

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

Chimica-fisica. — *Sulla solubilità delle sostanze cristalline nel caucciù* (1). Nota del corrisp. G. BRUNI.

Il problema della natura delle soluzioni di caucciù e di sostanze organiche è stato ripetutamente trattato da vari autori sotto diversi punti di vista. Per la relativa bibliografia rinvio ai trattati speciali della materia (2).

Da un lato interessa la questione della ricerca del *peso molecolare* del caucciù che non fu finora risolta in modo soddisfacente. Nei tentativi, poco numerosi, fatti finora (3) furono trovati, com'era da aspettarsi, abbassamenti crioscopici minimi o pressioni osmotiche altissime e i pesi molecolari si calcolerebbero quindi elevatissimi.

Le determinazioni hanno però un grado di esattezza troppo basso per permettere conclusioni anche approssimativamente attendibili, cosicchè giustamente Harries conclude che il peso molecolare del caucciù è ancora sconosciuto (4). Alcuni autori, come Ditmar (5), hanno anche creduto di poter concludere che, siccome il caucciù è un colloide, la ricerca del peso molecolare non ha senso e canzonano i « Kristallchemiker » che se ne occupano. L'osservazione è radicalmente sbagliata, noi sappiamo oggi infatti che fra soluzioni vere e soluzioni colloidali non vi è che una differenza di grado.

D'altro lato si è cercato, a scopo pratico, di determinare la *solubilità* della gomma nei vari solventi usati nella tecnica. È naturale che per la natura amorfa della gomma non sia possibile stabilirne una vera solubilità. Già il fenomeno della soluzione appare diverso da quello comune. Come tutti i pratici ben sanno, e come fu osservato da Weber (6), esso desta l'impressione che sia il *solvente* che si sciogla nella gomma, anzichè questa in quello. Tale considerazione ci ha condotto a ricercare se si possa stabilire la solubilità di sostanze estranee nel caucciù considerato come solvente. Come sostanze estranee più adatte si presentano quelle organiche e in par-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Ricerche Chimiche e Chimico-Fisiche della Società Pirelli a Milano.

(2) Weber C. C., *The Chemistry of India Rubber*, London, Griffin, 1912, pp. 12-16; Schidrowitz P., *Rubber*, Methuen e C., London, pp. 154-155; Gottlob K. P., *Technologie der Kautschukwaren*, Braunschweig, 1915, pp. 2-4.

(3) Hinrichsen und Kindscher, *Ber.* 42, 4329 (1909); Caspari W. A., *J. Chem. Soc.*, vol. 105, 1915, pag. 2139.

(4) Harries C. D., *Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen kautschukarten*, Springer, Berlin, 1919, pag. 7.

(5) R. Ditmar, *Der Kautschuk*, Berlin, Springer, 1914.

(6) Weber C. O., *op. cit.*, pag. 15.

ticolar modo quelle aromatiche, solide a temperatura ordinaria, che si mescolano colla gomma assai più facilmente e intimamente delle altre. Nella Nota presente, rendo conto di esperienze eseguite coll'azobenzolo, colla naftalina e colla p. toluidina.

Fui indotto a sperimentare la prima sostanza dalla circostanza seguente. Nel corso di alcune ricerche sugli acceleranti, osservai che preparando sul mescolatore a cilindri una miscela di gomma con 10 % di azobenzolo, si ottiene una specie di gelatina perfettamente trasparente di color rosso aranciato. Abbandonata a sè, la miscela diventa opaca e lascia riconoscere nella massa i cristallini dell'azobenzolo. Riscaldandola essa torna trasparente, e per raffreddamento di nuovo opaca. Una serie di esperienze preliminari eseguite dal dott. Menghi dimostrò in modo sicuro che quanto maggiore è la percentuale di azobenzolo contenuta nella miscela, tanto più alta è la temperatura alla quale si deve portare la medesima per ottenere la trasparenza. Queste esperienze erano eseguite avvolgendo una sottile foglia della miscela attorno al bulbo di un termometro graduato in decimi di grado. Il tutto era introdotto in una provetta vuota e questa veniva scaldata lentamente in un bagno d'acqua. Si osservava la temperatura alla quale si aveva la trasparenza, e poi raffreddando quella alla quale la miscela ricominciava ad apparire opaca. Per quanto il metodo non fosse adatto a determinazioni esatte, tuttavia le osservazioni fatte erano sufficienti a stabilire in modo indubbio il fatto fondamentale della variazione della temperatura di chiarificazione colla concentrazione dell'azobenzolo.

