

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Nel caso nostro, l'acido rimase al di sotto della concentrazione necessaria per ridisciogliere il precipitato di mioproteina. Come si spiega, dunque, l'abbassamento di tensione superficiale che produce l'acido cloridrico e che si manifesta insieme con la parziale precipitazione della mioproteina?

La spiegazione più verosimile ci sembra questa: che i due fenomeni siano solo concomitanti, non legati fra loro da nesso causale, e che l'acido cloridrico, più forte, metta in libertà sostanze capaci di abbassare notevolmente la tensione superficiale, anche se in piccolissima quantità, come per esempio qualche acido grasso, lo stesso acido lattico, ecc.

Chimica. — *Lo spettro di assorbimento della santonina bianca e gialla* ⁽¹⁾. Nota del Corrisp. ARNALDO PIUTTI ⁽²⁾.

Il fatto di poter praticamente differenziare mediante gli spettri di assorbimento quegli isomeri fisici che presentano le due colorazioni bianca e gialla, da quelle sostanze che, pure mostrando eguale diversità di colore, sono con loro chimicamente isomeriche ⁽³⁾ m'indusse a studiare il caso notissimo, ma particolarmente interessante, della santonina, tanto più che al riguardo le nostre attuali cognizioni sono molto limitate.

Quando nel 1830 Kahler ⁽⁴⁾ ed Alms ⁽⁵⁾, nell'estratto etereo del *Semen contra*, scoprirono quasi contemporaneamente questa interessante sostanza, notarono la singolare proprietà, da essa posseduta, di colorarsi in giallo nei raggi solari; ed H. Trommsdorff ⁽⁶⁾, più tardi, dimostrò che tale azione era specialmente dovuta ai raggi violetti ed azzurri.

Heldt ⁽⁷⁾, osservando sotto il microscopio tale ingiallimento, notò che esso avveniva con rottura dei cristalli secondo piani normali al loro asse longitudinale; ma nè io stesso, nè il dottor Ranfaldi, assistente di mineralogia in questa Università, che pregai di ripetere con me tale osservazione, potemmo confermare il fenomeno ⁽⁸⁾; conclusione alla quale anche il Montemartini precedentemente era pervenuto ⁽⁹⁾.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università di Napoli.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 27 agosto 1913.

⁽³⁾ Ved. Atti R. Acc. Lincei, serie 5^a, vol. VIII, pag. 793.

⁽⁴⁾ Brand's Archiv, 34, 318; 35, 217.

⁽⁵⁾ Ibid. 39, 190.

⁽⁶⁾ Ann. d. Pharm., 11, 190.

⁽⁷⁾ Ann. d. Chem. u. Physik, 63, 21.

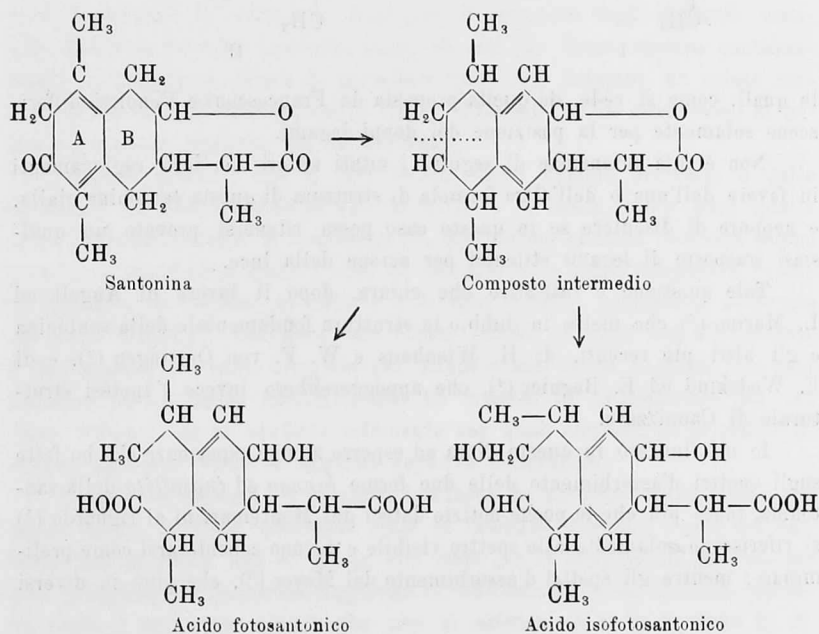
⁽⁸⁾ Il dott. Ranfaldi, esaminando un cristallino limpido, trasparente e perfettamente omogeneo, non osservò alcuna stria, nè prima, nè durante, nè dopo la sua esposizione, per la durata di tre ore circa, ai raggi diretti solari.

