

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

3. Possiamo riassumere le cose dette, nel modo seguente:

O la condizione (a), per una data superficie  $\sigma$  e per un dato asse di rotazione, è verificata; e la superficie  $\sigma$  è una figura d'equilibrio, purchè la velocità angolare di rotazione sia uguale a  $\sqrt{2ak\rho}$ , e la pressione superficiale abbia un valore costante, nullo o positivo.

O la condizione (a) non è verificata; e l'equilibrio non può aver luogo per nessun valore della velocità di rotazione, e per nessun valore (costante) della pressione in superficie.

Non vi è dunque nessun caso in cui l'equilibrio non sussista quando la pressione in superficie è nulla, e sussista invece se la pressione stessa ha un valore sufficientemente grande.

Chimica. — *Sulla tribenzoina*. Nota del Corrisp. L. BALBIANO (1).

Una Memoria di A. Lipp e P. Miller (2) pubblicata nell'Agosto passato, di cui ebbi notizia soltanto al principio di quest'anno dal sunto del Chem. Zentralblatt. (3), mi obbligò a ripetere alcune esperienze sulla formazione e saponificazione della tribenzoina delle quali rendo conto in questa breve Nota.

Nel 1902 in una Memoria *Sulla saponificazione della tribenzoina* (4) ho cercato di dimostrare che le deduzioni chimico-fisiche del Geitel (5) e quelle chimiche alle quali era pervenuto il Lewkowitsch (6) dall'aumento del numero di acetile nei grassi insaponificati, e le variazioni del numero di Hener, si potevano spiegare in altro modo senza ricorrere all'ipotesi della saponificazione graduale, come supponevano i due chimici succitati.

Le esperienze, istituite allora, mi dimostrarono che nella saponificazione parziale della tribenzoina con una quantità minima di alcoolato sodico in presenza di alcool assoluto (*alcoolyse di Haller 1906*) si aveva glicerina, benzoato di etile e tribenzoina inalterata, e nella saponificazione in mezzo eterogeneo, cioè colla soluzione acquosa al 10% di idrato sodico, si aveva benzoato sodico, glicerina e tribenzoina. D'altra parte l'eterificazione della glicerina mediante il cloruro di benzoile col processo del Baumann mi dava *esclusivamente* la tribenzoina solida, cristallizzata, quantunque le quan-

(1) Dal laboratorio di chimica organica del R. Politecnico di Torino.

(2) I., pr. 88 (1913), 361.

(3) C., (1913), II, 1560.

(4) G. (1902), 265; (1903) 312.

(5) I., pr. 55 (1897), 429.

(6) B., 33 (1900), 89.

tità rispettive di glicerina e cloro-anidride fossero nei rapporti stechiometrici di numero eguale di molecole.

Queste due serie di fatti mi autorizzavano allora ad appoggiare l'idea che tanto la saponificazione quanto l'eterificazione della glicerina non avveniva per gradi come altri chimici supponevano.

Il lavoro fatto in questi ultimi dieci anni in difesa delle due ipotesi, riassunto fedelmente nella Memoria di A. Lipp e P. Miller, dimostra all'evidenza quanto fosse fantastica l'asserzione del compianto Lewkowitch nella interessante conferenza alla società chimica francese nel 1909 « on a démontré d'une manière presque irrefutable que l'hydrolyse s'opère en trois phases » e potrei incominciare questa Nota colle precise parole adoperate nel mio scritto del 1902. « Il meccanismo della saponificazione delle sostanze grasse è un problema sempre discusso, e le ricerche per dilucidare questa questione, che ha una notevole importanza teorica e tecnica, sono ancora fra quelle messe all'ordine del giorno ».

La Memoria di A. Lipp e P. Miller dà ora un notevole impulso alla risoluzione del problema nel senso della reazione graduale, ed è perciò che ho ritenuto necessario ripetere quella parte sperimentale che non collima colle mie antiche esperienze, introducendo la modificazione della determinazione del *numero di saponificazione* all'analisi elementare dei prodotti dell'eterificazione ed al residuo inalterato dell'idrolisi parziale.

### Benzoilazione della glicerina.

Gr. 9 glicerina Kahlbaum. dep. dist. 1,26 sciolti in 110 gr. di soluzione acquosa di NaOH, contenenti 10 gr. di idrato, si addizionarono di  $\text{cm}^3$  0,5 pari a gr. 0,6 di cloruro di benzoile provvisto dalla casa Erba e che distillava fra 194-195°. Si agitò fortemente la massa raffreddando con acqua. Si separano tosto dei fiocchi cristallini che, dopo tre ore, vennero estratti con benzolo.

