

76

2

G. NATTA e M. BACCAREDDA

SULLA FORMALDEIDE ED I SUOI POLIMERI

- I. - Indici di rifrazione e densità delle miscele ternarie CH_2O
- H_2O - CH_3OH e loro applicazione nella determinazione del
titolo in formaldeide ed in alcool metilico delle soluzioni
di formalina.**
- II. - Costituzione delle soluzioni di formaldeide.**

1932 - X

LIBRERIA EDITRICE POLITECNICA

DI CESARE TAMBURINI FU CAMILLO

MILANO

Via G. Pascoli, 55 - Piazza Cavour, 2

G. NATTA e M. BACCAREDDA

SULLA FORMALDEIDE ED I SUOI POLIMERI

- I. - Indici di rifrazione e densità delle miscele ternarie CH_2O - H_2O - CH_3OH e loro applicazione nella determinazione del titolo in formaldeide ed in alcool metilico delle soluzioni di formalina.**
- II. - Costituzione delle soluzioni di formaldeide.**

I.

Indici di rifrazione e densità delle miscele ternarie CH_2O - H_2O - CH_3OH e loro applicazione nella determinazione del titolo in formaldeide ed in alcool metilico delle soluzioni di formalina.

La formaldeide viene per lo più messa in commercio sotto forma di soluzioni aventi un titolo del 30-40% in volume.

I recenti perfezionamenti raggiunti nella fabbricazione della formaldeide e l'impiego di alcool metilico ad alta concentrazione (al 99-99,5%) permettono ora di ottenere con facilità anche industrialmente soluzioni ad un titolo maggiore che pel passato, che può raggiungere il 50-55%. Tali soluzioni molto concentrate si intorbidano con grande rapidità, se esenti di alcool metilico, separando del paraossimetilene solido, formantesi per polimerizzazione ulteriore della formaldeide che è in soluzione in massima parte sotto forma di trimero (1).

Per evitare la spontanea polimerizzazione i fabbricanti lasciano nelle soluzioni di formaldeide una percentuale di alcool metilico variabile dal 5 al 15%. La presenza di alcool metilico è considerata come necessaria per la conservabilità della formalina quando la percentuale di quest'ultima supera il 35%. Soluzioni contenenti anche il 50% in volume di CH_2O possono infatti mantenersi lunghissimo tempo perfettamente limpide purchè contengano una sufficiente quantità di alcool.

Ordinariamente, date le difficoltà di determinazione dell'alcool metilico nelle soluzioni contenenti formaldeide, il fabbricante preferisce eliminare prima quasi totalmente l'alcool metilico, presente sempre in eccesso nelle soluzioni ottenute dalla condensazione dei vapori provenienti dalla catalisi. Le soluzioni così concentrate di formaldeide povere in alcool metilico vengono poi diluite con alcool ed eventualmente con acqua o con soluzioni di ricupero a debole concentrazione per essere portate al titolo voluto di formaldeide ed alla concentrazione di alcool ritenuta sufficiente per assicurarne la stabilità.

Il titolo della formaldeide viene per lo più espresso come percentuale in volume (indicante i grammi di formaldeide contenuti in 100 cc. di soluzione). Il titolo in alcool metilico non viene in pratica quasi mai determinato, solo talvolta viene indicato dal fabbricante, ma sempre in modo molto approssimato.

Pur risultando, per molte applicazioni industriali e soprattutto farmaceutiche della formalina e per molte lavorazioni chimiche nella quale essa viene impiegata, utile conoscere il titolo in alcool metilico, tale determinazione viene per lo più trascurata per la sua difficoltà e per il notevole tempo che richiede.

Mentre per la titolazione della formaldeide si hanno dei metodi molto rapidi ed esatti, soprattutto quello iodometrico (2), che sono stati sottoposti a controlli rigorosi, lo stesso non può dirsi per la determinazione dell'alcool metilico nelle soluzioni contenenti formaldeide. Dei numerosi metodi proposti nessuno presenta una rapidità e praticità sufficiente da poter essere impiegato per esempio come metodo ordinario di controllo dei rendimenti di fabbricazione. Anche come esattezza la massima parte dei metodi proposti lascia molto da desiderare.

Non essendo possibile separare per distillazione semplice l'alcool dalla formaldeide, diversi metodi consistono nel fissare mediante reattivi la formaldeide e nel distillare poi l'alcool. Il metodo (3) consistente nel riscaldare con soda caustica 2N e nel distillare l'alcool presente inizialmente, più quello formantesi per decomposizione della formaldeide secondo la reazione di Cannizzaro, è poco esatto, avendosi sempre una perdita sia di formaldeide che di alcool e fornisce risultati in difetto tanto maggiore quanto maggiore è la concentrazione in formaldeide, rispetto all'alcool.

Preferibili sono i metodi consistenti nel fissare la formaldeide con ammoniaca, nel distillare l'alcool insieme all'eccesso di ammoniaca e nel separare l'alcool da quest'ultima con una seconda distillazione dopo neutralizzazione con acido solforico (4). Si hanno però anche qui risultati molto approssimativi per la forte diluizione a cui si raccoglie per lo più l'alcool dopo la seconda distillazione e per le perdite dovute alla sua volatilità. Noi abbiamo applicato spesso questo metodo ed abbiamo potuto ottenere dei risultati soddisfacenti soltanto partendo da notevoli quantità di soluzione, distillando con una piccola colonna di rettifica tipo Vigreux e raffreddando i vapori con ghiaccio e sale.

Tra le modificazioni di questo metodo quella di trasformare per reazione con fosforo rosso ed iodio l'alcool metilico nel distillato in ioduro di metile e nel misurare il volume di quest'ultimo dopo

una seconda distillazione (5) risulta poco pratico e soprattutto poco esatto per soluzioni povere di alcool metilico. Più semplice è il metodo (6) consistente nel fissare la formaldeide con solfanilato sodico, invece che con ammoniaca, che dovrebbe evitare la seconda distillazione e rendere più rapido il metodo. E' però da notarsi che la formaldeide reagisce con il solfanilato meno facilmente che con ammoniaca e si hanno perciò frequentemente ancora piccole percentuali di formaldeide nel distillato che falsano i risultati.

Altre modifiche proposte sono quella consistente nell'eliminare la formaldeide per distillazione su cianuro potassico (7) e quella basata sulla distillazione, dopo trattamento con bisolfito e soda, per fissare la formaldeide come composto bisolfitico (8). Entrambi i metodi non danno però migliori risultati dei precedenti.

I metodi consistenti nel determinare a parte la formaldeide e poi il carbonio totale dell'alcool metilico più formaldeide per ossidazione con acido cromico concentrato a freddo (9) o diluito a caldo in tubo chiuso a 140° (10) furono sottoposti entrambi a controllo in questo laboratorio e si trovarono errori del — 2 al + 4,5% per il primo ed errori di diverse unità per cento sempre in difetto per il secondo.

Il metodo proposto da Nicloux (11), basato sulla misura della quantità di soluzione 2N di bicromato consumata nell'ossidazione e dei cc. di anidride carbonica svolta, presenta gli stessi inconvenienti dei precedenti. I difetti dei metodi ossidimetrici al bicromato nella determinazione dell'alcool metilico erano già stati rilevati da Lockemann e Croner (12) che ritengono preferibile l'ossidazione con permanganato secondo il metodo proposto da J. Hepter (13). Il metodo è però alquanto delicato perchè, non potendosi effettuare l'ossidazione in modo quantitativo con soluzioni acide, si devono impiegare soluzioni alcaline e relativamente concentrate di permanganato, che sono poco stabili.