Esaminando inoltre un gruppo di cristallini laminari sovrapposti in associazione parallela, potè constatare che, lasciando inalterato l'ingrandimento e facendo variare la intensità luminosa del campo e l'angolo d'incidenza dei raggi (servendosi a tal uopo di un'apposita lente che concentrava sul campo ottico i raggi solari), quelle strie normali all'asse longitudinale, notate dall'Heldt, si rendevano ora visibili ed ora no; ma nuove strie non comparvero durante il periodo dell'esperienza.

⁽⁹⁾ Gazz. chim., 32, 325.

L'ingiallimento della santonina, secondo Heldt, ha luogo anche in atmosfera d'idrogeno, onde va esclusa un'eventuale azione, su di essa, dell'ossigeno dell'aria, ed egualmente si verifica, secondo Berzelius (1), nei comuni solventi. Prolungandosi l'azione dei raggi solari sulle soluzioni alcoliche, Sestini (2) trovò che, insieme con poco acido formico e sostanze resinose, si produce la fotosantonina o fotosantonato dietilico, riconosciuto più tardi dal Villavecchia come etere monoetilico del lattone fotosantonico (3), accanto al quale Cannizzaro e Fabris trovarono che nelle soluzioni acetiche esposte alla luce si forma anche un altro acido isomerico, l'acido isofotosantonico (4).

Questi due acidi sono incolori e contengono un solo anello benzinico; la loro formazione, secondo L. Francesconi ed L. Venditti (5), avviene *esclusivamente* per azione della luce (6), per modo che « i doppi legami, che si trovano nell'anello A della santonina, si trasportano nell'anello B, ed il prodotto intermedio che si genera, trovandosi in presenza di acqua o di altri solventi, ne addiziona gli elementi, per cui il primo dei due anelli si apre fra il carbonile ed il metilene » (7), secondo lo schema :



(1) Traité de chim., tom. V, pag. 495, Paris, 1849.

(2) Bull., 1864, II, 21; 1865, I, 271; 1866, I, 202. Repert. ital. di chim. e farm., del prof. Fasoli, Firenze, 1865.

(3) Rend. Accad. Lincei, I, 921 (1885).

(4) Rend. Accad. Lincei, 1886, pag. 448.

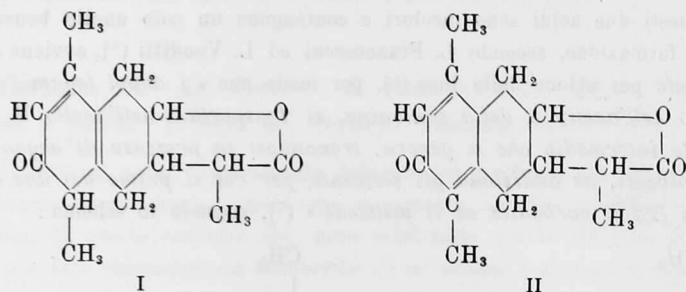
(5) Gazz. chim., 32, I, 281.

(6) Gazz. chim., 32, I, 296.

(7) Mem. Soc. dei XL, serie 3^a, tom. XIII, pagg. 111 e 116.

Ma, siccome la soluzione della santonina esposta alla luce, dapprima ingiallisce e solo in seguito, *quando cioè tutta la sostanza si è trasformata negli acidi foto- ed isofotosantonico, ritorna incolore*, i citati Autori ritengono che « la colorazione *gialla* assunta dalla santonina esposta alla luce sia dovuta al composto intermedio ».

Nello stesso tempo C. Montemartini ⁽¹⁾ studiava comparativamente, dal punto di vista fisico e chimico, le due forme bianche e gialle, quest'ultima denominando « cromosantonina » ed ad essa assegnando una delle due seguenti formole di struttura:



le quali, come si vede, da quella proposta da Francesconi e Venditti differiscono solamente per la posizione dei doppi legami.

Non è mia intenzione di seguire i citati autori nei loro ragionamenti in favore dell'una o dell'altra formola di struttura di questa santonina gialla, e neppure di discutere se in questo caso possa ritenersi provato un qualsiasi trasporto di legami etilenici per azione della luce.

Tale quistione è tutt'altro che chiara, dopo il lavoro di Angeli ed L. Marino ⁽²⁾ che mette in dubbio la struttura fondamentale della santonina e gli altri più recenti, di H. Wienhaus e W. F. von Oettingen ⁽³⁾, e di E. Wedekind ed E. Begnier ⁽⁴⁾, che appoggerebbero invece l'ipotesi strutturale di Cannizzaro.

Io mi limiterò in questa Nota ad esporre alcune esperienze che ho fatte sugli spettri d'assorbimento delle due forme *bianca* ed *ingiallita* della santonina, tanto più che le poche notizie dateci dal Montemartini al riguardo ⁽⁵⁾ si riferiscono solamente allo spettro visibile e devono considerarsi come preliminari; mentre gli spettri d'assorbimento del Meyer ⁽⁶⁾, che pure in diversi

⁽¹⁾ Gazz. chim., 32, I, 325.

