

Si lascia raffreddare l'autoclave e si scarica il gas condensando in trappola a -80°C i prodotti leggeri. Si distilla quindi la miscela prima a pressione atmosferica e poi sotto pressione residua di 25 mm Hg fino a 80°C . Tra i prodotti leggeri oltre all'alcool metilico (con poco etere dimetilico) si recuperano ~ 22 g di alcool allilico non reagito, accanto ad etere metilallilico e ad etere diallilico. Il prodotto della reazione è costituito per il 70% da esadienoato -2,5 *cis*, per il 7% dal *trans*, per il 20% dall'isomero -3,5 (prevalentemente *trans*) e per il 3% da sorbati (dati ricavati per gas-cromatografia preparativa e misure di n_D , U.V. e I.R. sui prodotti separati). La quantità totale è pari a 8,4 g. Il residuo di distillazione contiene, oltre al benzensolfonato di nichel di recupero ($\sim 2,7$ g) 1,15 g di parte organica.

Gli AA. ringraziano il prof. A. QUILICO per il suo interesse al presente lavoro.

Istituto di Ricerche «G. Donegani» della Società Montecatini, Novara.

Gian Paolo CHIUSOLI, Sergio MERZONI,
Giuseppe MONDELLI

- BIBLIOGRAFIA**
- (1) (I-IV) G. P. CHIUSOLI, *Chimica e Industria* 41, 503, 506, 512, 762 (1959); (V) G. P. CHIUSOLI e S. MERZONI, *ibid.* 43, 259 (1961); (VI) G. P. CHIUSOLI, G. BOTTACCIO, A. CAMERONI, *ibid.* 44, 131 (1962); (VII) G. P. CHIUSOLI, S. MERZONI, *ibid.* 45, 6 (1963); G. P. CHIUSOLI, *Angew. Chem.* 70, 74 (1960).
- (2) R. F. HECK, J. C. W. CHIEN, D. S. BRESLOW, *Chemistry & Industry* 1961, 986.
- (3) E. O. FISCHER, G. BÜRGER, *Z. Naturforschg.* 17 b 434 (1962).
- (4) G. P. CHIUSOLI, S. MERZONI, *Z. Naturforschg.* 17 b 850 (1962).
- (5) R. F. HECK, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2014 (1963).
- (6) M. DUBINI, G. P. CHIUSOLI, G. MONTINO, *Tetrahedron Letters*, n. 24, 1591 (1963).
- (7) G. P. CHIUSOLI, G. MONDELLI, *Brev. Ital.* n. 652.138 (1963).
- (8) G. P. CHIUSOLI, S. MERZONI, *Brev. U.S.A.* n. 3.032.583 (1962).
- (9) G. P. CHIUSOLI, S. MERZONI, *Domanda di Brev. Ital.* n. class. 11675/62.
- (10) G. P. CHIUSOLI, S. MERZONI, *Chimica e Industria* 43, 255 (1961).
- (11) G. P. CHIUSOLI, G. AGNÈS, C. A. CESELLI, S. MERZONI, *Chimica e Industria* 46, 21 (1964).
- (12) G. P. CHIUSOLI, G. AGNÈS, *Chimica e Industria* 46, 25, 548 (1964).
- (13) R. D. ANDERSON e E. M. SMOLIN, (Am. Cyanamid Co), *Brev. U.S.A.* n. 3.025.319 (1962).

Ricevuto l'8 maggio 1964.

G. CRESPI, G. NATTA, U. FLISI

Energia interna ed energia configurazionale di elastomeri a base di etilene e propilene

Sono stati determinati i coefficienti sforzo-temperatura per un copolimero etilene-propilene ad alto peso molecolare, contenente il 45% in moli di etilene clorurato e vulcanizzato con mescole a base di zolfo.

Dai valori ottenuti si è ricavato il contributo dell'energia interna alla forza totale e la dipendenza dalla temperatura della lunghezza quadratica media di catena. Si è anche studiata la dipendenza di $\frac{d \ln \bar{r}_0^2}{dT}$ dal rapporto di stiro.

Inoltre si è rappresentata la curva sforzo-deformazione secondo l'equazione di MOONEY, riscontrando un perfetto accordo fra la costante $2 C_1$ dell'equazione suddetta e il modulo K dell'equazione valevole per il reticolato non gaussiano.

La conoscenza delle relazioni tra sforzo e temperatura, determinate in condizioni di equilibrio termodinamico sui sistemi polimerici gommosi, è molto importante oltre che per la valutazione delle proprietà termodinamiche anche per lo studio configurazionale delle catene macromolecolari costituenti il reticolato dei prodotti vulcanizzati.

