

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

GIANFRANCO FABBRI, GIOVANNI FARNÈ

## Formazione di crotonaldeide da acetaldeide adsorbita su catalizzatore di silice allumina

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.3, p. 406–410.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1966\\_8\\_40\\_3\\_406\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_3_406_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

**Chimica.** — *Formazione di crotonaldeide da acetaldeide adsorbita su catalizzatore di silice allumina* (\*). Nota di GIANFRANCO FABBRI e GIOVANNI FARNÉ, presentata (\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The spectroscopic examination in the infrared of the gases existing after the contact of acetaldehyde with a silica alumina catalyst at 200°C, for gradually increasing times, shows the gradual disappearance of the bands referable to crotonaldehyde. That indicates that the crotonaldehyde, developed in the catalyst owing to the condensation of the two acetaldehyde molecules, is desorbed after its formation. At the same time we can observe a general decrease of the spectra intensity, and most probably we can refer that to the dark gummy product formation on the catalyst, at the expense of the present gases.

È nota dalla letteratura la possibilità di condensazione della acetaldeide a crotonaldeide. E. H. Rodd [1] afferma che tale reazione può aver luogo su catalizzatori come  $ZnCl_2$ ,  $CH_3COONa$ , alcossidi di alluminio, piperidina, acidi minerali ed alcali, ed esperienze cromatografiche di C. Hugueny, L. de Morgues, Y. Trambouze e M. Prettre [2] mostrano la formazione di crotonaldeide su catalizzatori di silice allumina. In una precedente Nota riguardante gli spettri di acetaldeide adsorbita su silice allumina a 200°C [3] osservammo la presenza di crotonaldeide tra le specie adsorbite sul catalizzatore. Essa si era formata con ogni probabilità per condensazione di due molecole di acetaldeide secondo la reazione:



Dal comportamento spettrale da noi osservato in quella occasione, si potrebbe anche concludere per una certa labilità dell'adsorbimento della crotonaldeide sulla silice allumina.

In questa Nota riferiamo alcuni dati a conferma delle nostre prime osservazioni. Abbiamo studiato a tale scopo la composizione dei miscugli di gas prodotti dalla acetaldeide su catalizzatori di silice allumina per vari tempi di contatto a temperature opportune.

#### METODI SPERIMENTALI.

Le determinazioni sono state eseguite registrando a tempi diversi gli spettri ultrarossi dei gas contenuti in una cella nella quale l'acetaldeide gassosa era posta a contatto con il catalizzatore. La cella, rappresentata nel suo schema in fig. 1, è stata appositamente progettata per poter registrare con continuità gli

(\*) Lavoro eseguito al Centro Studi di Chimica Applicata del C.N.R. diretto dal prof. G. B. Bonino.

(\*\*) Nella seduta dell'8 gennaio 1966.

spettri dei gas, dopo loro raffreddamento, in presenza del catalizzatore alla temperatura scelta per l'esperienza. Gli spettri qui riportati si riferiscono ad esperienze effettuate alla temperatura di 200° C. La registrazione degli spettri

