

# CHIMICA È CULTURA

COLLANA DI FONDAMENTI E DIVULGAZIONE DELLA CHIMICA

*Direttore*

Vincenzo VILLANI

Università degli Studi della Basilicata

*Comitato scientifico*

Giovanni VILLANI

Istituto di Chimica dei Composti Organometallici, CNR

Vincenzo SCETTINO

Università degli Studi di Firenze

Maurizio D'AURIA

Università degli Studi della Basilicata

Stefano SUPERCHI

Università degli Studi della Basilicata

Luciano D'ALESSIO

Università degli Studi della Basilicata

Gaetano GIAMMARINO

Università degli Studi della Basilicata

# CHIMICA È CULTURA

COLLANA DI FONDAMENTI E DIVULGAZIONE DELLA CHIMICA



Il cielo stellato sopra di me, la legge morale dentro di me.

Immanuel KANT

La collana nasce con una vocazione dichiaratamente interdisciplinare: la Chimica viene intesa come *link* di un *network* molto più ampio, una scena nel grande affresco della cultura moderna.

Mentre è difficile sopravvalutare il ruolo della Chimica nella società moderna per le sue infinite utili applicazioni, è facile sottovalutarne le implicazioni culturali dal punto di vista concettuale, al di là dei puri tecnicismi.

Quali sono i fondamenti culturali della Chimica: la ricchissima storia, la visione della natura, il rapporto con le arti, la riflessione filosofica e più in generale il contributo ad una società sostenibile? Tutti questi aspetti e implicazioni sono i temi approfonditi dai volumi pubblicati in questa collana.



Maurizio D'Auria

**Nascita della fotochimica in Italia**





Aracne editrice

[www.aracneeditrice.it](http://www.aracneeditrice.it)  
[info@aracneeditrice.it](mailto:info@aracneeditrice.it)

Copyright © MMXVII  
Gioacchino Onorati editore S.r.l. – unipersonale

[www.gioacchinoonoratieditore.it](http://www.gioacchinoonoratieditore.it)  
[info@gioacchinoonoratieditore.it](mailto:info@gioacchinoonoratieditore.it)

via Vittorio Veneto, 20  
00020 Canterano (RM)  
(06) 45551463

ISBN 978-88-255-0145-2

*I diritti di traduzione, di memorizzazione elettronica,  
di riproduzione e di adattamento anche parziale,  
con qualsiasi mezzo, sono riservati per tutti i Paesi.*

*Non sono assolutamente consentite le fotocopie  
senza il permesso scritto dell'Editore.*

I edizione: marzo 2017

*A mia moglie  
ed alla mia famiglia  
che dopo tanti anni  
ancora mi sopportano*





# Indice

- 11 *Introduzione*
- 13 *Capitolo I*  
*L'ambito territoriale*  
1.1. I primi studi sul comportamento fotochimico di composti organici, 13 –  
1.2. I risultati ottenuti negli anni immediatamente successivi, 16
- 25 *Capitolo II*  
*Stanislao Cannizzaro e la fotochimica*  
2.1. Stanislao Cannizzaro, 25 – 2.2. I primi passi della fotochimica, 27
- 39 *Capitolo III*  
*Marussia Bakunin e la fotochimica*  
3.1. Marussia Bakunin, 39 – 3.2. La ricerca in campo fotochimico di Marussia Bakunin, 41
- 49 *Capitolo IV*  
*Giacomo Ciamician, il profeta dell'energia solare*  
4.1. Giacomo Ciamician, 49 – 4.2. Lo studio sistematico del comportamento fotochimico di composti organici, 50
- 79 *Capitolo V*  
*Emanuele Paternò e la presunzione dell'intelligenza*  
5.1. Emanuele Paternò, 79 – 5.2. Il suo ruolo nello sviluppo della fotochimica in Italia, 81
- 97 *Capitolo VI*  
*La controversia fra Paternò e Ciamician*
- 107 *Capitolo VII*  
*Maurizio Leone Padoa: dalla sintesi alla chimico-fisica*  
7.1. Maurizio Leone Padoa, 107 – 7.2. Lo sviluppo della fotochimica verso la chimico-fisica, 108

127 Capitolo VIII

*L'evoluzione della fotochimica dopo Paternò*

8.1. Premessa, 127 – 8.2. Remo de Fazi, 127 – 8.3. de Fazi e l'evoluzione della fotochimica, 128

## Introduzione

In questo testo che diamo alle stampe abbiamo raccolto e messo in forma organica, compendiandoli, quando necessario, alcuni articoli usciti in forma diversa su *La Chimica e l'Industria*, sui *Rendiconti dell'Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL*, e su *EPA Newsletter*, di cui al momento sono l'editor-in-chief.

