

80
G. NATTA e M. BACCAREDDA

Proprietà, costituzione ed analisi delle miscele ternarie: acqua - alcool metilico - formaldeide



Estratto dal "GIORNALE DI CHIMICA INDUSTRIALE ED APPLICATA,,

.....

Anno XV, GIUGNO 1933-XI - Pag. 273

.....

:: MILANO ::
VIA S. PAOLO, 10

G. NATTA e M. BACCAREDDA

**Proprietà, costituzione ed analisi delle miscele ternarie:
acqua - alcool metilico - formaldeide**



Estratto dal "GIORNALE DI CHIMICA INDUSTRIALE ED APPLICATA",

.....
Anno XV, GIUGNO 1933-XI - Pag. 273
.....

:: MILANO ::
VIA S. PAOLO, 10

G. NATTA e M. BACCAREDDA

Proprietà, costituzione ed analisi delle miscele ternarie: acqua-alcool metilico-formaldeide

Si è determinata la densità e gli indici di rifrazione delle miscele ternarie alcool metilico, formaldeide ed acqua, contenenti sino ad un massimo del 50% in peso di CH_2O .

I risultati sono stati espressi su un diagramma ternario triangolare. Tale diagramma può venir utilizzato a scopo analitico per determinare con notevole rapidità e sufficiente esattezza il titolo in CH_3OH e CH_2O delle soluzioni di formaldeide.

Per le miscele ternarie ricche in alcool metilico i valori sperimentali dell'indice di rifrazione si scostano da quelli teorici calcolati, sia ammettendo l'addittività della funzione $\frac{n-1}{d}$, sia applicando la formula di Lorenz-Lorentz. L'accordo invece è ottimo per le miscele binarie $\text{CH}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$.

Dalle proprietà chimiche e fisiche delle soluzioni di formaldeide esenti e di quelle contenenti alcool metilico si deduce che nelle prime la formaldeide è contenuta prevalentemente sotto forma di idrato (metilenglicol) e nelle seconde l'alcool metilico è in gran parte combinato come etere monometilico del metilenglicol.

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. Il titolo « in volume » esprime i grammi di CH_2O presenti in 100 cc. di soluzione.

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 della formaldeide.

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 50 gr. di CH_2O ogni 100 gr. di soluzione possono infatti mantenersi lunghissimo tempo perfettamente limpide purché contengano una sufficiente quantità di alcool.

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 o eseguita in modo molto approssimato per la sua difficoltà e per il notevole tempo che richiede.

Mentre per la titolazione della formaldeide hanno dei metodi molto rapidi ed esatti, soprattutto quello iodometrico (1), che sono stati sottoposti a controlli rigorosi, lo stesso non può dirsi per la determinazione dell'alcool metilico nelle soluzioni contenenti formaldeide. 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 (2) 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, avendo sempre una perdita sia di formaldeide che di alcool e fornisce risultati in difetto tanto maggior quanto maggiore è la concentrazione in formaldeide rispetto all'alcool.

(1) G. ROMIJN, *Z. anal. Chem.*, 36, 19 (1897).
P. F. TREADWELL: « Trattato di Chimica Analitica », II, 7 (Vallardi, Milano, 1929).

V. VILLAVECCHIA: « Chimica Analitica Applicata », I, p. 1 (Hoepf, Milano, 1921).

(2) VEREIN FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE, *Z. anal. Chem.*, 39, (1900).

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 (3). 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 (4) risulta poco pratico e soprattutto poco esatto per soluzioni povere di alcool metilico. Più semplice è il metodo (5) 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 (6) e quella basata sulla distillazione, dopo trattamento con bisolfito e soda, per fissare la formaldeide come composto bisolfitico (7). 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 (8) o diluito a caldo in tubo chiuso a 140° (9) furono sottoposti entrambi a controllo in questo laboratorio e si trovarono errori dal - 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 (10), 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 (11) che ritengono preferibile l'ossidazione con permanganato secondo il metodo proposto da J. HEPTER (12). 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. Vengono inoltre ossidate le altre sostanze organiche eventualmente presenti, in particolare l'acido formico ed il formiato di metile.

E' stato anche proposto nell'analisi delle soluzioni di formaldeide di trasformare l'alcool metilico in formiato di metile, che per la sua volatilità è facilmente separabile per distillazione in modo quantitativo anche da soluzioni molto diluite (13). Il formiato di metile può venire saponificato in modo quantitativo con alcali, si può così determinare dalla diminuzione di titolo di questo la quantità di formiato e quindi di alcool metilico. Questo metodo, che è senza dubbio il migliore rispetto ai precedenti, porta però, secondo WIMMER, ad errori compresi fra il + 2,2 ed il - 3,2% (14). Per evitare gli errori in difetto è consigliabile operare con un fortissimo eccesso di acido formico.

Il metodo proposto da FISCHER e SCHMIDT (15), 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.

Metodi fisici di analisi delle soluzioni di formalina.

