

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

mento — su cui si sperimenta: nel nostro caso quindi 5 mill. di soluzione N/40.

L'esame del grafico rivela appunto la presenza di una banda di assorbimento il cui massimo coincide colla frequenza 3750, ossia la lunghezza d'onda $268 \mu\mu$, oltre al solito assorbimento dell'ultravioletto estremo che presentano una grandissima quantità di sostanze organiche incolore.

Se questa banda si deve attribuire *solamente* alla presenza del nucleo benzenico, il risultato sperimentale al quale si giunge non è meno interessante. La buccocanfora è ancora un fenolo: derivato quindi del benzene. Il suo comportamento chimico è quello di un fenolo: forse allora la banda notata ci esprime appunto la presenza di ancora un *frammento attivo* del nucleo benzenico nella molecola.

Ad ogni modo queste osservazioni intorno al comportarsi chimico-fisico di questo singolare composto, oggetto di questa Nota, sono, a parer mio, di una certa importanza. Infatti ci mettono, fra l'altro, in guardia contro possibili interpretazioni unilaterali ⁽¹⁾, e ci avvertono che qualche volta non si può concludere, col solo esame spettroscopico, nulla di preciso intorno alla costituzione di certi composti.

Chimica-fisica. — *Sullo spettro d'assorbimento delle soluzioni alcooliche di santonina e di suoi derivati in presenza di alcali* ⁽²⁾. Nota di M. MAYER, presentata dal Corrisp. A. GARBASSO.

1. Oggetto della presente Nota è lo studio spettrochimico della colorazione rosso-violacea che danno le soluzioni alcooliche di santonina in presenza di potassa caustica, nonché di quella verde che dà la diidrosantonina nelle medesime condizioni ⁽³⁾ e di una simile presentata dalle ossisantonine ⁽⁴⁾ in soluzione alcoolica addizionata di etilato sodico.

La tecnica sperimentale seguita per lo studio spettroscopico di tali reazioni è identica a quella descritta da me in un'altra Nota, pubblicata in questi Rendiconti ⁽⁵⁾, alla quale rimando per i particolari e per la interpretazione delle curve tracciate. Solamente, furono usate lastre sensibili Cappelli etichetta verde, ortocromatizzate in un bagno di pinacromo all'1‰. Questa sensibilizzazione è più che sufficiente per poter fotografare tutto lo spettro

⁽¹⁾ Cfr. Knorr, Lieb. Ann., 306, 85 (1898).

⁽²⁾ Lavoro eseguito nello Stabilimento fotomeccanico e fotochimico dell'ingegnere A. Alinari in Firenze.

⁽³⁾ Cusmano, questi Rendiconti (5), 22, I, 507 (1903).

⁽⁴⁾ Id., Rend. Soc. chim. ital., 1914, pag. 1.

⁽⁵⁾ Anno 1914 (5), 23, I, pag. 439.

nell'aranciato e anche un po' nel rosso; quindi bastante al mio scopo. Le pose date furono, di necessità, un po' più lunghe di quelle per lastre ordinarie, ma non oltrepassarono mai i 45 minuti secondi.

2. Le soluzioni adoperate per lo studio spettrochimico dei su citati composti furono le seguenti:

a) Santonina incolore: N/20 e N/100 in alcool; rispettivamente gr. 1,33 e 0,246 per 100.

b) Diidrosantonina: N/500 e N/2500 in alcool; rispettivamente gr. 0,0496 e 0,0099 per 100.

c) Ossidisantonine fusibili a 156° e a 212°: N/50 e N/500 in alcool; rispettivamente gr. 0,525 e 0,0525 per 100.

Tutte queste soluzioni sono perfettamente incolore e, a parte quelle di santonina, inalterabili alla luce. Però, se ad esse si addiziona un po' di alcali caustico, in capo ad alcuni minuti si nota una spiccata colorazione rosa-violacea per le soluzioni di santonina, una *fluorescenza* giallo-verdastra per quelle di diidrosantonina, ed una simile, una più rossastra, e più lenta ad apparire, per le ossidisantonine. Queste ultime richiedono, in generale, l'addizione di etilato sodico quale alcali.