Infatti dall'equazione di stato dell'elasticità delle gomme (1):

$$f = \left[\frac{\partial E}{\partial L} \right]_{T,v} - T \left[\frac{\partial S}{\partial L} \right]_{T,v} = \left[\frac{\partial E}{\partial L} \right]_{v,T} + T \left[\frac{\partial f}{\partial T} \right]_{L,v} \quad [1]$$

(f = forza di retrazione; E = energia interna; L = lunghezza; T = temperatura assoluta; S = entropia)

si può ottenere sia $\left[\frac{\partial S}{\partial L} \right]_{T,v}$, come derivata delle cur-

ve sforzo-temperatura, sia $\left[\frac{\partial E}{\partial L} \right]_{T,v}$ come intercetta allo zero assoluto della tangente in un punto delle curve suddette.

Delle due funzioni termodinamiche viste, l'entropia fornisce il maggior contributo allo sforzo, perchè la deformazione provoca come effetto principale un ordinamento delle catene, con conseguente diminuzione del contenuto entropico. Variazioni dell'energia interna si hanno invece quando intervengono fenomeni di cristallizzazione sotto stiro, oppure in seguito a variazioni di energia configurazionale. Infatti, contrariamente a quanto formulato dalla teoria cinetica dell'elasticità, le diverse configurazioni delle catene non sono isoenergetiche, ma posseggono contenuti energetici diversi, dovuti ai potenziali associati alla rotazione dei legami.

Da questo risulta che la lunghezza quadratica media della catena \bar{r}_0^2 , varia con la temperatura, e que-

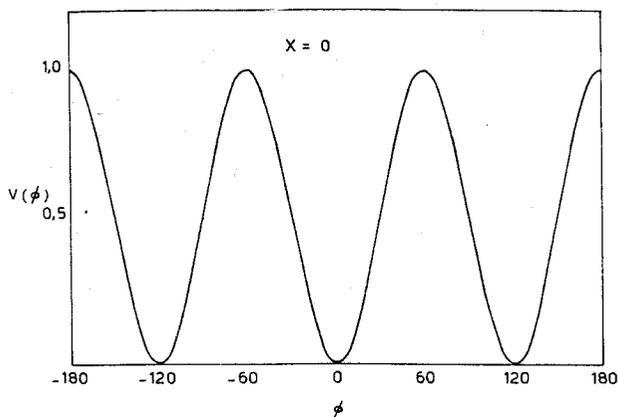


Fig. 1 - Curva di potenziale dalla [3] per $x = 0$.

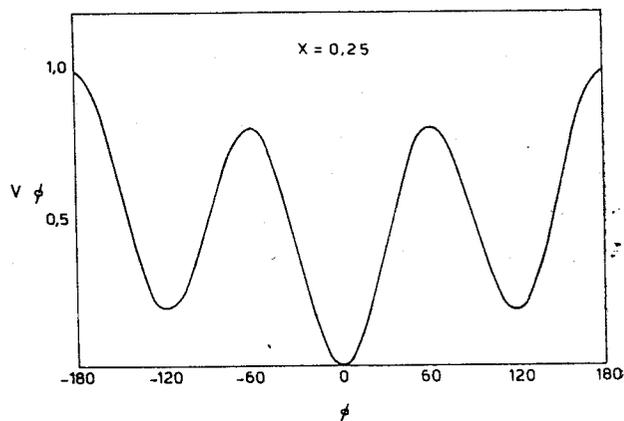


Fig. 2 - Curva di potenziale dalla [3] per $x = 0,25$.

sta variazione è legata a quella dell'energia interna dalla relazione (2):

$$\frac{d \ln \bar{r}_s^2}{dT} = \frac{f_e}{fT} \quad [2]$$

$$\left(f_e = \left[\frac{\partial E}{\partial L} \right]_{r,v} \right)$$

Il segno di f_e dipende dalla curva di potenziale (3) associata alla rotazione dei legami.

Le curve di potenziale si ottengono dalla relazione seguente (4):

$$V \varnothing = \frac{1}{2} V_m [x(1 - \cos \varnothing) + (1 - x)(1 - \cos 3 \varnothing)] \quad [3]$$

($V \varnothing$ = potenziale all'angolo di rotazione \varnothing , V_m = potenziale all'angolo $\pm \pi$, x = parametro che determina la differenza di energia potenziale fra i minimi). Tre di queste curve, ottenute dando diversi valori ad x , sono rappresentate nelle figg. 1, 2, 3.