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 H₂O-CH₂O-CH₃OH due sono le incognite indipendenti; è 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

(3) DUYK, *Ann. Chim. Anal.*, 6, 467, 69; *Chem. Zentr.* 1901, II, p. 1370.

V. VILLAVECCHIA: «Chimica Analitica Applicata», I, p. 154 (Hoepli, Milano, 1921).

(4) M. J. STRITAR, *Z. anal. Chem.*, 42, 579 (1903).

M. J. STRITAR e H. ZEIDLER, *Z. anal. Chem.*, 43, 387 (1903).

(5) R. GNRHM e F. KAUFLEB, *Z. angew. Chem.*, 17, 673 (1904).

(6) H. LEFFMANN, *Chem. Ztg.*, 29, 1086 (1905).

(7) H. BAMBERGER, *Z. angew. Chem.*, 17, 1246 (1904).

(8) O. BLANK e H. FINKENBEINER, *Ber.*, 39, 1326 (1906).

(9) VEREIN FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE, *Z. anal. Chem.*, 39, 63 (1900).

(10) M. NICLOUX, *Bulletin* (4), 13, 935 (1913).

(11) G. LOCKEMANN e F. CRONER, *Z. anal. Chem.*, 45, 11 (1915).

(12) J. HEPTER, *Z. anal. Chem.*, 51, 409 (1912).

(13) VEREIN FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE, *Z. anal. Chem.*, 64, 297 (1924).

(14) WIMMER, *Z. anorg. Chem.*, 38, 721 (1925).

(15) W. FISCHER e A. SCHMIDT, *Ber.*, 57, 693 (1924).

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 CH_2O-H_2O e CH_3OH-H_2O , siamo poi passati all'esame delle miscele ternarie.

PREPARAZIONE DELLE MISCELE BINARIE CH_2O-H_2O . — 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 fornito dalla Soc. METANOLO E DERIVATI. Da tale soluzione si sono preparate le diverse miscele binarie CH_2O-H_2O 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 ad 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 (16). Si è sempre spinta la distillazione sino ad ottenere nel distillato soluzioni esenti di alcool. Di tutte le miscele binarie CH_2O-H_2O 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 areometri 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 $CH_2O-CH_3OH-H_2O$. — 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 ri-

frazione e la densità. La percentuale, espressa sempre in peso veniva calcolata tenendo conto anche delle eventuali concentrazioni 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 contrari si ripeteva da capo la serie delle determinazioni. Le misurazioni relative a circa un centinaio di soluzioni ternarie sono state spinte sino ad una concentrazione massima di circa il 50% in