Essendo il dott. Menghi occupato in altre ricerche, le esperienze successive furono da me affidate al dott. C. Pelizzola.

Era anzitutto necessario di provvedere ad una depurazione possibilmente completa del caucciù impiegato, per liberarlo soprattutto delle resine in esso contenute che, essendo sostanze a basso peso molecolare, falserebbero i risultati ottenuti, anche se presenti in piccola quantità. Si impiegò sempre la migliore gomma di *Hevea brasiliensis* di piantagione. Come è noto essa non contiene più di 1,5 % di resine. Essa veniva estratta con acetone in Soxhlet per parecchie settimane fino a che il liquido ricadente non dava più alcun residuo; poi veniva sciolta in benzolo e riprecipitata con alcool. Il solvente veniva quindi cacciato in un essicatore a vuoto.

Una prima serie di esperienze fu eseguita al microscopio facendo uso di un tavolino riscaldatore di Pfeiffer formato da una vaschetta di vetro a faccie parallele, fra cui si faceva circolare dell'acqua calda di cui un termometro in decimi misurava la temperatura. Una foglia sottile della mescolanza di gomma e di azobenzolo veniva posta sulla faccia superiore e si osservava col microscopio. A temperatura ordinaria si scorgevano assai netti i cristalli rosso-aranciati dell'azobenzolo dispersi nella massa trasparente aventi un colore più chiaro. Facendo passare acqua man mano più calda si

notava la temperatura alla quale scomparivano gli ultimi cristalli. Esperienze fatte con miscele di varie concentrazioni confermarono con maggior precisione il risultato precedente e cioè che col crescere della concentrazione dell'azobenzolo aumenta la temperatura a cui si deve portare la miscela per avere la omogeneità. Apparve però evidente che dato lo spessore delle pareti della vaschetta e la loro scarsa conduttività termica vi era sempre una differenza troppo forte fra la temperatura segnata dal termometro e quella reale a cui si trovava la miscela. Stimo quindi inutile riportare qui dettagliatamente i risultati numerici ottenuti.

Le esperienze definitive furono eseguite col metodo termico diretto. Si trovò infatti che se una mescolanza di gomma ed azobenzolo contenente una proporzione sufficiente di questa sostanza viene scaldata e poi fatta raffreddare lentamente, mediante un termometro introdotto nella massa si riesce a determinare assai bene la curva di raffreddamento da cui si può dedurre il punto di incipiente solidificazione o cristallizzazione.

I risultati di varie esperienze successive concordano abbastanza bene fra di loro. I valori indicati nelle tabelle sono le medie dei risultati di parecchie determinazioni indipendenti e possono essere ritenuti esatti entro 0,2°. Si usavano generalmente 25 gr. di miscela per ogni determinazione. Le miscele più ricche in azobenzolo venivano preparate fondendo l'azobenzolo e aggiungendovi la gomma che vi si scioglie facilmente e rapidamente. Quelle più ricche in gomma si preparavano mescolando i due componenti nella solita macchinetta mescolatrice a due cilindri. Esperienze di confronto mostrarono che una miscela della medesima concentrazione preparata coi due metodi dava risultati assolutamente identici.