Per l'etano si ha la curva della fig. 1 essendo i tre minimi allo stesso livello ($x = 0$), mentre la curva della fig. 2 si riferisce alla catena idrocarburica $(CH_2)_n$, in cui la sostituzione di un idrogeno con un carbonio, nel legame $\begin{array}{c} \diagup C - C \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$, innalza il minimo delle posizioni *gauche* rispetto a quella *trans*, ponendo quest'ultima uguale a zero.

Quando il minimo della posizione *trans* si trova a un livello inferiore di quello delle *gauche*, significa che un aumento di contenuto energetico, cioè di temperatura, favorisce un raggomitamento della catena e quindi \bar{r}_s^2 diminuisce; in questo caso, per definizione, f_e deve essere negativa.

Per la ragione inversa quando f_e è positiva, si ha una curva di potenziale simile a quella della fig. 3.

Quest'ultimo caso è meno frequente, però si riscontra in sistemi gommosi molto importanti quali la gomma naturale (5,6), il polidimetilsilossano (7) e il polibutadiene 1,4 *cis* (8).

Il rapporto f_e/fT dovrebbe essere, entro certi limiti, indipendente dal rapporto di stiro, dal grado di reticolazione e dalla diluizione se il reticolato è di tipo gaussiano (9), e in effetti questo è stato verificato da vari autori per il polietilene (9) per la gomma butile (9) per il polidimetilsilossano (7) e per la gomma naturale (9).

Per quest'ultimo polimero però, altri autori (10) sostengono che f_e/fT dipende dal rapporto di stiro, in accordo con quanto riscontrato da noi per il polibutadiene 1,4 *cis* (8).

Nel presente lavoro viene esaminato, sotto questo punto di vista, il comportamento di una gomma vulcanizzata ottenuta da un copolimero etilene-propilene, contenente il 45% in moli di etilene.

PARTE SPERIMENTALE

Il prodotto in esame è un copolimero etilene-propilene (10) ad alto peso molecolare, contenente il 45% in moli di etilene, il quale è stato clorurato in soluzione di tetracloruro di carbonio, fino ad ottenere un contenuto di cloro del 15% in peso nel prodotto finale.

A questo prodotto sono stati aggiunti gli ingredienti di vulcanizzazione riportati nella tabella 1, e la miscela risultante è stata vulcanizzata in pressa a piatti paralleli a 150 °C per 30 minuti. Nella tabella 2 sono riportate le caratteristiche del materiale vulcanizzato.

La tecnica sperimentale impiegata per ottenere valori dello sforzo in condizioni di equilibrio termodinamico è riportata in un precedente lavoro (12).

Per ricavare le grandezze descritte nella parte introduttiva occorrerebbe eseguire le misure di sforzo e temperatura a volume costante, ma, a causa delle enormi difficoltà sperimentali, le determinazioni sono state fatte a pressione costante, secondo una tecnica usata quasi universalmente.

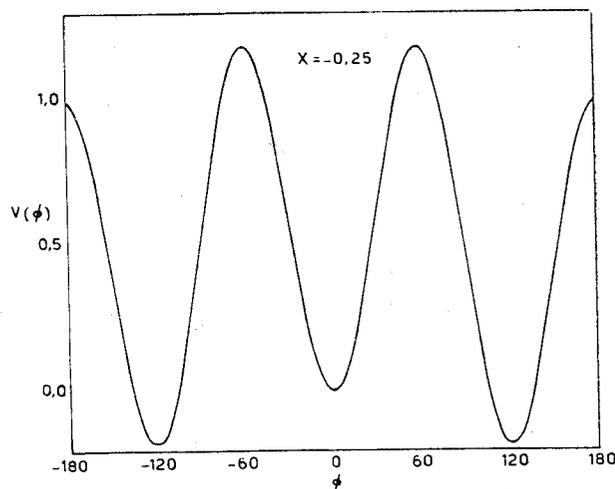


Fig. 3 - Curva di potenziale dalla [3] per $x = -0,25$.

TABELLA 1

Ricetta usata per la vulcanizzazione del copolimero etilene-propilene clorurato.

Polimero	100 parti
Acido stearico	2 parti
Ossido di zinco	10 parti
MBT (*)	1 parte
TMT (**)	2 parti
Zolfo	2 parti

(*) MBT = 2-mercaptobenzotiazolo.

(**) TMT = disolfuro di tetrametilurame.

Già in una precedente pubblicazione (*) si è messa in risalto la difficoltà di ottenere le grandezze termodinamiche a volume costante da quelle a pressione costante.

