

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

Malgrado la diversa concentrazione *ciascuna* particella, tanto di A quanto di B, ha esattamente la medesima probabilità di passare nell'altro recipiente; le concentrazioni finiscono col divenire eguali, solo perchè sono in maggior numero le particelle che da A possono migrare verso B, pur avendo *ciascuna* presa in A o in B, la medesima tendenza a migrare rispettivamente verso B o verso A.

Lo stesso vale per le differenze esistenti in un medesimo recipiente. Ciascuna particella conserva, qualunque sia la concentrazione nel posto ove si trova, una assoluta indifferenza a migrare in tutti i sensi, come se le altre non esistessero; e al cessare della causa che ha prodotto le variazioni di concentrazione l'eguaglianza si ristabilisce con un meccanismo analogo a quello dianzi esaminato.

La media dei quadrati delle migrazioni d'una stessa particella in tempi eguali successivi, o di molte particelle nel medesimo tempo, non dipende perciò dalla concentrazione; ma solo dalla temperatura, e dalla viscosità del mezzo, secondo la nota formola semplicissima che l'Einstein ebbe il merito di stabilire e che Perrin potè verificare con le sue brillanti esperienze.

Ciò non toglie che la nozione fittizia delle reazioni quasi-elastiche esercitanti su ogni particella, come effetto delle variazioni di concentrazione da punto a punto, possa rendere, come abbiamo visto e come si potrebbe vedere con altri esempi, utili servigi.

**Chimica.** — *Eteri fosforici di alcuni alcoli polivalenti e di alcuni idrati di carbonio* <sup>(1)</sup>. Nota di ANGELO CONTARDI, presentata dal Socio G. KÖRNER.

In una Nota <sup>(2)</sup> precedente mi ero occupato della sintesi dell'acido fosfoorganico contenuto nei semi delle piante, ed in altra occasione <sup>(3)</sup> avevo accennato che, con ogni probabilità, la sintesi vegetale di questo acido non era dovuta ad altro che alla diretta eterificazione dell'inosite preformata coi fosfati acidi trasportati nelle foglie e nelle parti verdi delle piante dalla corrente ascensionale, eterificazione che si compiva sotto l'azione dei cloroplasti.

Ammissa tale ipotesi, ne nascerebbe allora come logica conseguenza che nelle piante, dove al posto dell'inosite ordinaria troviamo invece i suoi

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica della R. Scuola superiore di Agricoltura di Milano.

<sup>(2)</sup> Angelo Contardi, Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, vol. XIX serie 5<sup>a</sup>, 1° semestre fasc. I, pag. 23.

<sup>(3)</sup> Angelo Contardi, Rivista mensile di Sc. Nat., « Natura », vol. I, pag. 100.

isomeri, per es. la quercina o cocosite, oppure in quelle dove al posto dell'inosite si riscontrano altri alcoli a catena chiusa, come la quercite, ecc. od alcoli a catena aperta come la mannite, anche gli acidi fosfoorganici corrispondenti, se esistono, debbano contenere come nucleo organico prefisso rispettivamente la cocosite, la quercite, la mannite. Mi ero ancora prefisso come fine alle mie ricerche, di chiarire un dubbio che mi era nato; che cioè le sostanze le quali hanno la stessa composizione chimica centesimale della inosite ed isomeri, ma configurazione molecolare differente, come per esempio il glucosio ed i suoi isomeri, nell'atto dell'eterificazione coll'acido fosforico dovessero mutare la loro struttura molecolare per trasformarsi in composti a catena chiusa più stabili, e dessero luogo alla formazione di derivati del tipo dell'inosite. Oppure, ammettendo che l'eterificazione non producesse alterazioni profonde nella loro struttura molecolare, come infatti dimostrano gli esperimenti che descriverò in seguito, io mi son prefisso di constatare se la saponificazione di questi derivati fosforici operate dagli enzimi non rigenerasse più gli zuccheri o gli alcoli dai quali si era partiti, ma si arrivasse invece ai composti a catena chiusa più sopra ricordati.

Mi accinsi perciò a preparare per sintesi alcuni derivati fosforici di alcoli polivalenti e di idrati di carbonio, affinché, una volta conosciuti nelle loro proprietà fisiche e chimiche, mi riuscisse più facile, in seguito, l'estrazione di detti prodotti dai vegetali che eventualmente li contenevano, ed il loro riconoscimento.

Fin dall'anno 1896 il Berthelot e l'André<sup>(1)</sup> avevano sottoposto all'azione degli acidi minerali più o meno diluiti, ed in speciale riguardo a quella dell'acido fosforico, alcuni idrati di carbonio, glucosio, levulosio, galattosio, maltosio; e diressero le loro esperienze allo scopo di studiare non già i prodotti che questi acidi minerali potessero eventualmente formare cogli zuccheri stessi, ma invece rivolsero la loro attenzione ai prodotti che derivano dalla scomposizione degli zuccheri, e trovarono, accanto allo zucchero inalterato, in maggiore e minor quantità, a seconda delle condizioni fisiche in cui era condotta l'esperienza, anidride carbonica, protossido di carbonio, acido umico, acido formico, acido levulinico, furfurolo ed acqua.