3. Queste varie colorazioni permangono, in generale, assai poco. Le prime soluzioni a scolorarsi sono quelle delle due ossidisantonine isomere: quella N/50, in capo ad un quarto d'ora, torna ad esser incolore. Le soluzioni verdi di diidrosantonina resistono anche un'ora e più; quelle rosacee di santonina si scolorano molto lentamente, e, dopo due o tre ore, assumono una colorazione giallastra che si attenua dopo lungo tempo.

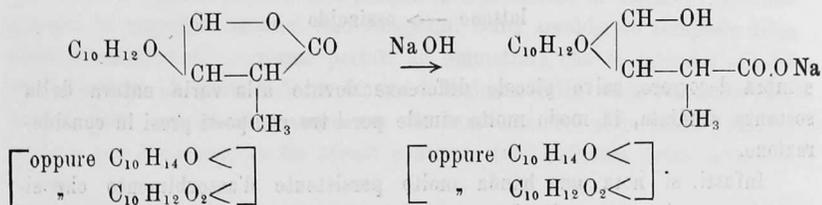
In tutti e tre i casi, l'azione della potassa caustica, e dell'etilato sodico, si ammette esser molto semplice e procedere in modo simile: si apre l'anello lattonico caratteristico della santonina, e si forma il santoninato alcalino corrispondente: e cioè:

santonina → santoninato alcalino;

diidrosantonina → diidrosantoninato;

ossidisantonina → ossidisantoninato;

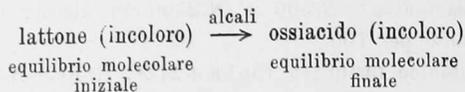
ossia, in istruzione,



Ora, questa reazione di idratazione semplicissima, in lattoni complessi come la santonina ed i suoi derivati, dà origine a prodotti intermedi co-

lorati; oppure, secondo le vedute moderne, le agitazioni molecolari, inevitabili durante la reazione, si rendono a noi visibili in questi tre casi con una marcatissima colorazione, provocata dunque dalla comparsa d'una banda d'assorbimento *molto simile*, e nella regione visibile dello spettro.

La comparsa e la scomparsa della colorazione ci dà quindi il modo di seguire l'inizio (e l'*induzione*), il procedere e il finire della trasformazione seguente:



4. L'esame del grafico che riporta le tre bande d'assorbimento caratteristiche della santonina, diidrosantonina e delle ossisantonine (ambedue

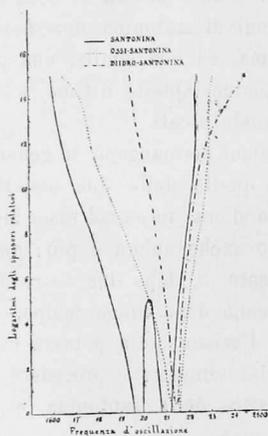


FIG. 1.

questi ultimi composti hanno identico comportamento spettrochimico) in soluzione alcalina, rivela che la reazione



sembra decorrere, salvo piccole differenze dovute alla varia natura della sostanza studiata, in modo molto simile per i tre composti presi in considerazione.

Infatti, si nota una banda molto persistente d'assorbimento che si estende, per la parte più importante, nella regione dello spettro visibile compresa fra 540 e 440 $\mu\mu$ di lunghezza d'onda. Un po' irregolare è la santonina, che presenta una doppia banda per diluizioni assai grandi.

Le curve d'assorbimento date le concentrazioni delle soluzioni adoperate, danno anche una idea della grande sensibilità della reazione fra la santonina o suoi derivati a anello lattonico chiuso e gli alcali caustici per scopo analitico. La reazione è sufficientemente rapida, nettissima e differenziale,

5. Le piccole variazioni nel decorso delle tre curve d'assorbimento dei tre tipi di sostanze studiate (santonina e derivati ossigenati o idrogenati), diventano assai notevoli se si osserva anche il comportamento spettrochimico nell'ultravioletto di detti composti, sempre in presenza di alcali caustico.

