

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

**Cristallografia.** — *Sopra la forma cristallina di alcune sostanze otticamente attive e particolarmente di un racemo parziale ed attivo.* Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio STRÜVER.

Espongo qui succintamente i risultati dello studio cristallografico di alcuni derivati della Santonina preparati e descritti dal prof. A. Andreocci poco innanzi la sua immatura morte, che tanto rimpianto lasciò fra i suoi numerosi amici ed estimatori. Mi accinsi con gran piacere a questo studio, oltre che per accondiscendere alla preghiera dell'amico Andreocci, anche per aggiungere il mio contributo alla conoscenza della forma cristallina di una serie di composti, che da questo lato è una delle meglio conosciute per opera di molti insigni cristallografi <sup>(1)</sup>. Inoltre le sostanze qui descritte presentano il massimo interesse per lo studio delle relazioni fra le proprietà fisiche e chimiche e la forma cristallina e particolarmente una di esse, che si deve considerare come un racemo parziale ed attivo. Per queste ragioni mi parve che lo studio, che qui presento, potesse avere, anche se disgraziatamente monco e incompleto per il materiale generalmente poco adatto, una maggiore importanza, che non una pura e semplice descrizione cristallografica di sostanze nuove. Il prof. Brugnatelli ha pubblicato nel 1896 una interessantissima Memoria <sup>(2)</sup> sulle relazioni fra forma cristallina e proprietà fisiche di altri derivati della Santonina; sono ben lieto di poter in certo qual modo continuare il suo studio, giungendo alle sue medesime conclusioni. La più gran parte del presente lavoro era già compiuta nel 1899 e rimase sospesa

<sup>(1)</sup> Fra le più importanti pubblicazioni intorno alla forma cristallina della Santonina e dei suoi derivati mi limiterò a citare:

V. Lang, *Untersuchungen über die physikalischen Verhältnisse krystallisirter Körper.* Sitz-Ber. Wiener Akad. 1858, 31, 128; Des Cloizeaux, *Nouvelles recherches etc.* Mem. Acc. des Sciences de l'Inst. imp. de France, 1868, 18, 597; Zepharovich, *Krystallographische Mittheilungen aus dem chem. Lab. zu Graz. und Prag.* Sitz-Ber., Wiener Akad. 1865, 52, 248; Scacchi in Cannizzaro e Sestini, *Ricerche sulla santonina.* Gazz. chim. ital., tomo III, 1873, pag. 243; Waage, *Berichte der deutschen chemisches Gesellschaft.* Berlin, 1873, VI, fasc. 13, pag. 1471; Strüver, *Sulla forma cristallina di alcuni derivati della santonina.* Atti Acc. Lincei, ser. II, 1876, 3; id., *Sulla forma cristallina di alcuni derivati della santonina.* (2<sup>a</sup> serie). Memorie R. Acc. Lincei, serie III, 1878, 2; id., *Ueber die Krystallform einiger Santoninderivate.* Zeitsch. f. Kryst., 1878, 2, 588; Bucca, *Studio cristallografico sopra alcuni derivati della Santonina.* Riv. di Min. e Crist. ital. 1892, 11, 8.

<sup>(2)</sup> Brugnatelli, *Beiträge zur Kenntniss der Krystallform optisch activer Substanzen. Ueber Santonin und einige seiner Derivate.* Zeitsch. f. Kryst. 1896, 27, 78.

per la morte del prof. Andreocci, perchè una delle sostanze qui descritte speditami in poca quantità dall'Andreocci, fu tutta da me consumata in inutili tentativi per ottenerne cristalli misurabili; soltanto ora, trasferitomi in Catania, potei avere per la cortesia del prof. Zanetti e del dott. Bertolo suo assistente, che collaborò coll'Andreocci, nei suoi ultimi lavori sui derivati della Santonina, altra quantità di detta sostanza, che si trovava conservata nel Gabinetto di Chimica Farmaceutica dell'Università di Catania. Di questa sostanza ottenni cristalli che mi permisero, se non esatte misure goniometriche, almeno quelle osservazioni atte a stabilirne il sistema, e perciò soltanto ora posso esporre i risultati del mio studio.

