

**Riassunti dei lavori eseguiti all'Istituto di Chimica Industriale  
del Politecnico di Milano negli anni 1944 e 1945**

GIULIO NATTA (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano): **Leggi di ripartizione delle singole specie molecolari nei prodotti di una catena di reazioni successive.**

La composizione dei prodotti ottenuti in una serie di numerose reazioni successive difficilmente può essere calcolata mediante la applicazione delle leggi cinetiche classiche per la eccessiva complessità delle relative equazioni cinetiche. Vengono ora indicate delle funzioni di ripartizione di massa che permettono il calcolo della composizione dei prodotti di reazione esprimendo la loro concentrazione in funzione della concentrazione di uno dei prodotti reagenti.

Vengono calcolate le equazioni generali per una reazione del tipo  $A + B \rightleftharpoons AB$ ,  $AB + B \rightleftharpoons AB_2$ ,  $AB_2 + B \rightleftharpoons AB_3$ , . . . . .  $AB_{n-1} + B \rightleftharpoons AB_n$  qualunque valore assumano le costanti di velocità di reazione ed i loro rapporti rispetto alla costante di velocità della reazione iniziale. Tali rapporti vengono ora definiti costanti di ripartizione.

GIULIO NATTA e MASSIMO SIMONETTA (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano): **Funzioni cinetiche e di ripartizione delle masse nelle catene di reazioni successive tra ossido di etilene ed alcoli.**

Viene studiata sperimentalmente la serie di reazioni successive che hanno luogo tra ossido di etilene ed alcoli per confermare la validità delle funzioni di ripartizione calcolate teoricamente.

Tali funzioni di ripartizione, che permettono di calcolare la composizione di prodotti di reazione, sono state qui dedotte direttamente dalle equazioni differenziali di ripartizione senza alcun presupposto cinetico.

Dal calcolo delle costanti di velocità di reazione si è stabilito che esse aumentano considerevolmente, nei casi qui considerati, da 5 a mille volte tanto, quando una reazione viene esaminata come stadio intermedio di una catena di reazioni successive, ossia quando una delle specie molecolari reagenti si trova nel cosiddetto stato nascente, rispetto a quando viene condotta come inizio della catena.

G. NATTA e N. AGLIARDI (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano e Centro Studi di tecnologia chimica del C. N. R.): **Cinetica dell'adsorbimento attivato dell'idrogeno su ossido di zinco.**

Sono state effettuate misure cinetiche sull'adsorbimento attivato dell'idrogeno a temperature comprese tra 20 e 400°, a pressioni tra 100 e 760 mm su diversi campioni di ossido di zinco preparati per calcinazione a temperatura inferiore a 500° del carbonato basico, in presenza o no dei promotori usati per la preparazione dei catalizzatori a base di ossido di zinco.

L'ossido di zinco in assenza di promotori ha una tale tendenza alla ricristallizzazione da rendere non riproducibili le misure di assorbimento. Quello contenente 3% di cromo risulta più stabile, sebbene anche per questo la capacità di adsorbimento diminuisca col tempo ad alta temperatura e col ripetersi delle prove.

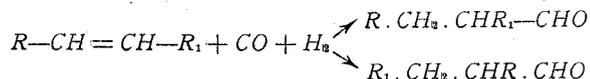
La forma della curva che esprime i pesi di idrogeno adsorbiti in funzione del tempo si avvicina a quella teorica per una reazione di secondo ordine reversibile. Si ha una piccola deviazione, rilevabile nettamente solo per lunghi tempi di adsorbimento, che può essere attribuita ad una reazione successiva non reversibile, confermata dal fatto che il ricupero di idrogeno, per desorbimento non è totale e si avvicina alla quantità adsorbita solo per la parte della curva che corrisponde a brevi tempi. Per stabilire se tale deviazione è dovuta veramente a reazione successiva e non è determinata da processi di diffusione nell'interno dei granuli dell'adsorbente sono in corso prove comparative con idrogeno e deuterio.

G. NATTA e E. BEATI (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano e Soc. Bombrini Parodi Delfino): **Sulla reazione di ossosintesi.**

E' stata studiata la applicazione della ossosintesi a molti problemi di sintesi organiche.

Come è noto tale reazione, che avviene sotto alte pressioni tra ossido di carbonio, idrogeno ed olefine, consiste nella saturazione di un doppio legame con formazione di un composto avente un atomo di carbonio in più a funzione aldeidica (vedi *La Chimica e l'Industria*, 27, 84, 1945).