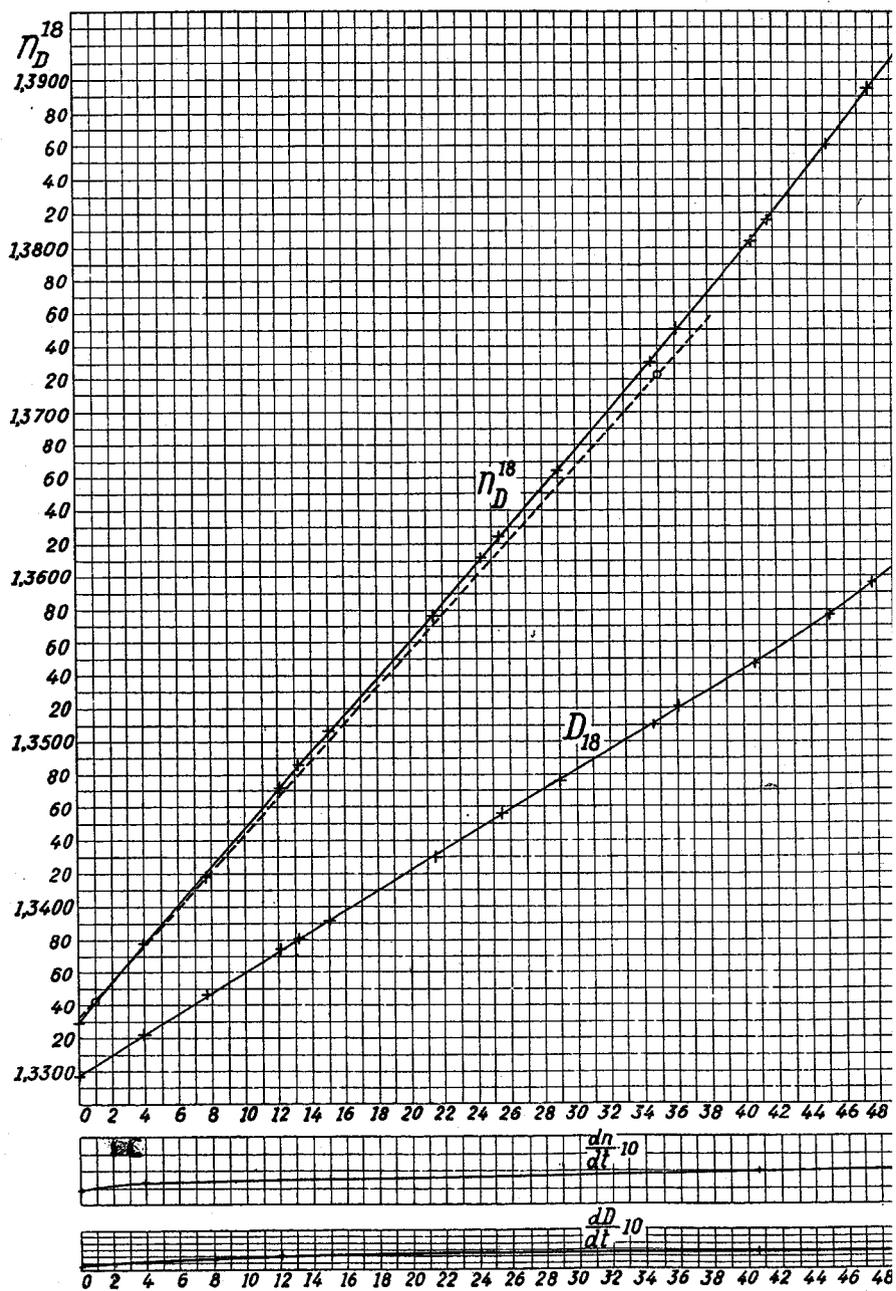


Fig. 1

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 CH_2O-H_2O e CH_3OH-H_2O .

Dalla letteratura risulta che le densità delle soluzioni di formaldeide erano state determinate sc

(16) E. W. BLAIR e W. LEDBURY, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, I, 26 (1925); HIRCHBERG, *Brit. Pat.*, 199,759 (1922).

per concentrazioni inferiori al 40% in peso (17) e gli indici di rifrazione sino al 35% (18) 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 (19) e soprattutto con quelle di AUERBACH e BARSCHALL (20). 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

più rapidamente. La formula calcolata da CRENSHAW (21) 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 (22), 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 temperatura. 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 (23). L'indice di rifrazione delle miscele acqua-alcool metilico è stato già determinato da DRUDE (24) a 17°, da WAGNER (25) a 17,5° e da HOLMES a 15,5° (26). 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 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ ed i rispettivi coefficienti di temperatura.

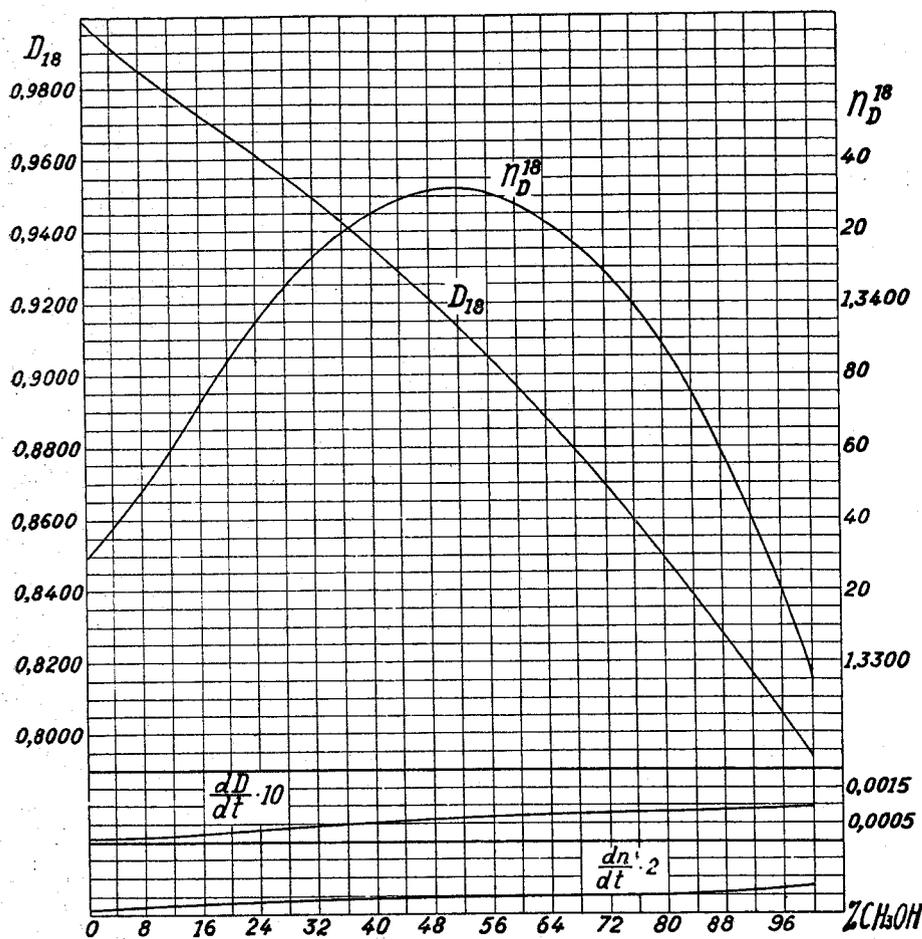


Fig. 2

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:

