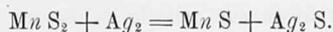


Mineralogia. — *Azione chimica tra la hauerite e alcuni metalli a temperatura ordinaria e a secco.* Nota preliminare del Socio GIOVANNI STRÜVER.

Alcuni anni addietro, non prima del 1891, misi, per caso, nella stessa scatola di cartone una dozzina di cristalli di hauerite, trovati in quel tempo nei lavori intrapresi per rintracciare un giacimento di zolfo presso Raddusa in Sicilia, e un pezzo di argento ottenuto per fusione. Sui primi del mese di dicembre ultimo scorso quella scatola cadde di nuovo sotto i miei occhi, e fui non poco sorpreso al vedere il pezzo di argento, prima bianco e di splendore perfettamente metallico, quasi interamente annerito o, per dir meglio, coperto da una patina cristallina nera. I cristalli di hauerite, i quali si alterano lentamente alla superficie esposti all'aria nelle raccolte, mi parvero assai più cambiati di quelli contemporaneamente ricevuti e posti in collezione, lontani da qualunque metallo. È evidente che era avvenuta, a temperatura ordinaria, una reazione tra il bisolfuro di manganese e l'argento metallico. Faceio notare che non vi era traccia di deposito nero nè sul cartone della scatoletta, nè sopra un grosso cristallo di pirite che era stato messo casualmente assieme a quelli di hauerite e al pezzo di argento. Aggiungo ancora che i cristalli di hauerite potevano bensì in qualche punto esser venuti a contatto coll'argento a superficie tutta curva, ma non mai in tutti i punti, e tanto meno colla parte inferiore di esso, colla quale poggiava sul fondo della scatola, eppure, precisamente su questo lato inferiore del pezzo di argento, osservai il deposito nero più abbondante. Da ciò si deve necessariamente concludere, che se l'azione incomincia nei punti di contatto, si propaga poscia a notevole distanza da questi, sia per il tramite del metallo, sia attraverso l'aria.

L'esigua quantità del deposito nero formatosi non permise di tentare nemmeno una analisi quantitativa, ma le osservazioni fatte al microscopio sulla forma cristallina del deposito e alcune reazioni microchimiche mi pare bastino a ritenere che la sostanza nera è solfuro d'argento. Essa è dotata di splendore metallico e presenta, ad ingrandimento anche debole, la forma caratteristica di dendriti cristallizzate così comuni in alcuni metalli monometrici, nella smaltite, nel sale ammoniaco ecc. ecc.; sono cristallini ottaedrici disposti in serie rettilinee, e le singole serie s'incontrano sotto angolo retto o sotto angoli di 60 e 120 gradi, rivelando il sistema monometrico. La sostanza non è attaccata sensibilmente dall'acido cloridrico, nè a freddo nè a caldo, invece si scompone perfettamente coll'acido nitrico a caldo dando soluzione incolore, dalla quale per evaporazione si ottengono cristallini allun-

gati estinguentisi parallelamente e reticolati a maglie ortogonali che ancor essi si estinguono parallelamente. Questi cristallini incolori si sciolgono nell'acqua, e aggiungendo acido cloridrico si ha un precipitato bianco fioccoso. Essi presentano quindi caratteri che vanno di accordo col nitrato d'argento trimetrico. Volli però fare anche il saggio del manganese col carbonato sodico, ma non ottenni la caratteristica reazione del manganese (1). Parrebbe quindi assai probabile che si tratti di formazione di solfuro d'argento secondo la formola



Era naturale che, appena accortomi del fenomeno, tentassi di riprodurlo, a ragion veduta, non solo tra la hauerite e l'argento, ma anche tra la prima e altri metalli, come anche tra altri solfuri e i metalli medesimi. Sono in corso numerose esperienze che probabilmente richiederanno molto tempo per venire a qualche risultato, e io non mi sarei deciso a parlare sin d'ora di esse, se qualche metallo, contro ogni mia previsione, non mi avesse dato risultati quasi immediati.

