

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

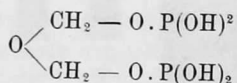
1909

Risulta però da apposite osservazioni da me fatte, che questa conseguenza si trova in taluni casi in difetto. Tali eccezioni non solo non rientrano nella spiegazione avanti data, ma non sembrano facilmente spiegabili senza l'intervento di particolari ipotesi sullo schermo, su cui si formano le immagini, e però mi riservo di discuterle più ampiamente in una Nota successiva.

Chimica. — *Nuovo metodo di estrazione di un composto fosforato delle piante (Fitina) (1).* Nota del dott. ANGELO CONTARDI, presentata dal Socio KÖRNER.

Il Pfeffer nell'anno 1872 intravvide nei globoidi inclusi nei granuli di aleurone un composto fosforato, che fu poscia isolato dal Palladin (2) dai semi di *Brassica nigra* e studiato in seguito dallo Schulze e dal Winterstein (3).

Il Winterstein (4) l'anno dopo dimostrò che tale composto, per azione dell'acido cloridrico ad elevata temperatura, si scinde in inosite ed acido fosforico e, dall'analisi, dedusse essere il composto null'altro che l'etere esa-fosforico dell'inosite. Il Posternak (5) qualche anno dopo, ripetendo le analisi dell'acido libero, trovava che esso era più ricco in acqua di quello che dovrebbe essere l'etere in questione; di più, determinandone la grandezza molecolare per mezzo dell'abbassamento del punto di congelamento delle soluzioni acquose, arrivava a pesi molecolari oscillanti tra il 171 ed il 185, e deduceva che la differenza tra la grandezza molecolare trovata e quella che in realtà dovrebbe essere secondo le sue ricerche, cioè di 238, era dovuta alla dissociazione dell'acido: dissociazione che si avvicinava assai a quella dell'acido fosforico, già determinata dal Raoult, epperò egli attribuiva all'acido in questione la formula bruta $C_2H_8P_2O_8$, ed ammetteva poi come formula di struttura, la seguente:



Una ragione di grande importanza che indusse il Posternak ad assegnare all'acido la formula sopracitata, era la grande resistenza che offriva la fitina agli alcali di qualunque concentrazione a 100°, ciò che in generale non succede per gli esteri finora conosciuti.

(1) Dal Laboratorio di Chimica organica della R. Scuola Sup. D'Agricoltura di Milano, Gennaio 1903.

(2) Zeitsch. f. Biolog., 1894, pag. 199.

(3) Zeitsch. f. Phys. Chem., 1896-97, pag. 90.

(4) Ber. d. Chem. Gesell., 1897, pag. 2299.

(5) Compt. Rend., 137, pagg. 202, 337, 439.

Dal modo di considerare il composto organico fosforato, secondo il Posternack derivava adunque che la trasformazione di esso in inosite, operata dagli acidi ad elevata temperatura, era da ritenersi un processo non di saponificazione solamente ma anche di sintesi.

Dopo del Posternak, altri si occuparono dell'argomento. Tutti però accettarono la ipotesi del Posternak stesso; solo nel 1907 Suzuki e Yoshimura ⁽¹⁾ dimostrarono che nella pula del riso l'85 % del fosforo totale è dovuto alla fitina, ed insieme col Takaishi riuscirono a separare dalla pula stessa un enzima capace di scindere la fitina in acido fosforico ed inosite; fitase fu chiamato questo enzima.

Io ebbi dal prof. G. Körner l'incarico di studiare ancora il composto fosforato per vedere se fosse stato possibile chiarirne la costituzione.

Scelsi da principio vari materiali di partenza, i semi di *Heliantus*, i semi di alcune varietà di palme, i semi della quercia, ecc., allo scopo di vedere se alle volte queste piante contenessero composti fosforati aventi come nucleo preformato qualche zucchero analogo alla inosite, nel qual caso sarebbe dimostrato che per azione degli acidi a caldo dal composto fosforato si separa il nucleo preesistente.

Ma i tentativi rimasero, senza frutto, perchè da tutti questi semi si arrivò allo stesso composto, l'inosite, otticamente inattiva; come pure inettive si mostrarono sempre le soluzioni degli acidi fosforati organici.

Occorrendomi grande quantità di materiale, scelsi come prodotto di partenza la pula del riso che, come già dissi, da Suzuki era stata già impiegata; e trovai un metodo assai semplice per estrarre il principio fosforato. La pula del riso, finamente macinata, veniva trattata direttamente con due volte il suo peso di acido cloridrico diluito (0,2; 0,3 per cento), ed il liquido separato dalla poltiglia per torchiature, veniva riscaldato sotto la temperatura di ebollizione e neutralizzato con ossido di magnesio di recente calcinato. Un abbondante precipitato si deposita così al fondo; si decanta il liquido sovrastante, si lava parecchie volte con acqua calda per decantazione, si raccoglie il precipitato su filtro, si ridiscioglie in acido cloridrico a bagno maria e si filtra. Sul filtro rimangono buona parte delle sostanze che, solubili nell'acqua o nell'acido cloridrico freddo, precipitano per riscaldamento. Il liquido si scolora con nero animale, e si torna a neutralizzare con ossido di magnesio puro. Lentamente al fondo della capsula si deposita il composto fosforato cristallino bianco. Sottoposto all'analisi dopo seccato all'aria diede:

Umidità	16,90 %
Ceneri	71,7 %
Fosforo	14,4 %

⁽¹⁾ *The bulletin of the College of Agriculture, Tokyo, Imperial University*, Vol. VII, n. 4, pag. 495 e seg.