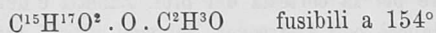
Le *acetildesmotroposantonine* stereoisomeri della cui forma cristallina qui mi occupo, furono oggetto di parecchie pubblicazioni del compianto Andreocci (1) e in uno dei suoi ultimissimi lavori egli espose le ragioni per le quali riteneva, che lo studio cristallografico di esse fosse di particolare importanza (2). Non tutti i composti qui descritti si prestarono ugualmente bene a misure goniometriche; anzi di due soli di essi posso dare con sicurezza gli angoli e le costanti, mentre per altri due ho dovuto limitarmi alla sola osservazione di qualche proprietà ottica, per stabilirne almeno il sistema; malgrado i ripetuti tentativi fatti, e dal prof. Andreocci e da me per ottenerne cristalli misurabili.

Descriverò dapprima la forma cristallina della destroacetildesmotroposantonina e della corrispondente levoacetildesmotroposantonina fusibili ambedue a  $154^{\circ}$  e devianti in soluzione il piano della luce polarizzata con uguale intensità e in senso contrario. Esse, unite insieme in quantità equimolecolari, costituiscono un racemo, come è naturale inattivo, della cui forma cristallina posso dare solo un cenno, ma fortunatamente bastevole per fissare, che essa è diversa da quella dei suoi componenti. Oltre alla destroacetildesmotroposantonina fusibile a  $154^{\circ}$ , l'Andreocci preparò un altro isomero pure destrogiro, ma fusibile a  $156^{\circ}$  e con proprietà diverse e minor potere rotatorio. Questo, in unione con la levoacetildesmotroposantonina fusibile a  $154^{\circ}$ , in quantità pure equimolecolari, dà origine ad un derivato doppio, che si può considerare come un racemo parziale con lieve potere rotatorio, corrispondente alla metà della somma algebrica di quelli dei componenti che lo costituiscono: questo composto, che è del massimo interesse, si ottenne fortunatamente in bei cristalli, che si prestarono a buone misure.

(1) Vedi Andreocci, *Sui quattro acidi santonosi e sopra due nuove santonine*. Mem. R. Acc. Lincei, ser. V, 2, 1895; A. Andreocci e P. Bertolo, *Sopra due altre desmotroposantonine*. Rend. R. Acc. Lincei, ser. V, 7, 1898, 318 e Gazz. Chim. Ital., 1898, 27; Andreocci, *Stereisomeria delle desmotroposantonine e degli acidi santonosi*. Rend. R. Acc. Lincei, ser. V, 8, 1899, 80.

(2) A. Andreocci, *Sopra un racemo parziale e attivo*. Gazz. chim. ital. 29, 1899, parte I, pag. 513.

*Destroacetildesmotroposantonina (Acetilisodesmotroposantonina)*  
*e Levoacetildesmotroposantonina*



Si presentano come una polvere bianca finamente cristallina, che si scioglie rapidamente nell'alcool e nell'etere acetico. Da quest'ultimo solvente che meglio si prestò, ottenni per separate cristallizzazioni cristalli del composto destrogiro e di quello levogiro. Andreocci fece (loc. cit.) le seguenti osservazioni sopra il potere rotatorio specifico di questi due isomeri:

Composto destrogiro  $(\alpha)_D^{28} + 122,6$

" levogiro  $(\alpha)_D^{27} - 122,9$

Sistema cristallino: *trimetrico: classe emiedrica.*

$a:b:c = 0,6984:1:0,9482$

Forme osservate:  $\{010\}$ ;  $\{110\}$ ;  $\{210\}$ ;  $\{011\}$ ;  $\{012\}$ .

Combinazione unica.

Angoli	n	Misurati		Calcolati
		Limiti	Medie	
210:210	10	38° 4' — 38° 48'	38° 30'	—
012:010	9	64° 18' — 64° 59'	64° 38'	—
110:010	3	54° 46' — 55° 5'	54° 53'	55° 4'
011:010	4	46° 11' — 47° 3'	46° 40'	46° 31'

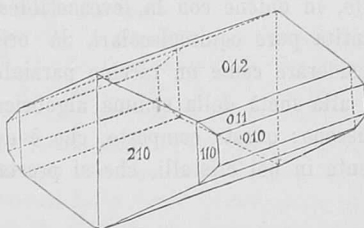


FIG. 1.

L'abito dei cristalli è il prismatico allungato secondo  $[100]$  (v. fig. 1): le facce di  $\{210\}$  e  $\{012\}$  sono più sviluppate e danno migliori riflessi che non quelle di  $\{110\}$  e  $\{011\}$ ; perciò mi son servito delle misure fatte su di esse per calcolare le costanti.



