salientissima. Se la carbonizzazione naturale ha dei punti di contatto con la distillazione secca del legno, se ne differenzia però grandemente in ciò che a reazioni meno violenti corrisponde la preservazione quasi integrale delle molecole di molte sostanze organiche contenute nelle cellule dei tessuti.

Così può dimostrarsi, ad esempio, in modo semplice ed evidente che per azione di energici riducenti, solo a carbonizzazione completa, si può avere sotto forma di H_2S tutto lo zolfo che era passato a solfato — mentre non si ha traccia di acido solfidrico da tutte le ligniti xiloidi e da molte compatte — ciò indica che le sostanze proteiche resistono lungamente (prove dirette, in uguali condizioni, danno H_2S . da gesso, nulla da diversi albuminoidi). Più profonda metamorfosi si ha nei componenti più ricchi di ossigeno, che naturalmente, sono più facile preda dei microorganismi anerobici della fossi-

lizzazione, mentre più lenta va la demolizione delle sostanze più ricche in carbonio. Vediamo infatti alcune resistere molto lungamente e fra queste le azotate più complesse.

In ogni caso i processi sono lenti, secolari — le soste, le tappe naturalmente assai lunghe. Mi parve che l'afferrare qualcuna di queste coi nostri mezzi, seguendo a ritroso la via dell'accrescimento delle piante, nella loro parziale demolizione organica, potrebbe essere istruttivo e ne ebbi conferma sperimentale.

I materiali di studio mi vennero in gran parte favoriti dai proprietari o dai direttori delle Miniere o dei giacimenti di combustibili fossili in seguito a mia richiesta, con circolare 17 gennaio 1916, ed a tutti rendo le più vive grazie; in parte vennero raccolti da me; certo sarebbe stata buona cosa che io avessi potuto prelevare personalmente tutti i campioni per potere, sopralluogo, per ogni caso, avere precisa cognizione della proporzione in cui possono aversi nello stesso bacino, prodotti essenzialmente diversi e quindi differentemente utilizzabili, ma me ne mancarono i mezzi.

Di mano in mano che i campioni dei combustibili pervennero in Laboratorio, ne preparai di ciascuno due porzioni, una di circa un chilogrammo in pezzetti per determinarvi l'acqua di imbibizione e l'acqua igroscopica e uno in polvere fina, essicato a 110° in corrente di anidride carbonica, per le rispettive analisi complete cui riferirò nella seconda Nota.

RICERCHE PRELIMINARI.

In primo luogo mi limito per ora a fissare una delle tappe cui ho accennato più sopra:

Esistono ossimetili nei combustibili fossili? Ottenuta risposta affermativa da alcuni saggi qualitativi, volli stabilire se esistono sempre e in quale misura.

Queste determinazioni vennero eseguite col metodo di Zeisel, cui ho dovuto portare una modificazione, per le ligniti più carbonizzate, le cosiddette ligniti compatte brune o picee, nelle quali una parte dello solfo è mineralizzato e per l'azione dell'acido iodidrico, passa a fianco del ioduro di metile, sotto forma di acido solfidrico che dà, insieme al ioduro di argento, solfuro di argento.

Questo inconveniente è ovviato interpolando fra l'apparecchio a bolle con un fosforo rosso e le bevutine con la soluzione alcoolica di nitrato di argento, un tubo ad *u* con soluzione satura di solfato di rame acidificata, che è senza azione sul ioduro di metile; dal solfuro di rame, previo conveniente lavaggio, essiccamento e riscaldamento con solfo in corrente di idrogeno, si ha, occorrendo, quantitativamente lo solfo.

Ecco i risultati ottenuti:

		Ossimetili per cento di sostanza secca a 110°
	Torba leggera (Iseo) ing. Andrea Zuccoli	3.12 —
	Torba compatta bruna (Iseo) ing. Andrea Zuccoli	2.92 —
(¹)	Torba (Campobasso-Pescolanciano) Franzini Gaetano	2.68 —
	Lignite xiloide (Collepepe) Sani	6.15 —
	Lignite xiloide (Colazzone) prof. Papi	5.84 —
	Lignite xiloide (Spoleto Morgnano) ing. Luigi Fasi.	5.70 —
	Lignite xiloide chiara (S. Giovanni Valdarno)	7.06 —
	Lignite xiloide (Campalli Castelline Chianti) Arturo Lusini	5.86 %
	Lignite bruna (Poggio Mirteto Roccantica) Giuseppe Montiroli	2.58 "
	Lignite picea (Collepepe Perugia) Sani.	1.94 "
	Lignite picea (Pietrafitta Perugia) Cesaroni	1.938 "
	Lignite picea (Campalli Castelline Chianti) Arturo Lusini	1.50 "
	Lignite picea (Gandino) Societé générale des lignites en Italie	1.86 "
	Lignite compatta Picea (Spoleto Morgnano)	0.96 "
	Lignite (Ribolla) picea carbone granellini Societé gé- nérale des Lignites en Italie	0.26 "
	Lignite-picea (Colazzone Perugia).	0.104 "
	Lignite-carbone (Ribolla) Societé générale del lignites en Italie	0.00 "
Miniere di Sardegna	Bacu Abis	0.00
	" Derna	0.00
	" Rodi.	0.00
	" Ferruccio	0.00
	Legno di quercia (<i>quercus robur</i>)	3.98 "
	Legno di Pitk-pine (<i>Pinus rigida</i>)	4.26 "

danno solo
solido solfidrico

Per termini di paragone ho preso due legni, uno compatto, quello di quercia (*Quercus robur*) e uno resinoso il Pitch-pine (*Pinus rigida*, Mill.) e dai risultati ottenuti si vede in alcune determinazioni che il tenore in metossili è molto vicino a del buon legno di quercia, tanto nelle torbe che in molte ligniti, mentre per molte ligniti xiloidi o legnose è superato ed in misura notevole, anche il contenuto più grande in metossili del legno di resinose. Nasce spontanea la domanda, che scompaiano prima gli idrati di

(¹) Questo giacimento di torba di parecchi Km. di superficie, con profondità di molti metri, è ancora vergine e merita di essere preso in seria considerazione.

carbonio del contenuto cellulare, presentando maggiore resistenza i composti a gruppi metossilici?

Da altra parte l'esame dei dati soprariferiti ci dimostra ancora che nelle ligniti brune compatte la quantità di metossili va declinando con la progredita carbonizzazione; vediamo infatti che da 2.58 % nella lignite bruno castagno di Poggio Mirteto, scende a 1.94 % nella picea di Collepepe (Sani). Si mantiene a 1.938 nella lignite Cesaromi di Pietrafitta — banco che dista pochi chilometri da quello — poi è 0.96 % nella compatta di Spoleto Morgnano, mentre è solo 0.26 % in quella di Ribolla più carbonizzata tanto da apparire quasi un carbone — per essere poi nulla in tutte le magnifiche ligniti — carboni della Sardegna — dei cantieri Bacu Abis, — Rodi, — Derna, — Ferruccio, — nelle quali l'origine legnosa, macroscopicamente, non è più visibile ed hanno aspetto e splendore di ottimi carboni fossili. Queste trattate con HI forniscono solo H²S.

Risulta certo che la quantità di metossili è in diretto e stretto rapporto con lo stato di carbonizzazione dei fossili e l'importanza di questo fatto non può sfuggire a nessuno. E nei riflessi pratici ha qualche valore la cosa?

Senza qui entrare in dettagli, mi limiterò ad indicare che ad abbondanza di metossili, nei casi da me presi in considerazione, corrisponde proporzionale resa in alcool metilico, in acido acetico, in catrame ecc. ecc. in buon gas, con un residuo di carbone bene utilizzabile; prodotti che si ottengono nella distillazione secca dei relativi materiali.

Si consideri la deficienza assoluta di legno in Italia e l'enorme quantità di acido acetico, di acetato di calcio, ecc. ecc. importati e si avrà un criterio a giudicare la portata che potrebbe avere questa nuova utilizzazione di parte dei combustibili fossili nostri.

Interessante è lo studio del gas di ligniti xiloidi e di torbe leggere, in confronto di quello di ligniti picee e di torbe compatte.

Con una semplice determinazione di ossimetili il chimico può stabilire prontamente quali prodotti può aspettarsi lavorando opportunamente le ligniti o le torbe che io credo si possano dividere in due classi nette; combustibili fossili a distillato acido, e combustibili fossili a distillato basico.

E. M.