TABELLA I.

| Num. | In 100 parti | | Temperatura di incipiente cristallizzazione |
|------|--------------|---------|--|
| | Azobenzolo | Caucciù | |
| 1 | 100 | 0 | 69,0 |
| 2 | 98 | 2 | 68,95 |
| 3 | 95 | 5 | 68,6 |
| 4 | 90 | 10 | 68,6 |
| 5 | 80 | 20 | 67,2 |
| 6 | 75 | 25 | 66,2 |
| 7 | 70 | 30 | 65,7 |
| 8 | 60 | 40 | 63,1 |
| 9 | 50 | 50 | 59,2 |
| 10 | 40 | 60 | 52,1 |
| 11 | 30 | 70 | 43,4 |

(NB. — Le miscele 2 e 4 furono preparate per soluzione nell'azobenzolo fuso; quelle 7 a 11 al mescolatore; quelle 5 e 6 con entrambi i metodi).

Altre due serie di esperienze furono eseguite nello stesso modo con naftalina e p. toluidina.

TABELLA II.

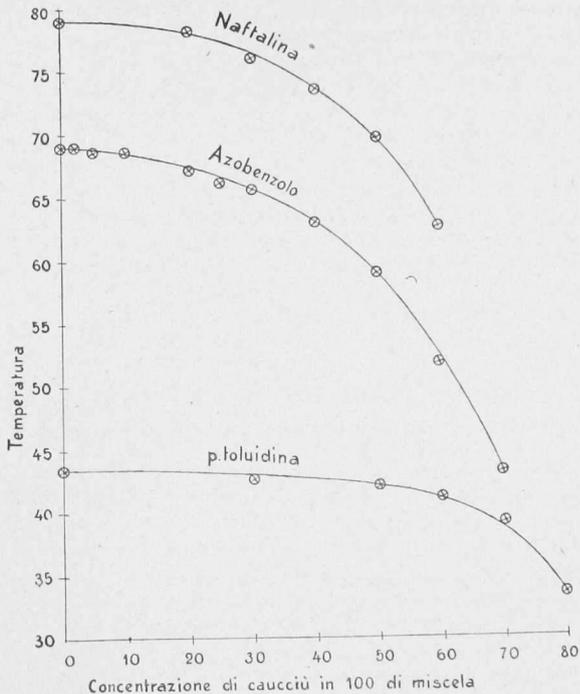
| Num. | In 100 parti | | Temperatura di incipiente cristallizzazione |
|------|--------------|---------|--|
| | Naftalina | Caucciù | |
| 1 | 100 | 0 | 79,0 |
| 2 | 80 | 20 | 78,2 |
| 3 | 70 | 30 | 76,1 |
| 4 | 60 | 40 | 73,7 |
| 5 | 50 | 50 | 69,9 |
| 6 | 40 | 60 | 62,7 |

TABELLA III.

| Num. | In 100 parti | | Temperatura di incipiente cristallizzazione |
|------|--------------|---------|--|
| | p. toluidina | Caucciù | |
| 1 | 100 | 0 | 43,4 |
| 2 | 70 | 30 | 42,6 |
| 3 | 50 | 50 | 42,1 |
| 4 | 40 | 60 | 41,1 |
| 5 | 30 | 70 | 39,2 |
| 6 | 20 | 80 | 33,4 |

I risultati ottenuti sono rappresentati dalle figure in cui sulle ascisse si portano al solito le concentrazioni e sulle ordinate le temperature. Come si vede le curve sono perfettamente regolari ed il loro andamento è in tutto simile a quello delle curve di congelamento e di solubilità nei comuni solventi; esse sono tutte fortemente concave verso l'asse delle concentrazioni. Ciò dimostra che il sistema « caucciù-sostanza organica cristallina » si comporta come un comune sistema a due componenti; o, in altri termini, il caucciù si comporta rispetto a queste sostanze cristallizzate come un solvente ordinario formando delle vere e proprie soluzioni sature. Si osservano anche facilmente fenomeni di sopraraffreddamento e soprassaturazione che si possono togliere nel modo consueto. Il carattere « colloide » del caucciù non esercita su ciò alcuna influenza. Si potrebbe tentare ora di trarre conclusioni intorno al peso molecolare del caucciù sciolto nei vari solventi; si deve però osservare che appunto le determinazioni nelle soluzioni più diluite in gomma che si dovrebbero usare a questo scopo, sono quelle per le quali l'errore possibile di esperienza porta la massima incertezza e supera addirittura gli abbassamenti osservati, cosicchè non credo per il momento possibile trarre conclusioni su questo punto su cui mi riservo di continuare le ricerche. Che le soluzioni siano soluzioni molecolari vere e proprie della sostanza cristal-

