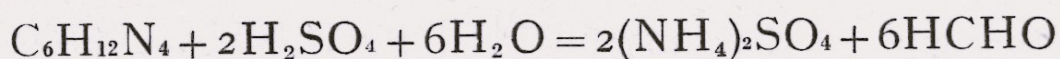


12. Olga MARELLI — Preparazione di formalina pura per usi biologici.

Nulla vi è in letteratura sulla preparazione di soluzioni acquose di aldeide formica pura se si eccettua un lavoro di C. Neuberg ed E. Welde ⁽¹⁾ nel quale questi autori, volendo dimostrare la formazione di alcool metilico dall'aldeide formica per opera del lievito, hanno avuto cura di preparare una soluzione pura di tale aldeide.

Essi sciolgono in tre litri di acqua 140 g (1 mol.) di esametilentetramina e vi aggiungono, raffreddando, 200 g di acido solforico di densità 1,84, la quantità teorica, cioè, per la reazione :



Distillano in corrente di vapore fino a raccogliere un litro di liquido che ridistillano, poi, sempre in corrente di vapore, su un eccesso di carbonato di calcio per fissare completamente l'acidità volatile. Otengono così un litro di soluzione neutra di aldeide formica al 4%.

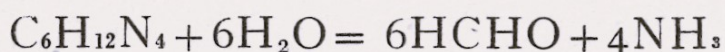
Una soluzione così diluita non è adatta in biologia per la preparazione ad es. dell'anatossina difterica dove occorre una formalina di concentrazione tale da diluire il meno possibile il prodotto da formolare.

Dopo aver provato a distillare frazionatamente delle formaline del commercio, nel qual modo non ho avuto buoni risultati, ho provato i due sistemi : 1) di decomposizione dell'esametilentetramina, e 2) di depolimerizzazione del triossimetilene sotto l'azione degli acidi.

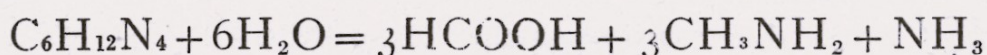
In tutti e due i modi si possono avere in definitiva dei prodotti che rispondono ai saggi di purezza : tra i due, però, ritengo si debba dare la preferenza al secondo per il seguente motivo. I prodotti che si ottengono dalla decomposizione dell'esametilentetramina contengono acidi volatili in forte quantità; è vero che questi acidi si possono trattenere ripetendo la distillazione su carbonato di calcio, ma sono sempre un indizio che la reazione non ha avuto il decorso che si usa rappresentare con lo schema soprariportato. La formazione di una così grande quantità di acidi organici è sicuramente accompa-

⁽¹⁾ Biochem. Z., 67, 104 (1914).

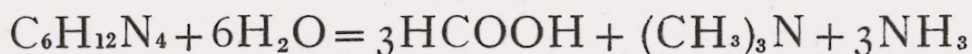
gnata dalla formazione di prodotti di riduzione dell'aldeide. La reazione di decomposizione che si ritiene normale :



è accompagnata da altre reazioni di questo tipo :



oppure :



Una decomposizione così irregolare che al principio della distillazione si avvicina più a quella rappresentata dal primo schema, mentre verso la fine si avvicina a quella rappresentata dagli altri due, può far nascere il dubbio che nel distillato, oltre ad acido formico e ad aldeide formica, possano passare altre sostanze che non vengono fissate nella seconda distillazione su carbonato di calcio, come alcool metilico ed altre sostanze ancora.

Ciò non avviene invece nella decomposizione del triossimetilene: l'acidità che si ritrova nel distillato è di un altro ordine di grandezza, circa la centesima parte; non formandosi prodotti di ossidazione dell'aldeide formica, neppure si formeranno prodotti di riduzione. Ed in questo secondo caso il prodotto di prima distillazione può anche venire usato tale e quale dopo avere neutralizzato le piccole quantità di acidi formatesi, senza che sia necessario ridistillare il prodotto su carbonato di calcio.

PARTE SPERIMENTALE

Esperienza 1. — 70 g di esametilentetramina vennero sciolti in 70 cm³ di acqua ed aggiunti di g 125 di acido solforico sciolti in 125 cm³ di acqua. Si distillò e si raccolsero 7 porzioni di 25 cm³ l'una.

N. d'ord. delle fraz. distillate	Densità alla tem- perat. di 12° - 15°	Acidità espressa in g. di ac. formico per 100 cm ³ di soluz.	N. d'ord. delle fraz. distillate	Densità alla tem- perat. di 12° - 15°	Acidità espressa in g. di ac. formico per 100 cm ³ di soluz.
1	1,051	3,9	5	1,046	12,5
2	1,048	7,2	6	1,045	12,8
3	1,047	10,0	7	1,044	13,5
4	1,047	11,8			

Le frazioni 2, 3 e 4 vennero riunite (circa 70 cm³) e distillate su carbonato di calcio in polvere: si raccolsero 50 cm³ di liquido neutro di densità 1.026 (conc. ca 9,4%).