Si nota subito qui (nel secondo grafico riportato, e che dà una idea dell'andamento dell'assorbimento nell'ultravioletto estremo), che, mentre le curve della diidrosantonina e della ossisantonina sono molto simili per decorso, la curva della santonina è di tutt'altro tipo e presenta un brusco flesso in corrispondenza all'ordinata 7 (logaritmo dello spessore relativo) e all'ascissa 3900 (lunghezza d'onda: $256 \mu\mu$). Ma queste simiglianze e dissimiglianze si accentuano molto di più, se si pon mente al fatto che nella reazione studiata,

lattone \rightarrow ossiacido,

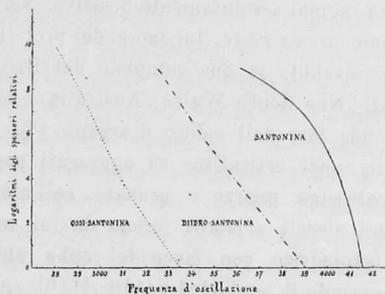


FIG. 2.

nel caso della diidrosantonina e della ossisantonina si manifesta una spiccata fluorescenza, il che non avviene nel caso della santonina. Ora, per il poco che si conosce sulle cause della comparsa della fluorescenza — e quel poco, mal si applica ancora alla precisa interpretazione di fenomeni intermolecolari in aggregati atomici così complessi come sarebbe un composto della serie idroaromatica —, siamo portati ad ammettere che la introduzione dei due atomi di idrogeno o di un atomo di ossigeno nella molecola della santonina porti con sé di conseguenza un cambiamento abbastanza profondo almeno nei collegamenti fra atomo e atomo della molecola della santonina stessa.

In generale, è anche risaputo che le sostanze le quali possiedono una fluorescenza sono piuttosto atte anche a reazioni vivaci; ciò sarebbe quindi in relazione colla molto maggior velocità di apertura dell'anello lattonico

che si nota nella diidro- e nella ossisantonina, e che di conseguenza conduce ad una molto più pronta decolorazione delle soluzioni alcaline di questi composti. Ed a questo proposito ricordo qui che la differente velocità di formazione delle ossime della diidrosantonina e della santonina ha servito appunto al Cusmano stesso (loc. cit.) per ottenere la separazione delle due sostanze, inquantochè la santonina è molto più lenta a combinarsi con la idrossilamina.

Mineralogia. — *Sulla vera natura della miersite e della cuproiodargirite* ⁽¹⁾. Nota I di E. QUERCIGH, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Com'è noto, la fase dell'ioduro d'argento stabile a temperatura ordinaria è l'esagonale, che si rinviene anche come minerale in natura (iodirite); a temperature superiori a circa 147°, questa si trasforma in un'altra fase, otticamente isotropa, poco ben conosciuta, poichè tuttora si ritiene da molti cubica e da altri liquida, senza ragioni assolutamente decisive. Nel 1898, L. J. Spencer descrisse sotto il nome di *miersite*, in onore del prof. H. A. Miers, un minerale nuovo, da lui rinvenuto in due campioni del British Museum, provenienti da Broken Hill [New South Wales (Australia)], che egli ritenne costituito da questa seconda fase dell'ioduro d'argento ⁽²⁾.

Si presentava in croste cristalline ed aggregati poco distinti, associata in un campione a calcosina, quarzo e granato, nell'altro a malachite, anglesite e wad. Alcuni piccoli cristalli furono da lui misurati e descritti: presentavano abito tetraedrico, con facce del cubo abbastanza sviluppate, sfaldatura perfetta secondo il rombododecaedro $\{110\}$, geminazione frequente secondo le facce del tetraedro, splendore adamantino, colore giallo pallido, scalfittura e polvere di colorito più intenso; al microscopio apparivano isotropi; l'analisi qualitativa mise in evidenza che una parte dell'argento era sostituita dal rame.

Due anni dopo, lo Spencer ⁽³⁾, avendo raccolto nuovo materiale, diede ulteriori dettagli sulla miersite. La rinvenne accompagnata anche da limonite, cerussite e da cuprite non ancora alterata; determinò ancora la sfaldatura, la durezza = 2,5; accertò la frattura concoide, l'inalterabilità alla luce solare, l'isotropia ottica delle lamelle di sfaldatura secondo il rombo-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Torino, diretto dal prof. Ferruccio Zambonini.

⁽²⁾ L. J. Spencer, *Miersite a cubic modification of native silver iodide*. Nature, 57 (1898) 574.

⁽³⁾ L. J. Spencer, *Marshite, miersite and iodyrite from Broken Hill. N. S. W.*, Min. Mag., XIII, 59 (1901) 41.