⁽²⁾ Rend. Accad. Lincei, 1907 (XVI), I, 159; Mem. Accad. Lincei, serie 5^a, vol. VI fasc. 13, pag. 51.

⁽³⁾ Lieb. Ann., 397 (1913), 219.

⁽⁴⁾ Lieb. Ann., 397 (1913), 246.

⁽⁵⁾ Gazz. chim., 32, I, 327.

⁽⁶⁾ Archiv. d. Pharm. XIII, 413 (1878).

trattati si riportano come dovuti alla santonina, non si possono certamente attribuire ad essa, essendosi adoperate soluzioni in acido solforico concentrato ($D=1.84$), lentamente scaldato sino all'inizio dell'arrossimento, cioè in condizioni nelle quali non è presumibile che tale sostanza rimanga inalterata.

METODO DI LAVORO.

Il metodo di lavoro seguito per lo studio degli spettri di assorbimento è stato, con qualche modificazione introdotta dello spettrografo Hilger a prismi di quarzo (modello grande C), per ottenere almeno venti spettri sulla medesima lastra, presso a poco quello già descritto nella Nota *Sulle cromoisomerie* (1). Per la fotografia degli spettri d'assorbimento adoperai da principio l'arco del ferro come sorgente luminosa, prestandosi esso meglio allo scopo, come risulta dalle ricerche di Baly e Desch (2), che non quello ottenuto cogli elettrodi della lega stagno-cadmio-piombo, adoperati in precedenza dall'Hartley (3). Ma avendo osservato l'inconveniente della varia intensità delle immagini, causate dalla incostanza dell'arco, la quale dipende dalla formazione di ossidi che, fondendo all'estremità degli elettrodi, accumulandovisi e talvolta scorrendo lungo di essi, ne fanno variare continuamente la resistenza, prima di procedere nelle mie indagini, ho voluto cercare, coll'aiuto del mio assistente dottor Quercigh, se in altro modo si potessero ottenere risultati più soddisfacenti.

Tenendo presente che le luci fornite dalle fiamme ordinarie o dalle ossidriche per introduzione di sali metallici o di ossidi, come pure quella della lampada spettrale di Beckmann (4), possiedono intensità luminosa troppo piccola, e che d'altra parte i tubi di Geissler o le varie lampade a vapori di mercurio, di piombo, di cadmio o di altri metalli, proposte ed adoperate dai vari Autori (5), forniscono uno scarso numero di righe nell'ultravioletto e che tentativi in altre direzioni per ottenere una buona sorgente luminosa rimasero fin qui senza risultato, non ho creduto di abbandonare per ora l'arco voltaico, ed ho studiato solamente con quali elettrodi ed in quali condizioni potevansi avere le migliori negative fotografiche.

A rigor di termini, le sorgenti luminose da preferire, come quelle che danno spettri continui, sarebbero state la lampada Nernst o l'arco del carbone; ma la prima mal si presta allo scopo per la temperatura poco elevata che la superficie d'emissione raggiunge in confronto di quella dell'arco, perchè dà, come è noto, uno spettro che non si estende al di là di 3000 U. A.

(1) Memorie Reale Acc. Lincei, classe sc. fis. mat. e nat., serie 5^a, vol. VII, pag. 793.

(2) Trans. Chem. Soc., 85 (1904), 1039.

(3) Phil. Trans., 170 (1879), 257.

(4) Zeitschr. f. phys. Chem., 57, 641; Wood Phil. Mag., VI, 5, 257.

(5) Heräus Ann. d. Phys., 20 (1906), 563; Lummer Zeitschr. f. Instrumk., 21, 201; Hartmann Zeitschr., f. wiss. Photogr., I, 259.

(adoperando lastre pancromatiche di Wratten e Wainwright), mentre col ferro si arriva a 2200 U. A., anche con durate d'esposizione relativamente brevi; inoltre, essendo, cogli spettri continui, i limiti di assorbimento molto sfumati, non si riesce ad una rapida costruzione delle curve, essendo necessario di ricorrere a lunghe misure spettrofotometriche per ottenere tale scopo.

Gli archi ottenuti cogli elettrodi di carbone diversificano fra loro a seconda della quantità e natura delle ceneri che contengono, talchè la continuità dello spettro con essi ottenuto è interrotta da numerose righe, talune molto appariscenti.

Ho dovuto perciò anzitutto fare analizzare alcuni campioni del commercio dalla mia assistente dottoressa Giulia Wautrain Cavagnari, allo scopo di scegliere e adoperare quelli che contenevano minor quantità di cenere e di sostanze volatili.

