

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.  
1921

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1921

il quale abbia un punto  $\delta'$  plo nel punto base P, del fascio  $y = \text{cost.}$ , sopra fissato. Detti  $x_1, x_2, \dots, x_{p-\delta'}$ , gli ulteriori punti di questo gruppo, poichè in P gl' integrali  $u_1, \dots, u_p$  assumono valori congrui a zero, la somma dei valori assunti da  $u_i$  nei punti  $x_1, \dots, x_{p-\delta'}$ , sarà eguale alla costante prefissata  $c_i$ . La curva C si definirà allora, al variare di  $y$ , come il luogo di questo gruppo di  $p - \delta'$  punti. E si potranno per essa ripetere tutte le considerazioni precedenti.

Si noti che dovrà in ogni caso risultare  $p - \delta' \geq q$ .

OSSERVAZIONE 2<sup>a</sup>. — Se per le costanti  $c_1, \dots, c_q$  si scelgono valori tutti nulli, come per le altre  $p - q$  costanti, la curva C definita riducesi al punto P.

OSSERVAZIONE 3<sup>a</sup>. — Le considerazioni svolte in questo num. estendono la validità della proposizione stabilita alla fine del n. 7 anche all'intorno dei valori singolari. E, se nella funzione abeliana di cui si parla in quell'enunciato, si limita la variabilità dei  $p$  argomenti, prendendo nulli gli ultimi  $p - q$ , si ottiene una funzione analitica di  $y$  priva di singolarità essenziali.

Chimica. — *Un nuovo procedimento per vulcanizzare a freddo la gomma elastica* (1). Nota del Corrisp. G. BRUNI.

Oggetto di questa Nota è un nuovo procedimento per vulcanizzare a freddo la gomma elastica, o mescolanze od oggetti di gomma naturale o sintetica di qualsiasi natura, basato su un principio completamente diverso da quelli finora applicati e tale da presentare notevoli vantaggi.

I processi finora usati per la vulcanizzazione a freddo sono sostanzialmente i seguenti:

1<sup>o</sup>) L'antico processo al cloruro di zolfo, inventato da Parkes nel 1846, consistente nel trattare gli oggetti da vulcanizzare col monocloruro di zolfo, o con soluzioni di questo corpo in solventi, o nell'espore gli oggetti ai vapori della medesima sostanza. Questo procedimento, assai diffuso nella pratica soprattutto per gli articoli ad immersione e per le riparazioni, ed usato in forme svariate ma sempre chimicamente equivalenti, dà una vulcanizzazione assolutamente superficiale, ciò che costituisce una grave inferiorità di

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Ricerche chimiche e chimico-fisiche della Società Pirelli diretto dall'autore.

N.B. — Il contenuto della presente Nota fu da me inviato all'Accademia il 14 agosto 1920 in plico suggellato; il medesimo pervenne agli uffici dell'Accademia il 16 agosto, e del deposito fu dato annunzio nel fasc. 9<sup>o</sup> dei Rendiconti, 2<sup>o</sup> sem., 1920, a pag. 303.

fronte alla vulcanizzazione a caldo in cui lo zolfo è diffuso uniformemente in tutta la massa.

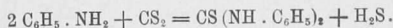
Il problema di ottenere a freddo una vulcanizzazione in cui lo zolfo sia distribuito nella massa ha una notevole importanza. Questo risultato si può ottenere coi procedimenti seguenti:

2°) Il processo recentemente brevettato dal sig. S. J. Peachey (Brev. Ingl., 129, 826 del 1919) secondo il quale si fa formare lo zolfo allo stato nascente nell'interno della massa di gomma mediante l'azione reciproca dell'idrogeno solforato sull'anidride solforosa. Questo procedimento assai ingegnoso ed interessante teoricamente, ha però l'inconveniente che nella medesima si formano, come è noto, acidi politionici che danneggiano la qualità della gomma (1).

