

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1922

e farne la differenza, servendosi della formula del paragrafo precedente. Ma il valore risultante  $A_3$  va preso con segno contrario a quello delle due attrazioni precedentemente studiate, perchè il detto contrappeso è sostenuto al braccio di sinistra della bilancia, mentre la sfera, su cui quelle attrazioni si manifestano, è portata dal braccio destro.

A determinare il valore di  $A_3$  contribuiscono quasi esclusivamente le masse dei due piombi (circa 10 tonnellate); mentre le masse sussidiarie, la cui azione si è considerata per la determinazione di  $A_2$ , essendo di valore relativamente piccolo rispetto ai piombi, danno contributo quasi trascurabile. Risulta così che:

$$A_3 = + 0,00275 \text{ mg.}$$

Così computati gli effetti delle varie cause perturbatrici, mi riservo nelle prossime Note di esporre i risultati numerici delle osservazioni.

Chimica industriale. — *Sui mercaptotiazoli come acceleranti della vulcanizzazione* (1). Nota del Corrispondente G. BRUNI e di E. ROMANI.

In una Nota presentata a codesta Accademia, nella seduta del 2 maggio 1921, e pubblicata nei Rendiconti, vol. XXX, 1° sem., pag. 337-344, abbiamo esposto come i mercaptobenzotiazoli in presenza di ossidi metallici, od i loro sali metallici, siano potenti acceleranti della vulcanizzazione, ed inoltre, come alla loro formazione nell'interno delle mescolanze per azione dello zolfo su svariate sostanze aromatiche azotate, sia dovuta la azione accelerante di queste ultime.

Abbiamo anche detto come l'azione di questi corpi sia dovuta alla formazione dei rispettivi disolfuri i quali possono perdere zolfo e riacquistarlo analogamente, a quanto fanno i disolfuri di tiourame.

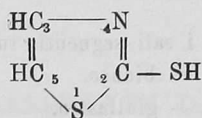
Contemporaneamente alla nostra comunicazione i Sigg. Bedford e Sebrill ne tenevano una alla American Chemical Society nella quale pure sono nominati i mercaptobenzotiazoli e relativi sali metallici come acceleranti (2).

Noi abbiamo voluto provare se i corrispondenti composti contenenti il nucleo tiazolico non condensato con quello benzolico, avessero le medesime proprietà e la nostra previsione è risultata confermata.

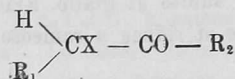
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di ricerche chimiche e chimico-fisiche della Società Italiana Pirelli. Milano, agosto 1921.

(2) Chemical and Metallurg. Engineering, 12 maggio 1921.

Il composto più semplice della serie, il mercaptotiazolo

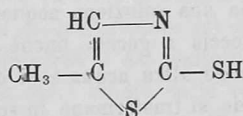


non è conosciuto ed abbiamo in corso ricerche per la sua preparazione che non appare facile. Sono invece noti alcuni suoi derivati contenenti catene laterali nei posti 5 e 4, i quali si possono preparare facilmente mediante un'ingegnosa reazione trovata da A. Miolati <sup>(1)</sup> e cioè condensando il ditiocarbammato d'ammonio con sostanze contenenti l'aggruppamento



dove R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> possono essere atomi d'idrogeno o radicali monovalenti e X un atomo di alogeno.

Il più semplice e il più facilmente accessibile di questi composti è il 5-metil 2-mercaptotiazolo:



che si ottiene per azione del ditiocarbammato d'ammonio sul monocloroacetone.

Noi abbiamo operato secondo le indicazioni di Miolati, ottenendo i medesimi risultati.

Abbiamo anzi trovato che a scopo tecnico la preparazione può essere notevolmente semplificata.

Il metilmercaptotiazolo, è una sostanza cristallina, di un leggero colore giallastro, p. fus. 86°, solubilissima in alcool, poco solubile in benzolo, insolubile in acqua.

Aggiunto alle mescolanze di gomma e zolfo nella proporzione di 1 a 3 per cento in presenza di ossidi metallici, come ossidi di zinco, piombo, magnesio, calcio, mercurio ed altri, provoca la vulcanizzazione in tempi brevissimi, per es. in 5 minuti a 120°. Determina pure la vulcanizzazione anche a temperatura molto più bassa ed anche a temperatura ambiente in tempi proporzionalmente più lunghi. È quindi un ultra-accelerante di potenza paragonabile solo ai xantogenati di zinco.

Ne abbiamo preparati i sali metallici che non erano stati descritti da Miolati. Il modo migliore di prepararli consiste nel trattare una soluzione alcoolica concentrata del mercaptotiazolo con carbonato sodico secco in ec-

<sup>(1)</sup> Gazz. Chim. Ital., 23, 575 (1891).

cesso, filtrare, diluire con acqua e precipitare con la soluzione di sali solubili del metallo derivato.

Abbiamo così preparato i sali seguenti, tutti insolubili:

Sale di zinco	— bianco.
" " cadmio	— giallastro.
" " piombo	— giallo, poco stabile.
" " mercurio (-ico)	— bianco.
" " cobalto	— verde.
" " rameoso	— giallo.

Partendo dalla soluzione di un sale rameico si forma dapprima un precipitato verde, che passa subito al giallo. Evidentemente si forma prima il sale rameico instabile che si riduce a rameoso come fanno i solfocianuri, gli xantogenati e simili.

Anche i sali di zinco, cadmio, piombo e mercurio e specialmente il primo sono acceleranti assai energici come era prevedibile.

Abbiamo tentato di preparare il disolfuro per blanda ossidazione del metilmercaptotiazolo. A tale scopo abbiamo trattato una soluzione alcoolica concentrata del medesimo con una soluzione acquosa di ferricianuro potassico, versando quest'ultima goccia a goccia finchè tutto il liquido assume una tinta verdastra. Si aggiunge altra acqua e si osserva la separazione di goccioline oleose che sbattendo si trasformano in scagliette cristalline bianche. La sostanza filtrata è ricristallizzata sciogliendola in alcool e precipitando con acqua, fonde a  $64^{\circ}$ . Fu sottoposta ad analisi determinando lo zolfo; l'analisi diede in 100 parti: zolfo 41.93.

Essa non è quindi il disolfuro la cui formola  $(C_4N_4NS)_2S_2$  richiede 49.23%; il trovato corrisponde invece perfettamente col calcolato della formola  $(C_4H_4NS)_2S$  — 42.10%. La sostanza così preparata è quindi il *solfuro di metiltiazolo*, finora sconosciuto.

Abbiamo tentato altre vie per isolare il disolfuro, per es. ossidando con cloro, jodio, ecc. ma finora senza risultato. Abbiamo anche tentato di estrarlo dal liquido da cui si è precipitato il sale rameico come si è detto di sopra e in cui si deve originariamente formare, ma si ottiene sempre il monosolfuro. Evidentemente il disolfuro è in questo caso assai instabile e perde zolfo dando il solfuro. Non vi è però nessun dubbio che il meccanismo d'azione di questi mercaptotiazoli e dei loro sali come acceleranti di vulcanizzazione consiste nella formazione dei disolfuri e nel passaggio ciclico di questi a solfuri e viceversa in modo perfettamente analogo a quanto è stato spiegato per i mercaptobenzotiazoli nella già citata pubblicazione.

La presente Nota fu inviata in plico chiuso alla R. Accademia il 19 agosto 1921, pervenuto il successivo 21 agosto e aperto su richiesta dell'autore nella seduta del 5 febbraio 1922.