

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

La $\varphi(t)$ è costante — ed è perciò $\varphi'(t) = 0$ — in tutti i tratti contigui ad J , le cui lunghezze hanno una somma uguale ad 1; da ciò segue che, essendo $\varphi'(t) \neq 0$ solo nei punti di J , insieme di misura nulla, è (per la (4))

$$\int_0^1 F(x_1(t), y_1(t), x'_1(t), y'_1(t)) dt = \\ = \int_0^1 F(x(\varphi(t)), y(\varphi(t)), x'_s(\varphi(t)), y'_s(\varphi(t))) \varphi'(t) dt = 0.$$

Dall'arco $(0, 1)$ si passa facilmente a quello (s_0, s) che corrisponde a (t_0, t) . Pure facilmente si vede ora che con una appropriata rappresentazione parametrica della curva C , si può fare assumere all'integrale di F qualunque valore compreso tra 0 e $\int_{s_0}^s F ds$. Osserviamo che, mentre la $s = \varphi_1(t)$ che rende nullo l'integrale di F è solo non decrescente, è possibile trovare delle trasformazioni $s = \varphi_1(t)$, con $\varphi_1(t)$ sempre crescente e tale che sia, ovunque, $\frac{\varphi_1(t+h) - \varphi_1(t)}{h} \geq \sigma > 0$, per le quali l'integrale vada tendendo a zero con σ : basta, infatti, considerare la $\varphi_1(t) = \varphi(t) + \sigma t$.

Da quanto precede risulta che l'integrale di F si può rendere uguale a zero anche se la condizione $F \neq 0$ non è verificata.

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

In continuazione di una mia Nota: *Sulla sintesi diretta dei gliceridi*, recentemente pubblicata in questi Rendiconti (²), comunico altri risultati ottenuti proseguendo le indagini sperimentali sopra tale processo sintetico, il cui interesse, sia dal lato teorico che industriale, mal giustifica le poche e fallaci conoscenze che finora si avevano sul suo andamento.

A maggiore comprensione dei risultati da me ottenuti rammento che gli indirizzi chimici sinora seguiti per effettuare la sintesi diretta dei gliceridi si riducono ai due seguenti:

1°. *Sintesi tipo Berthelot* (³) (1854). — La miscela acido grasso-glicerina (o anche acido grasso e mono- o digliceride), nella quale prevale a seconda dei casi un forte eccesso di parte acida o di glicerina, viene scaldata a 200°-260° entro tubo chiuso alla lampada, per un tempo generalmente molto lungo. Il rendimento in gliceride è in tal modo molto debole,

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

(²) Vol. XX, Serie 5^a, 1° semestre, pag. 125.

(³) *Annales de chim. et phys.* [3] 41, 216.

data evidentemente l'azione saponificante che su di esso esercita l'acqua generatasi nella reazione, all'elevata temperatura a cui si produce.

2°. *Sintesi tipo Scheij* ⁽¹⁾ (1899). — La miscela acido grasso-glicerina, nella quale prevale un eccesso di acido, viene scaldata mentre vi si fa gorgogliare una corrente di aria secca, aspirata dall'esterno, attraverso un tubo capillare, col diminuire parzialmente la pressione nell'interno dell'apparecchio. In tal modo l'aria secca, mentre trascina il vapor d'acqua, mantiene agitato il miscuglio producendo un più intimo contatto fra l'acido grasso e la glicerina. L'eliminazione dell'acqua è in tal modo molto lenta; nel caso, ad esempio, della tripalmitina non cessa che dopo tre giorni di continuato riscaldamento a 200°.

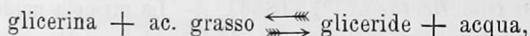
Tanto con l'un metodo che con l'altro, trattasi adunque di riscaldare la miscela acido grasso-glicerina per un tempo molto lungo, a pressione superiore alla normale (Berthelot), o debolmente inferiore (Scheij), impiegando un forte eccesso di uno dei reagenti, eccesso che va tolto al termine della reazione e che esclude quindi si possa parlare di rendimenti. Tutti gli altri autori che si sono occupati della sintesi diretta dei gliceridi hanno seguito l'uno o l'altro dei due tipi di reazione, apportandovi talora modificazioni insignificanti e preferendo, come era logico, il metodo Scheij.

Eravamo perciò ben lungi dall'ottenere una sintesi diretta, rapida, economica e con rendimento vicino al teorico.

Nella Nota da me recentemente pubblicata in questi Rendiconti (loc. cit.) ho comunicato che può invece realizzarsi la sintesi diretta dei comuni gliceridi (trioleina, tripalmitina, tristearina), con rendimento pressochè teorico, riscaldando nel vuoto molto spinto e continuato la miscela acido grasso-glicerina, effettuata nei soli rapporti stechiometrici, vale a dire senza alcun eccesso di uno dei reagenti. L'azione continuata del vuoto, permettendo di ottenere un simile risultato, mai raggiunto da alcuno dei precedenti sperimentatori, appariva perciò con carattere fondamentale nello svolgimento della reazione in esame.

Sempre allo scopo di meglio precisare le condizioni secondo cui può nel miglior modo e col massimo rendimento effettuarsi la sintesi diretta dei gliceridi, ho continuato in proposito le mie indagini.

Osservando il sistema:



appare subito come l'eliminazione continua e completa dell'acqua sia la prima ed essenziale condizione per giungere ad un massimo ricavato in gliceride.