3°) Il procedimento basato sull'impiego, in aggiunta allo zolfo, di sali metallici di certi acidi solforati, come gli alchiliditiocarbammati di metalli bivalenti o trivalenti, e specialmente di zinco, secondo il brevetto da me chiesto in data 15 marzo 1919 e il completivo al medesimo chiesto il successivo 19 marzo e concessi sotto i nn. 173-322 e 173-364, vol. 496. Questo procedimento è esente degli inconvenienti presentati dai due precedenti.

Ai sunnominati si aggiunge ora il processo qui descritto. Esso consiste nel far formare nell'interno della gomma certi acceleranti della vulcanizzazione, i quali quando si originino così allo stato nascente esercitano un'azione assai più rapida che quando vengano aggiunti già formati, ed agiscono così bene anche a temperatura ordinaria.

Uno degli acceleranti più largamente usati nella pratica è la *tiocarbanilide* o difenilsolfourea. Questa sostanza si origina per azione dell'anilina sul solfuro di carbonio secondo la equazione:



La tiocarbanilide quando è usata da sola è un accelerante assai debole; è più energica in presenza di ossido di zinco, ma per avere la vulcanizzazione si deve sempre scaldare a temperature notevolmente superiori a 100°, p. es. a 135-145° per almeno 30 e 45 minuti. L'azione accelerante è invece di gran lunga più intensa quando la reazione di formazione della tiocarbanilide si faccia avvenire nell'interno della massa. Ciò può ottenersi in due diversi modi:

a) si può mescolare alla gomma lo zolfo necessario, un ossido metallico adatto ed una quantità conveniente di anilina ed esporre la miscela così ottenuta all'azione dei vapori di solfuro di carbonio a temperatura ambiente;

(1) Sembra che Peachey sia ora riuscito a togliere od a neutralizzare in pratica questo inconveniente.

b) oppure si può sciogliere una mescolanza come quella sopra indicata in un solvente inerte come benzolo, benzina di petrolio, tetracloruro di carbonio o simili ed aggiungere alla soluzione ottenuta una quantità di solfuro di carbonio che rappresenti un forte eccesso su quella stechiometricamente necessaria per la reazione. Con la soluzione si preparano oggetti per immersione ed evaporazione del solvente e del solfuro di carbonio in eccesso e si abbandonano pure a temperatura ordinaria.

In entrambi i casi si ha una perfetta vulcanizzazione.

Invece della anilina si possono usare i suoi omologhi, come orto-, meta-, o para-toluidina, xilidine, od altre ammine aromatiche come  $\alpha$ - e  $\beta$ -naftilamine che danno le corrispondenti tiouree bisostituite per reazioni perfettamente analoghe.

La presenza dell'ossido metallico è necessaria per fissare l'idrogeno solforato liberato nel processo; il solfuro metallico finamente diviso così formato ha pure una parte fondamentale nel processo di vulcanizzazione.

Si ottengono con questo procedimento i vantaggi della vulcanizzazione a freddo combinati con quelli della vulcanizzazione a caldo; ossia che questa è uniforme in tutta la massa. Questo processo presenta su quello Peachey il vantaggio di evitare l'impiego di sostanze gassose acide e nocive come l'anidride solforosa e l'idrogeno solforato e la formazione di acidi polionici come prodotti secondari della reazione. Sul processo già da me brevettato presenta il vantaggio di richiedere l'impiego di composti assai più economici.

*Esempi.* — Una mescolanza di:

Gomma . . . . .	parti 100
Zolfo . . . . .	" 8
Ossido di zinco . . . . .	" 20
Anilina . . . . .	" 6

viene esposta a temperatura ordinaria ai vapori di solfuro di carbonio.

Oppure: una mescolanza come sopra viene sciolta (o meglio sospesa finamente) in parti 600 di benzolo e ad essa si aggiungono parti 100 di solfuro di carbonio. La massa, o le pellicole da essa formate per immersione e successiva evaporazione, si abbandonano a temperatura ordinaria.