Incominciai, e ciò s'intende di leggeri, col mettere dei cristalli di hauerite a contatto con monete di argento. Scelsi una vecchia moneta austriaca prima pulita con carta smerigliata, una lira italiana da tempo in circolazione e una lira italiana nuova. Le due monete vecchie, dopo essere state a contatto colla hauerite per più di due mesi, non mostrano ancora annerimento di sorta, mentre la moneta nuova si annerì distintamente dopo una ventina di giorni. Mi procurai poscia dell'argento purissimo senza lega. Ponendo sopra una lastra di questo un cristallo di hauerite, scelto tra quelli che erano rimasti per parecchi anni nella scatola sopra menzionata e avevano prodotto il fenomeno sopra l'argento fuso, ottenni l'annerimento in meno di un'ora, locchè dimostra la molto maggiore efficacia dei metalli puri di fronte alle leghe. E questo risultato è confermato dalle numerose esperienze eseguite col rame del commercio che contiene tutt'al più minime quantità di ferro. Sopra lamine di rame prima accuratamente pulite e avvivate con carta smerigliata posi e cristalli interi e frammenti di sfaldatura di hauerite. In ambedue i casi ottenni in meno di 24 ore, tutt'al più tardi tra il

(1) Mi sembra non inutile di accennare ad una illusione ottica che mi occorre in questa esperienza come in tante altre prima eseguite in analoghe condizioni, illusione ottica che certo non sarà sfuggita ad altri, benchè non l'abbia trovata menzionata in nessun luogo. Mentre si riscalda la lamina di platino al rosso vivo, il carbonato sodico appare colorato in verde, ma lasciandolo raffreddare, è bianco come prima. È chiaro che qui si tratta del medesimo fatto che si osserva ponendo un pezzo di carta rossa sopra un foglio bianco, ove si vede la carta bianca sui contorni di quella rossa colorata in verde, tinta complementare alla prima.

secondo e il terzo giorno, l'annerimento del metallo, evidentemente per la formazione di solfuro di rame. Ecco come si inizia e procede l'azione.

Ponendo ad es. un cristallo ottaedrico di hauerite sopra una lamina di rame, si osserva il giorno dopo sul metallo una macchia nera, a contorni identici a quelli della faccia di ottaedro colla quale il cristallo poggia sul metallo. La macchia è più intensamente nera nei contorni, meno nell'interno, ma poscia l'annerimento aumenta e si estende anche al di fuori dei contorni triangolari. Ponendo invece un frammento di cristallo di hauerite con una superficie di sfaldatura fresca sul metallo, si scorge, oltre all'annerimento del metallo che procede come prima, l'alterazione della hauerite sul piano di sfaldatura. Anche sulla faccia di sfaldatura l'alterazione incomincia dai contorni e procede verso la parte centrale. L'andamento del fenomeno si segue facilmente per la produzione di colori d'iridescenza provocati dal sottile strato alterato che man mano invade la superficie del piano di sfaldatura.

L'esperienze istituite colla hauerite e altri metalli, come anche quelle fatte con altri solfuri, non mi hanno dato sino ad ora risultati positivi, forse per la brevità del tempo impiegato. Ma dal fin qui detto e da questi risultati stessi fin'ora rimasti negativi, segue ad evidenza che la velocità, colla quale si produce il fenomeno, dipende dalla natura del metallo, dalla sua purezza e dalla superficie sua più o meno ben pulita, *caeteris paribus*. Per mettere ciò ancor meglio in rilievo, posi sopra una lastrina di rame avvivata, un cristallo ottaedrico di hauerite con una superficie di sfaldatura cubica, colla quale era rimasto per due mesi a contatto colla moneta antica austriaca, pulita con carta smerigliata, senza aver prodotto ancora il ben minimo annerimento. In meno di 24 ore il rame fu annerito nel modo sopra descritto.