Quest'ultima soluzione neutra di aldeide formica venne unita ad altre soluzioni ottenute nello stesso modo in altre esperienze con due distillazioni, la seconda su carbonato di calcio, ed aventi concentrazioni del 10-11%, e la miscela risultante venne tenuta in essiccatore a vuoto su cloruro di calcio per circa una settimana. Si ebbero alcune perdite per il fatto che l'essiccatore venne aperto tutti i giorni per misurare la diminuzione di volume del liquido. Si ottennero cm³ 35 di soluzione neutra di densità 1,105 (conc. ca. 34,2%).

Esperienza 2. — 100 g di triossimetilene vennero sospesi in 180 cm³ di acqua acidificata con 2 cm³ di acido solforico concentrato e messi a distillare. Si raccolsero tre porzioni le cui caratteristiche sono riassunte nella seguente tabella:

N. d'ordine	Volume in cm ³	Densità a 12° - 15°	Concentrazione calcolata dalla densità (2)	Acidità espressa in g. di ac. formico per 100 cm ³ di soluz.
1	98	1,113	36,4	0,018
2	70	1,125	39,2	0,055
3	36	1,138	41,0	0,193

La frazione 1 rimase limpida per parecchi giorni; la frazione 2 intorbidò dopo un giorno e mezzo; la frazione 3 intorbidò dopo qualche ora dalla distillazione.

Esperienza 3. — 100 g di triossimetilene vennero sospesi in 150 cm³ di acqua acidificata con 2 cm³ di acido solforico conc. e messi a distillare; si trascurarono i primi pochi cm³ e si raccolse il rimanente distillato in porzioni successive di 35 cm³. Tranne la prima, tutte le altre porzioni intorbidarono entro 2 giorni. Nella seguente tabella sono riportate le densità a 18° e le acidità determinate, dopo due giorni, sul filtrato.

Il giorno dopo la filtrazione, le porzioni 4-5 e 6 intorbidarono ancora.

(²) Da Auerbach (1905) riportato dal Chemiker Taschenbuch, 58, ed. 1937.

N. ord.	Densità	Concentraz. calcolata dalla dens.	Acidità espres- sa in g. di ac. formico per 100 cm. ³	N. ord.	Densità	Concentra- calcolata dalla dens.	Acidità espres- sa in g. di ac. formico per 100 mc. ³
1	1,103	33,9	0,017	4	1,123	39,8	0,043
2	1,115	37,0	0,020	5	1,123	41,4	0,073
3	1,118	38,1	0,0 0	6	1,133	43,0	0,253

Esperienza 4. — A g 200 di triossimetilene sospesi in cm³ 340 di acqua vennero aggiunti ca. 4 cm³ di acido solforico concentrato; la sospensione venne distillata in apparecchio munito di imbuto a rubinetto. Si divise il distillato in porzioni di 50 cm³. Nell'intento di ottenere un distillato avente una concentrazione prossima a quella del 30%, dall'imbuto a rubinetto si aggiunse o no dell'acqua a seconda che la concentrazione del distillato superava o no quella voluta.

I risultati sono riassunti nella seguente tabella:

N. d'ordine	Densità a 14 ÷ 17°	Concentr.	Acidità espressa in g. di ac. form. per 100 cm ³	Aggiunte d'acqua
1	1,031	29,8	0,037	ca cm. ³ 100 ca cm. ³ 20
2	1,110	35,8	0,032	
3	1,100	32,6	0,028	
4	1,090	29,4	0,037	
5	1,090	29,4	0,055	
6	1,093	30,3	0,041	
7	1,090	29,4	0,060	
8	1,020	29,4	0,064	
9	1,087	28,5	0,078	
10	1,090	29,4	0,092	
11	1,090	29,4	0,133	

Tutte queste porzioni aggiunte di circa metà volume d'acqua e distillate separatamente su carbonato di calcio fino a raccogliere i 2/3 del volume totale dettero distillati di concentrazione variabili dal 20 a 24% con una acidità di ca. 0,01%.

METODO PER LA PREPARAZIONE DI FORMALINA FURA NEUTRA

200 g di triossimetilene vengono sospesi in 400 cm³ di acqua acidificata con 4 cm³ di acido solforico concentrato; si distilla fino a raccogliere ca. 400 cm³ di liquido. Questo viene diluito con

200 cm³ di acqua e ridistillato su poco carbonato di calcio in polvere usando un collo d'oca munito di bolla e pastorale per trattenere gli spruzzi. Si trascurano i primi 50 cm³ di liquido e si raccolgono i successivi 400. Questi sono costituiti da formalina neutra pura del titolo 20-25%, che contiene circa metà dell'aldeide formica contenuta in forma polimerizzata nel triossimetilene impiegato.

Roma - Istituto superiore di Sanità - Laboratorio di chimica

RIASSUNTO

Si descrive il metodo per ottenere formalina pura per usi biologici al 20-25% dal triossimetilene.

RESUMÉ

L'A. décrit la méthode pour obtenir la formaline pure au 20-25 % par le trioxyméthylène pour les usages biologiques.

SUMMARY

A method is described by which pure formalin at 20-25 % for biologic use is obtained from trioxymethylene.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasserin beschreibt ein Verfahren zur Gewinnung von reinem 20-25 %-igem Formalin für biologische Zwecke aus dem Trioxymethylen.