Tale reazione è caratteristica per i doppi legami alifatici, mentre i composti strettamente aromatici non reagiscono nelle condizioni usate per l'ossosintesi. Infatti tutti gli idrocarburi alifatici olefinici, anche sostituiti (quali gli acidi non saturi, i loro esteri ecc.), reagiscono con grande facilità e con alte rese fornendo una miscela di due aldeidi isomere che differiscono soltanto dalla posizione del gruppo aldeidico che si può fissare all'uno od all'altro atomo di carbonio precedentemente legato dal doppio legame:



Solo le olefine simmetriche (etilene, 2-butene, ecc.) danno per ossosintesi una sola aldeide ad es. propionica, beta-metilbutirrica, ecc. I composti cicloolefinici reagiscono pure facilmente, il cicloesene fornisce l'aldeide esaidrobenzoica, i terpeni forniscono miscele di aldeidi ecc.

Il doppio legame alifatico coniugato (butadiene) reagisce facilmente, ma non in modo semplice per il concorso di reazioni successive o parallele per cui si ottengono prodotti costituiti da miscele complesse. Il doppio legame coniugato a catene aromatiche non partecipa all'ossosintesi prevalendo la reazione di idrogenazione a quella di ossosintesi. Così si comportano lo stirolo, lo stilbene, che si idrogenano a etilbenzolo ed a difeniletano. Analogo comportamento presentano i derivati del furfurolo.

Gli idrocarburi aromatici policiclici parzialmente idrogenati reagiscono solo se uno degli anelli diventa di tipo cicloolefinico. La tetralina non reagisce come non reagisce il benzoio e la naftalina, mentre reagisce la diidronaftalina, dando tetraidronaftilmetanale.

La grande reattività del gruppo aldeidico rende la ossosintesi interessante anche nel campo organico preparativo e consente di passare facilmente da una olefina o da un suo derivato sostituito ad un alcole o ad un acido, avente un atomo di carbonio in più del composto di partenza.

G. NATTA e E. BEATI (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano e Soc. Bombrini Parodi Delfino): **Cinetica della osso-sintesi.**

Per la reazione di ossosintesi tra  $CO$ ,  $H_2$  ed olefine con formazione di aldeidi si è calcolato per le basse olefine un calore di reazione di 28.000 cal ed una energia libera a  $T = 298^\circ$  di -10.600 cal.

E' stata studiata la cinetica della reazione eterogenea di ossosintesi per composti olefinici liquidi altobollenti. La reazione, stechiometricamente trimolecolare, appare, operando con forti agitazioni a temperatura di 100-130° ed a pressioni superiori alle 70 at., di primo ordine. La sua velocità dipende solo dalla concentrazione delle olefine in fase liquida e non dalla concentrazione di  $CO$  e  $H_2$  in fase gassosa.

Le costanti di velocità di reazione calcolate per la reazione monomolecolare non variano praticamente per variazione della pressione della miscela di ossido di carbonio ed idrogeno entro larghi limiti (70-210 at.). Tale comportamento può essere spiegato ammettendo che la reazione complessiva si scinda in due reazioni successive, la prima lenta della fissazione dell'ossido di carbonio con formazione di un composto instabile che viene

rapidamente poi idrogenato ad aldeide. Tale ipotesi abbasserebbe di una unità l'ordine della reazione. Il fatto poi che la reazione risulti di ordine uno, invece che due, si deve attribuire al fatto che, alle basse temperature in cui si opera, l'ossido di carbonio è rapidamente assorbito dal catalizzatore e già a pressioni relativamente basse si ha la saturazione della superficie catalitica, e perciò la concentrazione del  $CO$  su di essa non varia con ulteriore aumento della pressione.

Se la diffusione dalla fase gassosa a quella solida è rapida e viene favorita da una forte agitazione, la velocità di reazione risulta indipendente dalla pressione dell'ossido di carbonio in fase gassosa.

Il calore di attivazione risulta di 11,500 cal.

G. NATTA e D. PAGANI (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano): **Frazionamento continuo di miscele di liquidi per estrazione con solvente selettivo mediante riflusso del componente più solubile.**

La analogia fra estrazione di una miscela gasosa con un solvente liquido, e la estrazione di una miscela di due liquidi con un terzo liquido non interamente miscibile, ha consentito di applicare a quest'ultimo caso gli stessi concetti già sviluppati in articoli pubblicati su *La Chimica e l'Industria* da uno degli AA. per il frazionamento di miscele da gas.