Qual è il senso di questo lavoro. Molto spesso mi sono trovato davanti a ricostruzioni approssimative delle vicende che fecero nascere gli studi in fotochimica in Italia, in cui si dava un ruolo fondamentale alla figura, certamente ampiamente significativa, di Giacomo Ciamician, mettendo in ombra molti altri partecipanti all'impresa. La mia opinione è invece che il ruolo preminente in questa vicenda debba essere dato alla figura di Stanislao Cannizzaro, che, o in maniera diretta, facendo effettuare studi dai suoi diretti collaboratori, o in maniera indiretta, favorendo lo sviluppo di ricerche nel campo della fotochimica organica presso quei ricercatori che in qualche modo erano legati alla sua scuola, ha permesso lo sviluppo impressionante di questa disciplina in Italia dalla fine dell'ottocento allo scoppio della prima guerra mondiale.

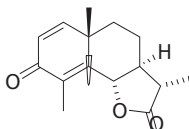
A questo fine abbiamo discusso il contributo dato da Cannizzaro stesso con i suoi studi sulla struttura del prodotto dell'irradiazione della santonina, o quello di Marussia Bakunin, che ha svolto un interessante excursus nel campo delle reazioni di ciclo addizioni [2+2] di composti carbonilici  $\alpha,\beta$ -insaturi. Abbiamo poi discusso l'enorme contributo dato da Ciamician allo sviluppo della disciplina (notando però come le prime reazioni in questo campo Ciamician le abbia fatte a Roma, quando era assistente di Cannizzaro), e quello di Paternò (cui si deve, quando era a Palermo, in stretto contatto con Cannizzaro, il primo lavoro di fotochimica pubblicato da un ricercatore italiano).

Un altro strano luogo comune che si trova spesso leggendo le ricostruzioni di questo primo periodo dello sviluppo della fotochimica in Italia, fu che questo tipo di ricerca fu spazzato via come la belle époque dallo scoppio della prima guerra mondiale, per ricomparire solo in tempi recenti. Abbiamo cercato di dimostrare che in realtà questa rico-

struzione non è veritiera. È vero che la prima guerra mondiale segnerà un periodo importante di fermo per la ricerca in questo settore, non fosse altro perché il massimo collaboratore di Ciamician, Silber, è costretto a tornare in Germania, o perché molti ricercatori, come Chieffi, sono chiamati alle armi, o perché la maggior parte degli sforzi della ricerca sono volti a studiare aggressivi chimici da utilizzare sul campo di battaglia o metodi per difendersi dalla neonata guerra chimica, ma è anche vero che durante e dopo la guerra alcuni ricercatori continuarono a coltivare la ricerca in questo settore. Se Chieffi, massimo collaboratore nella fotochimica con Paternò, morirà subito dopo fine della guerra, altri collaboratori di Paternò, come De Fazi, continuarono a sviluppare una ricerca anche significativa nel settore. Allo stesso modo, la maggioranza dei collaboratori di Ciamician non si occuparono più di fotochimica, ma uno, Padoa, continuerà a lavorarci fino a quando le leggi razziali non lo cacceranno dall'Università. Il più grande limite di queste esperienze post-belliche, è che nessuno riuscì a far crescere una scuola di fotochimica in Italia. Padoa, molto probabilmente, avrebbe potuto sviluppare, se gli fosse stato permesso dalla terribili vicende della sua vita, una linea di ricerca volta allo studio dei meccanismi di reazione di fotochimica, ma il fascismo di fatto non glielo permise.

### 1.1. I primi studi sul comportamento fotochimico di composti organici

Gli studi nel campo della fotochimica in Europa hanno un preciso momento di inizio. Nel 1834 Trommsdorff riporta che i cristalli di una sostanza naturale, la santonina, per irradiazione con la luce solare diventavano gialli (Trommsdorff, 1834).



**Figura 1.1.** La santonina.

La santonina è un lattone sesquiterpenico la cui biosintesi, relativamente complessa, prende le mosse dal germacrene A (Barton, 1968; de Kraker et al. 2001). La struttura della santonina, un composto noto da molto tempo per la sua attività antielmintica, viene riportata nella Fig. 1.1.; è stata isolata da piante di *Artemisia maritima* e *Artemisia cina* appartenenti alla famiglia delle *Compositae*. La Fig. 1.2. rappresenta il meccanismo biosintetico.