Sfaldatura non osservata.

I cristalli sono incolori trasparenti.

Il piano degli assi ottici è parallelo a (100); la bisettrice acuta è normale a (001). Sopra le facce di  $\{011\}$  si scorge l'uscita di un asse ottico presso a poco normalmente alle medesime.

La doppia rifrazione è positiva.

La dispersione  $\rho < \nu$ .

I cristalli dei due isomeri destro e levogiro sono identici, tanto che nel calcolo mi sono servito di angoli misurati su gli uni e su gli altri; si mostrano però differenti all'esame delle figure di corrosione. Queste, ottenute col medesimo solvente etere acetico, mostrano contorno abbastanza netto, soltanto quando sono piccolissime; sulla faccia (010) si presentano come triangoletti scaleni rettangoli; uno dei cateti molto allungato è parallelo alla direzione [100] di allungamento, l'altro assai corto è parallelo allo spigolo [001]; esaminate contemporaneamente le facce (010) dell'uno e dell'altro isomero, le figure di corrosione si mostrano non sovrapponibili; per questo fatto e per l'assenza in esse di simmetria, ho collocato i presenti cristalli nella classe emiedrica del sistema trimetrico e ciò in conformità con la legge di Pasteur.

*Racemo-acetildesmotroposantonina*

$C^{15}H^{17}O^2 \cdot O \cdot C^2H^3O$  fusibile a  $145^\circ$ .

Risulta dall'unione dei due isomeri precedentemente descritti in quantità equimolecolari ed è, come naturale, inattivo. Si dall'alcool, che dall'etere acetico, si ottengono cristalli piccolissimi, inadatti a misure goniometriche; tuttavia potei assodare che è certamente diverso, come era prevedibile dai suoi componenti e che probabilmente cristallizza nel *sistema triclino*. Al microscopio i cristalli semplicissimi sembrano risultare dalla combinazione di tre pinacoidi di questo sistema; infatti tutte le facce mostrano estinzione obliqua e diversa l'una dall'altra.

*Destroacetildesmotroposantonina.*

$C^{15}H^{17}O^2 \cdot O \cdot C^2H^3O$  fusibile a  $156^\circ$ .

Ha potere rotatorio diverso dalle due precedentemente descritte; Andreocci (loc. cit.) dà per questo composto il seguente potere rotatorio specifico:

soluz. in acido acetico glaciale al 10%  $(\alpha)_D^{24} + 93,6$ .

Malgrado ripetuti tentativi con diversi solventi non fu possibile ottenere da questa sostanza che degli aghi sottili e non terminati all'estremità;

essi sono limitati da 6 facce in zona, due più sviluppate, probabilmente di un pinacoide e quattro più sottili, probabilmente di prisma. Ho potuto constatare una perfetta sfaldatura normale alle facce più sviluppate e parallelamente alla direzione di allungamento. L'estinzione su queste facce è parallela e normalmente ad esse esce la bisettrice ottusa; il piano degli assi ottici è parallelo alla direzione di allungamento.

Per queste proprietà il presente composto si deve con probabilità ritenere *trimetrico*, ma è certamente diverso, dal lato cristallografico, dall'altra destroacetildesmotroposantonina fusibile a 154°. Le due destroacetildesmotroposantonine differiscono anche per il fatto che quella fusibile a 156° presenta, come ebbe a constatare già l'Andreocci, una distinta *triboluminescenza*, mentre quella fusibile a 154° ne è affatto priva.

*Acetildesmotroposantonina doppia e levogira.*

(*Racemo parziale e attivo*).

$C^{15}H^{17}O^2 \cdot O \cdot C^2 H^3 O$  fusibile a 142°.

Questo composto deriva, come si è detto, dalla unione delle due acetildesmotroposantonine levogira fusibile a 154° e destrogira fusibile a 156° stereoisomere, ma non appartenenti alla medesima coppia di antipodi e con diverso potere rotatorio. Il composto così ottenuto è levogiro ed ha un potere rotatorio specifico corrispondente alla metà della somma algebrica di quelli dei due acetilderivati, che lo compongono; come risulta dalle seguenti osservazioni di Andreocci (loc. cit.) fatte alla medesima temperatura ed adoperando come solvente l'acido acetico glaciale:

	Punto di fusione	Concentr. soluz. %	Potere rotatorio specifico per $(\alpha) D^{24}$
Acetil derivato levogiro	154°	10,00	— 119,0
" " destrogiro	156°	10,00	+ 93,6
" " doppio levogiro	142°	7,76	— 12,8

Si ottengono facilmente dall'alcool bei cristalli prismatici tabulari, lucenti, trasparenti, incolori.