Il metodo proposto da Fischer e Schmidt (14) per separare l'alcool metilico, consistente nel trasformarlo per reazione con nitrito sodico in presenza di CO₂ in etere nitroso, nel purificare quest'ultimo in modo appropriato, nel saponificarlo con soluzioni di acido iodidrico, è difficilmente applicabile a soluzioni contenenti forti percentuali di formaldeide, che devono essere fissate, richiede comunque una apparecchiatura molto ingombrante e risulta estremamente delicato, potendosi ottenere risultati discreti solo operando con speciali accorgimenti.

Avendo così riscontrato nelle nostre ricerche delle deficienze nei metodi attualmente usati nella determinazione dell'alcool metilico

in presenza di formaldeide, abbiamo ritenuto utile di elaborare un nuovo metodo che ne permetta la determinazione in modo rapido e sufficientemente esatto.

Il metodo che noi qui proponiamo si basa sulla determinazione della densità e dell'indice di rifrazione delle soluzioni acquose ed alcooliche di formaldeide. Nel sistema ternario $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ due sono le incognite indipendenti, è perciò sufficiente conoscere due funzioni indipendenti delle due incognite perchè il sistema diventi determinato.

La scelta delle due funzioni, densità ed indice di rifrazione, è stata fatta per la rapidità della loro misura e perchè, variando notevolmente in questo caso particolare con la composizione, si prestano a scopi analitici. Noi abbiamo determinato infatti queste due proprietà per un gran numero di soluzioni aventi concentrazioni sino al 48% in peso (55% in volume). Abbiamo poi espresso i risultati in un sistema ternario nel quale viene usata la solita rappresentazione triangolare. Per la sua compilazione abbiamo prima esaminato i sistemi binari $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$, siamo poi passati all'esame delle miscele ternarie.

Preparazione delle miscele binarie $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. Essendo per lo più la formaldeide del commercio molto impura abbiamo usato delle soluzioni di formaldeide preparata nello stabilimento della Soc. Formenti a Carate-Brianza per ossidazione catalitica di alcool metilico sintetico molto puro (titolo 99-99,5%) fornito dalla Soc. Metanolo e Derivati. Da tale soluzione si sono preparate le diverse miscele binarie $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ad elevata concentrazione in CH_2O eliminando totalmente l'alcool metilico, il formiato di metile e parte dell'acido formico presente per distillazione sino ad una riduzione al $\frac{1}{3}$ del volume iniziale. Per la preparazione delle soluzioni più diluite si è sottoposta a distillazione la soluzione di partenza dopo diluizione con acqua distillata per facilitare l'eliminazione dell'alcool presente (15). Si è sempre spinta la distillazione sino ad ottenere nel distillato soluzioni esenti di alcool. Di tutte le miscele binarie $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ così preparate, che si sono poi impiegate per la preparazione delle miscele ternarie, è stato controllato il titolo in formaldeide per titolazione, si è determinato l'indice di rifrazione per la linea D del sodio con un rifrattometro Pulfrich di Zeiss e la densità con aerometri controllati o col picnometro. Per un gran numero di esse si è controllata analiticamente l'assenza di alcool metilico e si è determinata la percentuale, sempre piccolissima, di acido formico (0,05-0,30%).

Preparazione delle miscele ternarie $\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$. Per la preparazione delle miscele ternarie si è partiti dalle miscele binarie a titolo e densità note che si sono diluite con quantità man mano crescenti di alcool metilico puro.

L'alcool metilico usato in queste ricerche è alcool metilico sintetico rettificato della Soc. Metanolo e Derivati, che è stato sottoposto in laboratorio a due ulteriori rettificazioni di cui una in presenza di acido ossalico. Si è ottenuto così dell'alcool ad un titolo del 99,7% che è risultato completamente esente di acetone e di altri composti organici.

Di ogni soluzione preparata si determinava l'indice di rifrazione e la densità. La percentuale, espressa sempre in peso, veniva calcolata tenendo conto anche delle eventuali contrazioni di volume nelle diluizioni. Per lo più dopo una serie di 3-4 diluizioni veniva ricontrollata per titolazione la percentuale di formaldeide. Si ottenevano in genere concordanze entro un limite massimo del 0,1%. In caso contrario si ripeteva da capo la serie delle determinazioni. Le misure relative a circa un centinaio di soluzioni ternarie sono state spinte sino ad una concentrazione massima di circa il 50% in peso di formaldeide e si riferiscono all'intero campo del sistema ternario compreso tra la composizione 50% H_2O - 50% CH_2O ed i componenti puri H_2O e CH_3OH .

Densità ed indici di rifrazione delle miscele binarie $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$.

Dalla letteratura risulta che le densità delle soluzioni di formaldeide erano state determinate solo per concentrazioni inferiori al 40% in peso (16) e gli indici di rifrazione sino al 35% (17) di CH_2O .

Noi abbiamo voluto controllare i vecchi dati ed abbiamo esteso le nostre determinazioni sino ad una concentrazione del 48% in peso (55% in volume). Per la densità delle soluzioni sino al 39% i nostri dati concordano con le misure precedenti di Davis e di Maue (18) e soprattutto con quelle di Auerbach e Barschall (19). Per le soluzioni tra il 40 e il 50% in peso di CH_2O non vi è nessun precedente dato nella letteratura. Nel diagramma di fig. 1 sono indicate le densità da noi determinate a 18° ed i coefficienti di temperatura applicabili solo per un piccolo intervallo da 15° a 25° sufficienti per gli scopi pratici. La curva della densità ha un andamento praticamente rettilineo. La densità a 18° sino al 40% si può esprimere con la formula:

$$d_{18} = 0,9986 + 0,00311 F$$

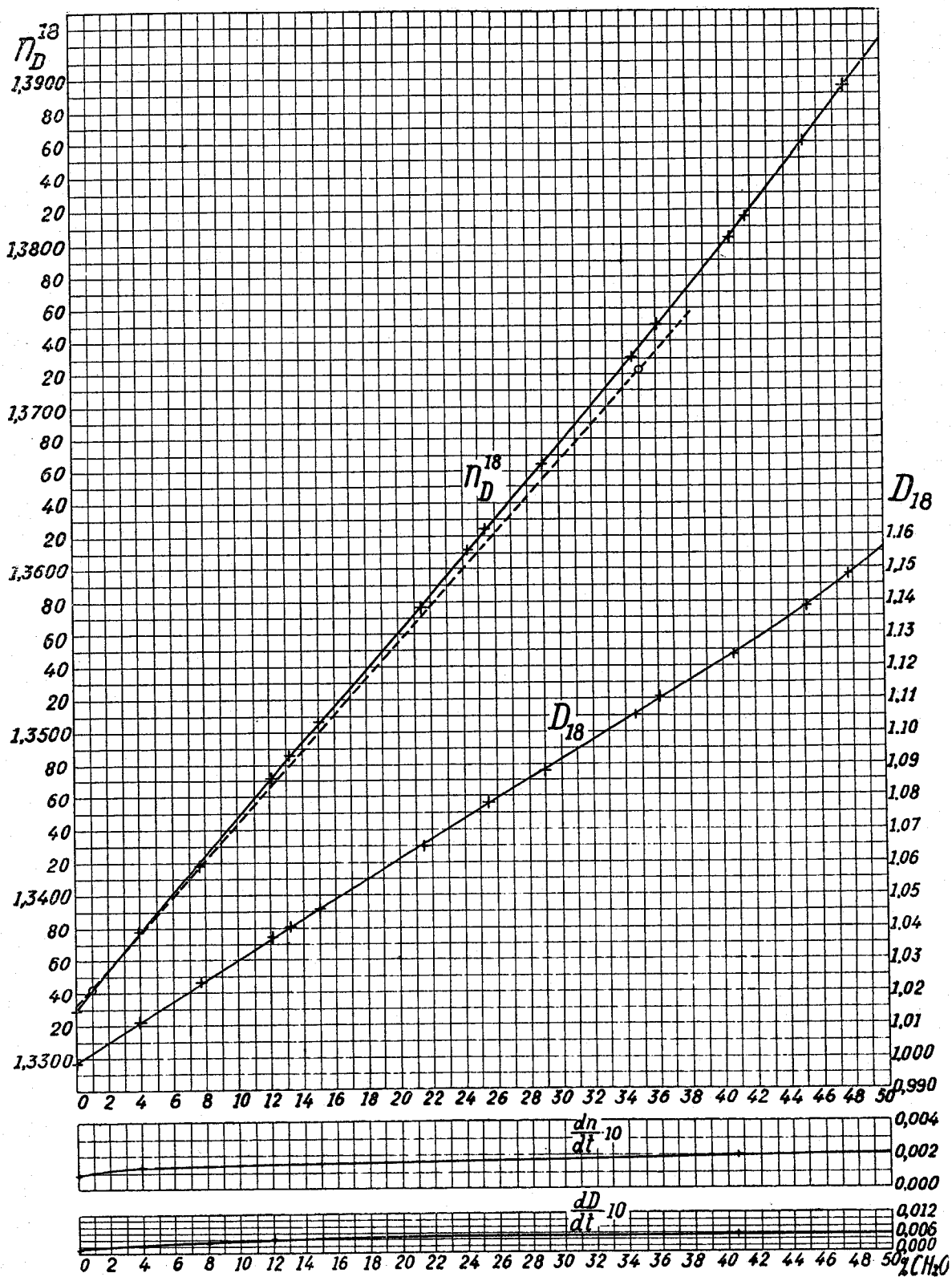


FIG. 1

dove F è la percentuale in peso di formaldeide. Per soluzioni più concentrate del 40% la densità cresce più rapidamente. La formula calcolata da Crenshaw (20) in base ai vecchi dati della letteratura accorda invece meno bene con nuovi dati sperimentali e non risulta assolutamente applicabile al di sopra del 40%.

Per l'indice di rifrazione i nostri dati discordano sensibilmente con quelli determinati da Reicher e Jansen e da Stutterheim (21), che nella fig. 1 sono segnati sulla linea tratteggiata, che per altro riguardano solo soluzioni relativamente diluite, risultando questi ultimi più bassi. Si deve forse attribuire questa differenza ad una non completa eliminazione dell'alcool metilico dei precedenti sperimentatori.

I nostri dati sull'indice di rifrazione a 18° sono indicati nel diagramma della fig. 1 dove sono pure riportati i coefficienti di tem-

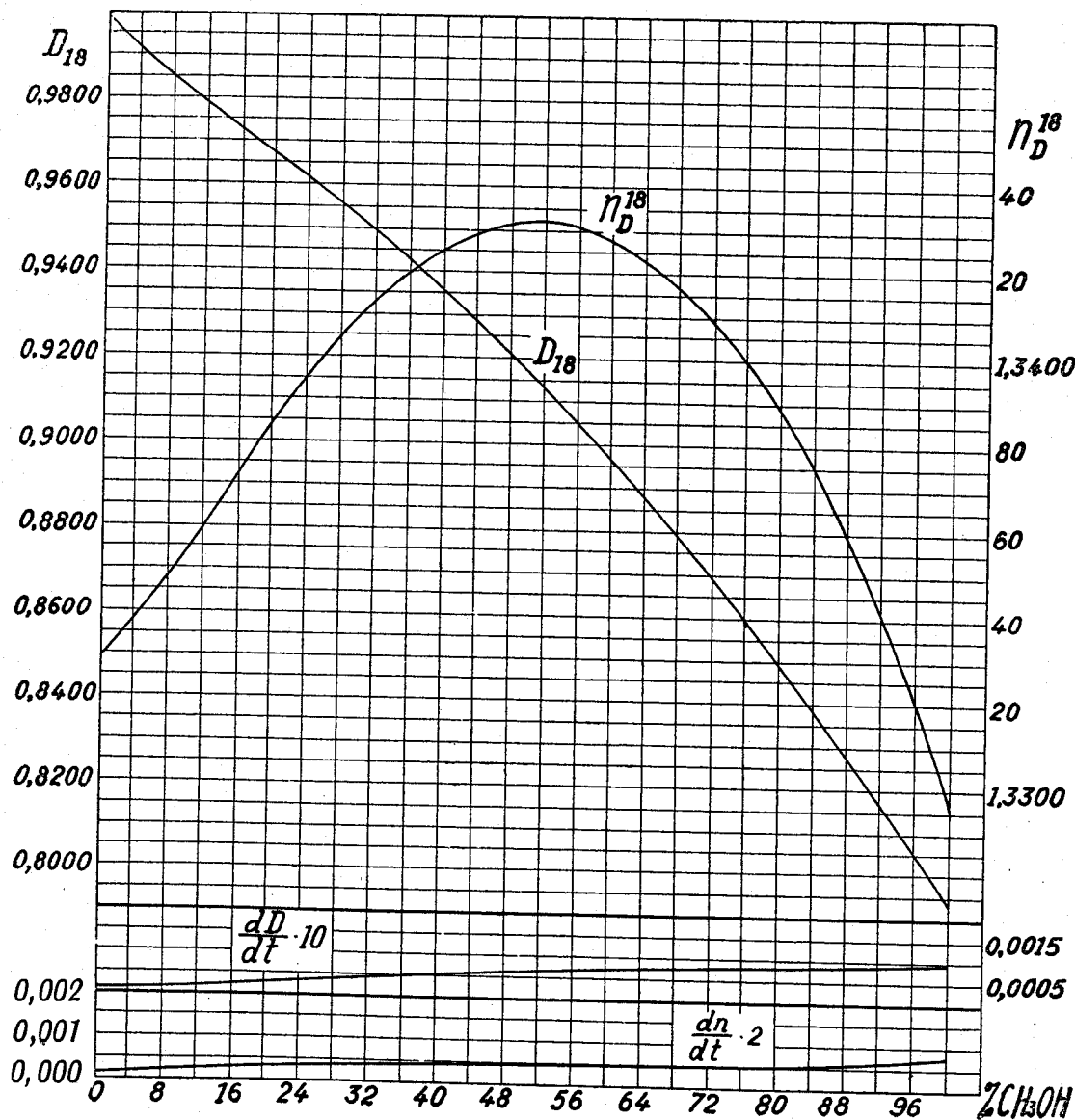


FIG. 2

peratura. Anche la curva dell'indice di rifrazione si scosta, analogamente a quella delle densità, molto poco da una retta e solo per percentuali di formaldeide superiori al 38%.

Maggiori dati si ritrovano nella letteratura per la densità e gli indici di rifrazione delle soluzioni acquose di alcool metilico. Nostre misure di controllo confermano pienamente per la densità i dati di Doroszewski e Roshdestwenski (22). L'indice di rifrazione delle miscele acqua alcool metilico è stato già determinato da Drude (23) a 17°, da Wagner (24) a 17,5° e da Holmes a 15,5° (25). I nostri dati a 18°, tenendo conto della differenza di temperatura concordano perfettamente con quelli di Holmes. Nel diagramma della fig. 2 sono riportate le densità e gli indici di rifrazione a 18° delle miscele H_2O-CH_3OH ed i rispettivi coefficienti di temperatura.

Relazione tra densità ed indice di rifrazione delle miscele binarie CH_3OH-H_2O e CH_2O-H_2O .