Vollì anche iniziare delle esperienze onde vedere se per produrre il fenomeno, fosse necessario l'immediato contatto tra la hauerite e il metallo. Scelsi naturalmente, come metallo da sperimentarsi di preferenza il rame, il quale fin da principio mi aveva dato i risultati più pronti, e posi in un tubo largo di vetro un ottaedro di hauerite con un piano di sfaldatura cubica nettissimo e una lastrina di rame avvivata con carta smerigliata, impedendo il contatto fra i due corpi con uno strato di bambagia. Dopo circa due mesi il rame non mostra ancora alcun annerimento, ma pure l'esperienza, anche nel periodo in cui si trova, ha il suo interesse per la diversità tra l'alterazione del piano di sfaldatura della hauerite nel caso speciale e quella sopra descritta dei piani di sfaldatura messi a contatto immediato col rame. Di fatti, mentre nell'ultimo caso l'alterazione procede, come innanzi fu detto, dai contorni verso la parte centrale, qui invece si fa assai lenta non solo, ma uniformemente e in pari tempo su tutta la superficie, locchè si rivela in modo evidente dalla perfetta uguaglianza del colore d'iridescenza su tutto il piano di sfaldatura. Insomma, l'alterazione ha luogo come se non fosse presente il metallo.

Tutte le esperienze furono eseguite nei mesi di dicembre, gennaio e febbraio dell'inverno 1900-1901, in un ambiente non riscaldato in cui la temperatura era sempre al disotto dei 12 centigradi, e mi sembra che si possa fin d'ora tirarne la conseguenza che reazioni chimiche avvengono anche tra corpi solidi a temperatura ordinaria e a secco. Non v'è chi non veda l'interesse che questo fatto ha per l'origine o la trasformazione di non poche specie minerali.

Esiste una certa analogia tra i fatti sopra esposti e quelli messi in luce di recente da W. Roberts-Austen (¹) sulla diffusione dell'oro nel piombo a temperatura ordinaria, benchè in quest'ultimo caso si tratti di un fenomeno più fisico che chimico.

A chi ricorda i luttuosi fatti avvenuti nel praticare il pozzo di ricerca sopra menzionato, viene spontanea, direi, un'altra idea. Si ebbe, di fatti, a deplorare la morte di alcuni operai per esalazione di gaz deleteri, motivo pel quale l'autorità fece chiudere il pozzo e proibì la continuazione dei lavori. Ora potrebbe darsi che tra questi gaz vi fosse stato anche il solfuro d'idrogeno, e che i cristalli di hauerite fossero imbevuti del gaz tenacemente ritenuto da essi e solo man mano ceduto al metallo. Ma a questa ipotesi, la quale si affacciò anche alla mia mente, io obbietterei anzitutto che nè quando ricevetti nel 1891 i cristalli di hauerite, nè ora, dieci anni dopo la loro estrazione dall'argilla che li racchiudeva, non sentii mai il ben menomo odore di solfuro d'idrogeno. Dall'altra parte, rimarrebbe assai strano il fatto, che una lamina di piombo con ogni cura pulita, sulla quale collocai cristalli interi, grossi solidi di sfaldatura e piccoli frammenti di hauerite, nel corso di due mesi non rivelò il più leggero cambiamento, come anche altri cristalli messi nella biacca di piombo finissimamente polverizzata non hanno provocato alcun annerimento.

Le esperienze sino ad ora eseguite non sono che preliminari e anche piuttosto grossolane, poichè è chiaro che per quanto sia perfetta una faccia di cristallo o di sfaldatura, il contatto tra essa e la lamina di metallo, della quale non fu nemmeno curata la perfetta levigatura, non poteva aver luogo che in alcuni punti. Ora però, seguendo l'esempio dato da W. Roberts-Austen, intendo di sperimentare premendo lastre perfettamente piane e levigate di hauerite e di altri solfuri contro piani perfetti e puliti di lastre e cilindri di vari metalli puri, onde ottenere un intimo contatto del solfuro col metallo sopra una superficie estesa e unita. Essendo prevedibile che tali esperienze richiederanno degli anni per avere dei prodotti da sottoporre all'analisi quantitativa, non avrei naturalmente discaro se altri che hanno a disposizione un laboratorio chimico, e soprattutto dei giovani, i quali hanno più fondata speranza di vedere la fine delle esperienze intraprese, volessero impossessarsi dell'argomento.

(¹) *Proceedings of the Royal Society*, 1900, vol. 67, pag. 101 e *Naturw. Rundschau*, 1901, n. 4, pag. 47.