

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

ambiente a temperatura abbastanza elevata. È perciò lecito di presumere che se fosse stata possibile l'inoculazione diretta, essa si sarebbe verificata; invece essa è mancata, e infatti tutti e tre gli individui sottoposti all'esperimento restarono indenni da malaria.

Io mi propongo di ritentare la prova nella stagione estiva; intanto però mi lusingo che il mio sospetto che la malaria possa propagarsi anche direttamente sia infondato.

Ringrazio il prof. A. Nazari di avere messa a mia disposizione la sua sala a S. Spirito per gli esperimenti qui sopra riferiti.

Fisiologia. — Contributi alla fisiologia generale dei nervi e dei centri nervosi. Memoria del Socio ARISTIDE STEFANI.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.

Chimica. — Sul meccanismo di azione di certi acceleranti della vulcanizzazione della gomma elastica (1). Nota del Corrisp. G. BRUNI e di E. ROMANI.

Sulla singolare azione accelerante che certe sostanze inorganiche ed organiche esercitano sulla vulcanizzazione della gomma molto si è scritto, specialmente negli ultimi due o tre anni. La prima idea fu che tale azione fosse dovuta al carattere basico delle sostanze impiegate. Infatti le sostanze inorganiche che hanno azione accelerante sono ossidi od idrossidi basici (calce, magnesia, litargirio, soda o potassa caustica). Anche le prime sostanze usate a tale scopo sono ammine o derivati di ammine. Anzi dalla Casa Bayer fu brevettato l'impiego di tutte le basi aventi una costante di dissociazione superiore a 1×10^{-8} (2).

Fu però in seguito provato che la energia delle basi non ha nessuna influenza sulla loro azione accelerante ed anzi che anche sostanze di carattere non basico possono funzionare come acceleranti. Così il sig. Peachey ha dimostrato che i nitrosoderivati aromatici sono acceleranti energici (3), anche quando non contengono radicali basici (nitrosofenolo, nitrosobenzolo) (4).

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

(2) D. R. P. 280.198 (1914); Brit. Pat. 12.661 (1914).

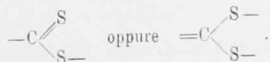
(3) Journ. Soc. Chem. Ind. 26, 321, 424, 950 (1917); Brit. Pat. 101.819 (1917).

(4) Brit. Pat. 146 734 (1920).

A questi corpi si debbono aggiungere gli alchilxantogenati di zinco che sono fra i più potenti acceleranti, come fu notato da Ostromisslenski (1), la cui osservazione sembra essere rimasta sconosciuta a tutti od almeno non è citata in nessuna pubblicazione posteriore.

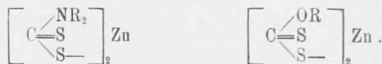
Riassumendo gli acceleranti finora conosciuti possono essere divisi in tre categorie:

- 1) sostanze basiche inorganiche od organiche;
- 2) nitrosoderivati aromatici;
- 3) sostanze solforate derivanti dalla tiourea o contenenti gli aggrupamenti



In questa ultima categoria rientrano i ditiocarbammati sostituiti. I ditiocarbammati di basi organiche, specialmente secondarie, come dimetilammina e piperidina, furono brevettati dalla Casa Bayer (2), e da essa introdotti in commercio. Nel brevetto Bayer però questi composti si considerano solo come una combinazione per introdurre nella miscela una base liquida e volatile sotto una forma solida e non volatile, come è detto nel testo del brevetto medesimo; si ritiene quindi che essi nella vulcanizzazione liberino la base e che sia questa che agisce.

Che questo modo di concepire la loro funzione sia errato fu dimostrato da noi colla scoperta che l'attività di tali acceleranti è di gran lunga aumentata se ai ditiocarbammati delle basi amminiche si sostituiscono i ditiocarbammati di certi metalli e specialmente di zinco. Che in tali composti la parte attiva della molecola non sia quella basica, ma quella solforata, risulta fra altro dalla perfetta analogia di costituzione fra questi sali e i xantogenati di zinco trovati da Ostromisslenski:



Fu perciò da uno di noi (Bruni) brevettato l'uso degli alchilditiocarbammati metallici come acceleranti (3).