Nella seguente tabella sono riportati i risultati analitici da essa ottenuti:

M A R C A	Umidità	Ceneri	Sostanze volatili	Carbonio fisso
Vénissieux I	6.20 %	5.14 %	2.18 %	91.98 %
Alto forno	1.05 "	10.35 "	4.31 "	83.29 "
Narni	0.10 "	4.18 "	0.90 "	94.82 "
Vénissieux	0.20 "	6.20 "	2.00 "	91.78 "
Henrion	0.10 "	1.00 "	0.45 "	98.45 "

In base a questi dati analitici, il carbone prescelto fu quello della ditta Henrion di Nancy in bacchette da 0.6 mm., disposte ad angolo retto in una lampada Zeiss per ultramicroscopio; ma nonostante la piccola proporzione di ceneri, lo spettro fornito presenta ancora alcune righe, molto intense, specie dei metalli alcalini che principalmente lo costituiscono, come risulta dalla analisi quantitativa fatta sulle stesse dalla signorina Wautrain:

Si O ₂	11.86 %
Al ₂ O ₃	0.71 %
Fe	0.24 %
Alcali	83.52 %

Tali righe per la loro difficile assorbibilità da parte delle soluzioni, vengono a deformare l'aspetto reale delle curve d'assorbimento assai più che non lo facciano quelle del ferro che sono più uniformemente intense, rendendo così tale arco poco adatto allo scopo, come risulta dal confronto di curve di assorbimento della stessa soluzione fatte con elettrodi diversi.

Si rendeva perciò necessario di ridurre, da un lato il tempo di posa per indebolire dette righe e contemporaneamente aumentare il numero di queste. Coll'introdurre in un foro dell'elettrodo verticale polveri costituite da vari metalli (manganese, cromo, molibdeno, tungsteno, rame, ferro, ecc.), non si ottengono buoni risultati poichè le negative riescono poco uniformemente impressionate, scoccano spesso l'arco tra i soli carboni, con esclusione delle polveri metalliche; fu perciò provata l'imbibizione dei carboni stessi con soluzioni saline, le quali dal carbone Henrion vengono assorbite abbastanza facilmente quando esso venga riscaldato al rosso e successivamente immerso nelle stesse. Adoperando soluzioni di cloruro ferrico e ripetendo un paio di volte l'arroventamento e la successiva immersione, esso risulta sufficientemente impregnato d'ossidi metallici e dà un arco costante, ricco di linee, anche con posa brevissima; ciò che rappresenta un notevole vantaggio sugli ordinari elettrodi di ferro.

Furono sperimentati inoltre elettrodi di ferro accoppiati al carbone, nel qual caso la formazione di ossido è molto limitata e la costanza dell'arco anche raggiunta in modo soddisfacente.

Adoperando, invece del ferro solo, le sue leghe col cromo, col manganese, col tungsteno (fornite dalla ditta Königswarter e Ebell di Linden), si ottengono buone fotografie di spettri che coincidono discretamente con quelle ottenute con elettrodi di ferro solo o di ferro accoppiato al carbone; ma quest'ultima combinazione è preferibile a tutte le altre poichè non dà luogo a proiezione di ossidi incandescenti che perturbano le immagini fotografiche.

In seguito a queste esperienze, ho perciò adottato, nelle ricerche che in seguito descriverò gli archi ottenuti con elettrodi di carbone Henrion impregnati di ossidi di ferro, o con un elettrodo orizzontale di carbone (polo positivo) ed uno verticale di ferro (al polo negativo), riservandomi in seguito lo studio di altre sorgenti, per le quali le attuali condizioni del mio laboratorio non si prestano affatto.

OSSERVAZIONI CON LA SANTONINA.

Anzitutto venne eseguita una serie di esperienze per vedere come variavano gli spettri d'assorbimento col progredire delle trasformazioni dovute alla luce solare.

Confrontando lo spettro della santonina bianca con quelli ottenuti dal medesimo campione esposto più o meno lungamente al sole, si vede subito che differiscono tra loro, e che tale diversità si accentua coll'ingiallimento, il quale, a sua volta, è proporzionale alla durata dell'esposizione.

Per seguire un po' da vicino tale fenomeno, ho pesato alla luce rossa della camera oscura, la quantità di santonina bianca occorrente (gr. 0,123) per ottenere con 50 cm.³ di alcool assoluto soluzioni $\frac{N}{100}$; e tali quantità

vennero introdotte in diversi palloncini da 50 cm.³, sciogliendole poscia nelle minor quantità possibili di alcool assoluto caldo. Raffreddando queste soluzioni mentre si facevano ruotare i palloncini sopra se stessi, la sostanza si depone in minuti cristalli sulle pareti interne e, svaporando ciò che resta del liquido nel vuoto, in essicatori neri contenenti pomice imbevuta di acido solforico concentrato, si ottiene uno strato, molto sottile, di santonina uniformemente distribuita nell'interno dei palloncini medesimi, alcuni dei quali vennero esposti, per un tempo determinato, all'azione dei raggi solari, proteggendoli dalle radiazioni calorifiche mediante uno schermo di vetro violetto, mentre gli altri rimasero all'oscuro per i confronti.