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

dove F è la percentuale in peso di formaldeide. Per soluzioni più concentrate del 40% la densità cresce

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

È notorio che l'indice di rifrazione è una proprietà dipendente dalla struttura molecolare e dalla densità ed è pure noto che nelle miscele nella

- (17) LANDOLT-BÖRNSTEIN: « Physikalisch-chemische Tabellen », I, p. 460 (Berlin, 1923).
 (18) « International Critical Tables of numerical data, physics, chemistry and technology », VII, p. 66 (London, 1928).
 (19) DAVIS, *J. Soc. Chem. Ind.*, 16, 502 (1896).
 G. MAUE, *Pharm. Ztg.*, 63, 197. (1918).
 (20) F. AUERBACH e H. BARSCHALL, *Arb. Kais. Ges. A.* 22, 584 (1905); *Ber.*, 38, 2833 (1905).

- (21) « International Critical Tables », III, 111 (London, 1928).
 (22) L. TH. REICHER e F. C. M. JANSEN, *Chemisch Weekblad*, 9, 104 (1911).
 G. A. STUTTERHEIM, *Pharmaceut. Weekblad*, 54, 686 (1917).
 (23) A. DOROSZEWSKI e M. ROSHDESTWENSKI, *J. Russ. Phys. Chem. Ges.*, 41, 977 (1909).
 (24) P. DRUDE, *Z. physikal. Chem.*, 23, 267 (1897).
 (25) B. WAGNER: « Tabellen zum Eintauchrefraktometer » (Sonderhausen, 1907).
 (26) J. HOLMES, *J. Chem. Soc., London*, 107, 1471 (1915).

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 della rifrazione è stata inoltre da noi verificata per le miscele binarie alcool metilico-acqua e formaldeide-acqua mediante la formula (27):

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

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 1,150 a 18°. La formula che dà l'indice di rifrazione diventa la seguente:

$$\left(n_D^{18} \right)_m = 1 + \left(\frac{1.33307 - 1}{0.9986} (100 - 2 F_m) + \frac{1.39250 - 1}{1.1570} 2 F_m \right) \frac{d_m}{100}$$

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 ₈
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 ₀
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 ₃	+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 ₆	+0,0000 ₂
50	0,9162	1,3432 ₀	1,3430 ₉	+0,0001 ₄
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	—	—

(27) W. NERNST: « Theoretische Chemie », p. 112 (Stuttgart, 1921).

Densità ed indici di rifrazione delle miscele ternarie CH₂H₂O-CH₃OH.

Non ci risulta che gli indici di rifrazione delle miscele ternarie siano stati determinati prima di ora da altri sperimentatori. Per le densità sono state fatte delle misure a 15° dal Laboratorio della HOLZ KOHLUNG INDUSTRIE A. G. (28).

Le nostre misure si riferiscono tutte a temperature di 18° ± 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; 28,25,50; 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, 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 ripresentiamo, nel quale sono disegnate le curve ottenute rispettivamente i punti ad eguali indici di densità e quelli ad eguali densità con linee rispettivamente rosse e nere (fig. 3 fuori testo).

Nel diagramma ternario si è tenuto il normale sistema di rappresentazione a coordinate trilineari GIBBS e ROOZEBOOM. Non essendo praticamente possibile, per la rapidissima polimerizzazione che avviene in 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 dati rappresentano rispettivamente l'alcool metilico puro, l'acqua e la soluzione al 50% di formaldeide 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 CH₂O-CH₃OH-H₂O.

Abbiamo voluto estendere alle miscele ternarie le considerazioni fatte per le miscele binarie e con l'arne 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

(28) G. BUGGE: « Formaldehyd » in ULLMANN: « Enzyklopädie der technischen Chemie », vol. V, (1930).

