

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1921

e quindi un numero di elettroni proporzionale alla temperatura anzichè alla radice quadrata di questa. Ora è noto che questi criteri di deduzione della legge di variazione di n con T sono poco sicuri; è certo però che le notevoli variazioni, con la temperatura, del coefficiente di Hall, che è inversamente proporzionale a n secondo la teoria elettronica, non rendono improbabile un così rapido mutamento di n con T per i metalli a coefficiente Thomson molto piccolo.

Comunque premeva mettere in evidenza che la concezione del Lorentz conduce ad assimilare gli elettroni nel metallo a un gas in un corpo poroso, con tutti gli effetti anormali che ne dipendono, e dei quali bisogna tenere il debito conto.

Chimica applicata. — *Sulla presenza del manganese nella gomma greggia e sull'origine della peciosità* ⁽¹⁾. Nota del Corrisp. G. BRUNI e di C. PELIZZOLA ⁽²⁾.

È ben noto che nella gomma cruda si manifesta talvolta, durante la conservazione, un'alterazione per la quale essa si presenta molle, adesiva e in certi casi si trasforma addirittura in una massa vischiosa e quasi fluente.

Questa alterazione si presenta quasi esclusivamente nelle qualità inferiori di gomma, specialmente in quella che proviene dalle piantagioni sotto forma di *crèpe*, e particolarmente negli *scrap-crèpes* ed *earth crèpes*, ossia in quelli che sono preparati dalle porzioni di lattice che gocciolano sul tronco e per terra e i cui coaguli sono raccolti e lavorati a parte.

Questa alterazione viene chiamata dagli inglesi *tackiness* e dagli olandesi *pekkigheid*. Quest'ultima espressione indica la somiglianza esteriore colla pece; anche i francesi chiamano la gomma così alterata *caoutchouc poisson*. Noi seguiremo questo esempio chiamando *peciosa* la gomma alterata e *peciosità* il fenomeno.

Sulla natura del fenomeno si è molto discusso ed il problema non è ancora chiarito. È certo che esso è accompagnato da una ossidazione e da una depolimerizzazione; ma quale di questi due fatti sia il primario e quale il conseguente non è deciso.

Quanto all'origine si sono invocate le più svariate cause: azione di microrganismi, presenza di diversi agenti chimici, azione della luce ecc. Si è oggi generalmente concordi nel ritenere probabile che vi siano diversi tipi di peciosità determinati da cause diverse.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Ricerche chimiche e chimico-fisiche della Società Italiana Pirelli, Milano.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 19 luglio 1921.

Per una esposizione completa dello stato attuale della questione rimandiamo ai recenti e autorevoli libri di O. De Vries, *Estate Rubber*, Batavia, 1920, pag. 361; e di G. S. Whitby, *Plantation Rubber*, London, 1920, pag. 100.

Da qualche tempo noi abbiamo iniziato ricerche allo scopo di studiare intimamente la natura fisico-chimica dei cambiamenti causati dalla peciosità: questo lavoro non è ancora terminato e i risultati saranno pubblicati a suo tempo; esso ci ha condotto però alla scoperta di alcuni fatti sull'*origine* della peciosità che noi crediamo non siano privi di interesse e che formano il soggetto della presente Nota.

Nel corso delle nostre esperienze noi cercammo di riprodurre artificialmente la peciosità. È ben noto che essa può essere provocata dalla presenza di composti di rame, ma altre sostanze possono essere usate con successo, così ad es. il biossido di manganese è un agente assai efficace a questo scopo. Thomson e Lewis (* Mem. Manchester Lit. and Phil. Soc., 1891, 4 [4] 266) hanno stabilito che il biossido di manganese mescolato alla gomma ne causa la totale deteriorazione se la mescolanza viene scaldata per 10 giorni a 140° F. (= 71° C.).

Noi abbiamo ottenuto i migliori risultati con biossido di manganese colloidale preparato precipitando una soluzione di permanganato potassico con tiosolfato sodico (vedi Newton Friend, *A Text book of inorganic Chemistry*, vol. VIII, M. Doncaster, London, 1915, pag. 285). Quando 1 % di questo biossido è mescolato con della gomma e la mescolanza è tenuta a temperatura ambiente (16°-20°), la peciosità si manifesta ben presto e dopo qualche settimana la gomma è molto appiccaticcia, quasi fluente.

Avendo trovato che il biossido di manganese è un agente così energico nel provocare artificialmente la peciosità, si presentò alla nostra mente l'ipotesi che allo stesso agente si potesse in molti casi attribuire l'origine della peciosità naturale. Questa presunzione era confortata dal fatto della grande diffusione dei composti del manganese, sia nel suolo, sia negli organismi viventi e della ben conosciuta attività di minime quantità di questo elemento. Questo ultimo punto è stato illustrato da vari autori e particolarmente dalle classiche ricerche di G. Bertrand (per un riassunto su questo argomento vedi: D. Olaru, *Rôle du manganèse en agriculture*, Paris, Baillieres, 1920).