Sistema cristallino: *monoclinico: classe emimorfa*.

$$a : b : c = 1,5954 : 1 : 0,8602$$

$$\beta = 79^{\circ}30'$$

Forme osservate:  $\{100\}$ ;  $\{101\}$ ;  $\{10\bar{1}\}$ ;  $\{110\}$ ;  $\{1\bar{1}0\}$ ;  $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ .

Combinazioni:  $\{100\}$ ;  $\{101\}$ ;  $\{10\bar{1}\}$ ;  $\{110\}$ ;  $\{1\bar{1}0\}$ .

$\{100\}$ ;  $\{101\}$ ;  $\{10\bar{1}\}$ ;  $\{110\}$ ;  $\{1\bar{1}0\}$ ;  $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ .

Angoli	n	Misurati		Calcolati
		Limiti	Medie	
100:110	7	57°22' — 57°36'	57°29'	—
100:10 $\bar{1}$	5	69°52' — 70°15'	70° 3'	—
10 $\bar{1}$ :1 $\bar{1}\bar{1}$	6	38°54' — 39° 8'	38°57' $\frac{1}{2}$	—
100:101	2	53°40' — 54° 4'	53°52'	53°44'
101:10 $\bar{1}$	1	—	56°25'	56°13'
1 $\bar{1}$ 0:1 $\bar{1}\bar{1}$	3	47°30' — 48° 0'	47°46'	47°43'

In genere le facce danno buoni riflessi e si prestano a discrete misure: i cristalli sono piuttosto appiattiti secondo il pinacoide  $\{100\}$  (vedi fig. 2).

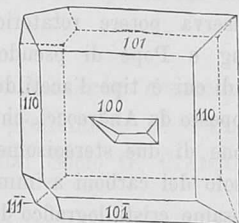


FIG. 2.

Il carattere emimorfo di essi risulta chiaro per la presenza delle due facce dello sfenoide di quarto ordine  $\{1\bar{1}1\}$ . Anche le figure di corrosione, ottenute bagnando la faccia (100) con carta da filtro imbevuta di alcool, mostrano l'assenza del piano di simmetria; esse presentano generalmente l'aspetto disegnato nella figura. Non ho potuto, per mancanza di mezzi adeguati, sottoporre i cristalli a ricerche piroelettriche; fortunatamente non vi è bisogno di tale conferma per dimostrare la polarità dell'asse di simmetria.

I cristalli presentano una facile sfaldatura secondo la base  $\{001\}$ , che si presenta soltanto come faccia di sfaldatura, riconoscibile con misure approssimative.

Il piano degli assi ottici è parallelo a (010).

F. St. Kipping e W. J. Pope <sup>(1)</sup> in uno studio sopra la forma cristallina di molti derivati della canfora hanno stabilito le seguenti categorie di forme esteriormente compensate cioè: *racemi*, *pseudoracemi* e *non racemi*,

<sup>(1)</sup> F. St. Kipping e W. J. Pope. *Ueber Racemie und Pseudoracemie* Zeitsch. f. Kryst. u. Min. 30. 443.

le quali corrispondono alle forme, che si possono ottenere in seguito all'unione di due sali, cioè un doppio sale, un miscuglio isomorfo ed una semplice miscela. Il nostro acetilderivato doppio levogiro non si può considerare, secondo forse potrebbe sembrare a prima vista, come un pseudoracemo, almeno nel senso dato a questa parola da Kipping e Pope. Infatti questi autori definiscono il pseudoracemo come un individuo che, tranne qualche piccola differenza angolare, ha quasi le medesime costanti geometriche ed ottiche dei suoi componenti e fonde alla loro medesima temperatura, quando sotto il punto di fusione non si trasforma in racemo.