E' stata studiata la separazione di miscele di idrocarburi con solventi diversi, impiegando una colonna di frazionamento continuo a controcorrente, con un riflusso dell'estratto liberato dal solvente, inviato in controcorrente al solvente stesso. Si è giunti così ad arricchimenti maggiori di quelli ottenibili mediante la comune estrazione in controcorrente, e si è riusciti a risolvere con buone rese dei problemi di frazionamento come i seguenti: Separazione dei componenti aromatici da quelli alifatici; dei componenti naftenici da quelli paraffinici, ed anche di idrocarburi normali da quelli ramificati, partendo da miscele costituite da componenti bollenti tutti entro un ristretto intervallo di temperatura.

Mentre per il frazionamento delle miscele gassose si era potuto giungere ad una impostazione matematica di calcolo degli arricchimenti teorici in funzione del riflusso, conoscendo solo la solubilità dei singoli componenti della miscela nel solvente impiegato, nel caso invece del frazionamento di miscele liquide il calcolo non può essere fatto se non tracciando il completo diagramma di solubilità del sistema considerato.

Alle conclusioni di cui sopra si è giunti in seguito allo studio di numerosi sistemi ternari tra sostanze pure ed a prove di estrazione effettuate su frazioni di idrocarburi naturali bollenti entro un intervallo di circa 20°.

G. NATTA e F. RUSSO (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano e Centro Studi per la Gomma Sintetica): **Influenza delle diolefine sui prodotti di polimerizzazione delle olefine con cloruro di alluminio.**

E' noto che le olefine polimerizzano in presenza di cloruro di alluminio, fornendo prodotti a peso molecolare diverso a seconda delle condizioni in cui si opera. Agendo a temperature relativamente basse si ottengono così degli ottimi lubrificanti. Le diolefine nelle stesse condizioni polimerizzano a prodotti solidi resinosi. E' stata ora studiata la copolimerizzazione di olefine ed in particolare del 1-butene, del 2-butene, del 2-pentene e di eseni con quantità diverse delle corrispondenti diolefine.

Operando in presenza di piccole quantità di diolefine (meno del 10%) si ottengono dei copolimeri saturi, che hanno proprietà di olii lubrificanti che sono esenti di prodotti resinosi o peciosi, che presentano maggiore untuosità, densità, viscosità, peso molecolare e minore scorrevolezza ed indice di viscosità dei corrispondenti prodotti ottenuti nelle stesse condizioni ma in assenza di diolefine. Solo nel caso che si impieghino diolefine a più di 5 atomi di carbonio e nel caso che si operi a bassa temperatura si osserva una leggera essiccattività degli olii prodotti dovuta ad una leggera insaturazione delle molecole.

Per ottenere prodotti di eguale viscosità la temperatura di polimerizzazione deve essere aumentata con l'aumentare del numero di atomi di carbonio dell'olefina. Operando invece in presenza di più del 15% e meno del 30% di diolefine si ottengono degli olii molto viscosi, di aspetto e consistenza simile a quella delle vaseline, che presentano però maggiore filantezza e lucentezza delle vaseline comuni.

R. RIGAMONTI (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano): **Soluzioni solide tra ossido di zinco ed ossidi di metalli bivalenti.**

Sono stati esaminati roentgenograficamente alcuni casi di soluzioni solide tra  $ZnO$  ed ossidi di metalli bivalenti, a reticolo cubico.

Gli ossidi dei metalli a raggio ionico inferiore a 0,82 Å,  $MgO$  e  $NiO$ , danno con  $ZnO$  soluzioni solide a reticolo cubico, povere in  $ZnO$ , mentre gli ossidi dei metalli a raggio ionico superiore a 0,83 Å,  $MnO$  e  $CdO$ , danno con  $ZnO$  soluzioni solide esagonali, ricche in  $ZnO$ .

Gli ossidi di metalli a raggio ionico superiore a quello del  $Cd$  non danno soluzioni solide. Il  $CoO$  (raggio  $Co = 0,82$  Å) dà invece sia soluzioni solide cubiche (ricche in  $CoO$ ) che esagonali (ricche in  $ZnO$ ): è probabile che lo stesso accada per  $FeO$  (raggio  $Fe = 0,83$  Å).

