

R. CIUSA e A. GALIZZI. - Ricerche su alcuni costituenti delle ligniti.

Nelle fratture trasversali dei tronchi dei quali è formato principalmente il deposito di lignite xiloide di Fognano, presso Montepulciano, messo in vista da poco, il prof. V. Simonelli osservò con una certa frequenza delle incrostazioni bianche cristalline, costituite da una sostanza organica, e che all'aspetto ricordava gli idrocarburi cristallizzati che sono provenuti in passato dalla Toscana.

Dato l'interesse notevole che presentano le sostanze naturali in relazione coi carboni fossili, specie dopo i lavori di Pictet ⁽¹⁾ abbiamo creduto cosa certamente non inutile intraprenderne lo studio. Hanno inoltre formato oggetto del nostro lavoro la ricerca delle altre sostanze che accompagnano il composto cristallizzato.

I cristalli staccati dalla lignite furono purificati ripetutamente dall'alcool sino a punto di fusione costante: all'analisi si ebbero numeri che conducono alla formula $C_{15}H_{20}$.

Per $C_{15}H_{20}$ calc.: C 90,00; H 10,00; Peso molecolare 200

trov.: C 89,84; H 10,15; » » 202; 211; 213

Questo idrocarburo è solubilissimo in benzolo, cloroformio, etere di petrolio ed etere acetico, discretamente solubile in etere, meno in alcool. Fonde a 61-62°, bolle alla pressione ordinaria a 314-316° ed a 208-210° a 23 mm. Solubilità in alcool a 15°: 1,12 %.

⁽¹⁾ A. Ch. [9] 10, 249 (1918). In questa nota si trova riassunto quasi tutta la letteratura in proposito. Vedi anche Meneghini. Giornale di chimica ind. ed applicata, 2, 391.

La sua soluzione alcoolica è inattiva alla luce polarizzata.

Lo studio cristallografico è stato fatto dal prof. G. Boeris e qui trascriviamo i dati comunicatici.

$$a : b : c = 0,9908 : 1 : 1,9694.$$

Forme osservate :

Nei cristalli ottenuti artificialmente { 001 } { 111 }

Nei cristalli naturali { 001 } . { 111 } { 221 }

	Angoli misurati		Calcolati
	nei cristalli artificiali	nei cristalli naturali	
(111) : (001)	70°,20'	70°,27'	
(111) : ($\bar{1}11$)	83°,58'		
(111) : ($\bar{1}\bar{1}1$)	83°,2'		83°,22'
(111) : (221)		9°,46'	9°,46'
(221) : (22 $\bar{1}$)		20°,27'	20°,16'

I cristalli ottenuti per lenta cristallizzazione dall'etere acetico presentano l'aspetto di tavolette a contorno rombico, nelle quali due sole faccie, quelle appunto secondo le quali sono appiattiti, hanno una grande estensione relativamente a quelle del contorno che sono ridotte a sottili listerelle.

Data l'estrema fragilità dei cristalli non fu mai possibile ottenerne dalla lignite alcuno completo : da alcune geodine non si poterono staccare che frammenti di cristalli, per fortuna a faccie nitidissime e con lucentezza adamantina.

Questo idrocarburo naturale è differente dagli altri idrocarburi ritrovati sulle ligniti come risulta dall'elenco seguente.

	P.F.	C	H	somma	Formula calcolata
Su ligniti italiane :					
Branchite	81°-85°	87,02	13,40	100,42	(C ₉ H ₁₆) Piria (1)
Bombicite	75°	74,56	10,70	85,26	C ₇ H ₁₂ O Bechi (2)
Dinite	<35°	86,40	12,74	99,14	C ₁₆ H ₁₄ Meneghini (3)
Su ligniti non italiane :					
Fichtelite	46°	87,0	12,9	99,9	C ₁₈ H ₃₂ E. Bamberger (4)
Schererite	44°	73	24	97	CH ₄ ? Schrötter (5)
Hartite	75°	87,8	12,2	100	(C ₇ H ₈) _n Schrötter (6)
Könleinite	108-114	92,81	7,69	100,50	(C ₆ H ₆) _n Krauss u. Trommsdorf (7)

(1) N. Cimento, 1 342. Dana The System of Min., 6^a 1001. (2) Mem. Acc. Scienze di Bologna. Ser. II, T, 9, 61. Vedi più avanti per ciò che si riferisce alla formula empirica. (3) Gazzetta Medica It., Firenze, 1852, pag. 233. (4) B.. 22-2-1889, 336. (5) Zirkel E., Mineralogie, 781. (6) Beilstein 3, 565. Dana The System of Min. 6^a 1001. (7) Zirkel l. c. Dana The System of Min., 6^a 1002.

