

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

perturbazioni per la dilatazione termica del liquido, ecc., diamo qui un cenno preliminare delle prove fatte.

Abbiamo costruito alcuni modelli degli accelerometri già descritti, i quali hanno le seguenti caratteristiche:

Lunghezza della colonna liquida,  $L = 49,0$  cm.; rapporto delle sezioni,  $n = 100$ ; per cui il periodo proprio risulta di circa  $\frac{1}{10}$  di sec., e la sensibilità di cm. 0,025: cioè, ad ogni mm. di spostamento corrispondono 4 unità c. g. s. di accelerazione. I menischi potendosi spostare al massimo di 5 cm., il campo di misura va da 0 a 200 c. g. s.

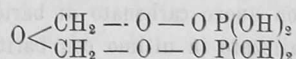
Per una verifica sperimentale gli apparecchi venivano collocati su una piattaforma oscillante, alla quale si poteva imprimere un moto armonico, verticale od orizzontale: il periodo e l'ampiezza di questo moto potevano essere regolati opportunamente. Si poteva quindi sperimentare con accelerazioni massime di diverso valore, e con diversa rapidità di variazione. E diremo senz'altro per ora che per accelerazioni comprese nel campo di misura, cioè fino a 200 c. g. s., e con periodi relativamente piccoli, perfino di un secondo, abbiamo ottenuto risultati che hanno pienamente confermato le nostre previsioni sulla pratica utilità di questi apparecchi. L'approssimazione raggiunta in ogni caso era maggiore di un ventesimo: ed essa si può ritenere sufficiente pel nostro scopo.

Le esperienze sono state eseguite nel Laboratorio di Fisica del R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

**Chimica.** — *Sintesi dell'acido fosfoorganico dei semi delle piante (acido anidro-ossi-metilen difosforico del Posternak) (1).*

Nota del dott. ANGELO CONTARDI, presentata dal Socio G. KÖRNER.

In una precedente Nota (2) era stato da me detto che l'acido, fosfoorganico dei semi delle piante, al quale il Posternak assegnava la formula:



poteva anche essere invece un etere esafosforico dell'inosite, come già fin da principio aveva supposto il Winterstein (3), e mi ero allora proposto di isti-

(1) Lavoro eseguito nella Regia Scuola Superiore d'Agricoltura di Milano. Gabinetto di chimica organica.

(2) Rendiconti R. Accad. Lincei, vol. XVIII, 1° sem., serie 5ª, fasc. 2°, pag. 64.

(3) Ber. d. Chem. Gesell. pp. 2299.

tuire esperimenti che servissero a chiarire tale questione; mi preparai dei derivati di questo acido che presumibilmente non fossero in soluzione dissociati, per poterne determinare la grandezza molecolare. I tentativi fatti però in questo senso non condussero a risultati soddisfacenti: infatti gli eteri metilici ed etilici di questo acido, sui quali io volevo sperimentare, non sono praticamente purificabili nè maneggiabili, poichè appena tolti dai recipienti in cui si preparano, venendo in contatto coll'umidità atmosferica, acquistano subito reazione fortemente acida. Rivolsi quindi altrimenti i miei sforzi per raggiungere lo stesso scopo, tentai cioè la sintesi dell'acido stesso.

Dirò subito che gli esperimenti numerosi fatti per raggiungere la sintesi completa di questo composto, fallirono; più fortunati furono invece quelli fatti partendo dall'inosite ordinaria e dall'acido fosforico, quantunque a priori essi mi lasciassero pochissima speranza di riuscita, e perchè l'acido fosforico era ritenuto instabile a temperatura poco superiore a 120°, e perchè già prima era stato dimostrato che riscaldando fortemente inosite con acido fosforico glaciale si otteneva furfurolo.