Dalle soluzioni di  $ZnO$  in  $MgO$  ed in  $NiO$  si calcola un raggio dello ione  $Zn^{++}$  (numero di coordinazione 6) di 0,82 Å (secondo GOLDSCHMIDT 0,83 Å).

R. RIGAMONTI e N. AGLIARDI (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano e Centro Studi di tecnologia chimica del C. N. R.): **Ricerche sulla cinetica della conversione dell'ossido di carbonio.**

Sono state eseguite misure di cinetica della reazione  $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$  condotta su catalizzatore costituito da ossido di zinco proveniente dalla decomposizione termica a 500° del carbonato basico.

Le prove sono state condotte variando sia la temperatura (250-400°) che il rapporto  $H_2O/CO$  (0,2-1) ed il tempo di contatto (10-20"). I risultati ottenuti si possono interpretare in base alla equazione della velocità di reazione calcolata tenendo conto sia della reazione diretta che dell'inversa; il miglior accordo tra i dati sperimentali e quelli calcolati si ha ammettendo che la reazione diretta proceda con ordine uno rispetto al  $CO$  e con ordine zero rispetto all' $H_2O$ , e quella indiretta sia pure di ordine uno.

Ciò può essere interpretato supponendo che due componenti, probabilmente  $H_2O$  e  $CO_2$ , vengano così fortemente assorbiti dal catalizzatore da renderne insensibili le variazioni di concentrazione sulla superficie in funzione della concentrazione gassosa.

Corrado Rossi (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano): **Meccanismo cinetico della reazione fra  $CH_4$  e  $CO_2$ .**

Per la conoscenza completa dei processi di conversione del metano ha interesse conoscere il meccanismo di reazione fra  $CH_4$  e  $CO_2$  mentre quelli fra  $CH_4$  e  $H_2O$  sono stati ampiamente studiati. L'A. ha quindi eseguito misure cinetiche sulla reazione  $CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$  allo scopo di stabilire il meccanismo di tale processo e l'influenza della presenza e concentrazione di  $CO_2$  sulla decomposizione del  $CH_4$ .

Le misure cinetiche sono state eseguite col metodo statico, introducendo la miscela dei due gas in una ampolla di quarzo alla temperatura di reazione e misurando la variazione di pressione col tempo. Dall'aumento reale di pressione riferito al teorico (100%) si può determinare la quantità reagita in ogni istante.

Le esperienze sono state condotte a temperature elevate, fra 850 e 950° in modo da escludere la formazione di equilibri diversi da quello descritto. Dai calcoli termodinamici si trova che già a temperatura intorno a 700° e pressione atmosferica la reazione è spostata per il 99,99% verso destra.

Dall'andamento cinetico si nota subito che è da escludere la reazione bimolecolare per reazione diretta del  $CH_4$  col  $CO_2$ . All'inizio la reazione è di primo ordine e dipende solo dalla concentrazione del  $CH_4$ ; in seguito diviene di secondo ordine.

Sono stati quindi analizzati vari meccanismi basati sulla decomposizione primaria del  $CH_4$ : è però anche da escludere che la reazione proceda con una prima completa decomposizione del metano secondo  $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$  e successive reazioni del  $C$  e  $H_2$  con la  $CO_2$ .

L'analisi delle curve permette di fare molte osservazioni sul modo di realizzarsi della reazione. Si trova così che il meccanismo più probabile è che il metano si decomponga secondo lo schema proposto da KASSEL, e cioè con una serie di reazioni a catena, la prima delle quali è  $CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2$ . L'andamento del processo è però complicato dalla presenza del  $CO_2$  che reagisce con i vari prodotti intermedi. E' stato così proposto un

meccanismo più complesso di quello di KASSEL, che sembra accordarsi assai bene con l'andamento cinetico del processo.

La reazione è omogenea, come è dimostrato dal fatto che le pareti hanno poca influenza sul suo andamento cinetico. La presenza di gas inerti, come azoto, non ha influenza sulla reazione primaria mentre si fa sentire quando la reazione diviene di secondo ordine e cioè quando diventano apprezzabili le reazioni inverse che sono endotermiche.

Corrado ROSSI e Ruffo BALDACCI (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano): **Grado di dispersione di polveri tecniche.**

In molti rami della tecnica, e in special modo in quella ceramica ha grande importanza avere a disposizione un metodo pratico di misura delle dimensioni di polveri minerali naturali o artificiali e possibilmente anche uno di misura della distribuzione di queste dimensioni. Gli AA. hanno trovato che la misura della sedimentazione su sospensioni liquide di dette polveri col metodo densimetrico è uno dei più adatti e precisi per tali determinazioni.