Lo strato benzolico, separato dallo strato acquoso-glicerico alcalino, si lavò ripetutamente con acqua fino a reazione neutra, indi si filtrò su filtro di carta asciutto e si distillò il solvente. Il residuo, col raffreddamento, si rapprese in massa solida e venne disseccato in stufa ad acqua a pressione diminuita fino a costanza di peso, poi triturato finamente si lasciò soggiornare, rimanendo costante il peso, per qualche giorno in essiccatore ad acido solforico nel vuoto. Questo residuo pesa gr. 0,46 e fonde con riscaldamento rapido del bagno fra 71° e 72°. La determinazione del numero di saponificazione dette il seguente risultato:

Gr. 0,365 sostanza richiesero gr. 0,1514 di KOH.

N. di sapon. trovato 414,8	Calc. per	tribenzoina	416,7
	" "	dibenzoina	373,8
	" "	monobenzoina	286,1

Giova far notare che adoperando soluz.  $\frac{N}{2}$  di KOH e HCl, l'errore di  $\text{cm}^3$ . 0,05 nella lettura dei volumi delle soluzioni titolate basta far variare di 2,1 il numero di saponificazione per tale quantità di sostanza.

Lo strato acquoso-glicerico si addizionò di  $\text{cm}^3$ . 1 di cloruro di benzoile agitando fortemente e raffreddando con acqua. Si ottenne una nuova quantità di precipitato fioccoso cristallino che estratto con benzolo e lavorato come il precedente pesava gr. 0,78. e fondeva fra  $71^\circ$  e  $72^\circ$ .

Gr. 0,6561 richiesero gr. 0,2717 KOH.

N. di sapon. 414,1      tribenzoina 416,4.

Nelle seconde acque-alcaline-gliceriche si versò poco a poco  $\text{cm}^3$ . 2 di cloruro di benzoile. Si raccolse gr. 1,53 di etere benzoilico, il cui punto fusione è situato fra  $71-72^\circ$ .

Gr. 0,8711 richiesero gr. 0,3619 KOH.

N. di saponif. 415,4      tribenzoina 416,4

Le terze acque-alcaline-gliceriche dettero coll'aggiunta di  $\text{cm}^3$ . 5 di cloruro di benzoile gr. 2,5 di etere fus.  $71-72^\circ$ .

Gr. 0,7897 richiesero gr. 0,3299 KOH.

N. di saponif. 417,7      tribenzoina 416,4

Finalmente le ultime acque glicero-alcaline vennero addizionate di un eccesso di liscivia di NaOH ( $100 \text{ cm}^3$  di NaOH al 50 %) e si versò goccia a goccia, raffreddando ed agitando fortemente,  $\text{cm}^3$ . 25,5 di cloruro di benzoile. Il residuo dell'estrazione col benzolo, disseccato nel vuoto a bagnomaria, pesa gr. 12 e fonde fra  $70^\circ$  e  $72^\circ$ . Nelle diverse fasi di benzoilazione si adoperò come somma la quantità di cloruro di benzoile e di glicerina corrispondenti ad 1 p. mol. dell'ultima per 3 p. mol. del primo.

Gr. 0,9584 richiesero gr. 0,3965 KOH.

N. di sapon. 413,7      cal. tribenzoina 416,4

Le diverse frazioni residue, esclusa la I<sup>a</sup>, di cui non rimaneva più sostanza disponibile, si riunirono e vennero cristallizzate dal benzolo bollente. I primi cristalli depositatosi dettero alla determinazione del N. di saponificazione il seguente risultato.

Gr. 0,5566 richiesero gr. 0,2315 KOH.

N. di saponif. 415,9      calc. tribenzoina 416,4

Sulla seconda frazione di cristalli depositatosi per concentrazione a metà volume circa delle acque madri benzoliche non si fece la determinazione del N. di saponificazione. Le ultime acque madri benzoliche si eva-

porarono a costanza di peso, prima a bagno-maria ed infine nel vuoto sull'acido solforico. Devo avvertire che il benzolo, come anche l'alcool, si separa difficilmente dai cristalli di tribenzoina e che bisogna insistere più giorni di permanenza nel vuoto su acido solforico per ottenere l'eliminazione completa del solvente.

Gr. 0,6051 richiesero gr. 0,2509 KOH.