Come acceleranti di maggiore o minore potenza possono poi funzionare derivati di sostituzione della tiourea, p. es. la monofenil- e la difeniltiourea od altri. Anche la loro azione è però grandemente aumentata dalla presenza di ossido di zinco.

(1) Giorn. Soc. Fis. Chim. Russa (1917).

(2) D. R. P. 266.619 (1912), 269.512 (1913); Brit. Pat. 11.615 (1913).

(3) Brev. Ital., nn. 173.322 e 173.364 (15 e 19 marzo 1919).

Resta ora da vedere quale sia il comportamento di tali composti nella mescolanza di gomma e zolfo durante la vulcanizzazione. Che essi siano dei catalizzatori nel senso stretto della parola, come è stato supposto da taluni, deve a nostro parere ritenersi escluso, essendo certo, per quanto diremo dopo, che essi subiscono modificazioni chimiche e non escono inalterati dal processo.

Il sig. A. Dubosc ha esposto una sua teoria ⁽¹⁾, secondo la quale l'agente principale della accelerazione sarebbe l'acido solfocianico che si formerebbe da tutti questi composti. Questa ipotesi non può venir ammessa in linea generale, per ciò che diremo dopo ed anzitutto perchè anche composti non azotati come gli xantogenati sono acceleranti potenti; ma vedremo che derivati dell'acido isosolfocianico (senfoli) esercitano realmente una funzione preponderante in alcuni casi assai importanti.

La supposizione più frequentemente emessa, e che a prima vista sembra più plausibile, è che gli acceleranti siano sostanze capaci di formare polisolfuri collo zolfo aggiunto per la vulcanizzazione e che questi polisolfuri possano cedere lo zolfo ed alternativamente riprenderlo e così via. Questa ipotesi fu avanzata in forme diverse da Ostromisslenski ⁽²⁾, Kratz, Flower e Coolidge ⁽³⁾, e da Scott e Bedford ⁽⁴⁾.

Ostromisslenski suppone che le ammine formino collo zolfo dei trisolfuri o tioozonuri secondo l'equazione:

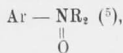


Questa formazione è puramente ipotetica, non essendo dimostrata nè la formazione dell'idrogeno solforato, nè quella dei tioozonuri.

Kratz, Flower e Coolidge attribuiscono l'azione delle ammine alla formazione di composti:



che potrebbero cedere lo zolfo alla gomma e ricostituirsi alternativamente. Anche tali composti sono puramente ipotetici. Gli unici composti che avrebbero qualche analogia con questi sarebbero gli ossidi delle ammine terziarie grasso-aromatiche



⁽¹⁾ The India-Rubber World, 59, 248 (1919).

⁽²⁾ Giorn. Soc. Fis. Chim. Russa, 47, 1892 (1915).

⁽³⁾ Journ. Ind. Eng. Chem., 12, 317 (1920).

⁽⁴⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 12, 31 (1920); The Rubber Age, 10 marzo 1921.

⁽⁵⁾ È vero che, come mi fa osservare il prof. Angeli, alcune reazioni della fenil-

Assai più plausibile è la supposizione di Scott e Bedford, secondo i quali le ammine darebbero dei polisolfuri di ammonii sostituiti del tipo solito, i quali potrebbero alternativamente distruggersi e ricomporsi. La parte più importante dell'ultimo lavoro di Scott e Bedford consiste nella distinzione da essi fatta degli acceleranti in due categorie corrispondenti a quelle indicate da noi sopra in 1) e 3). Essi cioè distinguono:

- 1) acceleranti-polisolfuri del gruppo H_2S . A questi appartengono le basi che formano polisolfuri simili al solfuro giallo d'ammonio;

- 2) acceleranti-polisolfuri del gruppo $\equiv C-S-H$, come le tiouree, ditiocarbammati, tiourami, mercaptani o i disolfuri che si possono formare da essi per ossidazione o reazione con zolfo.

Tale distinzione è perfettamente conforme ai fatti. È solo nella seconda categoria che si trovano gli acceleranti di massima potenza che potremo chiamare *ultraacceleranti*, capaci p. es. di dare vulcanizzazioni a temperatura ordinaria. Ad essi sono da aggiungere gli alchilxantogenati ed altri corpi di cui parleremo in seguito.