E' notorio che l'indice di rifrazione è una proprietà dipendente solo dalla struttura molecolare e dalla densità ed è pure noto che nelle miscele nella cui formazione non avviene nessuna variazione nella costituzione molecolare dei componenti, l'indice di rifrazione risulta una funzione semplice della composizione, della densità e degli indici di rifrazione dei componenti e della densità della miscela.

L'addittività dell'indice di rifrazione è stata inoltre da noi verificata per le miscele binarie alcool metilico-acqua e formaldeide-acqua mediante la formula (26):

$$n_m = 1 + \left(\frac{n_a - 1}{d_a} A_m + \frac{n_b - 1}{d_b} B_m \right) \frac{d_m}{100}$$

dove n_m , n_a , n_b e d_m , d_a , d_b rappresentano rispettivamente gli indici di rifrazione e le densità della miscela e dei due componenti, di cui A e B rappresentano le percentuali in peso.

Per le soluzioni di formaldeide, risultando per un grande intervallo di composizione la densità una funzione lineare della composizione, l'indice di rifrazione deve pure risultare una funzione lineare, come infatti è confermato sperimentalmente.

Nella seguente tabellina sono paragonati gli indici sperimentali con quelli calcolati ammettendo che la soluzione al 50% di formaldeide abbia un indice di rifrazione 1,39250 ed una densità di 1,1570 a 18°. La formula che da l'indice di rifrazione diventa la seguente:

$$\left(N \frac{18}{D} \right)_m =$$

$$1 + \left(\frac{1.33307 - 1}{0.9986} (100 - 2 F_m) + \frac{1.39250 - 1}{1.1570} 2 F_m \right) \frac{d_m}{100}$$

dove F_m indica la percentuale in peso di formaldeide per una miscela di densità d_m .

% CH ₂ O	Densità a 18°	n_D^{18} sper.	n_D^{18} calcolato	Δ
0	0,9986	1,3330 ₇	—	—
5	1,0141	1,3388 ₁	1,3388 ₇	— 0.0000 ₆
10	1,0299	1,3445 ₆	1,3447 ₂	— 0.0001 ₆
15	1,0449	1,3504 ₄	1,3503 ₅	+ 0.0000 ₉
20	1,0600	1,3559 ₈	1,3560 ₆	— 0.0000 ₃
25	1,0757	1,3617 ₈	1,3618 ₈	— 0.0001 ₀
30	1,0910	1,3676 ₀	1,3676 ₄	— 0.0000 ₄
35	1,1066	1,3735 ₂	1,3735 ₃	— 0.0000 ₁
40	1,1220	1,3795 ₀	1,3793 ₆	+ 0.0001 ₄
45	1,1382	1,3857 ₈	1,3854 ₈	+ 0.0003 ₁
50	1,1570	1,3925 ₀	—	—

Anche per le miscele alcool-metilico-acqua, per le quali la densità è una funzione non semplice della composizione, la formula precedente è perfettamente seguita, come risulta dalla seguente tabella:

% CH ₃ OH	Densità a 18°	n_D^{18} sper.	n_D^{18} calcolato	Δ
0	0,9986	1,3330 ₇	—	—
10	0,9812	1,3353 ₈	1,3353 ₁	+ 0.0000 ₅
20	0,9668	1,3384 ₄	1,3383 ₃	+ 0.0001 ₁
30	0,9520	1,3409 ₂	1,3409 ₃	— 0.0000 ₁
40	0,9352	1,3425 ₈	1,3425 ₀	+ 0.0000 ₂
50	0,9162	1,3432 ₀	1,3430 ₉	+ 0.0001 ₁
60	0,8958	1,3426 ₈	1,3427 ₇	— 0.0000 ₉
70	0,8730	1,3412 ₁	1,3411 ₈	+ 0.0000 ₃
80	0,8484	1,3384 ₀	1,3385 ₄	— 0.0001 ₄
90	0,8214	1,3345 ₀	1,3344 ₄	+ 0.0000 ₆
100	0,7932	1,3294 ₁	—	—

Densità ed indici di rifrazioni delle miscele ternarie CH₂-H₂O-CH₃OH.

Non ci risulta che le proprietà delle miscele ternarie siano state esaminate prima di ora da altri sperimentatori.

Le nostre misure si riferiscono tutte a temperature di 18° $\pm$ 0,1. Solo per un certo numero di punti sono state fatte anche misure a temperature leggermente superiori od inferiori, per poter stabilire i coefficienti di temperatura che per le soluzioni ricche in alcool metilico

sono risultati elevatissimi e anche superiori a quelli, già elevati, dell'alcool metilico puro. Per la compilazione del diagramma ternario sono state prima determinate le proprietà di una serie di miscele ottenute diluendo con quantità crescenti di alcool al 99,7% diverse miscele binarie (contenenti rispettivamente il 47,75; 45,19; 41,60; 36,08; 28,96; 25,50; 22,07; 21,48; 15,09; 12,18; 7,71; 3,90% di formaldeide).

Su dei diagrammi aventi per ascisse le percentuali di alcool metilico sono stati riportati i valori sperimentali della densità e dell'indice di rifrazione, che sono stati uniti con curve continue. Da queste ultime si sono potute dedurre le composizioni delle miscele ad eguali indici ed eguali densità. Queste sono state riportate su di un diagramma ternario che riproduciamo, nel quale sono disegnate le curve ottenute unendo rispettivamente i punti ad eguali indici e quelli ad eguali densità con linee rispettivamente rosse e nere (fig. 3).

Nel diagramma ternario si è tenuto il normale sistema di rappresentazione a coordinate trilineari di Gibbs e Roozeboom. Non essendo praticamente possibile, per la rapidissima polimerizzazione che avrebbe luogo, determinare la proprietà delle soluzioni contenenti più del 50% di formaldeide si è limitato l'esame al di sotto di questa percentuale.

Nel diagramma triangolare della figura unita i vertici rappresentano rispettivamente l'alcool metilico puro, l'acqua e la soluzione al 50% di formaldeide ed al 50% di acqua in peso, che si è formalmente considerata come se fosse un componente puro.

Relazione tra densità ed indici di rifrazione delle miscele ternarie $\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$.

Abbiamo voluto estendere alle miscele ternarie le considerazioni fatte per le miscele binarie e controllarne la validità calcolando gli indici di rifrazione delle miscele ternarie con la formula seguente che tiene conto degli indici di rifrazione e delle densità dei componenti:

$$\left(N_D^{18} \right)_m = 1 + \left[\frac{0.33307}{0.9986} (100 - 2 F_m - M_m) + \frac{0.39250}{1.1570} \cdot 2 F_m + \frac{0.32941}{0.7932} M_m \right] \frac{d_m}{100}$$

in cui $\left(N_D^{18} \right)_m$ e d_m sono l'indice di rifrazione e la densità della soluzione acquosa di formaldeide e di alcool metilico, le cui percentuali in peso sono indicate rispettivamente con F_m e M_m .

L'accordo tra i valori calcolati e quelli sperimentali degli indici è buono come risulta dalla seguente tabellina solo per basse percentuali di alcool metilico o di formaldeide.