Questo idrocarburo di Fognano si può ritenere quindi come una nuova specie minerale: in omaggio al valente geologo che lo ha ritrovato gli venne dato il nome di *simonellite* ⁽⁸⁾.

La simonellite non assorbe bromo e non scolora il permanganato. Non viene ossidato dal permanganato nè in soluzione acetonica a freddo ed a caldo, nè in soluzione acquosa in ambiente acido; ossidato in ambiente alcalino con permanganato dà origine ad una sostanza rossa che ha l'aspetto ed il contegno di un chinone, ma che non si riesce ad ottenere cristallina. Gli stessi risultati si hanno ossidando la simonellite con acido cromatico.

Lo studio della simonellite sarà continuato.

Seguendo la lignite di Fognano, nelle superficie fresche non tarda ad osservarsi la formazione di minutissimi cristalli incolori, ciò che porta ad ammettere che nell'interno della lignite la simonellite si trovi assieme ad altre sostanze più volatili che fanno da solvente, e che, trasudando ed evaporando, la lasciano cristallizzare.

Per procurarci maggiori quantità di sostanze e per ottenere i prodotti che la accompagnano, una certa quantità di lignite fu trattata in modo opportuno (e che ci riserviamo di comunicare, potendo tale metodo avere applicazioni pratiche). Si ha in questa maniera un liquido denso bruno dall'odore caratteristico, dal quale lentamente si separa la simonellite in discreta quantità.

Il liquido filtrato fu distillato frazionatamente nel vuoto raccogliendo quattro frazioni che passavano, a 25 mm. di pressione, rispettivamente a 145-155°; 155-170°; 170-200°; 200-240°.

La quarta frazione cristallizza in parte: la simonellite che formava la parte solida fu separata per filtrazione, ed il liquido che rimase fu fatto bollire con sodio metallico fino a che questo non reagiva. Uguale trattamento subirono le altre frazioni.

Dopo il trattamento con sodio le singole frazioni furono distillate a pressione ordinaria; come prodotti principali presentanti caratteri di omogeneità abbiamo ottenuti le seguenti frazioni bollenti rispettivamente a

dalla 1 ^a	→	222-228°
» 2 ^a	→	240-244°
» 3 ^a	} → {	225°
» 4 ^a		314-316 (<i>simonellite</i>)

Le tre frazioni sono costituite da liquidi densi, incolori ed inodori, e che si comportano come idrocarburi non saturi.

All'analisi la frazione 222-228° dà numeri che corrispondono ad un idrocarburo della formula $C_{15}H_{28}$

Per $C_{15}H_{18}$ calc.:	C 86,53; H 13,47;	Peso molecolare 208
trov.:	C 86,72; 86,60 H 13,97; 13,56	» » 224; 197.

⁽⁸⁾ Memorie della R. Accademia delle Scienze di Bologna, 18 maggio 1919.

La frazione bollente a 240-244° dà gli stessi numeri

Per $C_{15}H_{18}$ calc.: C 86,53; H 13,47.

trov.: C 86,93; 86,46 H 13,70; 13,31.

La frazione bollente a 253° fornisce numeri che concordano meglio con quelli richiesti dalla formula $C_{15}H_{26}$

Per $C_{15}H_{26}$ calc.: C 87,38; H 12,62. Peso molecolare 206.

trov.: C 87,92; 87,93; H 12,86; 12,66. » 205; 208.

Le ricerche successive, per le quali abbiamo intenzione di partire da grandi quantità di lignite, potranno darci un'idea sulle relazioni genetiche e strutturali fra la simonellite ed i tre idrocarburi $C_{15}H_{28}$ p. e. 222-228; $C_{15}H_{28}$ p. e. 240-244°, e $C_{15}H_{16}$, sì da poter aver dei dati sui lenti processi chimici che sono avvenuti nella formazione dei legni fossili, processi e trasformazioni assai facilmente meno profondi, quindi più trasparenti, di quelli che sono avvenuti nella formazione dei carboni fossili.

Nel corso di queste ricerche abbiamo preso in esame altre ligniti italiane sulle quali pure si osservano incrostazioni cristalline di sostanze organiche, e precisamente una lignite di un giacimento presso Terni e di un altro presso Forlì.

I campioni di lignite di Terni ci furono dati in esame dal Professore G. Boeris, ed erano stati donati a questo Museo di Mineralogia fin dal 1887 dall'ing. Capaci, al quale si deve appunto l'osservazione della presenza delle suaccennate incrostazioni cristalline.

Già allo stato grezzo questa sostanza incrostante fonde a 71.72°. Purificata dall'alcool sino a punto di fusione costante fonde a 74-75°.

Anche all'analisi da numeri differenti da quelli della simonellite, e che concordano con quelli richiesti da un idrocarburo delle formula $C_{20}H_{34}$.