Fra i corpi di questo tipo Scott e Bedford citano i tiourami ed i loro disolfuri. In una Nota precedente⁽¹⁾ è stato dimostrato che uno di noi aveva scoperto le proprietà acceleranti di questi corpi in modo affatto indipendente dai chimici americani.

Le osservazioni e considerazioni espote in quella Nota sono anzi assai più complete del brevissimo accenno di Scott e Bedford e soprattutto mettono in rilievo un fatto fondamentale, rimasto loro ignoto, o da essi trascurato, e cioè che i disolfuri degli alchil- o aril-tiourami non solo accelerano la vulcanizzazione, ma sono capaci di vulcanizzare senza zolfo estraneo, cioè che non fanno nè le tiouree, nè i ditiocarbammati, nè i xantogenati.

Finora la formazione di tali disolfuri era stata *ammessa* per spiegare la vulcanizzazione. Qui si dà per la prima volta la dimostrazione diretta e sperimentale che questi disolfuri sono effettivamente capaci di vulcanizzare la gomma cedendo il loro zolfo. Essi sono *autoacceleranti*.

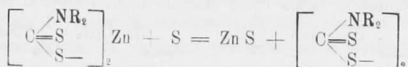
Rammentiamo che i disolfuri di tiourami sostituiti si formano dai ditiocarbammati per ossidazione; p. es. dai ditiocarbammati di ammine per azione di iodio o di cloro con liberazione dell'ammina salificata sotto forma di iodidrato o di cloridrato⁽²⁾. Ma essi possono formarsi altresì per ossidazione dei ditio-

idrossilammina conducono ad ammettere che essa si comporti nella forma tautomera come l'ossido di anilina, ma è certo che le ammine primarie e secondarie hanno minore tendenza delle terziarie a dare derivati di questo genere, mentre appunto fra esse si trovano gli acceleranti più energici. G. B.

(¹) E. Romani, questi Rendiconti, pag. 283.

(²) Grodzki, Ber. 14, 2756 (1881); ved. Brann, Ber. 35, 817 (1902), 36, 2259 (1903).

carbammati metallici o per azione su di essi di zolfo libero:



Questo è appunto il modo nel quale si comportano nella mescolanza gomma zolfo gli alchil- e aril-ditiocarbammati di zinco e la ragione per la quale essi accelerano la vulcanizzazione in modo così eminente.

Anche gli alchilxantogenati di zinco possono per le medesime ragioni agire come ultraacceleranti, poichè anch'essi per ossidazione danno facilmente dei disolfuri (I) perfettamente analogi a quelli dei tiourami (II), i cosiddetti dixantogeni (1):

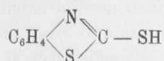


Da ciò risulta il perfetto parallelismo nell'azione delle due serie di composti.

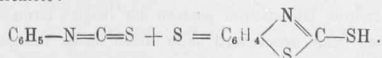
Il comportamento dei xantogenati è interessante perchè anzitutto dimostra che l'azoto non è affatto necessario, e nemmeno sostanziale, nel processo di accelerazione, come invece gli autori prima citati hanno ritenuto, e conferma quanto si è detto prima circa la non necessità del carattere basico degli acceleranti.

Noi abbiamo poi dimostrato in modo preciso che anche l'azione degli acceleranti derivati della tiourea, o che con zolfo possono dar luogo a tiouree sostituite, è basata su un meccanismo perfettamente analogo.

Come uno di noi (Romani) dimostrerà più diffusamente in un lavoro di prossima pubblicazione, riscaldando zolfo con monofenil- e con difeniltiourea in tubi chiusi a 260° si ottiene il mercaptobenzotiazolo



ottenuto per la prima volta da A. W. Hofmann (2). Questa sostanza era poi stata preparata da Jacobson e Frankenbaker (3), facendo agire in tubi chiusi lo zolfo sul fenilsolfolo:



(1) Dessins, Ann. chim. (3), 20, 498 (1847); Debus, Lieb. Ann., 72, 4 (1849); Schall, Chem. Centr., 1896, I, 588.