lina nella gomma non è dubbio; l'andamento concavo verso l'asse delle concentrazioni sembra dimostrare, come nel caso delle ben note esperienze di Jones sugli idrati e solvati in genere, che fra le molecole del caucciù e quelle della sostanza cristallina si formano dei complessi.



Si ritenne necessario ricercare se il riscaldamento prolungato del caucciù col solvente, quale si verifica durante le esperienze, non potesse produrre un'alterazione permanente nel suo stato molecolare p. s. una depolimerizzazione. Ciò è da escludere per il fatto più volte osservato che la temperatura di solidificazione delle miscele rimane praticamente invariata anche dopo riscaldamento prolungato per molte ore. Per verificare meglio questo fatto si operò nel modo seguente: gr. 50 di azobenzolo vennero fusi e vi si aggiunsero gr. 5 di gomma deresinata agitando fino a completa soluzione di quest'ultima; la miscela si mantenne poi fusa per parecchie ore ancora.

Dopo raffreddamento e solidificazione la miscela polverizzata fu estratta in un Soxhlet con alcool etilico per 90 ore sino a completa asportazione dell'azobenzolo. Il residuo di gomma per staccarlo dal filtro di carta venne sciolto in benzolo. Si lasciò poi evaporare il benzolo, la gomma si mescolò con 8 % di zolfo e si fece vulcanizzare riscaldando per 2 ore a 144°. Si ottenne una vulcanizzazione perfetta, la quale dimostra che il caucciù non aveva subito alcuna alterazione permanente.

Ritengo quindi di aver dimostrato che il caucciù si comporta come un *liquido spesso* ed ha un vero potere solvente per le sostanze che vi sono aggiunte. Tale potere solvente è massimo per le sostanze organiche aromatiche e per gli idrocarburi e i derivati alogenati in genere, minore per la maggior parte delle sostanze della serie grassa, specie se ossigenate, minimo per la maggior parte delle sostanze minerali, salvo alcuni elementi.

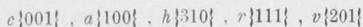
Così è certo, che una parte, per quanto piccola, dello zolfo che si aggiunge alla gomma per la vulcanizzazione si trova disciolto, e che le mescolanze relative costituiscono delle vere soluzioni sature di zolfo in gomma, in presenza di un forte eccesso di zolfo. Sulla portata di questo fatto sul meccanismo della vulcanizzazione mi riservo di ritornare.

Mineralogia. — Studi su minerali del Lazio. La melilite degli inclusi nel peperino (1). Nota del Corrisp. F. MILLOSEVICH.

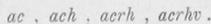
Anni or sono negli scavi entro il peperino per le fondazioni della villa Volterra ad Albano Laziale furono rinvenuti e portati a questo Museo mineralogico dei blocchi contenenti melilite (humboldtite) in nitidi e limpidi cristalli: nei blocchi il minerale è accompagnato da pirosseno, leucite, hanyna, granato giallo. La purezza dei cristalli, non comune in questo minerale, mi invogliò a compierne lo studio, soprattutto nell'intento di portare un contributo alla conoscenza della sua costituzione chimica, problema ancora degno di interesse, non ostante le numerose ricerche in proposito.

Dal punto di vista cristallografico poco o punto di nuovo era da aspettarsi, data la scarsezza di forme e l'uniformità di abito, che caratterizzano questo minerale.

Ho osservato le forme:



e le combinazioni:



Le prime quattro forme sono comuni, e risultano osservate già da vom

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Roma.