In particolare il chimico tedesco nota quanto segue:

Ich habe schon oben angeführt, dass das Santonin die Eigenschaft besitzt, den Sonnenstrahlen ausgesetzt, gelb zu werden. Um sowohl die Bedingungen, unter denen diese Umwandlung vor sich geht, als auch das gelbe Santonin selbst nach seinem chemischen Verhalten noch näher kennen zu lernen, stellte ich eine Reihe von Versuchen an (deren Resultate ich nachstehend mittheile), die jedoch leider, aus Mangel an Stoff, bis jetzt noch nicht so weit ausgedehnt werden konnten, als es nöthig ist, um über das Wesen jener interessanten Erscheinung genügenden Ausschluss zu erhalten.

Das Santonin wird sowohl durch den zerlegten, als durch den blauen und violetten Strahl gefärbt (ersterer wirkt stärker als die gefärbten Strahlen); der gelbe, grüne und rothe bringen nicht die mindeste Veränderung hervor. Am Tageslicht, den directen Strahlen der Sonne entzogen, wird das Santonin ebenfalls, doch weit langsamer gefärbt. Die Färbung geht ferner gleich gut von Statten in atmosphärischer Luft, im luftleeren Raum (Toricelli'sche Leere), unter Wasser, Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen, Säuren und Alkalien. Die Farbe erscheint anfangs schwefelgelb, und steigert sich allmählig bis zum Goldgלב. Während dem Gelbwerden zerspringen die Krystalle in kleine Stücke, die dabei oft weit umhergeschleudert werden. Geschmolzenes Santonin wird ebenfalls gelb, und erhält dabei eine Menge kleine Risse. - Wird dieses gelbe Santonin mit Weingeist und einem Alkali erhitzt, um die Verbindung herzustellen, so tritt, während dieselbe vor sich geht, nicht jene intensiv *rothe*, sondern eine rein *gelbe* Farbe ein, die ebenfalls, jedoch sehr langsam wieder verschwindet. (Auch ohne Zusatz von Weingeist tritt diese gelbe Farbe bei der Verbindung mit Alkalien ein.) War das Santonin nicht lange genug den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit röthlichgelb, geht aber bald durch schnelles Verschwinden der rothen, in die rein gelbe Farbe über. - Nach völliger Entfärbung der Flüssigkeit kommt die erzeugte Verbindung ganz mit jener überein, die mit weißem Santonin dargestellt ist, und scheidet auf Zusatz einer Säure Krystalle aus, die sich wieder mit Alkalien unter rother Färbung verbinden, und sich ganz wie das ursprüngliche weiße Santonin verhalten. Das gelbe Santonin, wenn es bis zur völligen Umwandlung der Sonne ausgesetzt war, gibt auch mit Alkalien erhitzt nicht jene rothe, sondern nur eine bräunliche Färbung, die jedoch, wenn das Santonin nicht vollkommen gelb geworden, stets mit roth gemischt erscheint. - Wird das gelbe Santonin in Alkohol (oder irgend einem andern Lösungsmittel) gelöst, so entfärbt sich die anfangs gelbe Lösung in Kurzem, und das Santonin krystallisirt beim Erkalten oder Abrauchen in farblosen Prismen, die im Äußern ganz dem ursprünglichen Stoffe gleichkommen. Keineswegs sind aber diese beiden Stoffe identisch, sondern das durch Umkrystallisiren entfärbte Santonin ist seinem chemischen Verhalten nach ganz dem gelben gleich; es vereinigt sich mit Alkalien unter gelber Farbenercheinung, und gibt mit Alkalien erhitzt keine rothe, sondern braune oder rothbraune Farbe. Aus seinen Verbindungen durch Säuren geschieden, tritt es jedoch wieder mit ursprünglichen Eigenschaften auf. Zur Bezeichnung dieser drei Modificationen desselben Stoffes halte ich, so lange bis ihre innere Beschaffenheit näher erforscht ist, für zweckmäßig, sich (nach Berzelius Vorschlag, s. Poggend. XXVIII. S. 396) der Anfangsbuchstaben des Alphabets zu bedienen, so dass Modificat. A das weiße sich mit Alkalien unter rother Färbung verbindende, Modificat. B das am Sonnenlicht gelb gewordene, und Modificat. C das weiße bei Verbindung mit Basen eine gelbe Farbe hervorbringende bezeichnet.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ho già riportato sopra che la santonina ha la caratteristica di divenire gialla, laddove venga esposta alla luce del sole. Al fine di conoscere meglio le condizioni, a fronte delle quali possa avvenire questa trasformazione, ed anche dopo il comportamento chimico della santonina gialla stessa, effettuai una serie di tentativi (i risultati dei quali riporto di seguito) i quali purtroppo, a causa di mancanza di materia, finora non si sono potuti estendere nella misura necessaria, per poter ottenere sufficienti risultati sulla natura di tale interessante fenomeno. La santonina si colora sia attraverso i raggi completi che se sottoposta ai soli raggi blu e violetti (con il primo metodo agisce in modo più forte che con i soli secondi); i raggi gialli, verdi e rossi non hanno portato ad alcuna trasformazione. Alla luce del giorno, non sottoposta ai diretti raggi del sole, la santonina si colora ugualmente, seppur molto più lentamente. La colorazione, inoltre,