(2) Ber. 24, 1400 (1891).

(3) Ber. 20, 1789 (1887).

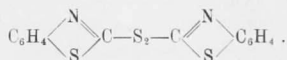
Evidentemente le reazioni da noi realizzate hanno luogo appunto perché in un primo tempo si forma come prodotto intermediario il fenilsenfolo:



e il senfolo reagisce poi collo zolfo formando il mercaptotiazolo.

Questa sostanza, che è un solido cristallino leggermente colorato in giallo fondente a 179°, non ha da sola un potere accelerante marcato, ma in presenza di ossido di zinco è invece un ultraaccelerante di potenza paragonabile ai xantogenati e ditiocarbammati di zinco.

Ora è ben noto che per ossidazione del mercaptobenzotiazolo (Hofmann, Jacobson e Frankenbaker) si ottiene il relativo disolfuro:



Il disolfuro appena formato agisce a sua volta come tutti gli altri corpi del genere prima menzionati.

Noi abbiamo anche operato partendo dalla p.tolil, dalla -naftil- e dalla pp.fenilfen-tiourea ed abbiamo ottenuto per azione dello zolfo i mercaptotiazoli corrispondenti, di cui il primo e l'ultimo erano sconosciuti; essi sono dotati di analogo potere accelerante, per quanto un po' inferiore.

Questi composti si ottengono anche per riscaldamento dello zolfo con sostanze azotate aromatiche di costituzione svariate, attraverso a reazioni più o meno complicate. Per es. Rassow e Dohle⁽¹⁾ hanno ottenuto il mercaptobenzotiazolo, assieme a molte altre sostanze per riscaldamento della dimetilaniлина con zolfo. Noi alla nostra volta abbiamo trovato che esso si forma con buon rendimento per azione dello zolfo sulla metileneaniлина (anidroformaldeidaniлина). È certo quindi che anche il potere accelerante di questa sostanza è dovuto alla medesima successione di reazioni.

L'azione accelerante di questi mercaptotiazoli, che hanno proprietà acide spiccate, interviene solo in presenza di ossidi metallici ed è dovuta, come nel caso degli xantogenati e ditiocarbammati, ai relativi sali, p. es. a quelli di zinco. È interessante che in questo caso, contrariamente a quanto accade per gli xantogenati e ditiocarbammati, anche i sali di altri metalli, come cadmio, piombo e mercurio, sono assai attivi.

Anche le tiouree trisostituite possono dar luogo a formazione di senfoli e quindi agiscono come acceleranti nello stesso modo. Per esempio:



(1) Journ. f. prakt. ch. (2), 93, 183 (1916).

Invece le tiouree tetrasostituite, che non possono dare questa reazione, sono del tutto inattive, come noi abbiamo dimostrato sperimentalmente.

Il fatto che le proprietà acceleranti di certe sostanze azotate aromatiche non siano dovute ad un'azione primaria della sostanza stessa, ma a quelle di un prodotto intermedio formato per reazione fra la medesima e lo zolfo aggiunto per la vulcanizzazione è stato intraveduto da diversi sperimentatori. Così Peachey ha brevettato⁽¹⁾ l'impiego di una sostanza, o di un miscuglio che si ottiene fondendo la p.nitrosodimetilanilina con zolfo.

Più tardi la Goodyear Tire and Rubber C^o. ha brevettato l'uso di sostanze o miscele che si ottengono fondendo con zolfo diverse sostanze azotate aromatiche come metilenanilina, feniltiouree, trifenilguanidina e simili⁽²⁾. Nel testo del brevetto è detto appunto che anche quando dette sostanze vengono aggiunte inalterate alla mescolanza gomma-zolfo, esse non agiscono come tali, ma debbono prima reagire con zolfo per formare corpi che sono i veri acceleranti.

Nessuno di questi sperimentatori ha però isolato e descritto prodotti ben definiti da queste reazioni, e nemmeno spiega di qual natura essi dovrebbero essere. Ora è chiaro che tutte queste sostanze danno luogo con zolfo, attraverso a reazioni più o meno complicate, analoghe a quelle di Rassow e Dohle, prima ad una tiourea sostituita, la quale dà poi le trasformazioni da noi descritte.