La precisione e la ottima attendibilità dei risultati è stata esattamente controllata con misure dirette delle polveri al microscopio. Cosa fino ad ora non eseguita. E' stato così possibile fare molte osservazioni sui processi di precipitazione in massa di sospensioni polidisperse, mettendo in rilievo che dall'andamento della precipitazione possono essere dedotte con notevole precisione (generalmente più che sufficiente per le esigenze della tecnica) molte nozioni relative alla distribuzione granulometrica, alle dimensioni medie e allo stato colloidale delle particelle disperse.

Particolare importanza è stato dato allo studio della distribuzione granulometrica delle polveri, notando che questa obbedisce con buona approssimazione a una legge statistica che uno degli autori aveva già applicato alle emulsioni. L'applicazione di tale legge di distribuzione permette di calcolare una formula che riproduce assai bene l'andamento delle curve di sedimentazione e che permette di determinare il grado medio di dispersione dopo solo pochi minuti di sedimentazione.

Le misure sono state eseguite su polveri di smalti ceramici, di quarzo, di minio e allumina con grado di dispersione anche molto diversi, e su sospensioni di varia concentrazione. E' stato trovato che il metodo si presta anche per sospensioni di particelle eterodimensionali e precisamente lamellari come quelle dei caolini, argille o bentoniti, purché si tenga conto di alcuni fattori di correzione e siano opportunamente peptizzate.

L'andamento delle curve di sedimentazione è fortemente influenzata dal grado di peptizzazione e possono essere anche stabiliti rapporti fra i due fenomeni.

D. PAGANI (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano): **Contributo allo studio dell'essiccamento dell'olio di lino in presenza di essiccativi.**

Si è continuato lo studio dell'essiccamento dell'olio di lino in presenza di essiccativi nel duplice intento di studiare la natura del processo, e di introdurre nelle applicazioni industriali nuovi essiccativi. A tale scopo, isolati gli acidi abietici che entrano nella colofonia come componenti fondamentali, ne sono stati preparati i corrispondenti sali neutri di piombo per determinarne l'attività catalitica e stabilire se ne esistono di particolarmente attivi, tali da consigliarne la pratica applicazione.

L'attività catalitica degli abietati neutri, sul processo di essiccamento dell'olio di lino, in confronto con il resinato di piombo, decresce nel seguente ordine:

$\beta$ -abietato — resinato —  $\alpha$ -abietato —  $\gamma$ -abietato

E' stata inoltre determinata la variazione dell'attività catalitica in funzione del contenuto in piombo e della percentuale di acidi liberi presenti nell'abietato. Sono state così condotte due serie di esperienze: nella prima i diversi abietati neutri sono stati diluiti con i corrispondenti acidi abietici fino ad ottenere un uguale tenore di acidi liberi (5,00% - 6,30%). Gli abietati ottenuti, dato che gli acidi di  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$  abietici sono caratterizzati da un numero di saponificazione rispettivamente di 228, 176, 180, venivano ad avere un differente titolo in piombo.

In una seconda serie di esperienze gli abietati sono stati diluiti con i corrispondenti acidi fino ad ottenere un contenuto in piombo uguale (23,30%). Dato il differente numero di saponificazione degli acidi di partenza, gli abietati così ottenuti avevano un differente contenuto in acidi liberi.

In tutte le prove di essiccamento la percentuale di piombo aggiunta all'olio di lino è stata tenuta costante.

Dai risultati ottenuti si conclude che ad un aumento del tenore di acidi liberi corrisponde una diminuzione dell'attività catalitica del catalizzatore. Il rallentamento del processo di essiccamento non può essere dovuto alla sola sottrazione di ossigeno nell'ossidazione degli acidi liberi, dato che questi sono presenti in quantità piccola in confronto a quella dell'olio di lino. Si può forse attribuire al fatto che tali acidi liberi si associano al sale metallico, salificando eventualmente anche le valenze che si liberano nell'ossidazione del metallo, opponendosi così, o per ragioni chimiche o solo per cause steriche, al trasporto dell'ossigeno alla molecola dell'olio da essiccare.