% Alcool metilico	% F O R M A L D E I D E					
		2,5	5	10	15	20
5	d	0,9975	1,0015	1,0203	1,0354	1,0507
	n (sper.)	1,3370 ₅	1,3400 ₆	1,3460 ₀	1,3514 ₈	1,3570 ₄
	n (teor.)	1,3371 ₂	1,3397 ₆	1,3456 ₀	1,3513 ₅	1,3571 ₈
	Δ	— 0,0000 ₇	+ 0,0002 ₄	+ 0,0003 ₁	+ 0,0001 ₃	— 0,0001 ₄
10	d	0,9888	0,9965	1,0119	1,0261	1,0401
	n (sper.)	1,3383 ₇	1,3412 ₈	1,3477 ₅	1,3525 ₂	1,3579 ₈
	n (teor.)	1,3382 ₂	1,3411 ₄	1,3469 ₈	1,3524 ₃	1,3578 ₂
	Δ	+ 0,0001 ₅	+ 0,0001 ₄	+ 0,0007 ₇	+ 0,0000 ₉	+ 0,0001 ₆
20	d	0,9731	0,9793	0,9932	1,0069	1,0207
	n (sper.)	1,3410 ₀	1,3437 ₅	1,3491 ₀	1,3542 ₇	1,3593 ₆
	n (teor.)	1,3408 ₁	1,3432 ₅	1,3486 ₉	1,3540 ₆	1,3594 ₉
	Δ	+ 0,0001 ₉	+ 0,0005 ₀	+ 0,0004 ₁	+ 0,0002 ₁	— 0,0001 ₈
30	d	0,9573	0,9634	0,9748	0,9865	0,9983
	n (sper.)	1,3432 ₃	1,3457 ₅	1,3505 ₀	1,3553 ₆	1,3602 ₀
	n (teor.)	1,3431 ₀	1,3454 ₈	1,3501 ₈	1,3549 ₅	1,3597 ₆
	Δ	+ 0,0001 ₃	+ 0,0002 ₅	+ 0,0003 ₁	+ 0,0004 ₁	+ 0,0004 ₄
40	d	0,9405	0,9454	0,9556	0,9657	0,9756
	n (sper.)	1,3447 ₁	1,3468 ₅	1,3513 ₇	1,3557 ₆	1,3604 ₄
	n (teor.)	1,3447 ₆	1,3468 ₂	1,3511 ₁	1,3553 ₅	1,3595 ₆
	Δ	— 0,0000 ₅	+ 0,0000 ₃	+ 0,0002 ₆	+ 0,0004 ₀	+ 0,0008 ₈
50	d	0,9211	0,9258	0,9344	0,9434	0,9523
	n (sper.)	1,3452 ₁	1,3471 ₈	1,3513 ₈	1,3552 ₃	1,3595 ₆
	n (teor.)	1,3451 ₈	1,3472 ₀	1,3509 ₅	1,3548 ₇	1,3587 ₅
	Δ	+ 0,0000 ₃	— 0,0000 ₂	+ 0,0004 ₃	+ 0,0003 ₅	+ 0,0008 ₁
60	d	0,8995	0,9030	0,9111	0,9188	0,9264
	n (sper.)	1,3445 ₅	1,3465 ₃	1,3500 ₄	1,3537 ₁	1,3578 ₅
	n (teor.)	1,3444 ₄	1,3460 ₃	1,3496 ₅	1,3531 ₂	1,3565 ₇
	Δ	+ 0,0001 ₁	+ 0,0005 ₀	+ 0,0003 ₅	+ 0,0005 ₉	+ 0,0012 ₈
70	d	0,8760	0,8791	0,8853	0,8919	—
	n (sper.)	1,3427 ₄	1,3444 ₈	1,3477 ₀	1,3511 ₁	—
	n (teor.)	1,3426 ₀	1,3440 ₅	1,3471 ₈	1,3500 ₇	—
	Δ	+ 0,0001 ₄	+ 0,0004 ₃	+ 0,0005 ₂	+ 0,0010 ₄	—
80	d	0,8511	0,8530	0,8587	—	—
	n (sper.)	1,3398 ₃	1,3412 ₀	1,3441 ₀	—	—
	n (teor.)	1,3398 ₂	1,3408 ₂	1,3431 ₅	—	—
	Δ	+ 0,0000 ₁	+ 0,0003 ₈	+ 0,0009 ₅	—	—
90	d	0,8237	0,8269	—	—	—
	n (sper.)	1,3357 ₄	1,3370 ₈	—	—	—
	n (teor.)	1,3356 ₁	1,3371 ₅	—	—	—
	Δ	+ 0,0001 ₃	— 0,0000 ₇	—	—	—