% FORMALDEIDE

	2,5	5	10	15	20	25	30	35	40	45	
5	<i>d</i>	0,9975	1,0015	1,0203	1,0354	1,0507	1,0657	1,0803	1,0947	1,1102	1,1254
	<i>n</i> (sper.)	1,3370 ₅	1,3400 ₀	1,3460 ₀	1,3514 ₃	1,3570 ₄	1,3627 ₁	1,3684 ₃	1,3742 ₈	1,3802 ₃	1,3863 ₃
	<i>n</i> (teor.)	1,3371 ₂	1,3397 ₈	1,3456 ₀	1,3513 ₃	1,3571 ₈	1,3628 ₈	1,3684 ₆	1,3739 ₀	1,3799 ₁	1,3857 ₄
	Δ	-0,0000 ₇	+0,0002 ₄	+0,0003 ₁	+0,0001 ₃	-0,0001 ₄	-0,0001 ₇	-0,0000 ₄	+0,0002 ₀	+0,0003 ₁	+0,0005 ₉
10	<i>d</i>	0,9888	0,9965	1,0119	1,0261	1,0401	1,0551	1,0691	1,0830	1,0981	1,1108
	<i>n</i> (sper.)	1,3383 ₇	1,3412 ₃	1,3477 ₅	1,3525 ₃	1,3579 ₃	1,3636 ₄	1,3690 ₆	1,3748 ₃	1,3807 ₃	1,3865 ₃
	<i>n</i> (teor.)	1,3382 ₁	1,3411 ₁	1,3469 ₈	1,3524 ₃	1,3578 ₂	1,3635 ₃	1,3690 ₁	1,3744 ₂	1,3802 ₃	1,3852 ₈
	Δ	+0,0001 ₅	+0,0001 ₄	+0,0007 ₇	+0,0000 ₃	+0,0001 ₆	+0,0000 ₃	+0,0000 ₅	+0,0004 ₃	+0,0005 ₀	+0,0012 ₅
20	<i>d</i>	0,9731	0,9793	0,9932	1,0069	1,0207	1,0329	1,0460	1,0592	1,0709	—
	<i>n</i> (sper.)	1,3410 ₃	1,3437 ₅	1,3491 ₀	1,3542 ₇	1,3593 ₆	1,3647 ₄	1,3700 ₀	1,3756 ₇	1,3810 ₉	—
	<i>n</i> (teor.)	1,3408 ₁	1,3432 ₅	1,3486 ₉	1,3540 ₃	1,3594 ₀	1,3643 ₇	1,3695 ₈	1,3748 ₄	1,3795 ₀	—
	Δ	+0,0001 ₂	+0,0005 ₀	+0,0004 ₁	+0,0002 ₁	+0,0001 ₃	+0,0003 ₇	+0,0004 ₂	+0,0008 ₃	+0,0013 ₀	—
30	<i>d</i>	0,9573	0,9634	0,9748	0,9865	0,9983	1,0100	1,0216	1,0325	—	—
	<i>n</i> (sper.)	1,3432 ₃	1,3457 ₆	1,3505 ₀	1,3553 ₆	1,3602 ₀	1,3652 ₁	1,3704 ₇	1,3758 ₁	—	—
	<i>n</i> (teor.)	1,3431 ₀	1,3454 ₃	1,3501 ₃	1,3549 ₅	1,3597 ₆	1,3646 ₅	1,3693 ₁	1,3738 ₃	—	—
	Δ	+0,0001 ₃	+0,0002 ₈	+0,0003 ₁	+0,0004 ₁	+0,0004 ₄	+0,0006 ₆	+0,0011 ₆	+0,0019 ₈	—	—
40	<i>d</i>	0,9405	0,9454	0,9556	0,9657	0,9756	0,9853	0,9959	—	—	—
	<i>n</i> (sper.)	1,3447 ₁	1,3468 ₅	1,3513 ₇	1,3557 ₆	1,3604 ₄	1,3658 ₂	1,3701 ₃	—	—	—
	<i>n</i> (teor.)	1,4447 ₆	1,3468 ₂	1,3511 ₁	1,3553 ₃	1,3595 ₆	1,3636 ₉	1,3681 ₃	—	—	—
	Δ	-0,0000 ₅	+0,0000 ₃	+0,0002 ₆	+0,0004 ₀	+0,0008 ₈	+0,0021 ₃	+0,0020 ₃	—	—	—
50	<i>d</i>	0,9211	0,9258	0,9344	0,9434	0,9523	—	—	—	—	—
	<i>n</i> (sper.)	1,3452 ₁	1,3471 ₈	1,3513 ₃	1,3552 ₃	1,3595 ₆	—	—	—	—	—
	<i>n</i> (teor.)	1,3451 ₄	1,3472 ₀	1,3509 ₅	1,3548 ₇	1,3587 ₃	—	—	—	—	—
	Δ	+0,0000 ₃	-0,0000 ₂	+0,0004 ₃	+0,0003 ₈	+0,0008 ₁	—	—	—	—	—
60	<i>d</i>	0,8995	0,9030	0,9111	0,9188	0,9264	—	—	—	—	—
	<i>n</i> (sper.)	1,3445 ₃	1,3465 ₃	1,3500 ₄	1,3537 ₁	1,3578 ₃	—	—	—	—	—
	<i>n</i> (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 ₉	+0,0005 ₀	+0,0012 ₃	—	—	—	—	—
70	<i>d</i>	0,8760	0,8791	0,8853	0,8919	—	—	—	—	—	—
	<i>n</i> (sper.)	1,3427 ₄	1,3444 ₈	1,3477 ₀	1,3511 ₁	—	—	—	—	—	—
	<i>n</i> (teor.)	1,3426 ₀	1,3440 ₅	1,3471 ₉	1,3500 ₇	—	—	—	—	—	—
	Δ	+0,0001 ₄	+0,0004 ₃	+0,0005 ₂	+0,0010 ₄	—	—	—	—	—	—
80	<i>d</i>	0,8511	0,8530	0,8587	—	—	—	—	—	—	—
	<i>n</i> (sper.)	1,3398 ₃	1,3412 ₀	1,3441 ₀	—	—	—	—	—	—	—
	<i>n</i> (teor.)	1,3398 ₃	1,3408 ₂	1,3431 ₅	—	—	—	—	—	—	—
	Δ	+0,0001 ₁	+0,0003 ₈	+0,0009 ₅	—	—	—	—	—	—	—
90	<i>d</i>	0,8237	0,8269	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>n</i> (sper.)	1,3357 ₄	1,3370 ₈	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>n</i> (teor.)	1,3356 ₁	1,3371 ₅	—	—	—	—	—	—	—	—
	Δ	+0,0001 ₃	-0,0000 ₇	—	—	—	—	—	—	—	—