L'acetildesmotroposantonina doppia levogira si deve invece considerare come un racemo; infatti ha forma cristallina, punto di fusione, solubilità ecc. diversi dai suoi componenti: differisce per altro dai veri racemi, perchè questi componenti non appartengono alla medesima coppia di isomeri antipodi, cristallizzano fra loro diversamente e deviano in senso contrario, ma non in ugual grado, il piano della luce polarizzata; inoltre essa, a differenza ancora dai veri racemi, conserva potere rotatorio. Ritengo quindi che alle categorie formate da Kipping e Pope di pseudoracemi e racemi veri, si debbano aggiungere questi, di cui è tipo l'acetildesmotroposantonina doppia levogira, e che, col nome proposto da Andreocci, chiameremo *racemi parziali ed attivi* risultanti dall'unione di due stereoisomeri, ma per compensazione dell'attività ottica di uno solo dei carboni asimmetrici in questi contenuti. Secondo quanto risulta dall'esame cristallografico di tale racemo parziale ed attivo, sembra che tale parziale compensazione influisca a determinare un assetto molecolare cristallino asimmetrico, del tutto simile a quello che, secondo la legge di Pasteur, si determina nelle sostanze otticamente attive.

Alcuni dei composti qui studiati presentano, secondo le osservazioni di Andreocci (1) e le mie, la proprietà di emettere luce, quando i loro cristalli vengono frantumati, proprietà per la quale E. Wiedemann ha proposto il nome di *triboluminescenza*. Nel già citato lavoro di L. Brugnatelli vi sono osservazioni in proposito sopra altri derivati della santonina e sopra altri composti che presentano tale proprietà. L'autore giunge alla conclusione che il fenomeno della triboluminescenza sia in stretta dipendenza non solo dalla attività ottica, ma anche dalla facile sfaldatura dei cristalli. Tali conclusioni mi fu dato di confermare per quel che riguarda i composti da me studiati. Ho potuto osservare infatti:

1. Che le due acetildesmotroposantonine destrogira e levogira, fusibili a 154°, benchè otticamente attive, non presentano triboluminescenza. Nei loro cristalli, come sopra è detto, non si riscontra sfaldatura distinta.

(1) A. Andreocci, *Sopra alcune relazioni riscontrate fra l'isomeria ottica e la triboluminescenza*. Gazz. Chim. Ital. 1899. 29, parte I, 516.



2. Che la destroacetildesmotroposantonina fusibile a 156°, la quale presenta sfaldatura distinta, ha marcata triboluminescenza con luce giallo-verdastra.

3. Che la racemo-acetildesmotroposantonina, racemo propriamente detto, non presenta triboluminescenza.

4. Che l'acetildesmotroposantonina doppia levogira, racemo parziale ed attivo, presenta cristalli con perfetta sfaldatura e con triboluminescenza spiccata con luce giallo-verdastra. Andreocci (loc. cit.) credette vedere in questa sostanza una triboluminescenza minore che non nella destroacetildesmotroposantonina fusibile a 156°; a me parve uguale, se non maggiore; ma del resto si tratta di un fenomeno poco studiato e per ora certamente non misurabile quantitativamente.

Rendo grazie al prof. L. Bucca per avermi permesso di completare il presente studio, da lungo tempo già quasi ultimato, nel Laboratorio di Mineralogia della R. Università di Catania da lui diretto.

**Chimica-fisica.** — *Ricerche crioscopiche sopra soluzioni di gas in liquidi.* Nota preliminare di FELICE GARELLI e PIETRO FALCIOLA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Fisica.** — *Elettrizzazione di alcuni dielettrici amorfi mediante compressione.* Nota del dott. GIUSEPPE MARTINELLI, presentata dal Socio P. BLASERNA (1).

Nel 1896 il dott. O. M. Corbino nella sua tesi di laurea pubblicata in Palermo, accennava al fatto che il caoutchouc stirato dava segni di elettrizzazione. A. W. Ashton in una Nota — *On the Electrification of Dielectrics by Mechanical Means* (2) — riferiva alcune esperienze sulla elettrizzazione di una lamina di caoutchouc sulla quale lasciava cadere un peso di circa Kg. 0,800; la lamina dava segni di elettrizzazione negativa sulla faccia colpita dal peso, positiva sulla faccia opposta. Fenomeni analoghi otteneva stirando con le mani la stessa lamina. Le esperienze del Corbino e dell'Ashton mostrerebbero come possa farsi assumere uno stato elettrico ad un isolante anche amorfo, variando solamente la pressione cui è sottoposto.

(1) Ricerche eseguite nell'Istituto fisico della R. Università di Roma.

(2) *Philosoph. Magaz.* Aug. 1901.