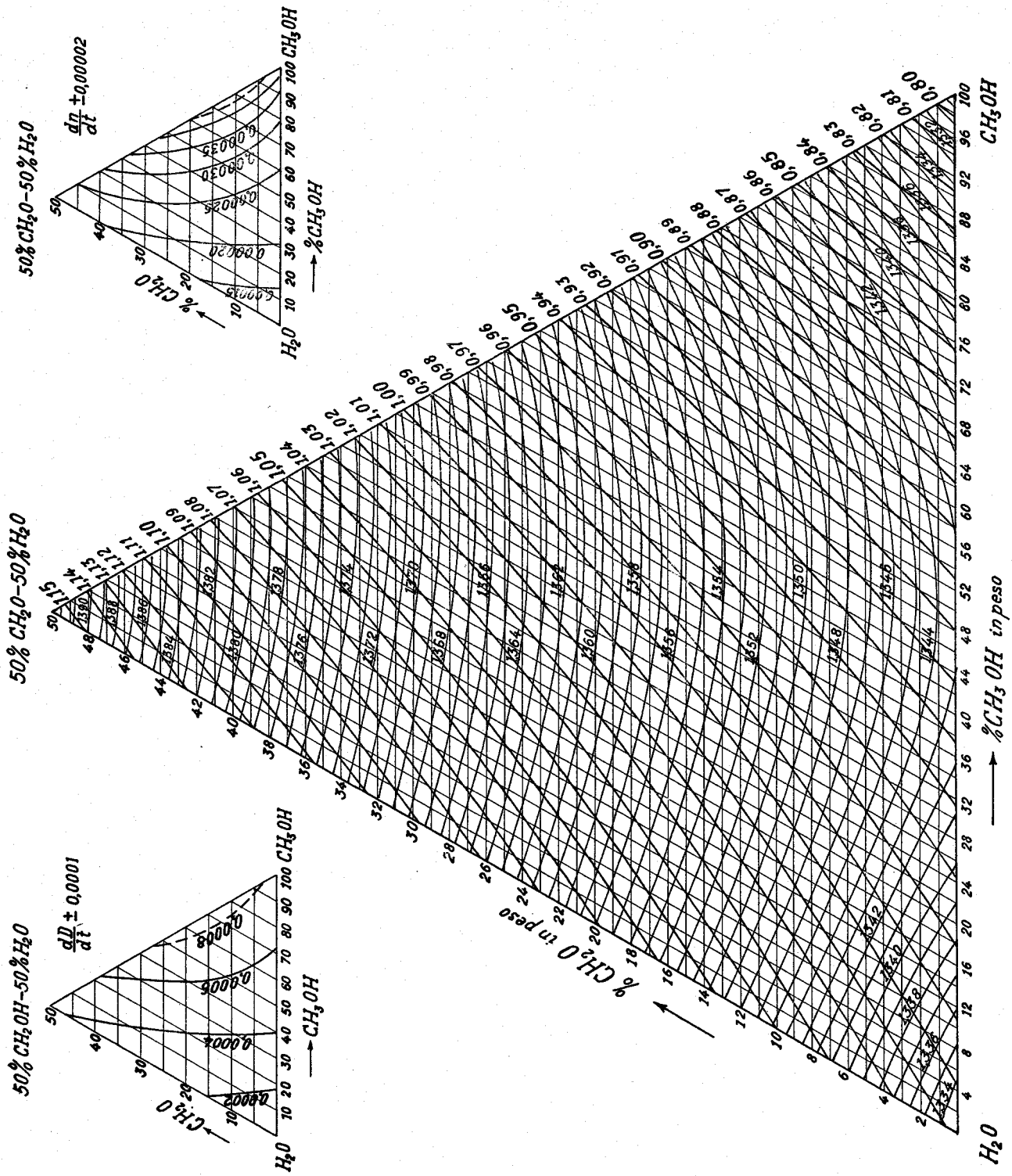


FIG. 3

% Alcool metilico	% F O R M A L D E I D E					
		25	30	35	40	45
5	d	1,0657	1,0803	1,0947	1,1102	1,1254
	n (sper.)	1,3627 ₁	1,3684 ₂	1,3742 ₈	1,3802 ₂	1,3863 ₃
	n (teor.)	1,3628 ₈	1,3684 ₆	1,3739 ₉	1,3799 ₁	1,3857 ₄
	Δ	— 0,0001 ₇	— 0,0000 ₄	+ 0,0002 ₉	+ 0,0003 ₁	+ 0,0005 ₉
10	d	1,0551	1,0691	1,0830	1,0981	1,1108
	n (sper.)	1,3636 ₄	1,3690 ₆	1,3748 ₈	1,3807 ₆	1,3865 ₃
	n (teor.)	1,3635 ₈	1,3690 ₁	1,3744 ₂	1,3802 ₆	1,3852 ₈
	Δ	+ 0,0000 ₆	+ 0,0000 ₅	+ 0,0004 ₅	+ 0,0005 ₀	+ 0,0012 ₅
20	d	1,0329	1,0460	1,0592	1,0709	—
	n (sper.)	1,3647 ₆	1,3700 ₀	1,3756 ₇	1,3810 ₉	—
	n (teor.)	1,3643 ₇	1,3695 ₈	1,3748 ₄	1,3795 ₉	—
	Δ	+ 0,0003 ₉	+ 0,0004 ₂	+ 0,0008 ₃	+ 0,0015 ₀	—
30	d	1,0100	1,0216	1,0325	—	—
	n (sper.)	1,3652 ₁	1,3704 ₇	1,3758 ₁	—	—
	n (teor.)	1,3645 ₅	1,3693 ₁	1,3738 ₃	—	—
	Δ	+ 0,0006 ₆	+ 0,0011 ₆	+ 0,0019 ₈	—	—
40	d	0,9853	0,9959	—	—	—
	n (sper.)	1,3658 ₂	1,3701 ₈	—	—	—
	n (teor.)	1,3636 ₉	1,3681 ₆	—	—	—
	Δ	+ 0,0021 ₃	+ 0,0020 ₂	—	—	—

Per elevate percentuali contemporaneamente di alcool metilico e di formaldeide i valori sperimentali superano, anche di oltre una unità nella terza decimale, quelli teorici.

Anche applicando nel calcolo degli indici di rifrazione delle miscele la formula di Lorenz-Lorentz, l'addittività delle rifrazioni molecolari non si verifica nel nostro caso che per le miscele binarie, mentre per le miscele ternarie i valori calcolati si scostano da quelli sperimentali di poco meno di quanto si era visto nella precedente tabella.

Applicazione del diagramma ternario $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ a scopo analitico.

L'approssimazione delle curve sperimentali della densità rappresentate nel diagramma ternario, tenuto conto dell'elevato coefficiente di temperatura, è di circa $\pm 0,0005$ unità. L'approssimazione invece degli indici di rifrazione è risultata maggiore, data la grande esattezza delle misure raggiungibile con il rifrattometro di Pulfrich, e si può valutare, tenendo anche qui conto dell'alto coefficiente di temperatura, di $\pm 0,00005$ unità.

Dall'esame del diagramma ternario si osserva che una variazione del 1% nella quantità della formaldeide porta a variazioni della densità comprese, a seconda della composizione, tra 0,0032 e 0,0080, ed a variazioni dell'indice di rifrazione comprese tra 0,00132 e 0,00087. Analogamente una variazione dell'1% nella quantità di alcool metilico porta a variazioni forti e comprese tra 0,0015 e 0,0043 per la densità mentre la variazione dell'indice di rifrazione è relativamente piccola in una zona vasta del diagramma, raggiungendo un massimo di 0,00066.

Risulta da ciò che conoscendo la densità e l'indice di rifrazione ed usando tale diagramma ternario si può determinare la percentuale della formaldeide e dell'alcool metilico con approssimazione notevole, dato l'andamento delle due famiglie di curve che si incontrano con angoli abbastanza grandi. Per la massima parte del diagramma comprendente gli intervalli di composizione che più interessano dal punto di vista pratico l'approssimazione nella determinazione della formaldeide risulta maggiore del 0,1% e per l'alcool metilico maggiore del 0,2%. Solo nel campo delle alte percentuali di alcool (70%) l'approssimazione risulta un poco minore per gli alti coefficienti di temperatura.

Considerando il notevole tempo richiesto per la determinazione dell'alcool metilico e la relativamente scarsa esattezza dei metodi analitici precedentemente usati, riteniamo che il metodo ora proposto sia di sufficiente semplicità ed esattezza per essere usato in pratica. L'uso di piccoli rifrattometri ha già trovato in altri casi applicazioni pratiche a scopo analitico.

Avendo osservato coefficienti di temperatura altissimi per le soluzioni ricche di alcool metilico, uniamo al diagramma due piccoli diagrammi ternari in cui sono espressi rispettivamente i coefficienti di temperatura della densità e dell'indice di rifrazione delle miscele. Tali coefficienti di temperatura sono stati determinati su piccoli intervalli di 3-5° di temperatura ed attorno ai 18-20°. Non vogliono quindi essere presentati come misure fisiche di coefficiente di temperature, che richiederebbero maggiore cura e un più grande numero di determinazioni entro intervalli maggiori. Sono però sufficienti praticamente per scopi analitici per calcolare le densità e gli indici a 18°, misurando sperimentalmente la densità e l'indice di rifrazione ad una temperatura qualsivoglia compresa tra 13 e 23°.

La presenza di acido formico nelle soluzioni di formaldeide aumenta sia la densità che l'indice di rifrazione e potrebbe falsare i risultati dell'analisi. Nelle soluzioni da noi usate nelle diverse determinazioni era presente un massimo di 0,3% di acido formico per le

soluzioni a titolo maggiore del 40%. Tale percentuale andava proporzionalmente diminuendo per le soluzioni più diluite. Per determinare l'errore proveniente dalla presenza di acido formico abbiamo determinato la densità e l'indice di rifrazione di soluzioni di formaldeide, alle quali si sono aggiunte appositamente percentuali crescenti di acido formico.

E' risultato che la presenza dell'1% di acido formico porta ad un aumento dell'indice di rifrazione equivalente a quello che produrrebbe la presenza di una maggior percentuale del 0,3% di formaldeide e per la densità ad un aumento equivalente ad una maggiore percentuale del 0,5% di formaldeide.

Nel nostro caso, in cui, come si è detto, le percentuali di acido formico corrispondevano a circa un centocinquantesimo della percentuale di aldeide formica presente, l'errore è praticamente trascurabile e non è stato corretto nel diagramma, dato lo scopo analitico per il quale quest'ultimo è stato compilato. Infatti tutte le soluzioni di formalina del commercio contengono acido formico in quantità in genere di poco superiori a quelle delle soluzioni da noi impiegate.

Nel caso in cui siano presenti quantità di acido formico comprese tra 0,2-0,4% il diagramma è direttamente applicabile a scopo analitico, nel caso contrario è necessario correggere, prima dell'uso del diagramma, i dati sperimentali diminuendo, sia la densità, che l'indice di rifrazione, rispettivamente di 0,0016 e di 0,00043 per ogni unità di acido formico in eccesso.

Il diagramma ternario allegato può naturalmente essere anche utilizzato per determinare la percentuale dell'alcool metilico quando si sia determinata per titolazione la percentuale di formaldeide. In tal caso è sufficiente conoscere soltanto una qualsivoglia delle due proprietà: densità od indice di rifrazione.