Applicazione del diagramma ternario $CH_2O-H_2O-CH_3OH$ 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 dell'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 relativamen-

densità della soluzione acquosa di formaldeide e di alcool metilico, le Δ percentuali in peso sono indicate rispettivamente con F_m e M_m .

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

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.

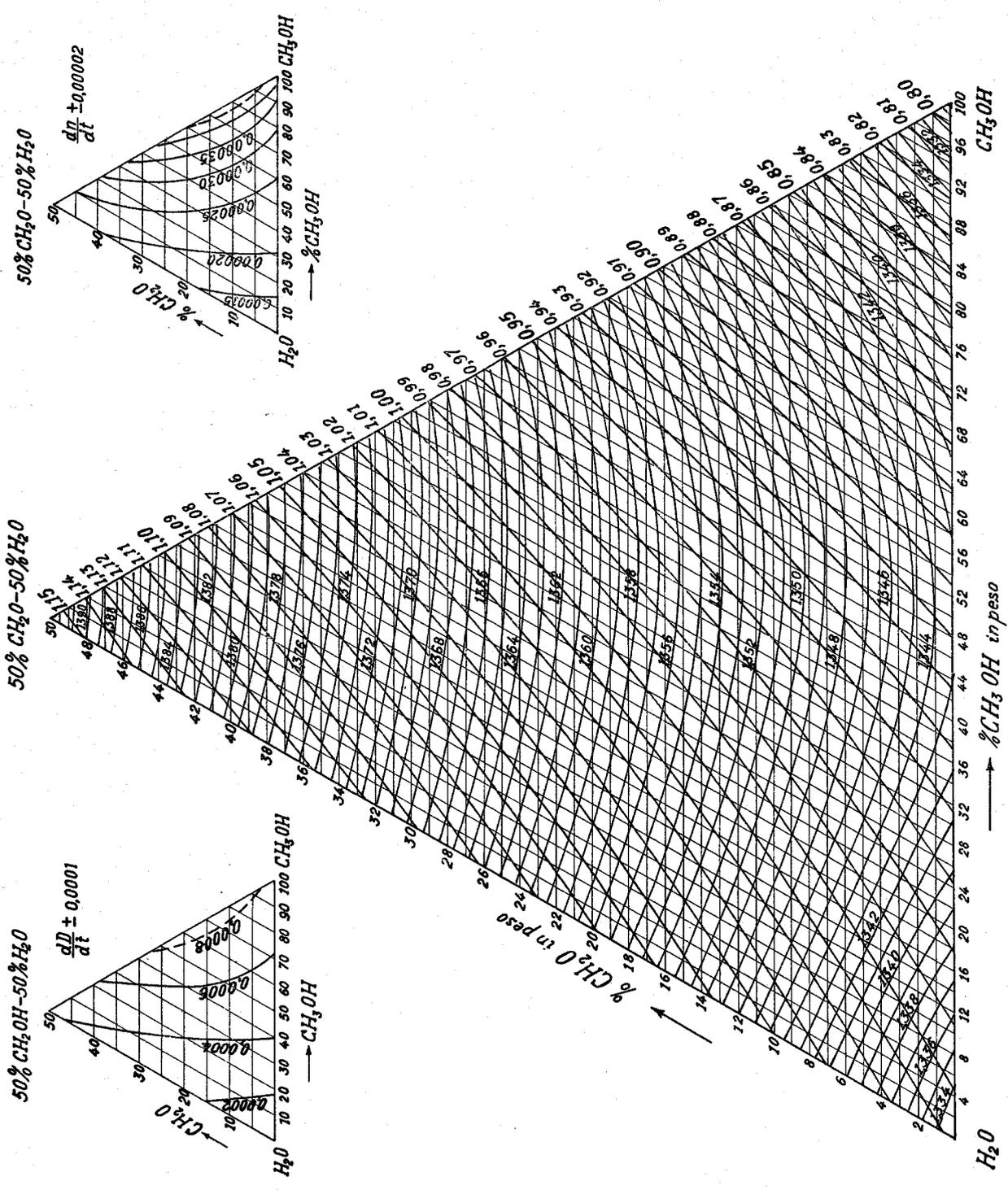


FIG. 3

te 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 15-20°. Non vogliono quindi essere presentati come misure fisiche di coefficiente di temperatura, 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 abbiamo aggiunto 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 maggior percentuale del 0,5% di formaldeide.