Per $C_{20}H_{34}$ calc.: C 87,59; H 12,41. Peso molecolare 274.

trov.: C 87,63; H 12,86. » » 281; 269.

Questo idrocarburo cristallizza dall'alcool sotto forma di cristalli tabulari riuniti a penna e fondenti, come si disse, a 74-75°.

Nella letteratura si trova descritta un'altra sostanza avente la stessa composizione e punto di fusione: si tratta dell'idrodicanfene preparato da Houben per azione del magnesio (1), e da Etard e Mecker (2) e Lettz (3) per azione del sodio sul cloridrato di pinene. Questo idro di canfene è descritto come una sostanza che cristallizza in cristalli simili a quelli del cloruro d'ammonio: le esperienze per confrontare questo idrodicanfene coll'idrocarburo naturale su descritto saranno iniziate quanto prima.

Osservando l'elenco, più sopra riportato, degli idrocarburi naturali si osserva che due di essi, la bombicite e la hartite, fondono alla stessa temperatura; mentre i dati analitici della Hartite non sono molto di-

(1) B. 38, 3800. (2) C. R. 126, 526. (3) B. 17, 173.

scosti da quelli richiesti dalla formula $C_{20}H_{34}$ ⁽⁴⁾, da quelli della bombicite sembrerebbe che questa fosse una sostanza ossigenata.

Abbiamo pregato perciò il prof. Giovanni Boeris, direttore di questo Museo di Mineralogia, di voler farci avere qualche campione di detto minerale.

Cristallizzato ripetutamente dall'alcool questa sostanza mantiene inalterato il suo punto di fusione 75° . Il miscuglio a parti uguali di bombicite coll'idrocarburo di Terni fonde pure a 75° : lasciato solidificare rifonde ancora a 75°

La quantità troppo esigua di sostanza disponibile non ci ha permesso di fare che due microanalisi ed una macroanalisi, a dir vero non troppo concordanti.

Trovato: C	86,62	87,51*	87,70*	*microanalisi
H	12,64	11,17	11,91	

E' tuttavia evidente che si tratti di *idrocárburo* assai probabilmente identico a quello trovato sulla lignite di Terni. Speriamo di poterci procurare maggior quantità di materiale, e confermare o meno se l'idrocarburo trovato nella lignite di Terni, le bombicite e forse anche l'har-tite sono le stesse sostanze coll'idrodicanfene.

L'ultima lignite presa in esame fu, come si disse, una lignite nota in commercio come *lignite di Forlì*: presentandosi questa già all'aspetto differente dalle altre ligniti, l'abbiamo fatta esaminare dal prof. Simonnelli. Secondo quanto ci comunica si tratta invece di una *torba*.

Il deposito dal quale viene estratto il combustibile in questione è infatti un deposito quaternario: vi si riscontrano saggi di conchiglie palustri identiche a quelle attuali delle nostre valli, ed ossa di Bos Taurus invece che di elefante come le aveva credute chi le aveva raccolte in principio.

Lo sostanza bianca che si osserva su questa lignite è d'aspetto polverulento e non si può staccare così facilmente: la torba ridotta in frantumi fu perciò estratta con benzina. Dopo eliminato il solvente si ebbe un olio ed una sostanza cristallina. Cristallizzato dalla benzina diede all'analisi dei numeri che concordano con quelli richiesti dall'acido lignocerinico.

Per $C_{24}H_{48}O_2$ calc.: C 78,26; H 13,05.
trov.: C 77,38; H 13,48.

Come l'acido lignocerinico si scioglie negli alcali e nei carbonati alcalini dando origine ai sali corrispondenti. Forma facilmente i sali di piombo e di argento; la sua soluzione alcoolica calda si rapprende per raffreddamento in una massa gelatinosa. Purificato mediante il sale di rame fonde a $78-79^{\circ}$.

(4) Crediamo utile far osservare le formule dedotte soltanto dai dati analitici debbono essere date sempre colla massima riserva: la storia della fichtelite è sotto questo punto di vista assai istruttiva.

E' degno di nota il fatto che l'acido lignocerinico, che noi abbiamo trovato in una torba italiana, è stato riscontrato oltre che nella paraffina del legno di faggio (1) e di una lignite boema (2), nell'olio di arachide (3) ed in quello della pentacletra macrophylo (4) in altre torbe tedesche, nel legno di quercia fermentato. (5) anche fra i prodotti d'idrolisi del carnaubone del rene di bue. (6) e della cherarina del cervello (7) si che non v'è dubbio che questo acido abbia un'importanza notevole in natura, se si aggiunge che entra anche nella composizione del humus.

Bologna. — Istituto di chimica generale della R. Università. Ottobre 1920.