Circa la presenza normale del manganese nella gomma cruda assai poco è conosciuto: le poche osservazioni fatte dai primi autori sopra la sua influenza sulla peciosità avevano dato risultati negativi. Così De Vries (*Estate Rubber*, pag. 366) dice che tracce di manganese aggiunte in forma di *salì* di manganese al lattice o usate come permanganato potassico a lavare e disinfettare i fogli di gomma cruda non sono note come causa di peciosità.

Entro questi limiti noi non possiamo contraddire l'asserzione dell'autore ora citato. Il permanganato potassico sodico è invece attivissimo per causare la tackiness, come si può aspettare da un agente ossidante così potente.

K. Gorter, *Med. Rubber*, II, pag. 48; *Rubber Rec.*, 1914, pag. 388, dice di aver trovato la stessa piccolissima quantità di manganese nelle parti peciose e in quelle sane di uno stesso foglio. Noi non intendiamo contestare questo singolo caso, per quanto l'esperienza da noi fatta sulla grandissima maggioranza dei casi esaminati ci porti ad una conclusione opposta.

Il manganese può essere riconosciuto e determinato con sufficiente accuratezza anche se presente in piccolissima quantità. Noi abbiamo seguito il metodo indicato da G. Bertrand, *Recherches et dosage des petites quantités de manganèse, en particulier dans les substances organiques.* « Bull. Soc. Chim. de France, 4^a serie, vol. 9^o, 1911, pag. 351. Il procedimento può essere brevemente riassunto così: i campioni di gomma sono inceneriti, le ceneri vengono fatte bollire con acido solforico diluito. La soluzione viene scaldata con persolfato potassico e nitrato d'argento. Il manganese è così ossidato ad acido permanganico. Questo metodo può facilmente condurre, se non ad una determinazione rigorosa, almeno ad una valutazione colorimetrica attendibile della quantità di manganese presente, confrontando con soluzioni di titolo noto.

I valori riportati più sotto sono il risultato di varie prove effettuate sullo stesso campione. Prove in bianco dimostrarono che i reagenti impiegati non contenevano tracce apprezzabili di manganese.

Abbiamo anzitutto analizzato undici campioni di gomma perfettamente sana scegliendoli fra qualità diverse: para brasiliana, fogli affumicati di piantagione (smoked sheets), crêpes, e slabs (coaguli di gomma maturati). I risultati sono riassunti nella tabella I. Si vede che il manganese è costantemente presente, ma in piccolissima quantità con una media di 0.16 mgr. ogni 100 gr.

TABELLA I.
Campioni di gomma sana.

	Mill. gr. Mn. in 100 gr.
1. Para Brasiliana Soft fine	0.1875
2. Smoked Sheet della nostra piantagione Ulu Tiram (Johore, Malesia Britannica)	0.125
3. Id. della piantagione Seafield (Stat. Malesi Fed.)	0.125
4. Id. della piantagione Koswana (Ceylon)	0.250
5. Id. della piantagione Kahawatte (Ceylon)	0.250
6. Id. della piantagione V. I. C. O. Langsar (Sumatra)	0.125
7. Id. di origine sconosciuta, acquistato a Singapore	0.125
8. Crêpe first latex comperato da Weise, Rotterdam (probabilmente proveniente dalle Indie Olandesi)	0.150
9. Crêpe almost first latex, comperato da Weise, Rotterdam (probabilmente proveniente dalle Indie Olandesi)	0.0625
10. Crêpe da slab della piantagione Kent Estate (S. M. F.)	0.125
11. Slab della nostra piantagione Ulu Tiram (Johore)	0.125
Media	0.16

Abbiamo quindi proceduto all'esame di dodici campioni di gomma peciosa, principalmente crêpes, presentanti diverse gradazioni di peciosità. Taluni di essi li trovammo nei nostri magazzini tra vecchi rimasugli di ori-

gine a noi ignota, altri tra crèpes ordinari recentemente ricevuti da Singapore e comperati su quel mercato, altri infine li dobbiamo alla cortesia del sig. Spoon della Centraal Rubber Station di Buitenzorg, del sig. Wierman del Laboratorio scientifico della S. I. P. E. F. di Kuala Lumpur (Stati Malesi fed.) e della Ditta Weise di Rotterdam. I risultati sono dati nelle tabelle 2 e 3 e possono essere riassunti così: dei sette esemplari presentanti una peciosità profonda e uniforme, sei contengono una quantità relativamente forte di manganese e precisamente danno una media circa cento volte maggiore di quella trovata negli esemplari sani. L'unica eccezione è data dal n. 7, uno slab di gomma del Congo, che tuttavia ne ha ancora venti volte di più.