A questo scopo, nel presente lavoro, sono state usate le relazioni fornite da FLORY e collaboratori (2):

$$\frac{f_e}{f} = -T \left[\frac{\partial \ln f/T}{\partial T} \right]_{p, L} - \frac{3\lambda T}{\alpha^3 - 1} = -T \left[\frac{\partial \ln f/T}{\partial T} \right]_{p, \alpha} + \lambda T \quad [4]$$

(λ = coeff. di dilatazione termica lineare; α = rapporto di stiro)

che sono valide solo per il reticolato gaussiano trattato da FLORY (3). I valori dello sforzo ottenuti alle diverse temperature sono stati riferiti alla sezione del provino non stirato calcolata alla temperatura media di prova.

Per questo si è determinato il coefficiente di dilatazione termica lineare $\lambda = 2,1 \times 10^{-4}$ grado⁻¹, su dei campioni vulcanizzati identici a quelli usati per le prove.

Per ogni curva sforzo-temperatura i valori della sezione del provino e del rapporto di stiro sono riferiti alla temperatura media di prova.

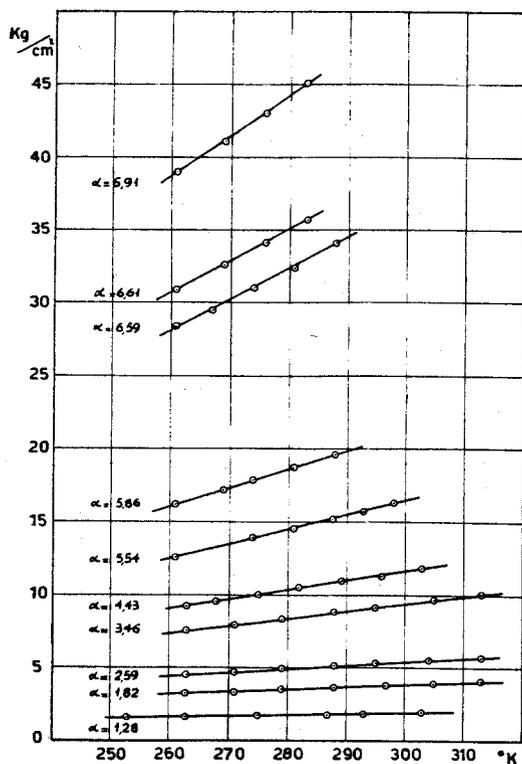


Fig. 4 - Curve sforzo-temperatura a lunghezza costante.

TABELLA 2

Proprietà dei vulcanizzati.

Carico di rottura	kg/cm ²	148
Allungamento a rottura	%	840
Modulo al 300%	kg/cm ²	10
Modulo al 700%	kg/cm ²	38
Resa elastica a 20°C	%	31
Grado di rigonfiamento all'equilibrio (*)		5,71
Grado di reticolazione (**)	moli/ml	$0,55 \times 10^{-4}$

(*) In benzene a 30°C.

(**) Dalla misura della forza di retrazione all'equilibrio su provini rigonfiati in benzene.

Risultati.

1) CALCOLO DI $\frac{f_e}{fT}$ DALL'INTERCETTA A 0°K.

Riportando i valori dello sforzo all'equilibrio in funzione della temperatura, si sono ottenute delle rette in tutto il campo di allungamento considerato, come appare dalla fig. 4; la linearità quasi perfetta è messa in evidenza nella fig. 5 in cui la scala delle ordinate è 10 volte più ampia che nella figura precedente.

Estrapolando queste rette allo zero assoluto si è ricavato il termine f_h da cui mediante la relazione

$$\frac{f_e}{fT} = \frac{f_h}{fT} - \frac{3\lambda}{\alpha^3 - 1} \quad [5]$$

$$\left(f_h = \left[\frac{\partial H}{\partial L} \right]_{p, T} \right)$$

e la [2] si ottiene il valore di $\frac{d \ln \bar{r}_0^2}{dT}$

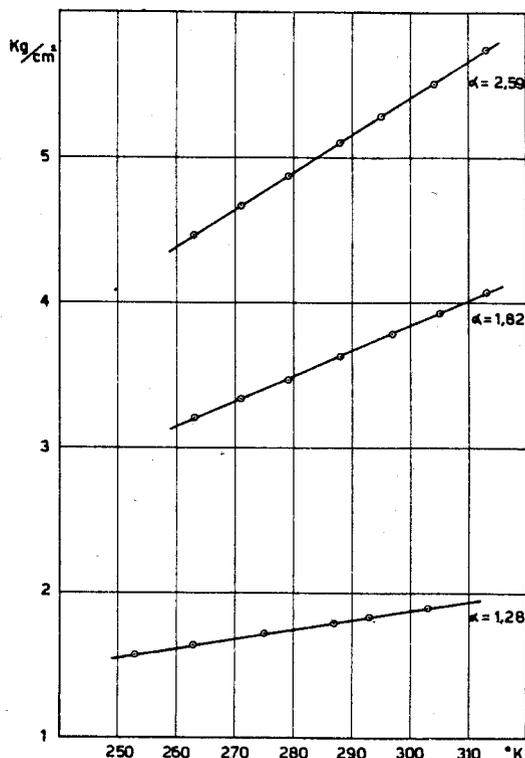


Fig. 5 - Curve sforzo-temperatura a lunghezza costante.