II.

Costituzione delle soluzioni di formaldeide

Il comportamento crioscopico delle soluzioni acquose di formaldeide dimostra che questa si trova polimerizzata in soluzione e probabilmente in massima parte sotto forma di trimero.

Questa ipotesi venne confermata (27) dallo studio del comportamento delle soluzioni nella distillazione. Le variazioni osservate della concentrazione nel distillato e nel residuo e della temperatura durante la distillazione porterebbero a delle conclusioni paradossali

in base alla regola delle fasi ed al secondo principio della termodinamica, se non si ammettesse che durante la distillazione la formaldeide, presente in soluzione in massima parte come trimero, si dissocia durante la distillazione stessa in molecole semplici, che passano con maggiore facilità nella fase vapore per ripolimerizzarsi nella condensazione successiva.

Auerbach e Barschall (28) ammettono che vi sia un equilibrio reversibile tra CH_2O ed i suoi polimeri, che viene raggiunto in breve tempo e che dipende esclusivamente dalla temperatura e dalla concentrazione delle soluzioni e non dal loro modo di preparazione. Dalla determinazione della tensione di vapore risulta che nelle soluzioni acquose la quantità di formaldeide non polimerizzata è molto piccola e non supera per le soluzioni più concentrate un quarantesimo della quantità totale. A. e B. ammettono anche che in soluzione la formaldeide possa essere in parte idratata con formazione di metilenglicol, composto non noto allo stato libero, la cui presenza, anche in soluzione, non ha avuto però alcuna ulteriore conferma.

La perfetta proporzionalità che sussiste tra l'aumento di densità delle soluzioni di formaldeide e la concentrazione (ed anche tra la variazione dell'indice di rifrazione e concentrazione) sino a concentrazioni del 40% in peso circa conferma l'ipotesi che con la diluizione non deve avvenire praticamente alcuna notevole dissociazione della molecola polimerizzata, essendo anche in soluzione i fenomeni di dissociazione per lo più accompagnati da piccole variazioni di volume.

Le soluzioni di formaldeide contenenti alcool metilico presentano invece proprietà fisiche, che non sono più funzione lineare della composizione, e differiscono, anche dal punto di vista chimico, notevolmente da quelle esenti di alcool. Si era già accennato come le soluzioni, contenenti oltre il 35% di CH_2O , polimerizzino spontaneamente separando del poliossimetilene solido, se non contengono alcool metilico (29).

La velocità di polimerizzazione per soluzioni esenti di alcool metilico e per altre contenenti quantità crescenti di quest'ultimo sono state da noi determinate esaminando come varia la concentrazione in formaldeide col tempo nella fase liquida durante la separazione del polimero. Per la determinazione dell'alcool metilico e della formaldeide abbiamo utilizzato il metodo descritto nel precedente capitolo.

La variazione di concentrazione col tempo di dette soluzioni è indicata dalle curve della fig. 4, le cui tangenti danno la velocità di polimerizzazione. Si nota come piccole quantità di alcool siano suf-

ficienti a diminuire fortemente la velocità di polimerizzazione e come possa bastare il 6-7% di metanolo per stabilizzare perfettamente soluzioni contenenti anche oltre il 40% in peso di CH_2O .

% CH_2O nella fase liquida

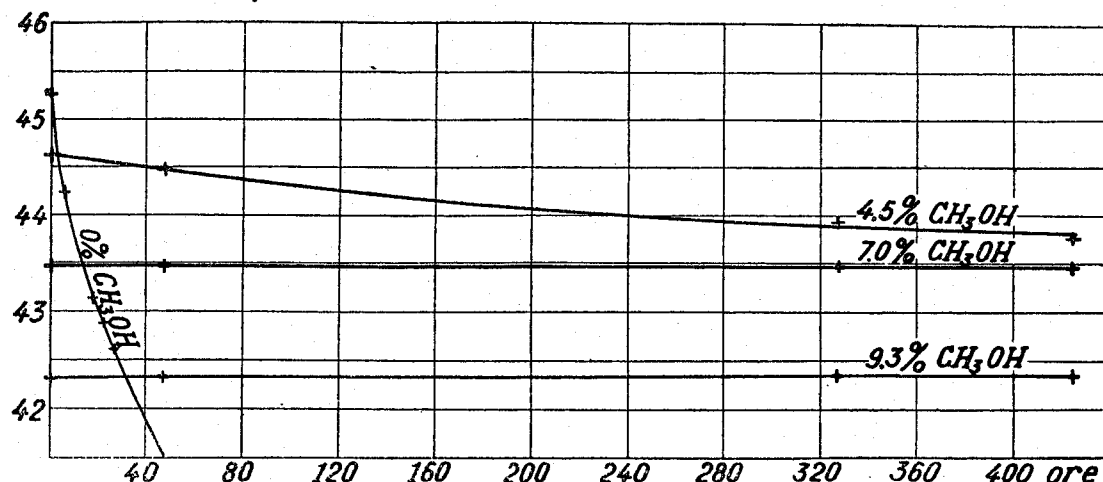


FIG. 4

Anche l'indice di rifrazione non segue per le soluzioni contenenti alcool metilico, a differenza di quanto avviene per quelle che ne sono esenti, le leggi dell'addittività che per di più si verifica abbastanza rigorosamente per le semplici miscele.

Risulta infatti dalla ultima tabella che soltanto per le soluzioni contenenti poco alcool metilico o poca formaldeide i valori sperimentali dell'indice di rifrazione risultano eguali o poco diversi da quelli calcolati in base alla legge dell'addittività.

Nel campo invece che corrisponde ad alte percentuali tanto di formaldeide che di alcool metilico si osservano sperimentalmente indici molto più elevati. Per percentuali dal 30-40% di formaldeide in presenza di oltre il 20% di alcool si osservano indici che superano anche di una e talvolta due unità della terza cifra decimale quelli teorici.

Si era visto invece che le rifrazioni delle miscele binarie acqua-alcool ed acqua-formaldeide seguono perfettamente la legge dell'addittività.

Si può spiegare tali anomalie riscontrate nelle soluzioni di formaldeide ricche di alcool metilico ammettendo che la formaldeide si trovi in queste ultime, almeno in parte, sotto una forma di polimerizzazione o di combinazione diversa che nelle soluzioni acquose.

Blair e Ledbury (29) avevano supposto, per spiegare l'influenza dell'alcool metilico nell'impedire la polimerizzazione della formal-

deide, che esso sia combinato sotto forma di acetali, come il metilale.

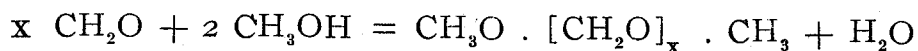
La grande volatilità del metilale e la sua notevole stabilità si oppongono a questa ipotesi, cosicchè deve ritenersi escluso che si tratti della presenza di questa sostanza.

Noi abbiamo inoltre osservato che non si riesce ad eliminare completamente l'alcool metilico nelle soluzioni di formaldeide per distillazione a ricadere, anche se spinta per più di una diecina di ore e neppure usando colonne rettificanti, quando si operi a pressione ridotta, mentre l'eliminazione risulta facile quando si distilli a pressione ordinaria.

Bisogna perciò ritenere che l'alcool metilico sia combinato con la formaldeide in composti a peso molecolare piuttosto elevato, quindi poco volatili, che si idrolizzano però facilmente in aldeide ed alcool a temperatura vicina a quella di ebollizione dell'acqua alla pressione ordinaria.

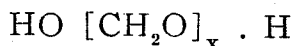
L'esistenza di eteri metilici di polimeri elevati della formaldeide era stata dimostrata da Staudinger (30) nei poliossimetileni solidi, che si separano per polimerizzazione delle soluzioni di formaldeide contenenti alcool metilico.