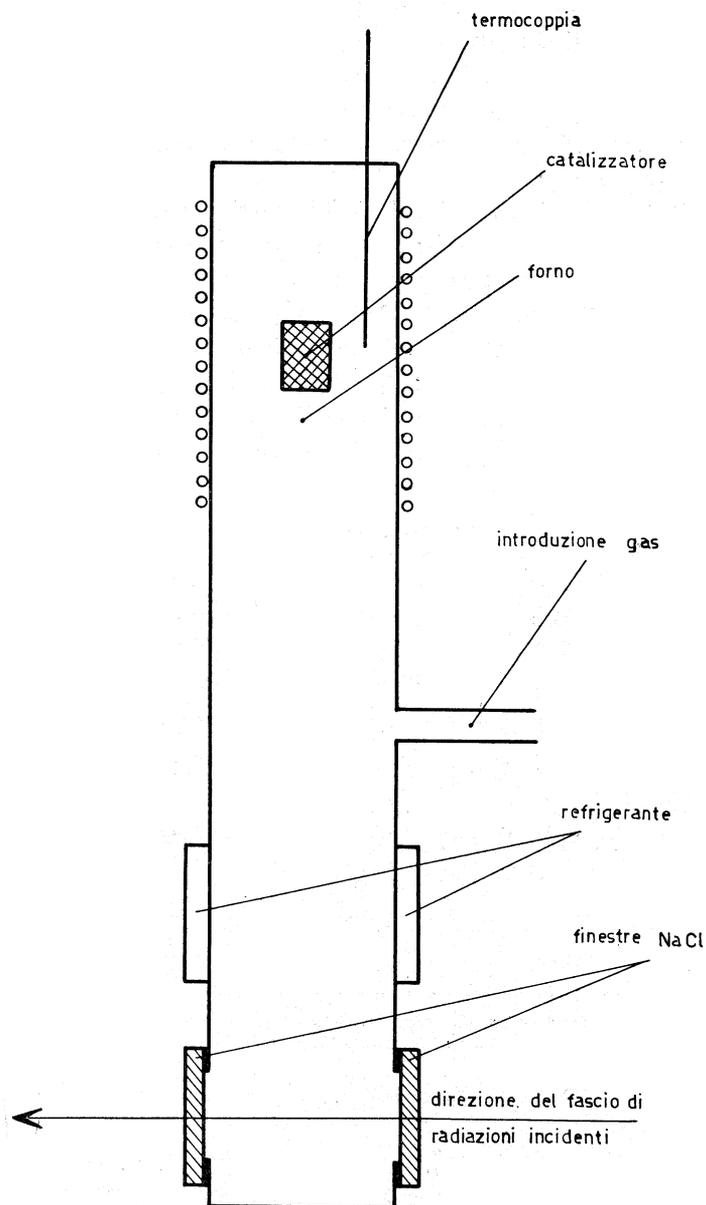


Fig. 1. - Schema della cella usata per l'esperienza.

è stata eseguita con uno spettrografo Perkin Elmer 21 a reticolo. La silice allumina era un prodotto commerciale al 13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e l'acetaldeide era un prodotto puro per analisi Erba RP.

## RISULTATI.

In fig. 2 è riportato lo spettro ultrarosso nella zona delle oscillazioni di valenza  $C = O$  dei gas contenuti nella atmosfera della cella descritta dopo 2 ore, 5 ore e 6 ore di contatto dell'acetaldeide con il catalizzatore. Il rilevamento spettroscopico si limita alla zona delle oscillazioni di valenza  $C = O$ , in quanto essa è la più significativa per i nostri scopi. Per confronto sono riportati a tratteggio gli spettri, pure nella stessa zona, dell'acetaldeide e della crotonaldeide gassose pure.

In Tabella I sono riportati i valori dei massimi di assorbimento osservati e le loro intensità relative. Possiamo osservare dall'esame della tabella che il gas in presenza del catalizzatore (ma non adsorbito alla sua superficie), osservato dopo due ore di contatto a  $200^{\circ}C$ , si mostra per la maggior parte costituito da acetaldeide, con solo deboli componenti nella zona di assorbimento verosimilmente attribuibile alla crotonaldeide, dopo 5 e ancor più 6 ore di contatto le bande dell'acetaldeide si manifestano sempre più deboli mentre quelle della crotonaldeide appaiono di notevole via via crescente intensità.

TABELLA I.

Acetaldeide gassosa (*)	Gas dopo 2 ore	Gas dopo 5 ore	Gas dopo 6 ore	Crotonaldeide gassosa
1762 <i>ff</i>	1762 <i>ff</i>	1762 <i>m</i>	1762 <i>m</i>	
1749 <i>ff</i>	1749 <i>ff</i>	1749 <i>m</i>	1749 <i>d</i>	
1737 } <i>f</i>	1737 <i>f</i>	1737 <i>d</i>	1737 <i>dd</i>	
1734 }	1731 <i>ff</i>			
		1727 <i>m</i>	1727 <i>m</i>	1727 <i>ff</i>
		1716 <i>m</i>	1716 <i>m</i>	1716 <i>ff</i>

(\*) Il numero e la posizione degli assorbimenti dell'acetaldeide gassosa risultano in questa Nota meglio precisati che non quelli riportati in precedenti lavori. Ciò è conseguenza dell'aumento di risoluzione a seguito della sostituzione del reticolo al prisma nello spettrografo.

In una precedente Nota [3], come già accennato, osservammo sulla superficie del catalizzatore di silice allumina a contatto con acetaldeide a  $200^{\circ}C$  la presenza di crotonaldeide adsorbita; alcuni fatti sperimentali però, come ad es. la scomparsa nello spettro delle bande ad essa riferibili dopo raffreddamento del catalizzatore, si potevano interpretare come dovuti a maggior labilità dell'adsorbimento della crotonaldeide. I dati qui riportati, se da un lato confermano che alla temperatura di  $200^{\circ}C$  la silice allumina catalizza la rea-

