

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



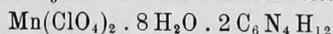
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

*Perclorato di manganese idrato ed esametilentetrammina.*



Cristalli simili ai precedenti.

	Calcolato	Trovato
Mn	8,10	9,02
N	16,52	16,32

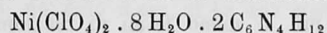
*Perclorato di cobalto idrato ed esametilentetrammina.*



Cristallizza in aghi rosei. Forma soluzioni solide col composto  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$  e col composto  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ .

	Calcolato	Trovato
Co	8,64	9,02
N	16,42	16,32

*Perclorato di nickel idrato ed esametilentetrammina.*



Cristallizza in aghi verdi. È isomorfo coi composti corrispondenti di Magnesio, Manganese e Cobalto.

	Calcolato	Trovato
Ni	8,60	8,51
Cl	10,40	10,28
N	16,43	16,03

**Chimica.** — *Sulla sintesi diretta dei gliceridi* (1). Nota di I. BELLUCCI e R. MANZETTI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Berthelot è stato il primo a provare che dalla unione della glicerina con i corrispondenti acidi grassi si possono direttamente ricostruire i comuni gliceridi ad elevato numero di atomi di carbonio. Dalle sue ricerche, svoltesi circa sessanta anni fa, appare ben evidente come egli si fosse soprattutto prefisso di dimostrare l'identità dei prodotti sintetici da lui ottenuti con i grassi naturali, senza troppo preoccuparsi delle modalità sperimentali in cui si svolgevano le relative reazioni. Ricordiamo infatti che Berthelot riscaldava ad elevata temperatura (200°-260°), in tubi chiusi alla lampada e per un tempo generalmente molto lungo, miscele di acido grasso e glicerina (o anche di acido grasso e mono- e digliceride), nelle quali prevaleva, a seconda dei casi, un forte eccesso di parte acida o di glicerina.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

Il processo di eterificazione era in tal modo sempre molto incompleto, la qual cosa fece quasi ritenere a Berthelot che esso non potesse in realtà svolgersi totalmente, così da indurlo ad esprimersi nel modo seguente (1):

« Quel que soit le procédé employé pour unir la glycérine à un acide, la combinaison n'est jamais complète. Toujours et simultanément, une grande partie de l'acide ou une partie de la glycérine demeurent sans s'unir. Ce fait résulte des conditions dans lesquelles les corps gras neutres se dédoublent, spécialement de l'action décomposante de l'eau, produit nécessaire de la réaction ».

È ben naturale infatti come col metodo Berthelot non si possa ottenere che un rendimento molto debole in gliceride, data l'azione saponificante che l'acqua generatasi esercita, entro il tubo chiuso, sul gliceride stesso, all'elevata temperatura della reazione. Basta a tal uopo ricordare il noto processo, che ha avuto anche applicazione industriale, della saponificazione dei grassi appunto per mezzo del vapor d'acqua sotto grandi pressioni.

Dopo Berthelot, pochi ancora hanno tentato la sintesi diretta dei gliceridi (2) in condizioni più o meno felici di reazione, ottenendo risultati ben poco diversi. Fra le altre, degne di nota sono le ricerche compiute da Schej (3) il quale ha effettuato l'eterificazione diretta della glicerina con i soli acidi grassi saturi. Lo Schej ha ripreso da Berthelot ed ha applicato il concetto di impiegare in tali eterificazioni un eccesso di acido: ma, invece di tenere la miscela acido-glicerina in tubo chiuso, durante il riscaldamento (200°), egli vi ha fatto gorgogliare attraverso una corrente di aria secca che aspirava diminuendo parzialmente la pressione nell'interno dell'apparecchio. Non ostante questa modificazione, veramente poco felice (lo Schej fa gorgogliare nella miscela grassa l'ossigeno atmosferico ad elevata temperatura), l'eterificazione di una certa quantità di glicerina non si effettuava che in un tempo molto lungo (anche di tre giorni!).

Se adunque, dal punto di vista puramente scientifico, può asserirsi che la sintesi dei principali gliceridi è stata realizzata da Berthelot e rappresenta perciò un fatto compiuto, ben restano da precisare le modalità, finora tanto imperfette, secondo cui essa può nel miglior modo effettuarsi. E la questione, oltrechè interessante per diversi lati teorici, risulta connessa, per taluni dei gliceridi (es.: trioleina), ad una notevole importanza dal punto di vista industriale, tutte le volte che la sintesi di questi potesse realmente svolgersi in condizioni rapide ed economiche.

(1) Annal. de chim. et phys. [3] 41, 308 (1854).

(2) Vedi in proposito i più recenti e principali trattati sulle materie grasse (Lewkowitsch 1906, Benedikt-Ulzer 1908, Ulzer e Klimont 1906, Hefter 1906-1910).