Mediante il metodo descritto da me nella sopraccitata Nota mi preparai una considerevole quantità di inosite, circa 400 gr., quantità questa di cui nessun chimico potè forse fino ad oggi disporre. Disidratata completamente essa veniva riscaldata a bagno d'olio, in un pallone in cui passava una lenta corrente di anidride carbonica secca, con un leggero eccesso di acido fosforico della densità 1,7: praticamente venivano impiegati gr. 25 di inosite e gr. 120 di acido fosforico. La temperatura interna della miscela veniva mantenuta a 160-165° per otto o dieci ore. Appena la temperatura raggiunge i 120°, l'inosite si scioglie nell'acido fosforico, ed a 140-145° incomincia la eliminazione dell'acqua; poco a poco poi lo svolgimento dell'acqua diminuisce per cessare quasi completamente dopo l'ottava ora. Si lascia raffreddare e la massa bruna sciropposa che si ottiene si scioglie in acqua distillata, si fa bollire con nero animale fino a completo scolorimento indi, filtrata, si tratta a bagno maria con carbonato di bario finchè si ha effervescenza. Il precipitato così avuto, lavato parecchie volte con acido acetico diluito e poi con acqua bollente, si ridiscioglie in acido cloridrico diluitissimo (0,2-0,5 %), indi si ripete la precipitazione con nuovo carbonato di bario. Ripetuta l'operazione un paio di volte e neutralizzato in ultimo con barite caustica anzichè con carbonato, impiegando come indicatore una cartolina al tornasole, si ottiene un sale che seccato fino a peso costante contiene il 56,2 di bario per cento, ed il 12,5 % di fosforo; il calcolato teorico per un sale neutro di bario dell'etere esafosforico dell'inosite sarebbe il 55,9 % di bario ed il 12,63 % di fosforo.

Da questo sale facilmente si può ottenere l'acido libero trattandolo colla quantità calcolata di acido solforico diluito a bagnomaria. La soluzione acquosa dell'acido, concentrata nel vuoto a sciroppo, venne trattata con alcool asso-

luto ed etere. Si separa così una massa vetrosa incristalizzabile, solubile assai nell'acqua; essa fu essicata a 110° e sottoposta all'analisi: gr. 0,6605 di sost. secca, diedero gr. 0,244 di anidride carbonica e gr. 0,179 di acqua.

Trovato	Calcolato per $C_8 H_{18} P_6 O_{24}$
C = 10,89 %	C = 10,99 %
H = 3,00 "	H = 2,74 "

Gr. 0,684 di acido distrutti a bagnomaria con acqua regia e sottoposti alla determinazione quantitativa del fosforo, diedero gr. 0,380 di pirofosfato di magnesio corrispondenti al 28,1 % di fosforo; il calcolato teorico è del 28,5 %.

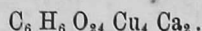
Una soluzione acquosa contenente gr. 0,485 di acido è completamente neutralizzata da cc. 87,5 di soda decinormale (indicatore tornasole). Cioè la quantità trovata di soda necessaria a saturarlo è di gr. 72,5 per cento grammi di acido, mentre il calcolato teorico sarebbe di gr. 72,72.

L'acido da me preparato è nell'aspetto fisico e nelle proprietà chimiche affatto simile all'acido fosfororganico estratto dai semi. Le sue soluzioni acquose sono otticamente inattive, non precipitano a freddo, se molto diluite, col molibdato di ammonio (preparato secondo Fresenius) in soluzione concentrata si ottiene un precipitato bianco solubile nell'acqua, insolubile, o meglio, poco solubile nell'acido nitrico. Fatto bollire con acido nitrico concentrato, dà, per aggiunta di cloruro di calcio, la reazione caratteristica della inosite.

Se la soluzione del sale di bario in acido cloridrico diluito si tratta con una soluzione di acetato di rame, previa aggiunta della quantità calcolata di acetato sodico per neutralizzare l'acido cloridrico esistente, si forma subito un precipitato bleu-verde. Aspirato alla pompa, lavato prima con acido acetico diluito bollente, poi con acqua distillata pure calda, essiccato quindi a 110° fino a costanza di peso, indi analizzato diede:

Sostanza impiegata gr. 1,591		Calcolato per $C_8 H_8 O_{24} Cu_4 Ba_2$
Perdita alla calcinazione gr. 0,348 cioè	21,75 %	—
Pirofosfato di magnesio " 0,887 "	P = 15,64 "	15,8
Solfuro di rame " 0,446 "	Cu = 22,07 "	21,6
Solfato di bario " 0,5625 "	Ba = 23,17 "	23,3 %

Neutralizzando la soluzione primitiva con carbonato di calcio invece che con carbonato di bario, come era stato fatto più sopra, e seguendo le norme ricordate, indi aggiungendo alla soluzione cloridrica del sale calcico, acetato sodico ed acetato di rame, si ottiene un sale doppio di rame e di calcio, i dati analitici del quale portano alla formula:



Se si tratta la soluzione cloridrica del sale di calcio con ossido di magnesio si ottiene un sale che seccato a costanza di peso all'analisi diede:

Ceneri	66,71
Fosforo	21,42
Calcio	13,51
Magnesio	9,02.

Esso nelle proprietà e nei dati chimici coincide entro i limiti di errore con quello da me analizzato e descritto nella Nota citata più sopra, ed estratto dalla rusca del riso.

