

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Sui glicerofosfati di sodio del commercio* <sup>(1)</sup>.  
Nota del dott. V. PAOLINI, presentata dal Corrisp. A. PERATONER <sup>(2)</sup>.

In una Nota pubblicata l'anno scorso <sup>(3)</sup>, essendomi occupato dello studio del glicerofosfato sodico Poulenc, venni alla conclusione che questo prodotto deve essere costituito in modo predominante dal sale dell'acido  $\beta$ -glicerofosforico: difatti potei ottenere da esso con buonissimo rendimento un glicerofosfato di brucina identico a quello descritto da F. Tutin ed A. C. O. Hann <sup>(4)</sup>, e che, avuto riguardo alla sintesi fatta da questi autori, deve considerarsi come  $\beta$ -glicerofosfato. Io potei anche ricavare dal sale Poulenc un acido glicerofosforico libero, il quale, se anche non costituisca il puro acido  $\beta$ -glicerofosforico, deve almeno contenere questo in modo prevalente, avendone io difatti ricavato pure il  $\beta$ -glicerofosfato di brucina.

Poichè il sale Poulenc, come feci già rilevare, è ottenuto con un procedimento sintetico alquanto diverso da quello classico di Pelouze, offriva interesse lo studio di altri glicerofosfati del commercio; giacchè in questi, a seconda del processo con cui sono preparati, si sarebbe potuto trovare predominante o il  $\beta$ -glicerofosfato come nel sale Poulenc, oppure l' $\alpha$ . A questo fine ho esaminato i prodotti di quattro diverse fabbriche (e precisamente: C. Erba, Milano; Givaudan, Lavisotte e C., Lyon; Burrougs Wellcome e C., London; E. Merck Darmstadt), i quali, del resto, nell'aspetto fisico si rassomigliano notevolmente.

Avendo anzitutto determinato l'acqua di cristallizzazione di questi prodotti, i quali, al pari di quello di Poulenc, non sono affatto igroscopici, ma piuttosto efflorescenti, per tutti trovai valori coincidenti che conducono, come per il sale Poulenc, alla formula



(31,41 % di acqua)

Prodotto	Erba	gr.	1.0680	di sost. perde	0,3352	di H <sub>2</sub> O =	31,28 %
"	Givaudan	"	1,0048	"	0,3110	"	30,95
"	Wellcome	"	1,2632	"	0,3916	"	31,00
"	Merck	"	1,2764	"	0,4020	"	31,49

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 3 agosto 1912.

<sup>(3)</sup> Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, vol. XX, ser. 5<sup>a</sup>, 1° sem., fasc. 11°.

<sup>(4)</sup> Journ. chem. Soc., 89-1749 (1906).

Anche questi prodotti trattati, con acetato di calcio, forniscono, come il sale Poulenc, un glicerofosfato di calcio che è poco solubile (1,50 %) e che, per questo suo carattere diverge dal glicerofosfato di calcio del commercio, ottenuto, come è noto, col vecchio procedimento di Pelouze.

Questo contegno dei vari glicerofosfati del commercio indicava adunque che anch'essi devono essere costituiti in gran parte dal sale simmetrico ( $\beta$ ), dalle ricerche di J. Tutin ed A. Hann (<sup>1</sup>) essendo noto che l' $\alpha$ -glicerofosfato di calcio è notevolmente più solubile che non l'isomero  $\beta$ . Ed infatti ho trovato confermata tale supposizione analizzando i sali di brucina che si ottengono decomponendo con solfato di brucina i rispettivi glicerofosfati di bario. Questi sali di brucina, di provenienza diversa, contengono tutti la stessa quantità di acqua di cristallizzazione del  $\beta$ -glicerofosfato di brucina ( $11 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = 17,73 \%$ ) e lo stesso potere rotatorio in soluzione alcoolica ( $[\alpha]_D = -2^\circ,8'$ ) ed in soluzione acquosa ( $[\alpha]_D = -2^\circ,3'$ ).