Nel nostro caso, in cui, come si è detto, le percentuali di acido formico corrispondevano a circa un centocinquesimo della percentuale di aldeide formica presente, l'errore è praticamente trascurabile e non è stato corretto nel diagramma, dato lo scopo analitico-tecnico 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. Maggiore esattezza fornisce in questo caso la determinazione della densità.

Costituzione delle soluzioni di formaldeide

Il comportamento crioscopico ed ebullioscopico delle soluzioni acquose di formaldeide dimostra che questa non si trova in soluzione sotto forma di molecole semplici. Sottoponendo delle soluzioni alla distillazione (29), le variazioni osservate dalla concentrazione nel distillato e nel residuo e della temperatura durante la distillazione porterebbero a conclusioni paradossali in base alla regola delle fasi ed al secondo principio della termodinamica, se si ammettesse, che la formaldeide, presente in soluzione o combinata coll'acqua o parzialmente merizzata, si dissocia durante la distillazione in molecole semplici, che passano con maggior facilità nella fase vapore per ricombinarsi nella condensazione successiva.

AUERBACH e BARSCHALL (29) ammettono che in soluzione la formaldeide sia polimerizzata e che esista 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 risulterebbe, secondo A. e B., che nelle soluzioni acquose la quantità di formaldeide libera è molto piccola e non supera per le soluzioni più concentrate un quarantesimo della quantità totale, posta nulla la tensione di vapore del polimero. B. ammettono anche che in soluzione la formaldeide possa essere in parte idratata con formazione di tetraacetale.

Nessun dato sembra però confermare ulteriormente l'esistenza di polimeri in soluzione, mentre le più recenti ricerche di ZIMMERLI (30) e di STAUDINGER e suoi collaboratori confermano l'ipotesi che la formaldeide si trovi nelle sue soluzioni acquose sotto forma di diidrato (metilenglicol). ZIMMERLI ha trovato che per una certa concentrazione della soluzione può distillare un prodotto di composizione circa uguale a quello del metilenglicol, mentre STAUDINGER per estrazione con etere di una soluzione di formaldeide al 30% ha ottenuto un olio contenente il 58% di formaldeide [teorico per $CH_2(OH)_2$ 62,5%]. Non è però ottenuto il composto allo stato puro e cristallino, come invece ha potuto fare per gli idrati dei polimeri superiori, che ha separato e purificato per successive cristallizzazioni frazionate.

La perfetta proporzionalità che sussiste tra la densità delle soluzioni di formaldeide e la concentrazione (ed anche tra la variazione dell'indice di rifrazione e concentrazione) conferma l'ipotesi che con la diluizione non deve avvenire pratica-

(29) F. AUERBACH e H. BARSCHALL, loc. cit.

(30) A. ZIMMERLI, *Ind. Eng. Chem.* 19, 524 (1927).

(31) H. STAUDINGER: « Die hochmolekularen organischen Verbindungen », pag. 248. Springer, Berlino (1932).

alcuna notevole variazione tra lo stato di combinazione della formaldeide nelle soluzioni esenti da alcool. Si è quindi indotti a ritenere che la frazione di formaldeide presente come diidrato rispetto alla quantità totale disciolta sia indipendente dalla concentrazione e che praticamente tutta la formaldeide, sino a concentrazioni del 50%, sia come diidrato. Infatti l'ipotesi di Auerbach e Barschall che la formaldeide sia polimerizzata contrasta con i risultati di Staudinger e col fatto che tutti i polimeri noti, anche a basso grado di polimerizzazione, appaiono notevolmente stabili.

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 , polimerizzano spontaneamente separando del poliossimetilene solido, se non contengono alcool metilico (32).

% CH_2O nella fase liquida

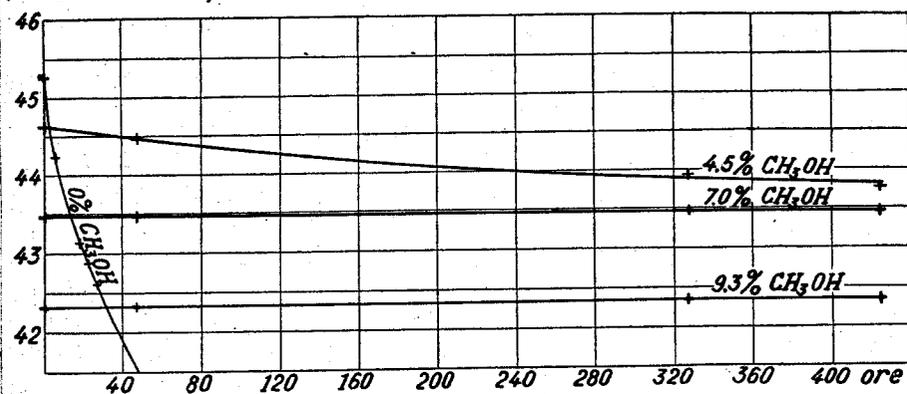


Fig. 4

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 sufficienti 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 .