Già dopo un'ora di sole i cristallini di santonina sono decisamente ingialliti, e, disciolti nella quantità di alcool assoluto occorrente a dare la soluzione $\frac{N}{100}$, forniscono lo spettro di assorbimento II della fig. 1, differente da quello dato dalla soluzione dei cristallini rimasti all'oscuro ed indicato dalla curva I della stessa figura.

Con santonina che in condizioni identiche venne esposta al sole per tre ore, la curva ottenuta è già spostata rispetto alla precedente, dando luogo ad un maggiore assorbimento dello spettro del ferro, come appare dalla curva III della fig. 1.

Aumentando successivamente di un'ora la durata dell'esposizione, si ottenne nel modo indicato tutta una serie di curve di assorbimento, le quali si spostano sempre di meno nella stessa direzione, e questo sino a raggiungere un massimo che non viene oltrepassato per ulteriore azione della energia luminosa.

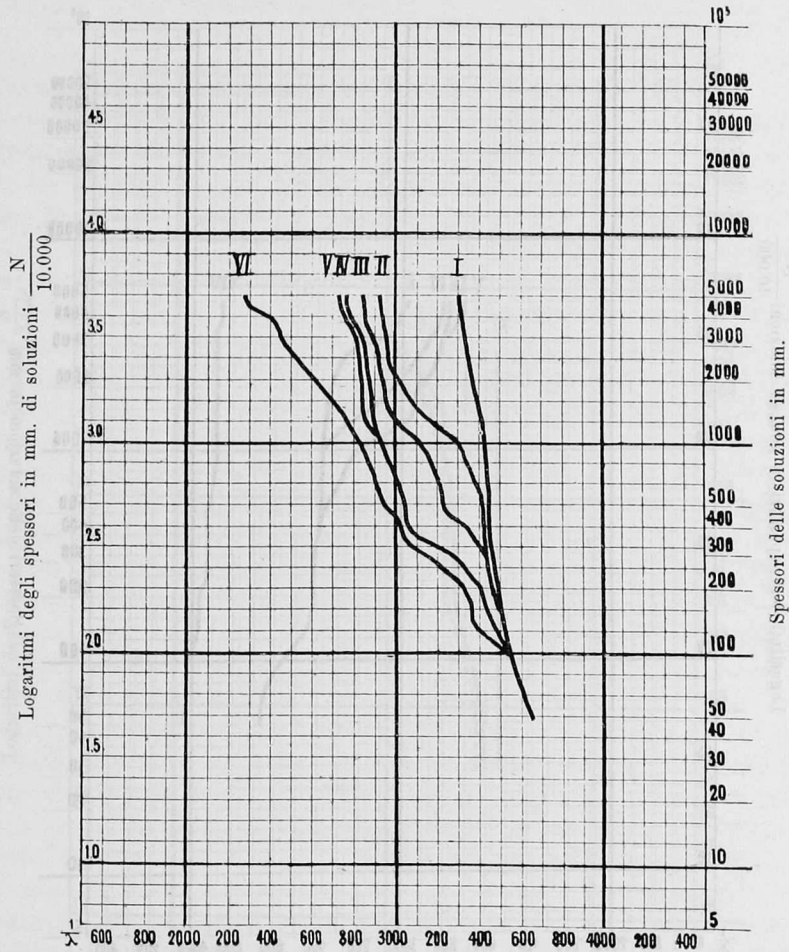
Così, dopo nove ore di sole, l'assorbimento è rappresentato dalla curva IV, e, dopo trecento ore, dalla curva V (fig. 1).

Adoperando come solvente l'alcool acquoso invece che l'alcool assoluto, oppure il benzolo, le differenze osservate negli spettri d'assorbimento di una stessa forma sono molto piccole, poichè sono deboli gli assorbimenti del solvente e non hanno praticamente influenza sopra quello della sostanza disciolta.

Come era già stato constatato prima da Berzelius⁽¹⁾ e posteriormente da altri, le soluzioni di santonina in vari solventi esposti all'azione dei raggi solari, ingialliscono egualmente. Questo progressivo aumento nel potere assorbente fu da me seguito, in modo particolare, per il caso delle soluzioni acetiche.

Seguendo l'azione dei raggi solari sopra di esse mediante gli spettri di assorbimento si può accertare che l'ingiallimento, come del resto era prevedibile, è molto più rapido di quanto si verifica alla santonina esposta al sole, per la stessa durata, sotto forma di polvere. Infatti una determinata quantità di santonina bianca, sciolta nell'acido acetico di densità 1.050 a 21°, venne esposta al sole in recipiente chiuso. Ad intervalli regolari se ne