Per quanto riguarda le applicazioni industriali, sarà opportuno produrre essiccativi aventi un contenuto in metallo che, compatibilmente con la solubilità dell'essiccativo in olio, sia il più elevato possibile.

D. PAGANI (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano): **L'impiego dei vinoleati quali essiccativi dell'olio di lino.**

Si è esaminata la sostituzione della colofonia e degli acidi linoleico e naftenico quali materie prime per la preparazione degli essiccativi dell'olio di lino. In un lavoro precedente si era proceduto alla preparazione ed esame dell'attività catalitica dei sali di *Co*, *Mn* e *Pb*, ottenuti per saponificazione dell'olio di vinaccioli e successiva precipitazione rispettivamente con i cloruri di *Co*, *Mn* e acetato di *Pb*. Si era pervenuti alla conclusione che, sia per l'attività catalitica che per quanto riguarda le caratteristiche delle pellicole ottenute, i vinoleati di *Co*, *Mn* e *Pb* possono sostituire i corrispondenti resinati, linoleati e naftenati nel processo di essiccamento dell'olio di lino. Si è ora esteso lo studio alla preparazione dei vinoleati di altri elementi e alla determinazione della loro attività catalitica, dato che non è possibile dedurla dalle caratteristiche rilevate per essiccativi di tipo noto, come linoleati, naftenati, resinati, poichè l'attività e le caratteristiche del catalizzatore sono differenziate influenzate dalla natura dell'anione.

Sui vinoleati preparati è stata determinata la percentuale di metallo presente, il punto di fusione, l'ossidabilità e l'attività catalitica nei confronti del processo di essiccamento dell'olio.

A quest'ultimo riguardo i vinoleati addizionati all'olio di lino nella percentuale che per ciascuno di essi determina il massimo effetto possono essere ordinati secondo la classifica sotto indicata intesa in ordine decrescente:

*Co*, *Fe*, *Mn*, *Pb*, *Zn*, *Ni*, *Cu*, *U*, *Tl*, *Th*, *Ca*, *Na*, *Mg*.

Inoltre su pellicole ottenute aggiungendo all'olio di lino essiccativi rispettivamente a rapida - media e lenta attività catalitica sono state determinate le caratteristiche fisiche delle pellicole mediante le misure della permeabilità all'acqua e tensione di perforazione, pervenendo alla conclusione che essiccativi ad azione lenta determinano pellicole a tensione di perforazione più bassa ed alta permeabilità all'acqua nei confronti di essiccativi a rapida attività.

D. PAGANI (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano): **Attività catalitica dei linoleati sul processo di essiccamento dell'olio di lino.**

Lo studio relativo all'attività catalitica dei linoleati condotto in precedenza è stato completato con la determinazione dell'attività dei linoleati di elementi che non erano ancora stati presi in esame e di altri per i quali le notizie riportate dalla letteratura sono discordanti tra di loro.

Preparati gli essiccativi, determinate le loro caratteristiche fisiche e chimiche si è proceduto alla determinazione dell'attività catalitica sul processo di essiccamento dell'olio di lino.

Deducendo per ciascun elemento l'optimum di attività catalitica dai diagrammi « tempo di essiccamento delle pellicole determinate dall'olio + essiccativo in funzione della percentuale di metallo aggiunto all'olio di lino », i vari elementi, a partire dai più attivi, possono essere ordinati come segue: *Co*, *Fe*<sup>III</sup>, *Fe*<sup>II</sup>, *Mn*, *Pb*, *Ce*, *Cr*, *Ni*, *Zr*, *Be*, *Tl*, *U*, *Cd*, *Th*, *Ca*, *Mg*.

Il linoleato ferrico presenta un'attività catalitica superiore a quello ferroso, pur ossidandosi quest'ultimo a ferrico durante l'impiego.

Dato che la letteratura dà relazione di pochi lavori relativi all'attività catalitica di miscele di catalizzatori, lo studio di cui sopra è stato esteso alla determinazione dell'attività catalitica dei linoleati di *Be*, *Zr*, *Cd*, *Cr*, *Ce*, addizionati rispettivamente dai linoleati di *Pb*, *Mn*, *Co*.