Anche il rapporto $\frac{n-1}{d}$ 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 lo più si verifica abbastanza rigorosamente

(32) E. W. BLAIR e W. LEDBURY, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, II, 2832 (1925).

per le semplici miscele ed in particolare per le miscele acqua-alcool metilico.

Risulta infatti dall'ultima tabella che soltanto per le soluzioni contenenti poco alcool metilico o poca formaldeide i valori sperimentali di $\frac{n-1}{d}$ 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 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 combinazione diversa che nelle soluzioni acquose.

BLAIR e LEDBURY (33) avevano supposto, per spiegare l'influenza dell'alcool metilico nell'impedire la polimerizzazione della formaldeide, che esso sia combinato sotto forma di acetati, come il metilale.

La grande volatilità del metilale e la sua notevole stabilità si oppongono a questa ipotesi, cosicché 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 col-

lonne rettificanti, quando si operi a pressione ridotta.

Bisogna perciò ritenere che l'alcool metilico sia combinato con la formaldeide in composti 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 e KERN (34) nei poliossimetileni solidi, che si separa-

(33) E. W. BLAIR e W. LEDBURY, loc. cit.

(34) H. STAUDINGER, *Ber.*, 59, 3019 (1926) ed anche: « Die hochmolekularen organischen Verbindungen » pag. 224 e segg. (Berlin, 1932, H. Springer).

Sulla struttura di polimeri elevati della formaldeide, vedi pure: E. OTT, *Z. physikal. Chem. Abt. B.*, 378 (1930); *Science*, 71, 465 (1930); *Helv. Chim. Acta* 11, 300 (1928).

H. W. KOHLSCHÜTTER, *Liebigs Ann.*, 482, 75 (1930).

H. STAUDINGER, *Z. angew. Chem.*, 42, 37, 77 (1929).

H. STAUDINGER e R. SIGNER, *Helv. Chim. Acta*, 11, 1017 (1928).

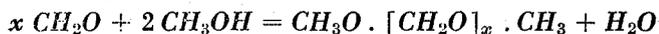
J. HENGSTENBERG, *Ann. Phys.*, (4), 84, 245 (1927).

H. STAUDINGER, H. JOHNER, R. SIGNER, G. MIE, J. HENGSTENBERG, *Z. physikal. Chem.*, 126, 425 (1927).

H. STAUDINGER e M. LÜTHY, *Helv. Chim. Acta*, 8, 41, 65, 67 (1925).

no per polimerizzazione delle soluzioni di formaldeide contenenti alcool metilico.

La loro formazione viene spiegata con la seguente reazione:



STAUDINGER e KERN hanno isolato numerosi di questi eteri allo stato puro corrispondenti a diversi valori di x , compresi tra un minimo di 6 ed un massimo di circa 100, la cui solubilità decresce con l'aumentare di x .

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

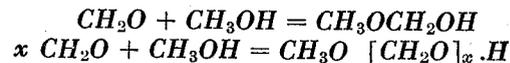


sia dei γ polioesimetilene, che sono i loro eteri metilici, si può supporre che i primi termini delle due serie siano solubili in acqua ed alcool e siano contenuti nelle soluzioni comuni di formalina.

La stabilità degli eteri elevati dalla formula $\text{CH}_3\text{O} [\text{CH}_2\text{O}]_x \cdot \text{CH}_3$ (γ polioesimetilene) 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 inferiore a 100°.

Il γ polioesimetilene invece per lungo trattamento con acqua bollente non si saponifica ma si trasforma nel δ polioesimetilene, che è pure un etere metilico che differisce però dal γ polioesimetilene perchè a cuni legami del tipo $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$ si traspongono in altri del tipo $-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-$ più stabili.

La minore stabilità degli acetati monoalchilici, dimostrata anche dal fatto che non è stato ancora isolato nessun monoalchilacetale della formaldeide, fa supporre che nelle soluzioni in alcool metilico della formaldeide debba essere invece presente l'etere monoalchilico del metilenglicol o eventualmente quelli di bassi polioesimetilene, formantisi secondo le reazioni:



L'etere monometilico del metilenglicol facilmente per ebollizione con acqua si saponificherebbe in alcool metilico e formaldeide. Si può così facilmente spiegare il comportamento alla distillazione delle soluzioni di formaldeide.

Istituto di Chimica Generale del R. Politecnico di Milano, maggio 1933-XI.

G. NATTA e M. BACCAREDDA