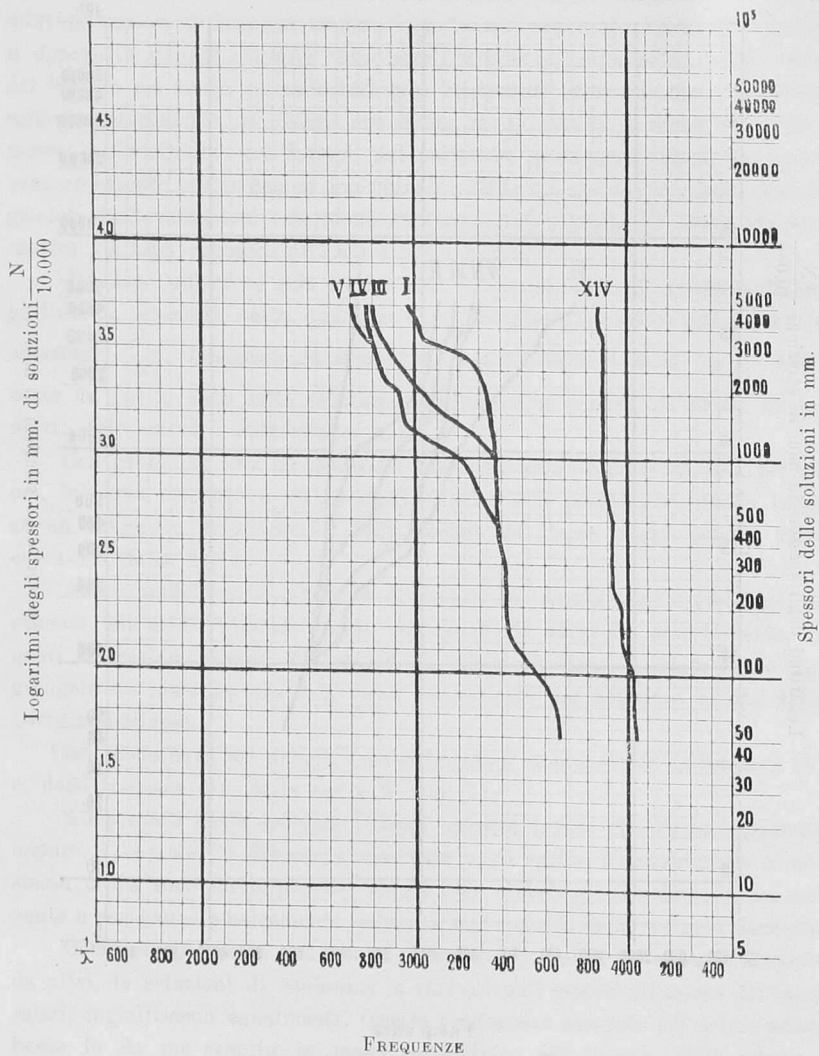
(¹) Loc. cit.



Azione della luce sulle soluzioni alcoliche di Santonina.

- I. Santonina bianca
- II. " " esposta per 1 ora al sole
- III. " " " 3 ore "
- IV. " " " 9 " "
- V. " " " 300 " "
- VI. Santonina ingiallita, incristalizzabile (1 anno al sole).

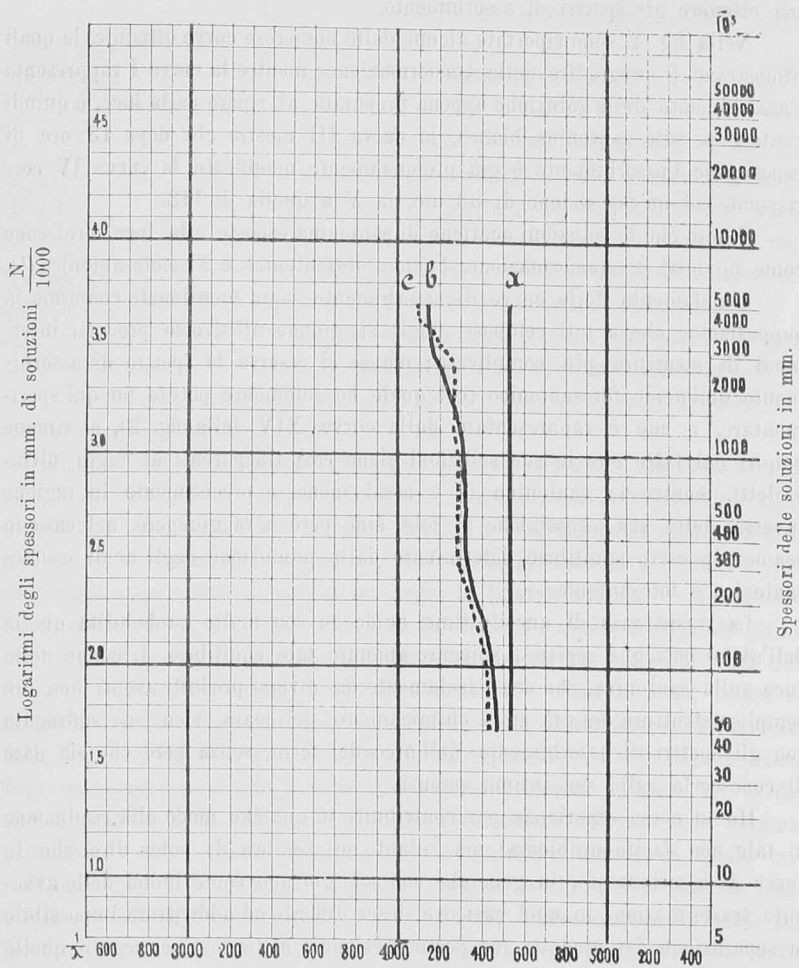
FIG. 1.