TABELLA 3

Valori di $\frac{d \ln \bar{r}_o^2}{dT}$ ottenuti da $\frac{f_h}{fT}$.

α	$\frac{3\lambda}{\alpha^3-1} \times 10^3$	$\frac{f_h}{fT} - \frac{3\lambda}{\alpha^3-1} = \frac{d \ln \bar{r}_o^2}{dT} \times 10^3$		
		288 °K	273 °K	258 °K
1,28	0,55	-0,64	-0,65	-0,66
1,82	0,13	-1,45	-1,63	-1,85
2,59	0,04	-1,59	-1,81	-2,08
3,46	0,02	-2,18	-2,51	-2,77
4,43	0,01	-2,67	-3,10	-3,65
5,54	0,00	-3,00	-3,50	-4,15
5,86	—	-2,88	-3,36	-3,96

Questo è stato calcolato a tre diverse temperature, e i risultati sono riportati nella tabella 3.

2) CALCOLO DI $\frac{d \ln \bar{r}_o^2}{dT}$ DAI VALORI DI $\ln f/T$.

La dipendenza della lunghezza di catena dalla temperatura si può ricavare oltre che dalla relazione [2] anche dalle curve che esprimono il $\ln f/T$ in funzione di T usando l'equazione (6):

$$\frac{d \ln \bar{r}_o^2}{dT} = - \left[\frac{\partial \ln f/T}{\partial T} \right]_{p, L} - \frac{3\lambda}{\alpha^3-1} \quad [6]$$

Dalla fig. 6 sembra che le curve $\ln f/T - T$ abbiano un andamento rettilineo, in realtà presentano una leggera curvatura, che appare evidente quando la scala viene ampliata (fig. 7).

Nella tabella 4 sono riportati, alle diverse tempe-

rature i valori ottenuti dalla [6], che sono in ottimo accordo con quelli della tabella 3.

3) VARIAZIONE DI $\frac{d \ln \bar{r}_o^2}{dT}$ RISPETTO AD α .

Nella fig. 8 sono riportati, in funzione di α , i valori di $\frac{d \ln \bar{r}_o^2}{dT}$ ricavati dall'equazione [4] alla temperatura di 273 °K.

Analogamente a quanto è stato trovato in questo laboratorio per il polibutadiene 1,4 *cis* (6), il termine in considerazione diminuisce sensibilmente coll'aumentare del rapporto di stiro.

4) RAPPRESENTAZIONE DELLA CURVA SFORZO-DEFORMAZIONE SECONDO L'EQUAZIONE DI MOONEY.

Negli ultimi tempi si è impiegata spesso la relazione fra lo sforzo e la deformazione proposta da MOONEY (14):

$$\frac{f}{\alpha - \frac{1}{\alpha^2}} = 2C_1 + 2C_2 \cdot \frac{1}{\alpha} \quad [7]$$

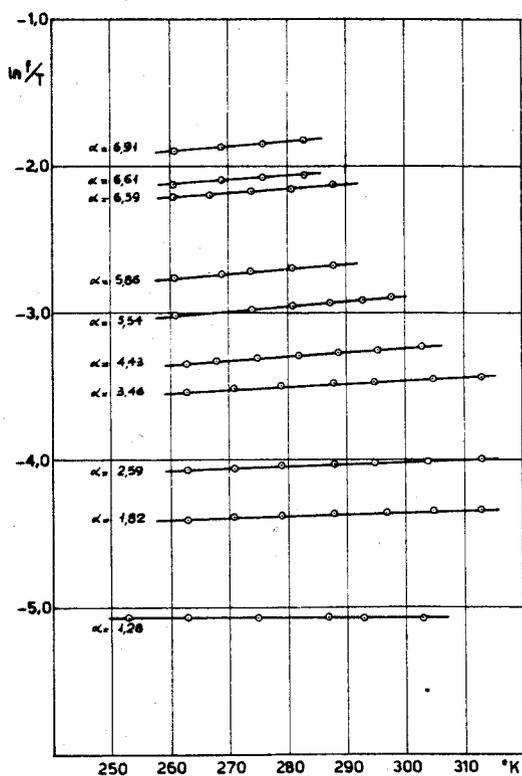


Fig. 6 - Curve $\ln(f/T)$ in funzione di T .