*Riassunto.* — Procedimento per vulcanizzare a freddo oggetti di gomma elastica o di mescolanze di gomma, consistente nel far formare nell'interno della massa tiocarbanilide od altre tiouree bisostituite aromatiche per azione del solfuro di carbonio, sia in soluzione, sia allo stato di vapore, sulle relative ammine aromatiche incorporate alla gomma in presenza di ossido di zinco o di altri ossidi metallici.

*Appendice*, 9 aprile 1921. — In una seduta della Rubber Division della 60<sup>a</sup> Riunione della American Chemical Society tenuta a Chicago dal 6 al 10 settembre 1920, i sigg. Winfield Scott della Goodyear Tire and Rubber Co. di Akron, Ohio, e C. W. Bedford della Queker City Rubber Co.

di Philadelphia, hanno presentato una interessante comunicazione dal titolo: *Reazioni degli acceleranti durante la vulcanizzazione*, il cui testo fu pubblicato per la prima volta nel Journ. of ind. and. eng. Chem. del febbraio 1921, pag. 125 e nel The Rubber Age di New York del 10 marzo 1921. In essa descrivono, fra altro, una esperienza perfettamente analoga a quella sopra da me esposta, ma usando la piperidina anziché l'anilina.

Mi riservo di discutere poi ampiamente le conclusioni teoriche che essi fraggono per la teoria della vulcanizzazione. Mi basta per ora di dimostrare la priorità ed indipendenza delle mie osservazioni di fronte a quelle dei distinti chimici americani.

Essi non conoscono od almeno non citano i miei brevetti sui ditiocarbammati metallici, per quanto delle relative domande inglesi, n. 140,378 del 4 marzo 1920 e n. 140,388 del 5 marzo successivo siano pubblicati dei sunti sufficientemente ampi nei Chemical Abstracts della American Chemical Society, fasc. n. 14 del 20 luglio 1920, pag. 2278, e nell'India Rubber Journal del 10 luglio 1920.

#### MEMORIE E NOTE PRESENTATE DA SOCI

**Chimica.** — *Sui disolfuri di tiourame come agenti di vulcanizzazione della gomma* <sup>(1)</sup>. Nota di E. ROMANI, presentata dal Corrisp. G. BRUNI.

È noto da parecchi anni che i prodotti di addizione di basi amminiche, specialmente secondarie, con solfuro di carbonio, sono buoni acceleranti della vulcanizzazione. Così agiscono p. es. il *piperidilditiocarbammato di piperidina* (più propriamente *ciclopentametilditiocarbammato di piperidonio*) ed il *dimetilditiocarbammato di dimetilammonio*, brevettati dalle Farbenfabriken vorm. F. Bayer. Più tardi G. Bruni scoperse che gli *alchiliditiocarbammati* di metalli, e soprattutto quelli di zinco, sono acceleranti di gran lunga più energici, in quanto agiscono in pochi minuti alle temperature comunemente usate (135°-145°) e sono anche capaci di agire a temperature assai inferiori, e fino a temperatura ordinaria (vedi brevetto italiano n. 173-322, 15 marzo 1919 e completivo n. 173-364, 19 marzo 1919).

Anche queste sostanze come tutti gli acceleranti sinora proposti, o introdotti nell'uso, richiedono la presenza di zolfo libero, ossia sono solo capaci

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di ricerche chimiche e chimico-fisiche della Società Italiana Pirelli, diretto dal prof. G. Bruni.

*N.B.* — Il contenuto della presente Nota fu inviato all'Accademia l'8 ottobre u. s. in plico suggellato raccomandato, il medesimo pervenne agli uffici dell'Accademia il 10 ottobre, e del deposito fu dato annunzio nel fasc. 9° dei Rendiconti, 2° sem., 1920, a pag. 303.