Azione della luce sulle soluzioni acetice di Santonina.

- I. Santonina bianca
- III. " " dopo 13 ore di esposizione al sole
- IV. " " " 33 " " "
- V. " " " 113 " " "
- XIV. Acido fotosantonico.

Fig. 2.



FREQUENZE

Azione della luce sopra soluzioni acquose di:

- a Urea
- b Asparagine
- c Acido lattico

FIG. 3.

prelevarono porzioni che, convenientemente diluite, in modo da raggiungere le normalità abituali $\frac{N}{100}$ ed $\frac{N}{1000}$, fornirono soluzioni che furono adoperate per ottenere gli spettri di assorbimento.

Nella fig. 2 sono riportate alcune delle numerose curve ottenute, le quali dimostrano il progredire della trasformazione; mentre la curva I rappresenta l'assorbimento della soluzione appena preparata, al riparo dalla luce, e quindi contenente solo santonina bianca, la curva III mostra che dopo 13 ore di esposizione l'assorbimento è già profondamente modificato, la curva IV corrisponde ad un'esposizione di 33 ore, la V a quella di 113.

È noto che le soluzioni acetiche di santonina esposte alla luce forniscono come prodotti di trasformazione, l'acido fotosantonico e l'isofotosantonico (1).

L'andamento delle curve di assorbimento sopra menzionate conferma la supposizione che a tali composti finali si giunga attraverso prodotti intermedi di struttura più complicata; ma se si osserva lo spettro di assorbimento dell'acido fotosantonico (col quale ho solamente potuto fin qui sperimentare, e che è rappresentato dalla curva XIV della fig. 2), si rimane colpiti dal fatto che le sue soluzioni sieno così trasparenti ai raggi ultravioletti, mentre la santonina lo è assai meno, e precisamente in ragione inversa della sua esposizione al sole, sino però a raggiungere, nel caso in esame, un certo equilibrio determinato dalla produzione degli acidi isofotosantonico e fotosantonico.

La trasparenza di quest'ultimo acido (e con molte probabilità quella dell'altro) potrebbe servire a spiegare appunto tale equilibrio. L'azione della luce sulla santonina, che con l'isolamento dei diversi prodotti aventi una più semplice struttura era già stata chimicamente delineata, vien così suffragata con gli spettri di assorbimento dell'arco del ferro, senza però che sia dato di conoscerla nella sua intima essenza.

Ho in corso esperienze per contribuire in qualche modo alla risoluzione di tale non facile problema; ma intanto mi sembra di poter dire che le curve di assorbimento, in generale, non solo giovano come indici delle avvenute trasformazioni in quei casi ove riesce difficile od addirittura impossibile la separazione dei prodotti, ma possono eziandio utilizzarsi per seguire quelle che avvengono in composti nei quali, come la santonina od altri (2), la catena si rompe tra il gruppo chetonico ed il metilenico, e probabilmente anche in quelli nei quali tali nuclei invece si formano.

La trasparenza dell'acido fotosantonico confrontata con quella della santonina conduce inoltre a pensare che gli ultimi prodotti di scissione operati dalla luce, come quelli delle regressioni organiche, debbono necessariamente essere molto trasparenti, ciò che ho potuto effettivamente constatare colle

(1) Gazz. chim., 32, I, 297.

(2) Ved. Ciamician e Silber, *Actions chimiques de la lumière*, Ann. chim. phys., série VIII, tom. 16 (1909), pag. 474.

asparagine, coll'acido lattico, coll'urea, sostanze che lasciano passare quasi tutte le radiazioni dell'arco del ferro.

Le curve di assorbimento di tali sostanze sono disegnate nella figura 3, ed è notevole quello dell'urea rappresentato da una retta, anche con concentrazioni abbastanza forti.

È mia intenzione di illustrare, in seguito, questo concetto della trasparenza dei materiali di rifiuto.

Intanto, però, non voglio chiudere questa Nota senza dire di alcune altre ricerche che riguardano il fatto già menzionato da altri (ved. anche Montemartini, loc. cit.), che la reazione, cioè, per la quale dalla santonina bianca si ottiene, mediante la energia luminosa, la forma gialla, sia, almeno per quanto concerne il risultato finale, capace di retrocedere qualora la santonina gialla venga bollita all'oscuro con alcool di determinate concentrazioni.