*Glicerofosfato di brucina.*

		Acqua di cristallizzazione		
a)	Dal sale di Erba	sostanza gr.	0,5078	H <sub>2</sub> O = gr. 0,0904 = 17,80 %
b)	" Givaudan	"	0,5066	" 0,0896 17,68
c)	" Wellcome	"	0,5180	" 0,0921 17,77
d)	" Merck	"	0,5028	" 0,0888 17,66

		Potere rotatorio	
		in acqua	in alcool
a)	Erba	$[\alpha]_D = -2^\circ,43'$	$[\alpha]_D = -2^\circ,74'$
b)	Givaudan	$[\alpha]_D = -2^\circ,38'$	$[\alpha]_D = -2^\circ,84'$
c)	Wellcome	$[\alpha]_D = -2^\circ,31'$	$[\alpha]_D = -2^\circ,80'$
d)	Merk	$[\alpha]_D = -2^\circ,42'$	$[\alpha]_D = -2^\circ,82'$

e però i glicerofosfati di sodio del commercio da me analizzati devono ritenersi, per la loro composizione, affatto corrispondenti al prodotto della Casa Poulenc.

Del resto è notevole che glicerofosfati di brucina con gli stessi caratteri si ottengono anche, con ottimo rendimento, direttamente dai sali sodici del commercio, mescolando quantità stechiometriche di solfato di brucina e di glicerofosfato sodico in soluzione acquosa concentrata e calda.

*Glicerofosfato di brucina.*

a)	Dal sale di Erba	sostanza	0,4998	H <sub>2</sub> O	0,0883	17,66 %
b)	" Givaudan	"	0,5106	"	0,0911	17,84
c)	" Wellcome	"	0,5110	"	0,0926	17,84
d)	" Merck	"	0,5156	"	0,0928	17,99

(<sup>1</sup>) Loc. cit., pag. 1752.

Anche il punto di fusione di questi glicerofosfati di brucina ottenuti in modo diretto dai prodotti del commercio, coincide con quello indicato da F. Tutin ed A. Hann, cioè 157-158°, e si riferisce naturalmente ai prodotti disseccati a 100°, giacchè i sali contenenti ancora acqua di cristallizzazione fondono invece, come io ho trovato, nella loro acqua, a 122°.

Recentemente Carré<sup>(1)</sup> ha asserito di avere ottenuto dal glicerofosfato sodico Poulenc (per doppia decomposizione del corrispondente sale di bario col solfato di brucina) un glicerofosfato di brucina che contiene solo 4 molecole di H<sub>2</sub>O e che fonde anidro a 181°, mentre in nessun caso egli avrebbe potuto ottenere « il sale a 7 molecole di H<sub>2</sub>O di Paolini »; evidentemente l'autore è incorso in un equivoco, avendo io ottenuto dal sale Poulenc<sup>(2)</sup> un sale che non contiene 7H<sub>2</sub>O, bensì 11½ H<sub>2</sub>O, che per questo suo carattere, per il suo punto di fusione, e per il suo potere rotatorio, è identico al β-glicerofosfato di brucina di F. Tutin ed A. Hann.

Chimica. — *Sulla marcasite di Castelnuovo di Porto*. Nota di G. SIROVICH, presentata dal Socio E. PATERNÒ<sup>(3)</sup>.

Per l'importanza che i minerali solforati di ferro hanno, sia dal punto di vista chimico sia da quello geologico, ne sono state molto studiate, e con sufficiente successo, l'origine e le condizioni di formazione.

Con ricerche di laboratorio si è cercato di stabilire i limiti di temperatura entro cui essi si depositano, la composizione delle soluzioni da cui si separano, e gli agenti che ne provocano la precipitazione.

Oggi perciò si è concordi nel ritenere che, pur potendo qualche volta la pirite cristallizzare direttamente da magme di minerali, tuttavia essa nel maggior numero di casi, e la marcasite sempre, si depongono da soluzioni acquose.

Nelle formazioni superficiali si era supposto che questi due solfuri derivassero dalla riduzione di FeSO<sub>4</sub> per opera di sostanze organiche; ma esperienze eseguite in laboratorio non hanno confermato questa ipotesi, ed hanno invece indotto nella persuasione che sia l'azione diretta dell'idrogeno solforato sui sali di ferro a provocarne la formazione.

Sintesi della pirite e del pirrotino erano state fatte da tempo da Wöhler, Rammelsberg e numerosi altri; però queste erano sintesi eseguite con metodi che non davano nessuna luce sulla formazione naturale di questi solfuri. Recentemente, invece, Allen, Crenshaw e Johnston<sup>(4)</sup> li hanno preparati ar-

(1) Bulletin de la Société chimique, 4<sup>a</sup> serie, t. XI-XII, n. 4.

(2) Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, vol. XX, serie 5<sup>a</sup>, fasc. 11°.

(3) Pervenuta all'Accademia il 7 settembre 1912.

(4) Zeit. anorg. ch., 76, 201 (1912).