La loro formazione viene spiegata con la seguente reazione:



Staudinger ha isolato numerosi di questi eteri, corrispondenti a diversi valori di x , compresi tra un minimo di 6 ed un massimo di circa 75, la cui solubilità decresce con l'aumentare di x .

Data la regolare variazione della solubilità sia degli α poliossimetileni, che secondo Staudinger sono idrati della formula:



sia dei γ poliossimetileni, che sono i loro eteri metilici, si può supporre che i primi termini delle due serie siano solubili in acqua ed alcool.

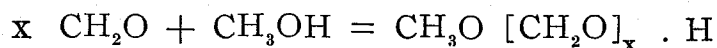
Si può perciò ritenere che anche le soluzioni acquose di formaldeide contengano dei poliossimetileni idrati e verosimilmente gli idrati del trimero o del tetramero della formaldeide e che le soluzioni concentrate, contenenti anche alcool metilico, contengano pure degli eteri metilici di tali idrati.

La stabilità degli eteri elevati dalla formula $\text{CH}_3\text{O} [\text{CH}_2\text{O}]_x \cdot \text{CH}_3$ (γ poliossimetilene) riscontrata da Staudinger e la stabilità pure notevole del primo termine della serie, il metilale, si opporrebbero a questa ipotesi, essendosi dimostrato che i composti tra alcool

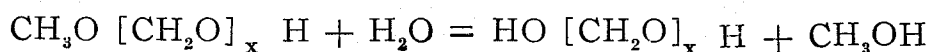
metilico e formaldeide eventualmente esistenti nelle soluzioni ordinarie di formaldeide sono stabili solo a temperatura bassa e si idrolizzano nelle condizioni ordinarie solo a temperatura di circa 100°.

Il γ poliossimetilene invece per lungo trattamento con acqua bollente non si saponifica ma si trasforma nel δ poliossimetilene, che è pure un etere metilico, che differisce però dal γ poliossimetilene perchè alcuni legami del tipo $—C—O—C—O—$ si traspongono in altri del tipo $—O—C—C—O—$ più stabili.

La minore stabilità degli acetali monoalchilici, dimostrata anche dal fatto che non è stato ancora isolato nessun monoalchilacetale della formaldeide, ci fa supporre che nelle soluzioni in alcool metilico della formaldeide possano essere invece presenti degli eteri monoalchilici di bassi poliossimetileni, formantisi secondo la reazione:



i quali facilmente per ebollizione con acqua si saponificherebbero in alcool metilico e nei corrispondenti polimeri idrati della formaldeide



L'esistenza nelle ordinarie soluzioni di formaldeide di polimeri costituiti da solo 3-4 molecole di CH_2O , ci fa supporre che anche gli eteri monometilici, eventualmente presenti nelle soluzioni contenenti alcool metilico, siano dei monoeteri di idrati di poliossimetileni corrispondenti a bassi valori (3-4) di x .

BIBLIOGRAFIA.

- (1) *F. Auerbach e H. Barschall.* — Arb. Kais. Ges. A. 22, 584 (1905).
- (2) *G. Romijn.* — Zeit. f. anal. Chem., 36, 19 (1897).
P. F. Treadwell. — Trattato di Chimica Analitica, II, 730 (Vallardi, Milano, 1929).
V. Villavecchia. — Chimica Analitica Applicata, I, p. 154 (Hoepli, Milano, 1921).
- (3) *Verein f. Chem. Ind.* — Zeit. f. anal. Chem., 39, 62 (1900).
- (4) *Dugk.* — Ann. Chim. Anal., 6, 467, 69; Chem. Zentralblatt 1901, II, p. 1370.
V. Villavecchia. — Chimica Analitica Applicata, I, p. 154 (Hoepli, Milano, 1921).
- (5) *M. J. Stritar.* — Zeit. f. anal. Chem., 42, 579 (1903).
M. J. Stritar e H. Zeidler. — Zeit. anal. Chem., 43, 387 (1903).
- (6) *R. Gnehm e F. Kaufler.* — Zeit. f. angew. Chem., 17, 673 (1904).
- (7) *H. Leffmann.* — Chemiker Ztg., 29, 1086 (1905).
- (8) *H. Bamberger.* — Zeit. f. angew. Chem., 17, 1246 (1904).
- (9) *O. Blank e H. Finkenbeiner.* — Berichte, 39, 1326 (1906).
- (10) *Verein. f. Chem. Ind.* — Zeit. f. anal. Chem., 39, 63 (1900).
- (11) *M. Nicloux.* — Bulletin (4), 13, 935 (1913).
- (12) *G. Lokemann e F. Croner.* — Zeit. anal. Chem., 45, 11 (1915).
- (13) *J. Hepter.* — Zeit. anal. Chem., 51, 409 (1912).
- (14) *W. Fischer e A. Schmidt.* — Berichte, 57, 693 (1924).
- (15) *E. W. Blair e W. Ledbury.* — Journ. Am. Chem. Soc., 117, I, 26 (1925).
Hirschberg, Brit. Pat., 199, 759 (1922).
- (16) *Landolt-Börnstein.* — Physikalischchemische Tabellen, I, p. 460 (Berlin, 1923).
- (17) *International Critical Tables of numerical data, physics, chemistry and technology*, VII, p. 66 (London, 1928).
- (18) *Davis.* — J. of Soc. Chem. Ind., 16, 502 (1896).
G. Maue. — Pharm. Ztg., 63, 197 (1918).
- (19) *F. Auerbach e H. Barschall* — loc. cit., ed anche: Berichte, 38, 2833 (1905).
- (20) *International Critical Tables*, III, 111 (London, 1928).
- (21) *L. Th. Reicher e F. C. M. Jansen.* — Chemisch Weekblad, 9, 104 (1911).
G. A. Stutterheim. — Pharmaceutisch Weekblad, 54, 686 (1917).
- (22) *A. Doroszewski e M. Koshdestwenski.* — Journ. Russ. Phys. Chem. Ges., 41, 977 (1909).
- (23) *P. Drude.* — Zeit. f. Physikalische Chem., Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre, 23, 267 (1897).
- (24) *B. Wagner.* — Tabellen zum Eintauchrefraktometer (Sondershausen, 1907).
- (25) *J. Holmes.* — Journ. of the Chemical Soc., London, 107, 1471 (1915).
- (26) *W. Nernst.* — Theoretische Chemie, p. 112 (Stuttgart, 1921).
- (27) *F. Auerbach e H. Barschall* — loc. cit.
- (28) *W. Ledbury e E. W. Blair.* — Journ. Am. Chem. Soc., 117, II, 2832 (1925).
- (29) *E. W. Blair e W. Ledbury* — loc. cit.
- (30) *H. Staudinger.* — Berichte, 59, 3019 (1926).
 Sulla struttura di polimeri elevati della formaldeide, vedi pure:
E. Ott. — Zeit. physik. Chem. Abt. B., 378 (1930); Science, 71, 465 (1930);
 Helv. Chim. Acta, XI, 300 (1928).
H. W. Kohlschütter. — Liebigs Ann., 482, 75 (1930).
H. Staudinger. — Zeit. angew. Chem., 42, 37, 77 (1929).
H. Staudinger e R. Signer. — Helv. Chim. Acta, XI, 1047 (1928).
J. Hengstenberg. — Ann. Phys., (4), 84, 245 (1927).
H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie, J. Hengstenberg. — Zeit. physik. Chem., 126, 425 (1927).
H. Staudinger e M. Lüthy. — Helv. Chim. Acta, VIII, 41, 65, 67 (1925).