Se effettivamente tale reazione inversa si effettuasse, essa potrebbe venir posta elegantemente in evidenza dall'esame dello spettro di assorbimento di una soluzione alcoolica della santonina gialla, eseguito prima e dopo un determinato periodo di ebollizione all'oscuro.

A tale scopo venne preparata, in uno dei modi accennati, una soluzione di santonina ingiallita al sole. Dopo fattone lo spettro d'assorbimento alle concentrazioni solite, la soluzione venne bollita a ricadere nella camera oscura per un'ora e mezzo, tempo più che sufficiente, secondo le attestazioni dei precedenti sperimentatori, perchè avvenga la trasformazione. — Lo spettro di assorbimento ad ebollizione compiuta fu identico a quello fotografato prima dell'ebollizione. Anche lasciando in riposo, all'oscuro, per parecchi mesi tali soluzioni, i rispettivi spettri rimasero identici. — Questo fatto, messo in relazione con l'osservazione, più volte ripetuta, che la trasformazione operata dalla luce sui cristalli di santonina è molto superficiale, e tale rimane anche dopo un'esposizione molto prolungata, poichè il nucleo interno dei medesimi è protetto dalla stessa colorazione che assume la superficie esterna, permette di venire alla conclusione che la santonina bianca, la quale cristallizza dopo l'ebollizione all'oscuro, non sia altro che quella rimasta inalterata nel nucleo dei frammenti, e che nessuna trasformazione avvenga per la menzionata ebollizione. Se poi si considera che l'ingiallimento della santonina bianca esposta al sole comincia già dopo pochi minuti, e dopo qualche ora, ha tutto l'aspetto di essere completo, mentre invece — come lo studio sistematico degli spettri d'assorbimento in relazione con la durata dell'esposizione dimostrò — non è tale, anche dopo molto tempo, l'ipotesi avanzata non sembra veramente priva di fondamento.

Ad ogni modo, a sua conferma, ho voluto studiare lo spettro di assorbimento di un campione di santonina esposto al sole, fra due lastre di vetro, per la durata di un anno.

Con successive cristallizzazioni frazionate dall'alcool acquoso, separai quanta santonina bianca era possibile; in ultimo rimase un notevole residuo

resinoso, colorato fortemente in giallo-bruno, incristallizzabile dai vari solventi, solubile facilmente nell'alcool, e che fu mantenuto nel vuoto secco sino a costanza di peso. Di questo prodotto furono prelevati gr. 0.123, cioè la quantità necessaria per formare, con 50 cm³ di alcool assoluto, una soluzione $\frac{N}{100}$, nell'ipotesi che tale sostanza avesse un peso molecolare non dissimile da quello della santonina; e ne fu fatto lo spettro d'assorbimento con le solite modalità.

La curva VI (della fig. 1), che lo rappresenta, è naturalmente più spostato verso il violetto che non tutte le altre santonine ingiallite esaminate in precedenza, essendone stata tolta la parte bianca con le cristallizzazioni. Ciò confermerebbe anche il fatto che il maggiore o minore assorbimento nella zona ultravioletta è dovuto alla maggiore o minore proporzione della sostanza gialla formata per azione della luce.

E che effettivamente questa sostanza gialla non sia più capace di ridare la santonina bianca anche con la prolungata ebollizione nell'alcool, ho dimostrato facendola bollire a ricadere in questo solvente per dieci ore all'oscuro, e poi facendone lo spettro d'assorbimento, il quale risultò identico a quello ottenuto prima dell'ebollizione. Una successiva ebollizione di venti ore od anche di 40 ore non portò alcun cambiamento nello spettro d'assorbimento di tale sostanza, che avrebbe dovuto essere molto influenzato dalla presenza di santonina bianca se questa si fosse veramente rigenerata nel modo sin qui ritenuto.

Del resto, a maggior conferma dei fatti osservati, porzioni eguali (gr. 5) di santonina bianca pura, di santonina esposta per 40 ore al sole, e di santonina ingiallita per 300 ore d'esposizione, vennero cristallizzate separatamente da quantità eguali (gr. 20) di alcool a 60°, coi seguenti risultati:

SOSTANZA	Prodotto della I ^a cristallizzazione			Prodotto della II ^a cristallizzazione			Residuo incristallizzabile	
	aspetto	%	P. F.	aspetto	%	P. F.	aspetto	%
Santonina bianca pura	bianca	83	171°	bianca	17	169°5	—	—
Santonina con 40 ore di sole . . .	giallastra	75	164.5-169	giallastra	20	120-135	bruna giallastra	5
Santonina con 300 ore di sole . . .	giallastra	69	149-162	"	22	100-131	"	9

Pare dunque, per il momento, poco fondata l'asserzione di una trasformazione per ebollizione della santonina gialla in bianca.

Ringrazio il dott. Emanuele Quercigh per l'aiuto che mi ha dato nella esecuzione di questo lavoro.