N. di saponif. 414,5      tribenzoina 416,4

Ho determinato con qualche cura il punto di fusione delle due frazioni, prima ed ultima riscaldando il bagno lentamente (1° in 10" a 12"). La I<sup>a</sup> frazione riscaldata in tubicino di vetro a pareti sottili comincia a dare segno di rammollimento a 75°5, ed è fusa completamente in liquido scolorito a 76°5. La III<sup>a</sup> frazione dà segno di rammollimento a 71°, ed è fusa completamente in liquido scolorito a 72°. Tutte e due le frazioni rimangono per molto tempo allo stato di surfusione alla temperatura ambiente. La I<sup>a</sup> frazione dopo 36 ore accenna a cristallizzare alla superficie, mentre la III<sup>a</sup> frazione rimane ancora limpida e solo dopo 48 ore accenna alla formazione di pochi germi cristallini. Ho lasciato le due sostanze alla temperatura ambiente per 8 giorni; trascorso il qual tempo esse erano completamente solidificate. Il punto di fusione determinato comparativamente collo stesso lento riscaldamento del bagno (1° in 10" a 12") dette per la I<sup>a</sup> sostanza limpidezza perfetta a 74°, per la III<sup>a</sup> a 72°. Il p. f. della I<sup>a</sup> era disceso di 2°5. Ho lasciato risolidificare le due sostanze, e dopo 15 giorni ho trovato che la I<sup>a</sup> era fusa completamente a 74°, la III<sup>a</sup> a 72°5.

### Saponificazione della tribenzoina.

Gr. 5,5 di tribenzoina (p. f. 75°5-76°5 N. di sap. 415,9) vennero fatti bollire a ricadere per 2 ore con 15 cm<sup>3</sup>. di soluzione acquosa al 10% di NaOH. Dopo raffreddamento il liquido e la massa solidificata si agitò con due volumi di etere. Si separò la parte acquosa, e lo strato etereo si lavò con acqua fino a reazione neutra. L'etere filtrato lasciò alla distillazione un residuo che alla temperatura ambiente si rapprese in aghi raggiati che vennero disseccati nel vuoto sull'acido solforico fino a costanza di peso. Il residuo pesa gr. 3,6.

I° Gr. 0,8323 richiesero gr. 0,3466 KOH.

II° Gr. 1,181      "      "      0,4894      "

	I	II	Calc. tribenzoina
N. di saponif.	416,3	414,4	416,4

Il punto di fusione delle due porzioni venne determinato comparativamente; il bagno si riscaldò lentamente 1° in 10"-12".

La tribenzoina primitiva fusa completamente 76°,5.  
Il residuo della saponificazione fusa " 72°.

Le due sostanze si mantengono soprafuse in liquido scolorito: la tribenzoina dopo 24 ore è parzialmente solidificata, mentre il residuo è ancora completamente liquido. Dopo altre 24 ore la tribenzoina è rappresa in massa solida, mentre il residuo conserva ancora una parte liquida. Dopo altre 48 ore sono tutte e due solidificate ed i punti di fusione sono, 76°,5 fusione completa della massa per la tribenzoina — 74° fusione completa della massa per il residuo non saponificato.

Ciò dimostra che il punto di fusione della sostanza, che il *numero di saponificazione* mi caratterizza come tribenzoina, può anche variare in limiti ristretti di temperatura, come già venne verificato per molti altri gliceridi completi di acidi organici ed inorganici che presentano il così detto *doppio punto di fusione*, e di questo fatto importante Lipp e Miller non tennero il dovuto conto nelle deduzioni delle loro esperienze sulla tribenzoina.

Le esperienze descritte servono a confermare quanto scriveva nel 1902, cioè che *praticamente* l'eterificazione della glicerina col cloruro di benzoile non avviene per gradi, ma la prima goccia di cloruro di benzoile, che viene a contatto della soluzione alcalina di glicerina, dà subito la tribenzoina che venne in quest'ultima serie di esperienze controllata colla determinazione del *N. di saponificazione*.

La sensibilità di tale determinazione, adoperando come hanno fatto Lipp e Miller, soluz.  $\frac{N}{2}$  di base e di acido e che io ho seguito, non permette di decidere la quistione se la tribenzoina sia o no accompagnata di piccole quantità di dibenzoina, perchè le variazioni di  $\text{cm}^3$ . 0,05 di lettura nel volume delle soluzioni titolate fanno variare di unità 1,5 a 2 (adoperando gr. 0,5 a 1 gr. di sostanza) questa costante, e le determinazioni fatte oscillano nei limiti di tale errore.

La saponificazione parziale della tribenzoina colla soluzione acquosa al 10% NaOH lascia un residuo inattaccato pel quale la determinazione del *N. di saponificazione* dà risultati concordanti con quello teorico della tribenzoina, almeno nei limiti dell'errore sperimentale.

Con ciò non si può escludere in modo assoluto che, tanto nella eterificazione quanto nella saponificazione, le due reazioni avvengano gradatamente, e che piccole cause come l'intensità di raffreddamento delle masse reagenti od il modo di agitare la mescolanza, possano far deviare le reazioni graduali concomitanti bimolecolari in senso quantitativo, e far apparire l'insieme dei processi praticamente come reazioni tetramolecolari. La determinazione quantitativa non serve a risolvere in modo esauriente il problema, ed anche la determinazione del punto di fusione non serve allo scopo, ma queste piccole differenze di condizioni sperimentali possono però servire a spiegare le piccole divergenze fra i risultati dei due chimici tedeschi ed i miei.