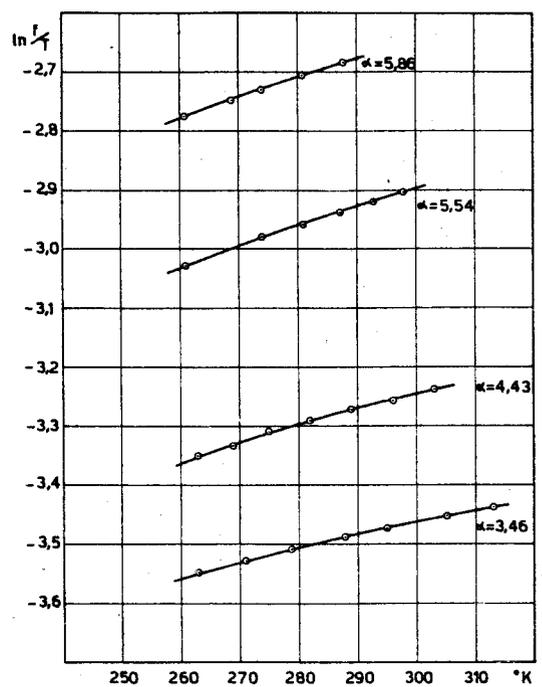


Fig. 7 - Curve $\ln(f/T)$ in funzione di T .

TABELLA 4

Valori di $\frac{d \ln \bar{r}_o^2}{dT}$ ottenuti da $\left[\frac{\partial \ln f/T}{\partial T} \right]_{P, L}$

α	$\frac{3\lambda}{\alpha^2 - 1} \times 10^3$	$-\left[\frac{\partial \ln f/T}{\partial T} \right]_{P, L} - \frac{3\lambda}{\alpha^2 - 1} = \frac{d \ln \bar{r}_o^2}{dT} \times 10^3$		
		288 °K	273 °K	258 °K
1,28	0,55	-0,63	-0,63	-0,63
1,82	0,13	-1,39	-1,59	-1,86
2,59	0,04	-1,61	-1,84	-2,11
3,46	0,02	-2,22	-2,55	-2,82
4,43	0,01	-2,61	-3,14	-3,67
5,54	0,00	-3,20	-3,40	-3,73
5,86	—	-3,13	-3,43	-3,60

in cui C_1 e C_2 sono due costanti empiriche il cui significato è stato interpretato diversamente da vari autori.

C_1 (^{15, 16, 17}) è concordemente identificata col modulo $\frac{1}{2} NKT \frac{\bar{r}_i^2}{\bar{r}_o^2}$ predetto dalla teoria cinetica dell'elasticità;

C_2 invece da alcuni (⁶) è attribuita a fattori di energia interna, mentre secondo altri (^{15, 16}) è legata alla difficoltà di raggiungere l'equilibrio termodinamico.

Quest'ultima interpretazione sembra confermata dal fatto che il termine C_2 assume valori tanto più piccoli quanto più ci si avvicina alle condizioni di equilibrio.

Secondo alcuni AA. (¹⁶) la rappresentazione delle curve sforzo-deformazione secondo l'equazione [7] permette di cogliere con molta precisione il punto in cui il comportamento passa da gaussiano a non gaussiano.

Infatti quando il reticolato si comporta in modo gaussiano i valori sperimentali presentano l'andamento lineare descritto dalla [7], mentre si staccano verso l'alto quando il comportamento diventa non gaussiano.

Nella fig. 9 è rappresentata la curva sforzo-deformazione calcolata a 15°C secondo l'equazione di MOONEY per il copolimero in esame, per il quale il comportamento non gaussiano comincerebbe ad $\alpha = 2,6$.

Dalla fig. 9 si sono calcolati anche i valori delle due costanti C_1 e C_2 :

$2C_1$ ha il valore di 1,95 in perfetto accordo con il modulo G , ottenuto rappresentando la stessa curva in base all'equazione (¹⁸):

$$f = \frac{G}{3k} \left[\mathcal{L}^{-1}(\alpha k) - \frac{3k}{\alpha^2} \right] \quad [8]$$

($G = NKT$ dove N = numero totale delle catene, K = costante di BOLTZMANN, $k = n^{-1/2}$ dove n = numero di legami statistici, \mathcal{L}^{-1} = funzione inversa di LANGEVIN).

Il valore di $2C_1$ pari a 0,88 è simile a quelli trovati per altri sistemi polimerici non rigonfiati.

Discussione dei risultati.

