

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

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 anzichè 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* ⁽¹⁾. 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).

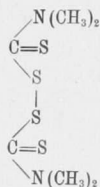
Anche queste sostanze come tutti gli acceleranti sinora proposti, o introdotti nell'uso, richiedono la presenza di zolfo libero, ossia sono solo capaci

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

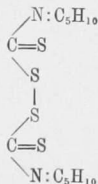
N.B. — Il contenuto della presente Nota fu inviato all'Accademia l'8 ottobre u. s. in plico suggellato raccomandato, il medesimo pervenne agli uffici dell'Accademia il 10 ottobre, e del deposito fu dato annunzio nel fasc. 9° dei Rendiconti, 2° sem., 1920, a pag. 303.

di accelerare la vulcanizzazione per opera dello zolfo. Nel caso dei ditiocarbammati di zinco lo zolfo libero presente può ridursi a piccole quantità, fino a 0,2%, ma esso è sempre necessario; lo zolfo contenuto nella molecola di queste sostanze non è cioè capace di funzionare come zolfo di vulcanizzazione, come è stato dimostrato da numerose esperienze. Si è ora scoperto che esiste una categoria di sostanze capaci di vulcanizzare senza aggiunta di zolfo libero e contemporaneamente di dare una vulcanizzazione assai celere, che potremmo chiamare *auto-ultra-acceleranti*. Queste sostanze sono i *disolfuri di tetralchiltiourame*.

Per es. il disolfuro di tetrametiltiourame

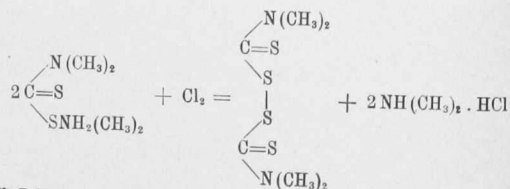


e il disolfuro di dicitolpenta-metilentiourame:



Essi sono delle sostanze cristalline che fondono rispettivamente a 146° e a 130° (1). Nello stesso modo si comportano i loro omologhi.

Queste sostanze si preparano con grande facilità ossidando i ditiocarbammati delle basi imminiche corrispondenti. Gli autori precedenti li prepararono facendo agire il iodio sui ditiocarbammati. Io ho trovato che il modo più rapido di agire è quello di fare passare una corrente di cloro sulla soluzione acquosa dei suddetti ditiocarbammati:

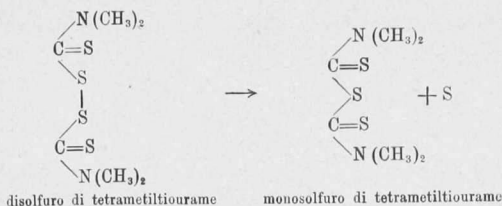


(1) Beilstein, vol. IV, pag. 13.

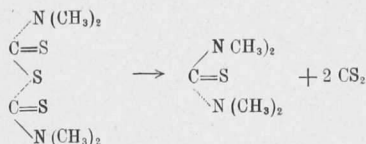
Il cloridrato si può riutilizzare per la preparazione di nuovo ditiocarbammato.

Anche con una corrente di aria si può del resto ottenere il prodotto, anzi questo si forma spontaneamente, per quanto lontanamente ed incompletamente, lasciando all'aria i ditiocarbammati delle basi imminiche. Questi composti si possono pure ottenere dai ditiocarbammati metallici, p. es. da quelli di zinco.

Il loro modo di agire consiste anzitutto in ciò che essi si scindono, eliminando zolfo libero e dando il monosolfuro corrispondente:



È anche da notare che il monosolfuro è ancora capace di scindersi in solfuro di carbonio e nella corrispondente tiourea tetra-sostituita.



I disolfuri che si ottengono da basi primarie e dalla fenilidrazina non sono attivi, o solo in misura minima, se in assenza di zolfo libero.

Esempio del modo di operare.

Una miscela di:

Gomma	parti 100 .
Disolfuro di tetrametiltiourame	" 5
Ossido di zinco	" 5

si vulcanizza scaldando per 15 minuti a 145°. Lo zolfo che si può mettere in libertà è in proporzione di parti 0,65. L'azione del composto è assai *più energica se si opera in presenza di certi ossidi metallici*, p. es. di ossido di magnesio o meglio ancora di *ossido di zinco*.

Beninteso si può operare con vantaggio aggiungendo anche zolfo libero in eccesso.

APPENDICE. 9 aprile 1921. — In una seduta della Rubber Division della 60ª 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 Quaker City Rubber Cº. di Philadelphia, Pa. hanno presentato una comunicazione dal titolo: *Reazione degli acceleranti durante la vulcanizzazione*, in cui espongono una loro teoria secondo la quale la accelerazione sarebbe dovuta alla formazione di polisolfuri. Di tale comunicazione fu dato per la prima volta un brevissimo sunto nell'India Rubber Journal di Londra del 2 ottobre, pag. 21 e nell'India Rubber World di New York del 1º ottobre, pag. 7. In questo sunto si dice che *tiouree e ditiocarbammati si crede che formino qualche tipo di polisolfuri attraverso all'aggruppamento C—SH*, ed in esso cioè nessun accenno è fatto ai disolfuri di tiourame.

La Memoria completa è stata pubblicata nel Journ. of ind. and eng. Chem. del febbraio 1921, pag. 125 e nel The Rubber Age di New York del 10 marzo 1921, pag. 447. In essa è detto che « *Tiouree, ditiocarbammati, tiourami e mercaptani si crede che formino polisolfuri direttamente o formando prima disolfuri* ».

Riservandoci di discutere poi i fatti e le teorie esposti dai distinti chimici americani, mi limito per ora a far notare la indipendenza delle mie osservazioni dalle loro. In linea di fatto il mio lavoro era compiuto molto prima della riunione di Chicago e l'invio all'Accademia del relativo plico fu ritardato di due mesi dal fatto che il manoscritto relativo fu inviato per la revisione al prof. Bruni che si trovava allora in viaggio per l'Estremo Oriente.

Mi preme frattanto di rilevare che i sigg. Scott e Bedford non hanno osservato che i disolfuri di tiourame sono capaci di vulcanizzare da soli senza aggiunta di zolfo libero, ciò che costituisce la circostanza fondamentale da me scoperta.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente VOLTERRA dà il triste annunzio delle perdite fatte dall'Accademia nelle persone del corrisp. prof. GINO GALEOTTI, mancato ai vivi il 6 aprile 1921, che commemora con brevi e commosse parole; e di quella del Socio straniero RICCARDO LYDEKKEK, morto sino dal 16 aprile 1915.

Lo stesso PRESIDENTE comunica i ringraziamenti trasmessi dalle famiglie dei defunti Soci AUGUSTO RIGHI e MICHELE RAJNA, per le espressioni di cordoglio ricevute dall'Accademia in occasione delle commemorazioni dei due Soci predetti.