Io sottoposi all'azione dell'acido fosforico concentrato successivamente la mannite, la quercite, il glucosio e l'amido, e, poco curandomi dei prodotti di decomposizione profonda della molecola organica, rivolsi piuttosto i miei sforzi a studiare i prodotti di reazione tra la molecola inalterata dalle sostanza organica e l'acido fosforico.

*Mannite ed acido fosforico.* — L'eterificazione della mannite venne eseguita nello stesso modo da me adottato precedentemente per la sintesi dell'acido fosfoorganico dei semi delle piante.

(<sup>1</sup>) Comptes Rendus 1896, 123, pag. 567.

Grammi 25 di mannite, secca, venivano scaldati a bagno di olio alla temperatura di 120-130° (temperatura interna) per circa 10 ore con 120 grammi di acido fosforico della densità 1,7. Quando la temperatura sale a 120° si nota uno sviluppo piuttosto abbondante di vapor d'acqua. Raccolto il liquido distillato, si riscontra in esso la presenza del furfurolo, dalle reazioni caratteristiche. Terminato il riscaldamento, diluito il liquido bruno, sciropposo con acqua distillata, filtrato, lavate accuratamente le sostanze nere, pulverulenti rimaste sul filtro, simili nell'aspetto e nelle proprietà agli acidi umici, il liquido venne portato all'ebullizione e decolorato con nero animale. A bagno maria si aggiunge poi poco a poco carbonato di bario di recente precipitato fintanto che cessa lo svolgimento di anidride carbonica. Si raccoglie il precipitato su filtro, si lava con acqua bollente, indi si scioglie nella minor quantità possibile di acido cloridrico diluito (1:2) si filtra, se è necessario, indi alla soluzione acida si aggiunge alcool assoluto. Il precipitato, raccolto su filtro, si lava fino a che l'alcool che filtra non ha più reazione acida, indi il precipitato vien fatto bollire con acqua distillata, per eliminare il cloruro di bario; raccolto nuovamente su filtro e lavato finché le acque filtrate non danno più la reazione dell'acido cloridrico. Si ripete una seconda volta il trattamento con acido cloridrico, la precipitazione con alcool, il lavaggio con acqua bollente ed allora il prodotto risultante può considerarsi come assolutamente puro.

La polvere bianca così ottenuta, insolubile nell'acqua, poco solubile nell'acido acetico, solubilissima nell'acido cloridrico diluito e nel nitrico, dopo essiccamento a 110° venne sottoposta all'analisi.

Gr. 2,0332 di sostanza secca a 110° diedero, calcinati a peso costante gr. 1,8672 di residuo, le ceneri cioè sono il 91,8 per cento.

Il residuo sciolto in acido cloridrico diluito e trattato con acido solforico diede gr. 1,914 di solfato di bario che corrisponde a 55,34 per cento di bario. Il calcolato teorico per il sale neutro di bario dell'etere esaforico della mannite sarebbe 55,23 per cento.

Gr. 2,210 trattati con acido nitrico concentrato a bagno maria, ripreso con acido nitrico, diluito il residuo, eliminato il bario mediante l'acido solforico, diedero col reattivo triplo gr. 1,001 di pirofosfato di magnesio cioè 12,6 per cento di fosforo. Il calcolato teorico sarebbe 12,61.

Se si scioglie il sale di bario così ottenuto nella minor quantità possibile di acido cloridrico diluito, ed alla soluzione cloridrica si aggiunge la quantità calcolata di acido solforico mezzo normale, si filtra e si evapora nel vuoto il liquido risultante indi lo sciroppo, pure nel vuoto, si essicca di nuovo su potassa, si ottiene un liquido denso, igroscopico, quasi incolore, solubilissimo nell'acqua, nell'alcool, nell'acido acetico, è stabile a 100°, e si altera per prolungato riscaldamento a 110-120° dando piccoli fiocchi neri; arroventato bruscamente deposita carbone.

La sua soluzione acquosa non ha azione sulla luce polarizzata.  
Lo sciroppo secco a costanza di peso ed analizzato diede:

Sostanza impiegata gr. 0,4002  $C_2O =$  gr. 0,153  $H_2O =$  gr. 0,126

Trovato	Calcolato per $C_6H_{30}O_{24}P_6$
C = 10,42 %	C = 10,89
H = 3,49 %	H = 3,00

*Quercite ed acido fosforico.* — Se si trattano gr. 16 di quercite con 50 gr. di acido fosforico della densità 1,7 tenendo costanti tutte le altre condizioni più sopra descritte per l'eterificazione della mannite, ed eseguendo nell'identico modo la purificazione dell'etere fosforico risultante, si ottiene una sostanza pulverulenta, leggermente colorata in bruno che, seccata a 100° e sottoposta all'analisi, diede i seguenti risultati:

Gr. 2,009 di sostanza calcinata a costanza di peso diedero gr. 1,830 di residuo fisso: le ceneri sono dunque il 91,09 %. Il residuo sciolto in acido cloridrico diluito trattato quindi con un eccesso di acido solforico diluito diede gr. 1,880 di solfato di bario corrispondente a 55 % di bario; il calcolato teorico per il sale neutro di bario dell'etere pentafosforico della quercite sarebbe 55,36 %.