Il termine $\frac{d \ln \bar{r}_o^2}{dT}$ ricavato secondo le equazioni [2] e [6] presenta valori negativi in tutto il campo di allungamento e di temperatura considerato.

A questo comportamento si può associare una curva di potenziale del tipo di quella della fig. 2,

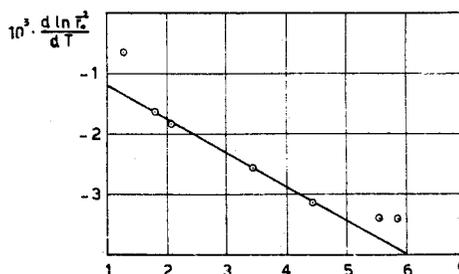


Fig. 8 - Valori di $\frac{d \ln \bar{r}_o^2}{dT}$ in funzione di α a 273 °K.

avente il minimo della posizione *trans* inferiore a quello delle due *gauche*.

La curva di potenziale associata al copolimero in esame avrà necessariamente una forma più complessa, poichè i legami costituenti la catena sono di due tipi diversi e la loro successione è statistica, senza contare le complicazioni dovute alla presenza del cloro.

Analogamente a quanto osservato per il polibutadiene 1,4 *cis*, $\frac{d \ln \bar{r}_o^2}{dT}$ varia in modo sensibile rispetto al rapporto di stiro α , anche se si tien conto dell'errore di misura, che può raggiungere un valore relativo di $\pm 22\%$ nella determinazione di $\frac{d \ln \bar{r}_o^2}{dT}$.

E' da notare che l'errore commesso è piccolo quando venga paragonato a quello di altri autori (^{7, 9, 16}).

La rappresentazione della curva sforzo-deformazione secondo l'equazione di MOONEY ha permesso

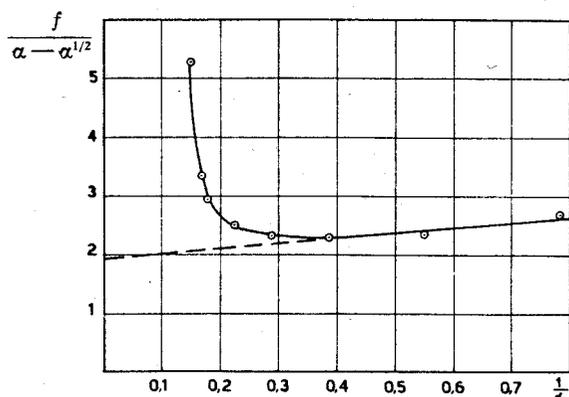


Fig. 9 - Curva sforzo-deformazione secondo la [7] calcolata a 288°K.

di notare che il comportamento non gaussiano inizia ad un allungamento abbastanza basso ($\alpha = 2,6$) corrispondente esattamente ad un terzo del massimo rapporto di stiro ($\alpha = 7,7$).

La perfetta coincidenza del termine $2C_1$ col modulo G (¹⁸) della [8] confermerebbe l'ipotesi che C_1 sia effettivamente uguale a $\frac{1}{2} NKT \frac{\bar{r}_i^2}{\bar{r}_0^2}$.

Il basso valore di $2C_1$, paragonato a quello determinato da diversi autori per altri sistemi polimerici non rigonfiati consente di affermare che le misure

sono state eseguite in condizioni molto vicine all'equilibrio.

Istituto di Chimica industriale del Politecnico, Milano.

G. CRESPI, G. NATTA, U. FLISI

BIBLIOGRAFIA

- (1) L. R. G. TRELOAR: « The Physics of Rubber Elasticity ». Oxford University Press 1958, Cap. II.
- (2) P. J. FLORY, A. CIFERRI, C. A. J. HOEVE *J. Polymer Sci.* 45, 235 (1960).
- (3) A. CIFERRI, *J. Polymer Sci.* 54, 149 (1961).
- (4) W. J. TAYLOR, *J. Chem. Phys.* 16, 257 (1948).
- (5) A. CIFERRI, *Makromol. Chem.* 43, 152 (1961).
- (6) R. J. ROE, W. R. KRIGBAUM, *J. Polymer Sci.* 61, 167 (1962).
- (7) A. CIFERRI, *Trans. Faraday Soc.* 57, 846 (1961).
- (8) G. CRESPI, U. FLISI, *Makromol. Chem.* 60, 191 (1963).
- (9) A. CIFERRI, C. A. J. HOEVE, P. J. FLORY, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1015 (1961).
- (10) G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, *Chimica e industria* 39, 743 (1957).
- (11) G. MAZZANTI, A. VALVASSORI, G. PAJARO, *Ibid.* 39, 825 (1957).
- (12) G. NATTA, A. VALVASSORI, G. MAZZANTI, G. SARTORI, *Ibid.* 40, 717 (1958).
- (13) M. BRUZZONE, G. CRESPI, *Ibid.* 42, 1226 (1960).
- (14) G. CRESPI, U. FLISI, *Ibid.* 43, 993 (1961).
- (15) P. J. FLORY, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5222 (1956).
- (16) M. MOONEY, *J. Appl. Phys.* 11, 582 (1940).
- (17) A. CIFERRI, P. J. FLORY, *J. Appl. Phys.* 30, 1498 (1959).
- (18) K. J. SMITH JR., A. GREENE, A. CIFERRI, *Koll. Zettsch* 194, 49 (1964).
- (19) J. R. DUNN, J. SCANLAN, *Trans. Faraday Soc.* 57, 160 (1961).
- (20) G. NATTA, G. CRESPI, U. FLISI, *J. Polymer Sci. A* 1 3569 (1963).

