

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX
1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1923

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 7 gennaio 1923.

Presidenza del Socio anziano, E. PATERNÒ.

MEMORIE E NOTE DI SOCI

Chimica. — *Preparazione dei sali potassici dalla leucite e da altri silicati potassici.* Nota del Socio E. PATERNÒ.

Il problema di ottenere i sali potassici a prezzo conveniente, è uno dei maggiori della industria chimica, ed ha per l'Italia, così ricca di materiali potassici non utilizzati, un interesse grandissimo. In America, in Francia ed in altri paesi sono stati fatti, specialmente durante la guerra, degli studi importantissimi su questo argomento. In Italia l'ing. prof. Manzella della Scuola degli Ingegneri di Palermo, ha compiuto un pregevole ed esauriente lavoro sulla utilizzazione delle acque madri delle saline⁽¹⁾, e più recentemente l'ing. Umberto Pomilio⁽²⁾ ha esaminato, con corredo di estese conoscenze, il problema nel suo insieme.

In principio del 1919 l'ing. Leopoldo Parodi-Delfino m'incaricò di studiare un procedimento per estrazione della potassa dalla leucite, e da altri silicati potassici. Ho seguito una via diversa da quelle fino allora battute, ed avendo osservato che la leucite ed altri silicati ridotti in polvere sottile, cedono la potassa per il semplice riscaldamento a b. m. con soluzioni di cloruro sodico, ho studiato con preferenza questa importante reazione. Il collega Millosevich col quale ebbi occasione di parlare di questi miei studi, e che mi ha fornito interessanti particolari sulle rocce potassiche utilizza-

(1) Annali di chimica applicata, tom. VII, 1917. pp. 1, 123, 133; e vol. XI, 1919, pag. 149.

(2) Chimie et Industrie, tom. 7, n. 3, marzo 1922, e l'Elettrochimica Pomilio. Napoli, settembre 1922.

bili, m'indicò una Memoria di L. Lemberg del 1876⁽¹⁾ sulla trasformazione dei silicati, nella quale era indicato che la leucite trattata con soluzioni di cloruro o carbonato sodico forniva dell'analcime, e che questo alla sua volta con soluzione di cloruro potassico rigenerava leucite idrata. Ma nessuno aveva creduto che questa osservazione incidentale potesse avere una applicazione pratica e l'osservazione rimase quasi dimenticata.

Da parte mia studiando sistematicamente la reazione sono riuscito a provare che la leucite, finamente polverizzata, riscaldata sotto pressione con un piccolo eccesso di cloruro sodico ed acqua, cede alla soluzione di sal marino quasi tutto il potassico, formando una soluzione nella quale il cloruro potassico è in considerevole prevalenza. Le esperienze furono ripetute allo stabilimento di Segni della ditta Bombrini, Parodi-Delfino e pienamente confermate.

Operando in buone condizioni di temperatura, pressione e per conveniente durata di riscaldamento, almeno l'80 % del potassio della leucite passa in soluzione.

Fu in seguito a tali risultati che a 17 dicembre 1919, dalla ditta Bombrini, Parodi-Delfino e da me, fu presentata domanda di brevetto nei seguenti termini:

« Un nuovo metodo di estrazione della potassa dalla leucite e dagli altri silicati potassici in generale, caratterizzato da ciò che si fa bollire per alcune ore la leucite finamente polverizzata con una soluzione di cloruro sodico o di un cloruro alcalino terroso o di altri cloruri metallici; con chè buona parte del potassio passa in soluzione.

« Se l'operazione si eseguisce in autoclave con una soluzione dei predetti cloruri in determinate condizioni di pressione e di quantità e di concentrazione della soluzione, pressochè tutta la potassa contenuta nella leucite e nei silicati potassici passa in soluzione, il tutto sostanzialmente come è stato descritto ».

Nel tempo trascorso fra la nostra domanda e la pubblicazione del brevetto, altri brevetti sono stati presi, fondati con impressionante analogia sulla stessa reazione e fra essi è notevole quello pubblicato nel periodico americano *Chemical and Metallurgical Engineering*, tom. 26, pag. 608, fascicolo di ottobre 1922.

Le condizioni fatte in Italia, dopo la guerra, alle industrie chimiche, hanno finora impedito l'attuazione del processo da noi brevettato, che per semplicità ed economia credo preferibile a tutti gli altri suggeriti.

Per ora, basta a me di aver fatto conoscere che, dal punto di vista scientifico, l'estrazione della potassa dalla leucite e da altri silicati potassici, per mezzo della soluzione di cloruro di sodio, o di altri sali solubili, è stata da me indicata per il primo nell'anno 1919.

⁽¹⁾ Zeitschrift der deutsche geolog. Gesell. tom. 26, pag. 239 e 612.

Chimica. — *Un metodo di preparazione dei ditioacidi organici.* Nota del Socio G. BRUNI e di T. G. LEVI ⁽¹⁾.

In una breve Nota pubblicata nel fascicolo di novembre del « Giornale di chimica industriale ed applicata » abbiamo reso noto un metodo di preparazione dei ditioacidi organici che costituisce in pari tempo una reazione generale delle corrispondenti aldeidi e che consiste nel far agire su queste ultime la soluzione acquosa di polisolfuro ammonico.

Questo metodo non è, dal punto di vista teorico, se non una derivazione di quello assai interessante trovato e brevettato da I. Bloch e F. Höhn ⁽²⁾ che consiste nel far reagire sulle aldeidi il persolfuro di idrogeno in presenza di agenti condensanti, come il cloruro di zinco e l'acido solforico. Con esso questi autori poterono ottenere alcuni nuovi ditioacidi aromatici come il ditiosalicilico, il ditioanisico e i loro disolfuri.

Alcuni anni dopo, il sig. G. N. White ⁽³⁾ preparò l'acido ditiobenzoico sciogliendo aldeide benzoica in 16 volte il suo peso di alcool etilico, aggiungendo un eccesso di soluzione di ammoniaca e di zolfo in polvere e saturando poi con idrogeno solforato, prima a freddo e poi a bagnomaria.

Il metodo da noi adoperato è di gran lunga più semplice ed economico, consistendo semplicemente nell'azione del comune solfuro ammonico giallo dei reattivi sulle aldeidi corrispondenti. La presenza dell'alcool è in qualche caso vantaggiosa come solvente delle aldeidi, ma non è affatto necessaria.

Con questo metodo abbiamo anzitutto preparato per controllo alcuni ditioacidi già noti, i loro sali e derivati, e principalmente l'acido ditiobenzoico, i suoi sali di zinco e di piombo e il suo disolfuro; tali composti sono così noti che non è il caso di estendersi.

I. ACIDO DITIOSALICILICO $\text{HOC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CSSH}$. — È stato preparato per la prima volta da Bloch e da Höhn (loc. cit.). Noi lo abbiamo ottenuto dall'aldeide salicilica diluita con poco alcool e scaldata all'ebollizione con soluzione acquosa di polisolfuro ammonico. Si filtra per liberare il liquido dallo zolfo in eccesso che si è separato e dalle sostanze resinose formatesi; il filtrato

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

⁽²⁾ D. R. P. 214, 888 (27, X, 1908; 20, IX, 1909); Journ. f. Prakt. Chemie (2), 82, 478 e 514 (1910).

⁽³⁾ Proceed. Chem. Soc. 30, 37 (1914).