I risultati ottenuti hanno indotto a determinare i fattori che permettono di dedurre l'attività catalitica delle varie miscele di essiccativi quando sia nota l'azione catalitica determinata

dai singoli componenti. A tale scopo sono state preparate le seguenti miscele di linoleati nelle quali i singoli elementi sono stati introdotti nella percentuale optimum di attività catalitica:  $Cd + Ca$ ;  $Fe^{III} + U$ ,  $Ni + U$ ;  $Ni + Pb$ ;  $Ni + Th$ ;  $Fe^{III} + Th$ ;  $Fe^{III} + Pb$ ;  $Fe^{III} + Cr$ ;  $Fe^{III} + Zr$ ;  $Ni + Cd$ .

I risultati ottenuti dicono come, contrariamente alle conclusioni di alcuni autori, non esiste alcuna relazione tra la reciproca posizione nel sistema periodico dei due elementi costituenti la miscela e la sua attività catalitica, nè come quest'ultima sia in relazione, come verrebbe da pensare, al numero di valenze caratterizzanti gli elementi miscelati.

L'attività catalitica determinata dalla miscela dei linoleati di due elementi segue l'espressione:

$$\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}$$

dove  $T_1$  e  $T_2$  rappresentano i tempi di essiccamento determinati rispettivamente dal I° e dal II° essiccativo qualora ciascuno di essi venga impiegato da solo. Risulta quindi errato il criterio sovente seguito finora di riferirsi al tempo di essiccamento medio inteso come  $\frac{T_1 + T_2}{2}$ .

Alla stessa conclusione si perverrebbe anche per miscele non corrispondenti alla percentuale optimum dei singoli componenti come è stato verificato dall'esame dell'attività catalitica di miscele  $Fe + Ni$ .

**E. BEATI** (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano): **Anomalie nella cinetica della reazione di formazione di alcoli grassi saturi e non saturi per idrogenazione dei corrispondenti acidi grassi.**

Nello studio della reazione di idrogenazione degli acidi grassi liberi, sia nella formazione di alcoli saturi, sia in quella di alcoli non saturi, per la quale si sono trovati catalizzatori di alta selettività, si sono osservate delle anomalie che apparentemente contrastavano con ogni presupposto termodinamico o cinetico. Si è infatti osservato che, impiegando i più noti catalizzatori a base di cromiti, la reazione, rapidissima all'inizio, procede poi molto lentamente e tale rallentamento è molto superiore a quanto si dovrebbe prevedere in base alla variazione di concentrazione dei reagenti ed al graduale avvicinamento alle condizioni di equilibrio.

Si è trovato che tale comportamento è dovuto al fatto che parte dell'alcole prodotto per idrogenazione si esterifica con l'acido libero ancora presente formando delle cere che presentano una diversa velocità di reazione. I catalizzatori a base di cromiti presentano infatti anche una notevole azione catalitica nella reazione di esterificazione.

Con l'impiego di sostanze aventi solo una azione catalitica idrogenante e non disidratante e di promotori non disidratanti si sono ottenuti catalizzatori che non presentano le anomalie sopra indicate e che consentono di ottenere con maggiore rapidità rese praticamente quantitative nella idrogenazione di acidi liberi.

**G. CARDILLO** (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano e Centro Studi della Gomma Sintetica): **Produzione di glicoli per condensazione di acetone e formaldeide e successiva idrogenazione.**

La preparazione di chetobutanolo e di metilchetobutanolo da acetone e formaldeide era già nota, ma le rese ottenibili in base agli scarsi dati della letteratura sono relativamente basse, essendo sempre la reazione accompagnata da formazione di resine. Si è ora trovato che il controllo della concentrazione degli ioni idrogeno ha una importanza notevole sull'andamento della reazione, e che operando con  $pH$  compreso tra 9 e 10 in presenza di un eccesso di acetone a temperatura tra 30 e 35° si riesce a ottenere rese quasi quantitative in chetobutanolo rispetto alla formaldeide impiegata. L'acetone in eccesso è interamente recuperabile. Operando invece in presenza di maggiori proporzioni di formaldeide, ed a temperatura leggermente superiore (35°-40°) si ottiene, oltre a chetobutanolo, metilchetobutanolo.

Si è ottenuto con buone rese quest'ultimo accompagnato da piccole quantità di chetobutanolo, quando si condensa 1 mol. di acetone con 2 di formaldeide, mantenendo il  $pH$  sempre tra 9 e 10. La formazione di resine viene così eliminata.

Per idrogenazione, a bassa temperatura (70-80°) con catalizzatori al nichelio, dei prodotti distillati sotto vuoto si ottengono rispettivamente il 1-3-butilenglicole ed il 2-metil-1-3-butilenglicole, dai quali per disidratazione catalitica con i processi noti è possibile ottenere rispettivamente butadiene ed isoprene.