Ricevuto il 29 aprile 1964.

Annali di Chimica

Sommario del fasc. 5, vol. 53, maggio 1964

- G. PALA e T. BRUZZESE - Relazioni tra effetti di sostituenti e dati spettroscopici - Nota I. Effetti di sostituenti alifatici e aromatici sulla ν ($C \equiv N$) dell'acetonitrile - 14 pagine.
- G. FERRAILOLO - Condizioni ottimali per i processi di lisciviazione con separazione e lavaggio - 21 pagine.
- G. FERRAILOLO, S. GNETTI e M. MARENA - Ottimizzazione di un gruppo di conversione isoterma con impianto di separazione e riciclo reagenti. Applicazione alla deidrogenazione dell'etilbenzolo praticata nell'industria dello stirolo - 26 pagine.
- G. CIAMPA - Polimeri dell'acido salicilico - Nota IV. Sintesi e caratteristiche di polimeri a basso peso molecolare dell'acido 5-cloro-salicilico - 12 pagine.
- G. D'AMORE e G. SERGI - Studio polarografico dei complessi misti del cadmio con gli ioni monomalonato e bimalonato - 7 pagine.
- C. RUNTI e F. COLLINO - Rapporti fra costituzione chimica e sapore dolce: analoghi dell'acido *p*-metossibenzoil-benzoico e derivati malondiamidici - Nota XII - 10 pagine.
- C. RUNTI e F. COLLINO - Basi di MANNICH di interesse farmaceutico e derivati: sintesi di nuovi chetoni pirazolinici - Nota III - 8 pagine.
- M. GHELARDONI e F. RUSSO - Su alcuni derivati del 6-cloro-7-metil-1,2,4-benzotriadiazina-1,1-diossido - 13 pagine.

- D. DAL MONTE, E. SANDRI e C. BRIZZI - Nuovi derivati del benzo-tiadiazolo 2-1-3 - Nota II. Nitro ed amino-derivati del benzo-tiadiazolo sostituito - 14 pagine.
- C. BRIZZI, D. DAL MONTE e E. SANDRI - Amminazione diretta di nitro-benzotia- e benzo-selenadiazolo 2-1-3 - 10 pagine.
- D. DAL MONTE e E. SANDRI - Benzo-tia, benzo-selena, benzo-oxadiazolo 2-1-3 - Nota II. Costanti di ionizzazione di fenoli - 10 pagine.
- F. MATTU e E. MARONGIU - Sintesi di metil-fenil-imidazolo(1,2-a)piridine isomere, di interesse farmaceutico - 14 pagine.
- D. BELLONE, U. CHITTOLINI e A. GUZZI - Nuovi acetofenoni sostituiti e loro derivati - Nota I - 10 pagine.
- G. MATTALIA, E. MARCHETTI e F. SAMUELI - Su alcuni nuovi derivati carbammici dell'1-fenil-2,3-dimetilpirazolone-5 - 10 pagine.
- G. DI MODICA e E. BARNI - Sulla preparazione della 2-metil-tiazolo-(4,5-f)-lepidina e relativi coloranti polimerici - 9 pagine.
- C. CARADONNA e M. L. STEIN - Derivati aldeidici del 4-nitro-isossazolo e del 4-nitro-pirazolo - 10 pagine.
- G. CANTATORE - Diesteri contenenti l'anello piperazिनico - 3 pagine.
- C. BERTOGLIO RIOLO e R. PEREGO - Uso dell'acetonitrile come solvente nelle titolazioni potenziometriche di basi organiche azotate con gli acidi di Lewis $GaBr_3$, $AlBr_3$ e BBr_3 - 4 pagine.