Nè per altro l'eterificazione procede così completa da dar luogo alla sola formazione dell'etere esafosforico; anzi il rendimento in quest'ultimo è assai scarso, tanto che per avere quantità bastevoli di prodotto ho dovuto sottoporre all'eterificazione circa 150 grammi di inosite. Però la separazione degli altri eteri meno ricchi in fosforo non è praticamente possibile salvo per uno, quello contenente due residui dell'acido fosforico per ogni molecola di inosite. Il modo di separare tale etere è assai facile grazie alla sua poca solubilità nell'alcool assoluto.

Se la soluzione contenente la miscela degli eteri fosforici, scolorata con nero animale, si concentra nel vuoto a bagnomaria fino a che non distilla più acqua e la massa sciropposa, leggermente giallognola, si tratta con 15-20 volte il suo volume di alcool assoluto, precipita una sostanza gelatinosa bianca, che, dopo riposo, si deposita al fondo del matraccio: si lava con alcool, poi con etere; indi si essicca a 110°.

L'analisi dà:

gr. 0,3452 di sostanza diedero gr. 0,3012 di anidride carbonica e gr. 0,1368 di H<sub>2</sub>O cioè:

Trovato	Calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>12</sub> P <sub>2</sub>
C % = 20,9	C % = 21,17
H " = 4,41	H " = 4,11

Distrutti gr. 0,3401 con acqua regia a bagnomaria diedero gr. 0,2202 di pirofosfato di magnesio, cioè 18,1 % di fosforo (calcolato teorico = 18,23 %).

L'aspetto dell'acido inosit-bifosforico è assai simile a quello dell'acido esafosforico solo che quando è assolutamente secco, è solido e bianco. All'aria va in deliquescenza. È assai più facilmente idrolizzabile dell'esafosforico ed il reattivo molibdicco produce quasi subito il precipitato giallo caratteristico.

Neutralizzando una soluzione acquosa con acqua di barite e sottoposto il precipitato, dopo essiccamento, all'analisi, si ebbe:

Sostanza impiegata gr. 1,142	Calcolato per C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>12</sub> P <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub>
Perdita alla calcinazione gr. 0,2785 cioè	24,39 %
Solfato di bario " 0,872 " Ba % = 44,83 "	44,99 %
Pirofosfato di magnesio " 0,364 " P " = 10,00 "	10,15 %

Quantunque, come dissi sin da principio, la sintesi dell'acido fosfoorganico contenuto nei semi non sia completa, poichè io parto da inosite preformata, resta però messo fuori di ogni dubbio che l'acido naturale è un etere esafosforico dell'inosite, come del resto il Winterstein aveva già fin da principio con buon fondamento supposto.

**Mineralogia.** — *Una varietà di calcite cobaltifera di Capo Calamita nell'isola d'Elba.* Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Patologia vegetale.** — *Osservazioni sopra il rapporto fra la composizione chimica delle radici della vite e il grado di resistenza alla fillossera.* Nota di L. PETRI, presentata dal Socio G. CUBONI.

In mancanza di metodiche ed approfondite ricerche sulle vere cause della resistenza antifillosserica, sono stati presi in considerazione dagli studiosi di questo problema dei caratteri secondari delle radici, istologici o chimici, i quali mostrano in modo approssimativo di variare da vitigno a vitigno quasi parallelamente alle diverse graduazioni della resistenza. A questi caratteri si potrebbe forse accordare un certo valore considerandoli tutto al più come indici delle complessive proprietà fisiologiche della pianta concorrenti a determinare il comportarsi di questa di fronte alla fillossera, se fosse dimostrato che una stretta e costante correlazione sussiste fra questi caratteri e il grado di resistenza. Ma questa dimostrazione per ora non è stata data, tutt'altro, ed essi hanno un'importanza assai più relativa ed apparente dal momento che necessariamente devono venir valutati sul mutevole risultato dell'esperienza colturale. Ed è in questo appunto che consiste la causa principale d'insufficienza comune a tutte le ipotesi poste avanti sino ad ora per spiegare la resistenza di alcuni vitigni alla fillossera.

È ben noto come la viticoltura pratica disgraziatamente sia ancora lontana dal darci, in un breve numero di anni, il definitivo responso sopra il grado di resistenza di un dato vitigno, sottoposto nella grande coltura, alle più svariate condizioni di ambiente.

Tutti sanno come i primi vitigni americani diffusi in Francia quali portainnesti resistentissimi alla fillossera si rivelassero poi nell'uso di una