Determinato l'acido fosforico nel liquido filtrato, dopo ebullizione con acido nitrico concentrato, si ebbero gr. 0,927 di pirofosfato di magnesio cioè 12,32 % di fosforo mentre il calcolato teorico sarebbe 12,49 %.

Eliminato il bario dal sale fosfoorganico sciogliendolo in acido cloridrico diluito e trattando la soluzione che ne risulta colla quantità calcolata necessaria di acido solforico mezzo normale, ed evaporato nel vuoto il liquido, si ottiene come residuo uno sciroppo denso leggermente paglierino simile in tutto a quello descritto più sopra per la mannite. Anche questo in soluzione non agisce sul piano della luce polarizzata.

Secco a costanza di peso e sottoposto all'analisi diede:

Gr. 0,388 diedero gr. 0,1749 di  $CO_2$  e gr. 0,1178 di  $H_2O$  cioè:

Trovato	Calcolato per $C_6H_{17}O_{20}P_5$
C = 12,3 %	C = 12,76 %
H = 3,4 %	H = 3,01 %

*Glucosio ed acido fosforico.* — Grammi 25 di glucosio vennero scaldati con 120 grammi di acido fosforico del peso specifico 1,7 a temperatura di 120° per 10 ore, indi venne ripetuto lo stesso identico trattamento seguito per la mannite e per la quercite. Si ebbe così il sale di bario di un etere fosforico del glucosio; va solo notato che la quantità di sostanze umiche è in questo caso un po' maggiore. Esso si presenta sotto forma di una polvere bianca se appena preparato, di color paglierino se viene essicata a 100° o rimane molto tempo nell'aria, è solubilissimo negli acidi, diluiti, clo-

ridrico e nitrico, pochissimo nell'acido acetico, praticamente insolubile nell'acqua.

Gr. 2,641 di sostanza secca, arroventati a costanza di peso lasciarono gr. 2,441 di residuo fisso, cioè le ceneri sono il 92,4 %.

Il solfato di bario ottenuto da queste ceneri pesava gr. 2,288 cioè la sostanza conteneva il 56,53 % di bario. Altre determinazioni di bario eseguite su altri campioni di sostanza diedero rispettivamente 56,30; 56,50; 56,38 di bario per cento.

Dalla parte filtrata dopo la determinazione del bario, trattata dopo ebullizione con acido nitrico, col reattivo triplo si ebbero gr. 1,133 di pirofosfato di magnesio cioè essa conteneva il 12,35 % di fosforo.

Le analisi portano adunque ad ammettere che nell'eterificazione il glucosio assuma sette molecole di acido fosforico anzichè cinque (come era presumibile), ed il gruppo aldeidico si comporti allora come bialcoolico. La quantità calcolata teorica di bario per il sale neutro dell'etere eptafosforico sarebbe del 56,41 % ed il fosforo sarebbe 12,72 %.

Messo in libertà nel solito modo l'acido, esso ha l'aspetto ed il comportamento dei precedenti; non ha azione, in soluzione acquosa, sulla luce polarizzata, non riduce il liquido di Fehling, non precipita colla fenilidrazina in soluzione acetica. Come tutti gli altri non dà la reazione dello Scherer. Sottoposto all'analisi si ebbe:

Sostanza gr. 0,422 diedero gr. 0,1394 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,1138 di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Trovato	Calcolato per $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{O}_{28}\text{P}_7$
C = 9,01 %	C = 9,51 %
H = 3,00 %	H = 2,64 %

In una prossima Nota descriverò il comportamento dell'acido fosforico coll'amido e con altri idrati di carbonio.

**Chimica.** — *Sulla precipitazione del fosfomolibdato ammonico in presenza di acidi organici* (1). Nota di G. MADERNA, presentata dal Socio R. NASINI.

Le condizioni migliori per la precipitazione del fosfomolibdato ammonico furono studiate da diversi autori; tutti sono d'accordo nel sostenere la necessità della presenza nella soluzione di acido nitrico ed ammoniaca (sotto forma di nitrato) in ben determinate proporzioni, perchè si possa avere una precipitazione completa, ma non tutti sono d'accordo circa l'influenza delle sostanze organiche e più precisamente dei vari acidi organici sopra la pre-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica tecnologica del R. Ist. Tecnico Sup. di Milano.