Un altro punto su cui gli autori precedenti non sono chiari è sull'azione dell'ossido di zinco sulla vulcanizzazione. Per quanto sia noto a tutti che un'azione energica degli acceleranti organici si ha solo in presenza di certi ossidi metallici, e principalmente di ossido di zinco, non si dà a questo fatto la dovuta importanza. Secondo Scott e Bedford la funzione dell'ossido di zinco consisterebbe semplicemente nel facilitare la scissione dei polisolfuri in zolfo colloidale ed ammine.

Da quanto noi abbiamo sopra detto, risulta invece che si tratta in prima linea della formazione dei sali di zinco degli acidi solforati descritti, i quali per azione dello zolfo libero perdono lo zinco sotto forma di solfuro e danno luogo ai disolfuri organici che sono i veri acceleranti. La superiorità dell'ossido di zinco sugli altri ossidi metallici consiste evidentemente nelle diverse condizioni di stabilità e scomposizione dei relativi sali e solfuri.

Noi abbiamo così potuto riunire per i primi in uno schema comprensivo, razionale e sperimentalmente dimostrato l'azione accelerante di varie categorie importanti di sostanze solforate e non solforate organiche. Le sostanze attive sono: dixantogeni, disolfuri di tiourami, disolfuri di tiazoli. Tutte queste sostanze sono state isolate allo stato di purezza e la loro effi-

(1) Brit. Pat., 113.570 (1917).

(2) Brit. Pat. 130.857 (1919).

cacia è stata direttamente provata. Non intendiamo naturalmente di escludere che oltre a queste altri tipi di disolfuri attivi possano esistere.

Scott e Bedford ricordano che secondo J. Bloch ⁽¹⁾ i persolfuri d'idrogeno possono vulcanizzare a freddo le soluzioni di gomma. Noi dobbiamo però dire che abbiamo tentato ripetutamente di riprodurre questa reazione in diverse condizioni, ma non vi siamo riusciti.

Dallo schema da noi tracciato resta fuori l'azione accelerante dei nitrosoderivati aromatici. Per la nitrosodimetilanilina ed omologhi si può ammettere la formazione del benzotiazolo, analogamente a quanto hanno osservato Rassow e Dohle per la dimetilnilina, ma nulla di simile può dirsi per composti come il nitrosobenzolo ed il nitrosifenolo, per i quali bisogna probabilmente ricorrere all'azione dei nitrosogruppi sui doppi legami, scoperta da A. Angeli ⁽²⁾ appunto a proposito dell'azione del nitrosobenzolo sulla gomma. Questa pubblicazione sembra esser rimasta sconosciuta a Peachey.

MEMORIE E NOTE PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sur les fonctions permutables*. Nota di JOSEPH PÉRÈS, presentata dal Socio V. VOLTERRA ⁽³⁾.

1. Les transformations Ω de notre Note précédente ⁽⁴⁾ jouissent des propriétés suivantes:

1°. Elles font correspondre, à toute fonction $\lambda(y-x)$, une fonction $G(x, y)$:

2°. Elles sont linéaires en λ (distributives et continues).

3°. Elles conservent la composition.

J'ai déjà indiqué que l'on peut remplacer la condition 3° par la suivante: si $F(x, y)$ est la transformée de 1, \hat{F}^n est la transformée de $\hat{1}^n$ (n entier) ⁽⁵⁾.

Nous reviendrons sur les transformations jouissant de ces propriétés; bornons nous à indiquer ici qu'il ne peut en exister plus d'une telle que, par exemple, $\Omega(1)$ ait une valeur assignée F . Dans ce cas, en effet, $\hat{1}^n$ aura pour transformée F^n (d'après 3°); la valeur de la transformée de λ en ré-

⁽¹⁾ D. R. P.

⁽²⁾ Questi Rendiconti.

⁽³⁾ Presentata nella seduta del 16 gennaio 1921.

⁽⁴⁾ Rend. R. Acc. Lincei, fasc. 10, pag. 318. Lorsque nous aurons à citer cette Note dans la suite, nous la désignerons par [A].

⁽⁵⁾ Bull. Soc. Math. de France, 1919.