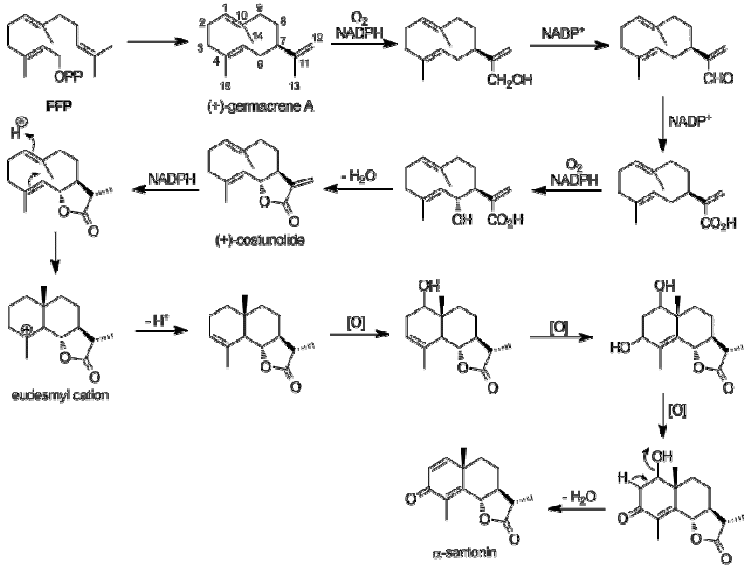


Figura 1.2. Biosintesi della santonina.

avviene anche bene nell'atmosfera, in ambiente privo d'aria (seguendo l'esempio di Torricelli), sotto acqua, alcool, etere, olii esterificati e grassi, acidi ed alcali. La colorazione appare inizialmente come giallo sulfureo fino ad arrivare al giallo oro. Durante la fase d'ingiallimento i cristalli si spezzano in piccoli frammenti che possono essere catapultati anche lontano. La santonina in forma fusa diventa egualmente giallo con tante piccole crepe. Se si riscalda questa santonina gialla con alcool e alcali, per ottenere la fusione, si ha un colore giallo puro, che però lentamente sparisce, e non rosso intenso. (Anche senza alcool, solo con la fusione con alcali, si ottiene lo stesso giallo). La santonina liquida, non esposta abbastanza ai raggi del sole, si colora di giallorosso per poi diventare rapidamente gialla. Dopo una completa decolorazione del liquido, questa fusione ha le stesse caratteristiche di quella bianca che mischiata con acido produce cristalli, i quali unendosi con alcali diventano rossi e si comportano come la santonina in origine. La santonina gialla se non è stata esposta al sole fino alla completa trasformazione, anche riscaldata con alcali non diventa rossa, bensì di un colore marroncino simile alla colorazione che assume la Santonina non divenuta completamente gialla, sempre mischiata con il rosso. Sciogliendo la santonina gialla con alcool (od altro solvente) il liquido giallo si decolora in breve tempo; la santonina, durante la fase del raffreddamento oppure fumante cristallizza a forme di prisma e senza colore, cristalli che esternamente sembrano uguali ai materiali originali. Queste due sostanze non sono per nulla identiche ma per il tramite della ricristallizzazione, la santonina decolorata è secondo la condotta chimica uguale a quella gialla; si unisce con alcali e diventa gialla, riscaldata con alcali non diventa rossa ma marrone – marrone rossa. Composti separati tramite acidi mostrano caratteristiche originali. Per codificare queste tre modifiche della stessa sostanza ritengo, fin quando non saranno andate avanti le ricerche sulla specifica natura della santonina (secondo la proposta di Berzelius, vedere Poggend XXVIII p.396), di usare le prime tre lettere dell'alfabeto:

- A) La santonina bianca che unendosi agli alcali diventa rossa;
- B) la santonina che diventa gialla quando esposta alla luce del sole;
- C) la santonina bianca che unendosi alle basi diventa gialla." (Trad. L. Lionetti, H. Stadler)