(3) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas [2] 18, 169 (1899).

Noi abbiamo perciò creduto interessante di occuparci della sintesi diretta dei gliceridi rivolgendo i nostri tentativi ad ottenere in breve tempo una *eterificazione completa*, partendo da *quantità stechiometriche* di acido grasso e di glicerina, come ancora non era stato realizzato dai precedenti sperimentatori.

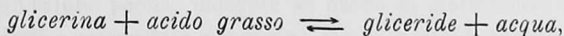
Prendendo in esame l'influenza che le variazioni di pressione possono ad una temperatura favorevole esercitare su tale eterificazione, abbiamo osservato che la pressione stessa ha sull'andamento della reazione un'influenza veramente fondamentale.

Noi abbiamo riscaldato nel vuoto (mantenuto costantemente a mezzo di una pompa per tutta la durata della reazione) *quantità stechiometriche* di acido oleico e di glicerina a temperature variabili e gradualmente elevantis (160°-260°). In queste condizioni, spingendo il vuoto in taluni casi anche soltanto a 2 cm. di mercurio, si ha una eliminazione graduale, ben visibile e rapida di vapor d'acqua, che va abbondantemente a condensarsi in torrette di essiccamento intercalate fra la pompa e l'apparecchio di reazione. In capo a breve tempo, un paio d'ore, si ha una *eterificazione praticamente completa* (rendimento 95-98 % in trioleina), data la favorevole circostanza che durante la reazione, in merito anche ad una conveniente e semplicissima disposizione dell'apparecchio, non sfuggono menome quantità nè di glicerina nè di acido grasso.

Seguendo questo processo, sempre con l'impiego di opportune quantità stechiometriche, uno di noi, insieme al laureando sig. Bachilli, ha già ottenuto con lo stesso rendimento numerosi altri gliceridi, semplici e misti, tutti ben identificati con l'esame delle relative costanti fisiche e chimiche.

Con questo nostro metodo si ha non solo il vantaggio di mantenere sopra la massa reagente un ambiente inerte, ma principalmente quello di abbassare la temperatura necessaria a realizzare una notevole velocità di reazione ed a conservare nello stesso tempo inalterata la miscela reagente. Non si ha in tal modo formazione di sottoprodotti (acroleina, ecc.), e volendo ottenere il gliceride in stato di completa purezza, non resta che lavarlo inizialmente con acqua (per asportare eventuali tracce di glicerina), seccarlo di nuovo e poi, in soluzione eterea ed a debole calore, trattarlo con piccole quantità di calce spenta, secca (allo scopo di asportare le piccole quantità di acido). Dal filtrato, dopo evaporazione dell'etere, si ha il gliceride puro.

Se noi osserviamo il processo:



appare evidente come l'azione del vuoto continuato si espliciti durante la nostra reazione col ridurre e mantenere costantemente piccolissimo il valore del termine acqua, a mano a mano che questa si produce disturbando l'equilibrio della reazione, spostandolo verso destra, con velocità di reazione gran-

dissima, specialmente in raffronto con quella ottenuta dagli sperimentatori citati.

Il nostro metodo di eterificazione si presenta con straordinaria semplicità, tantochè assume veramente l'aspetto di una esperienza di lezione, potendosi in un breve tempo osservare il graduale sviluppo, dalla massa reagente, di copiose nubi d'acqua condensantesi allo stato liquido in opportuni collettori.

Certamente questa eterificazione diretta eseguita nel vuoto, potrà estendersi a molti altri gliceridi, dei quali alcuni ancora non ottenuti per sintesi, e potrà servire anche, a parer nostro, per risolvere, in alcuni casi speciali, delle questioni di costituzione.

Ma l'interesse di questo nostro processo succintamente descritto, non si presenta solo dal punto di vista puramente scientifico quanto anche dal lato industriale, per quello che riguarda la sintesi della trioleina cui è connesso l'importante problema della deacidificazione degli olii.

Con questa Nota, di carattere preliminare, noi abbiamo inteso soltanto di stabilire il concetto fondamentale del nostro lavoro e di affermare per la prima volta la possibilità di ottenere una sintesi diretta dei gliceridi, rapida, con rendimento pressochè teorico, mercè l'impiego delle sole quantità stechiometriche di acido grasso e glicerina.

Ci ripromettiamo di comunicare tra breve dettagliatamente i numerosi lavori compiuti e quelli che tuttora si stanno eseguendo intorno a questo argomento.

*Chimica. — Sali doppi fra il fluoruro di piombo e gli altri sali alogenati dello stesso metallo.* Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

*Agronomia. — Le rocce e le acque dell'Agro Romano rispetto alla calce.* Nota di G. DE ANGELIS D'OSSAT, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.