Ridisciolto in acido cloridrico, ripetuta la precipitazione avendo cura di mantenere il liquido ancora un po' acido, si ebbe:

Umidità	12,5 %			
Ceneri	66,1 %			
Fosforo	21,8 %	Calcolato per sale doppio di calcio e magnesio	=	22,14 %
Calcio	13,8 %	" " "	=	14,29 %
Magnesio	8,97 %	" " "	=	8,57 %

Da due quintali di pula di riso si ebbero circa 10 chilogrammi di prodotto, rispondenti ai primi dati analitici.

Siccome poi il prodotto venne trasformato per la massima parte in inosite, non mi curai di purificarlo ulteriormente, sapendo che le impurezze in esso contenute (carbonato di magnesio) non mi potevano nuocere.

In un autoclave robusto di bronzo veniva introdotto un tubo di circa 500 cc. di capacità, e nel tubo venivano mescolati 300 cc. di acido solforico al 10 % e 100 grammi del prodotto più sopra descritto; indi chiuse, l'apparecchio veniva scaldato a 150°-180° per sedici ore. Reso debolmente alcalino il liquido con barite e filtrato dal precipitato ottenuto, lavato fin ad esaurimento ed eliminata la barite con anidride carbonica, il liquido rimanente, per evaporazione, dava circa 18 grammi di inosite che, ricristallizzata e decolorata con nero animale, fondeva, dopo essiccamento, a 221°.

Per accertarmi se gli alcali non avessero nessuna azione sul composto fosforato organico, scaldai nell'autoclave 100 grammi del prodotto con 100 grammi di barite e 300 centimetri cubici di acqua a 180°-200° per 24 ore (¹). Filtrai il liquido caldo e precipitai la barite in eccesso con anidride carbonica; la soluzione acquosa ottenuta, evaporata a secco, diede quattro grammi di inosite pressochè pura, fondente dopo due cristallizzazioni a 221°.

L'acqua da sola a temperatura superiore ai duecento gradi, agisce pure sopra il composto fosforato; ma la quantità di inosite che si separa è estremamente piccola.

Questo composto fosforato contenuto nelle piante si comporta dunque come un estere ordinario; solamente, gli alcali lo saponificano assai più difficilmente. Questo non ci deve far meraviglia se si pensa che nei mezzi alcalini esso è assai poco solubile, e quindi il tempo occorrente a saponificarlo deve essere assai grande.

Fino ad ora però non si può con certezza asserire che la formola del Posternak non sia la vera.

(¹) Il lavoro era già stato fatto da parecchio tempo e mi accingevo a pubblicarlo, quando nel numero del dieci dicembre della Zeitschrift für Physiologische Chemie apparve una Memoria del Winterstein, dove appunto si dimostra che il composto fosforato contenuto nelle piante dalla barite e dalla soda è saponificato, e l'autore giunge a risultati perfettamente concordanti coi miei.

Sono in corso ancora esperimenti, dai quali mi riprometto la determinazione della grandezza molecolare impiegando i metodi ordinari, sperimentando sopra derivati che non siano dissociati in soluzione; e mi propongo di riferire in proposito.

Mineralogia. — *Sulla costituzione delle zeoliti.* Nota di FER-
RUCCIO ZAMBONINI, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Nelle Memorie di questa Accademia ⁽¹⁾ ed in quelle della R. Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli ⁽²⁾ ho esposto i risultati delle esperienze da me istituite sulle zeoliti. A queste mie ricerche il dott. Panichi ⁽³⁾ ha recentemente dedicato più di dodici pagine, movendo diversi appunti critici soprattutto alle conclusioni che io ho creduto di poter trarre dalle nostre attuali conoscenze sulle proprietà dell'acqua di questi minerali. Veramente, poichè il dott. Panichi ha dichiarato, in vari punti della sua Memoria, di avere intenzione di eseguire delle nuove esperienze in proposito ed anzi di averne già cominciate alcune, mi sarebbe sembrato più logico il rimandare l'esame critico dei miei lavori ad esperienze terminate, in modo da dare alle sue osservazioni un carattere meno soggettivo. Tuttavia, tralasciando quanto ha puro carattere di giudizio personale, reputo opportuno replicare subito, e con la maggior possibile brevità, allo scritto del Panichi, tanto più che spesso, come vedremo, il mio pensiero è stato da lui riprodotto in modo incompleto o addirittura inesatto.

Ed infatti, a pag. 21, il dott. Panichi asserisce che, secondo me, un punto di divergenza tra le zeoliti e le soluzioni solide « consiste in ciò: che, durante il riscaldamento, sogliono verificarsi delle fessurazioni, cioè variazioni brusche e non continue, nella compagine di una zeolite ». Questo ragionamento è di esclusiva proprietà del dott. Panichi, poichè non si trova in nessun punto dei miei lavori.

Le variazioni brusche e non continue delle quali io ho parlato e sulle quali ho insistito, sono quelle delle proprietà assorbenti delle zeoliti, mentre delle fessurazioni e di altro ho parlato (*Ricerche*, pag. 371) per fare una semplice constatazione di fatto contro un'affermazione in contrario di J. Traube.

Nella stessa pag. 21 il Panichi scrive: « Un'altra analogia fra alcuni idrati e la heulandite è stata riscontrata in ciò: che una prolungata per-

⁽¹⁾ *Ricerche su alcune zeoliti.* Memorie R. Accad. Lincei, 1905 (5^a), V, 344; *Ulteriori ricerche sulle zeoliti.* Ibid., 1906 (5^a), VI, 102.

⁽²⁾ *Contributo allo studio dei silicati idrati.* Atti della R. Accad. delle Scienze fisiche e mat. di Napoli, 1908 (2^a), XIV, n. 1.

⁽³⁾ *Contributo allo studio fisico e chimico dei minerali che per riscaldamento sviluppano acqua.* Parte prima. Pubblicazioni del R. Ist. di studi sup. Firenze, 1908.