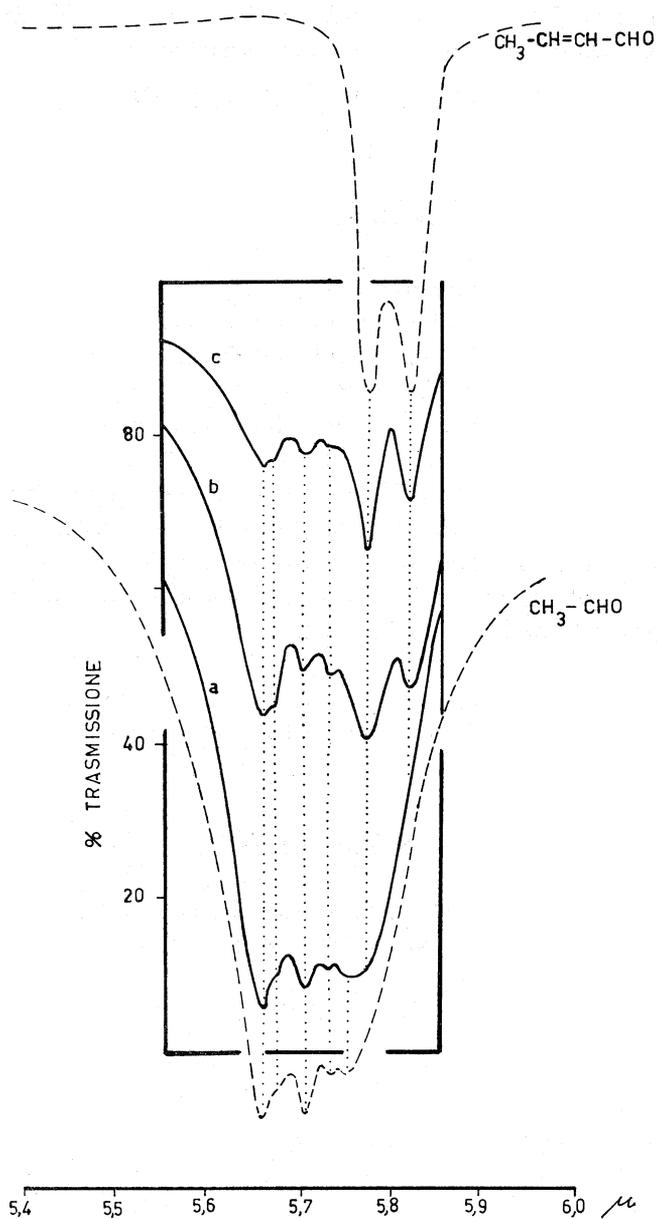
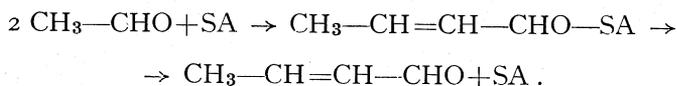


Fig. 2. - Spettri ultrarossi nella zona delle oscillazioni di valenza C=O del gas (acetaldeide) dopo vari tempi di contatto con il catalizzatore:

a) 2 ore; b) 5 ore; c) 6 ore.

zione di formazione della crotonaldeide da acetaldeide, dall'altro confermano pure dunque, mostrando la presenza di sensibili concentrazioni di crotonaldeide nel gas dell'atmosfera circostante il catalizzatore, il desorbimento dalla superficie del catalizzatore stesso di questa specie molecolare dopo la sua for-

mazione. Pertanto il processo di trasformazione dell'acetaldeide in crotonaldeide sul catalizzatore in discussione può essere schematizzato come segue:



La fig. 2 mostra pure che all'aumentare del tempo di contatto del gas con il catalizzatore, ad un aumento nella intensità relativa delle bande riferibili alla presenza di crotonaldeide si accompagna un indebolimento generale di intensità dello spettro, indice di una diminuzione nella quantità globale dei gas presenti (acetaldeide e crotonaldeide). Nostre esperienze ed esperienze contemporanee degli Autori francesi citati [2] hanno mostrato infatti che per contatto dell'acetaldeide con la silice allumina a temperature superiori a quella ambiente si ha la formazione di un composto bruno gommoso, proveniente da polimerizzazione delle aldeidi stesse. D'altra parte l'analisi cromatografica dei gas prodotti sembra escluda al di sotto della temperatura di 200°C la possibilità di pirolisi delle aldeidi adsorbite, almeno in quantità tale da non provocare nello spettro ultrarosso la apparizione di nuovi assorbimenti riferibili a prodotti della pirolisi stessa.

Ringraziamo vivamente il prof. G. B. Bonino per averci proposto la ricerca, per le utili discussioni ed i mezzi messi a disposizione.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] *Chemistry of Carbon Compounds*, I. A. Elsevier, London (1951).
- [2] C. HUGUENY, L. DE MOURGUES, Y. TRAMBOUZE e M. PRETTRE, « Bull. Soc. Chim. France », 497 (1965).
- [3] G. FABBRI e G. FARNÉ (in corso di stampa).