**P. TONO** (Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano e Centro Studi per la Gomma Sintetica): **Determinazione dell'acido maleico in presenza di acido cis-6-metil-tetraidrotalico. - Applicazione del metodo all'analisi di una miscela pentene-2, pentadiene-1,3 (metodo iodometrico).**

La determinazione di una diolefina in presenza di una olefina viene eseguita utilizzando la nota reazione tra anidride maleica in soluzione benzolica con gli idrocarburi diolefinici. In presenza di pentadiene si ottiene ad esempio quale prodotto di reazione l'anidride dell'acido cis-6-metil- $\Delta^4$ -tetraidrotalico. Per idratazione l'anidride viene facilmente trasformata nell'acido corrispondente. Per la determinazione delle diolefine liquide basso bollenti occorre un metodo che permetta di determinare l'anidride inalterata. Esso è stato elaborato in base al diverso comportamento dell'acido maleico e dell'acido  $\Delta^4$ -tetraidrotalico rispetto all'assorbimento di un alogeno al doppio legame.

Nel caso dell'acido maleico, l'aggiunta di alogeno al doppio legame viene completamente impedita dalla presenza dei due gruppi carbossilici, mentre essa avviene quantitativamente per il  $\Delta^4$ -tetraidrotalico. Così trattando con una soluzione di ioduro-iodato il prodotto di reazione con anidride maleica in eccesso, dopo idratazione, solo l'acido maleico libera la quantità equivalente di iodio che viene titolato con sodio iposolfito N/10.

Se con  $A$  indichiamo il numero di cc di iposolfito N/10 consumati nella prova in bianco, con  $B$  il numero dei cc di iposolfito di sodio N/10 consumati nella prova campione, con 0.0034 l'equivalente di 1 cc di  $Na_2S_2O_3$  N/10 in pentadiene-1,3 e con  $P$  il peso in grammi della sostanza, la percentuale di pentadiene contenuta nel campione sarà data da:

$$\frac{(A-B) \times 0.0034}{P} = \% \text{ pentadiene-1,3}$$

L'applicazione del metodo all'analisi di una miscela di idrocarburi contenenti delle olefine accanto a diolefine, può essere fatta solo apportando alcune modifiche alla tecnica analitica. Infatti, dopo aver fatta avvenire la reazione fra pentadiene e anidride maleica, si rende indispensabile l'eliminazione della olefina dal liquido di reazione, il che si ottiene facilmente per olefine a temperatura di ebollizione inferiore al solvente, data la quantità piccola (0,1-0,2) di sostanza su cui si opera, distillando parte del liquido di reazione.

L'anidride maleica ha una certa azione polimerizzante sulle diolefine ed è perciò indispensabile iniziare la reazione di condensazione prima a temperatura ambiente e poi completarla a 80°C.

**Ricerche inedite di G. F. MATTEI** eseguite nell'Istituto di chimica industriale del Politecnico di Milano: **Sulla struttura di pellicole estremamente fini di esteri di acidi grassi esaminate coi raggi di elettroni.**

Precedenti ricerche sulla compressibilità di fibre di esteri di acidi grassi su superfici di acqua avevano permesso di stabilire le leggi di compressibilità di veli molto espansi e le variazioni di pressione che accompagnavano l'impacchettamento delle molecole con formazione di pellicole mono- o poli-molecolari.

Lo studio delle interferenze dei raggi di elettroni ha permesso di stabilire la struttura di tali pellicole ed in particolare quelle dei veli molto espansi che presentano una compressibilità paragonabile a quella dei gas. I fotogrammi elettronici di questi ultimi forniscono solo delle bande di interferenza, di cui la principale corrisponde alla distanza tra gli atomi vicini di carbonio di una catena alifatica. Ciò conferma che tali veli sono costituiti da molecole disorientate.

Film più compressi forniscono fotogrammi corrispondenti a diverse strutture cristalline a seconda che si tratti di pellicole monomolecolari più o meno compresse o polimolecolari. Essi si possono interpretare in base alle note dimensioni e forme delle molecole degli acidi grassi.

Si fa appello a chi fosse rimasto in possesso del materiale e accurato materiale sperimentale lasciato da G. F. MATTEI di conservarlo, dato l'alto interesse scientifico che esso presenta.