TABELLA II.

Campioni che presentano una peciosità profonda e uniforme.

	Mill. gr. Mn. in 100 gr.
1. Smoked Sheet dalle Indie Olandesi, donato da Weise	20.00
2. Crèpe bruno dei nostri magazzini, origine ignota	20.00
3. id. id. id.	20.00
4. id. id. id.	20.00
5. Id. dalle Indie Olandesi, donato da Weise, Rotterdam	20.00
6. Crèpe da lavature, Giava, dalla Centraal Rubber Station Buitenzorg	10.00
7. Slab di Congo, donato da Weise	3.75

I campioni di gomma presentanti una peciosità leggera ed irregolare contengono una quantità di manganese intermedia fra quella delle due serie di cui si è parlato sopra, ma che è sempre di otto volte la media di quella della gomma sana. Soltanto il n. 12, un crèpe bruno, che non può propriamente essere chiamato pecioso, e che mostra solo un leggero inizio di adesività, contiene una più bassa proporzione di manganese, che è tuttavia circa il quadruplo della media dei campioni di gomma buona e più del doppio della percentuale massima trovata in queste ultime.

TABELLA III.

Campioni che presentano una peciosità leggera e non uniforme.

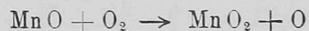
8. Crèpe chiaro dalle Indie Olandesi, donato da Weise, Rotterdam	2.50
9. id. id. id.	1.00
10. Id., dal sig. Wierman, Kuala Lumpur S. M. F.	1.25
11. Differenti campioni di una partita di crèpe scuro di origine sconosciuta, comperata a Singapore:	
a)	2.50
b)	3.75
c)	3.75
d)	2.50
12. Crèpe bruno di origine ignota, comperato a Singapore presentante solo un leggero inizio di peciosità	0.625

I risultati ci sembrano sufficientemente esaurienti. Naturalmente non intendiamo sostenere che la peciosità sia in ogni caso prodotta dal manga-

nese, ma crediamo di aver provato che la presenza di una sufficiente quantità di questo elemento è in molti, e probabilmente nella maggioranza dei casi, il fattore determinante. Le nostre esperienze proseguono e saremo grati a coloro che ci invieranno esemplari di gomma peciosa per la continuazione di dette esperienze.

Come queste quantità anormali di manganese pervengano alla gomma, se attraverso al lattice o per materiale contaminazione con terra, non è possibile stabilire con certezza. Forse ciò avviene in entrambi i modi: si è già detto che la peciosità è frequente principalmente nelle qualità scadenti di crêpes, come negli *earth-crêpes*, prodotti appunto da lattice che è venuto in contatto con terra. Ci sembra probabile che le minime quantità che si trovano nelle gomme sane derivino da sali manganosi normalmente presenti nel lattice, mentre le quantità più forti che si trovano nelle gomme peciose derivino da inquinamento.

Per quello che riguarda il meccanismo dell'azione degli ossidi di manganese ci riferiamo alla teoria di Bertrand. L'ossido manganoso MnO derivante dall'idrolisi dei sali manganosi agisce come le così dette sostanze auto-ossidanti, cioè reagisce con la molecola di ossigeno O_2 combinandosi con uno dei suoi atomi e lasciando l'altro allo stato libero.



L'atomo di ossigeno allo stato nascente esercita una assai potente azione ossidante. Il MnO_2 agisce poi esso pure come ossidante e si riduce a MnO . Abbiamo quindi un processo ciclico che può continuare indefinitamente.

Accenneremo infine che noi abbiamo trattato taluni campioni di gomma peciosa con alcool al 40 % e sull'estratto ottenuto a freddo abbiamo provato le reazioni degli enzimi ossidanti (ossidasi e perossidasi), ma sempre con risultato negativo.

MEMORIE E NOTE PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sulle curve di Bertrand.* Nota di F. SIBIRANI, presentata dal Corrisp. G. PEANO ⁽¹⁾.

1. Ch. Bioche ⁽²⁾ ha dimostrato che:

a) *si possono costruire coppie di curve, di cui la prima a flessione costante, la seconda a torsione costante, riferite punto a punto in guisa che le tangenti in punti corrispondenti sono parallele;*

⁽¹⁾ Presentata nella seduta del 6 febbraio 1921.

⁽²⁾ Ch. Bioche, *Sur les courbes de M. Bertrand.* Bulletin de la Société Mathématique de France, t. XVIII, pp. 199-112.