È necessario pertanto riflettere che la reazione fra glicerina ed acido grasso, effettuata nel vuoto molto spinto, si inizia a circa 180°, vale a dire ad

⁽¹⁾ *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, [2] 18, 169.

una temperatura ben superiore a quella in cui l'acqua può all'ordinaria pressione spontaneamente eliminarsi allo stato di vapore. Si affacciava adunque il problema di sperimentare se tale reazione sintetica, oltrechè nel vuoto, potesse con egual risultato effettuarsi a pressione ordinaria, permettendo sempre, in un ambiente inerte, il libero e continuo svolgersi del vapor d'acqua dalla miscela reagente.

Con tale intento ho riscaldato una miscela stechiometrica di ac. oleico (3 molec.) e di glicerina (1 molec.) in ambiente di anidride carbonica secca, senza che questa gorgogliasse attraverso la miscela liquida. La reazione si svolge a 200°-250°; dopo circa tre ore di riscaldamento si ha il favorevole risultato che l'eliminazione dell'acqua cessa e la massa reagente non presenta più che un'acidità debolissima (dall'1 al 2 % in acido oleico). La trioleina ottenuta in tal modo si presenta con il suo bel colorito giallo chiaro; lavata ripetutamente con un po' d'acqua e quindi con alcool a freddo, venne seccata e identificata con la determinazione del punto di fusione e dei numeri di iodio e di saponificazione.

Risultati del tutto simili si ottengono riscaldando in egual modo quantità stechiometriche di glicerina con l'acido palmitico o stearico.

L'eliminazione dell'acqua prodottasi nella reazione avviene indipendentemente dalla corrente del gas inerte, senza escludere che questa la faciliti; tuttavia il gas va condotto in maniera limitata, non troppo vivace, e nell'intento precipuo di mantenere l'ambiente inerte⁽¹⁾. Come era da aspettarsi, ho inoltre osservato che la durata della reazione è molto abbreviata se con un opportuno e rapidissimo agitatore, si tiene durante il riscaldamento fortemente emulsionata la miscela glicerina-ac. grasso, aumentando così grandemente la superficie di contatto fra i due reagenti, ed impedendo che altrimenti la glicerina rimanga stratificata al fondo del recipiente ad offrire solo una superficie limitatissima di reazione all'acido sovrastante.

Con quanto ho ora esposto la sintesi diretta dei gliceridi (limitandosi per ora alla trioleina, tripalmitina e tristearina) viene portata a condizioni ideali di rendimento con una esecuzione rapidissima e di estrema facilità.

L'azione del vuoto continuato da me applicata alla sintesi dei gliceridi e descritta nella Nota precedente (loc. cit.), appare perciò essenzialmente

⁽¹⁾ Ho provato anche a riscaldare quantità stechiometriche di ac. oleico (3 mol.) e di glicerina (1 molec.), mantenendo il miscuglio reagente esposto all'aria per tutta la durata dell'esperienza. Perchè si abbia una notevole velocità di reazione, bisogna spingersi in tal caso intorno a 250°. Naturalmente la massa reagente si imbrunisce con parziale alterazione della glicerina per opera dell'ossigeno atmosferico. Si giunge in ogni modo, dopo qualche tempo, a neutralizzare il 90 % dell'acido impiegato! Riesce poi laborioso il decolorare e purificare il gliceride in tal modo ottenuto, ed a parte anche il minor rendimento, è naturalmente sempre molto più opportuno di mantenere inerte l'atmosfera sovrastante.

efficace solo in quanto mantiene anche essa un ambiente inerte e garantisce egualmente la continua eliminazione dell'acqua prodottasi nella reazione. Come mostrerò in seguito, in alcuni casi speciali (sintesi diretta di mono e di gliceridi e di gliceridi misti), è pertanto preferibile eseguire l'eterificazione nel vuoto continuato piuttostochè a pressione ordinaria.

Data la notevole importanza, anche industriale, che può assumere questo processo di sintesi nel caso di alcuni gliceridi (es.: trioleina) mi è sembrato interessante di comunicare con carattere preliminare i risultati ottenuti. Rimane così affermato che la sintesi diretta dei comuni gliceridi può effettuarsi, con rendimento pressochè teorico, riscaldando a 200°-250°, a pressione ordinaria, le quantità stechiometriche di acido grasso e glicerina, avendo cura di permettere la continua eliminazione dell'acqua generatasi nella reazione e di allontanare l'ossigeno atmosferico per mezzo di una corrente di gas inerte.

Al contrario di quanto trovasi esposto in tutte le moderne opere di chimica organica la sintesi diretta dei gliceridi rappresenta adunque una fra le più semplici eterificazioni, le cui speciali condizioni rendono anche del tutto inutile l'impiego dei disidratanti, richiesti in tante altre eterificazioni che a prima vista sembrano invece più semplici.

Ed è veramente strano come ogni sperimentatore che si sia occupato della sintesi diretta dei gliceridi, abbia subito la suggestione delle classiche esperienze di Berthelot, il quale, ponendosi nelle condizioni più laboriose e sfavorevoli, ha voluto includervi delle difficoltà che non esistono menomamente nella pratica dell'esperienza. Scheij, l'unico che in seguito ha radicalmente modificato il metodo di Berthelot, non ha saputo spogliarsi che in parte dell'influenza che sempre ha irraggiato dalle esperienze del grande chimico francese, ed anche esso ha adoperato inutilmente forti eccessi di uno dei reagenti, e si è messo in condizioni tali da far durare l'eterificazione di una certa quantità di glicerina financo tre giorni.

Quanto ho esposto non riguarda del resto che il perfezionamento della sintesi diretta dei gliceridi, della quale spetterà comunque e sempre a Berthelot il merito altissimo di averla per primo realizzata.