

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Chimica. — *Sulla velocità di cristallizzazione di miscele isomorfe.* Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Mineralogia — *Su alcune blende di Sardegna* (1). Nota del dott. C. RIMATORI, presentata dal Socio G. STRÜVER (2).

L'anno scorso dai risultati ottenuti analizzando le blende di diverse località sarde e dall'esame delle numerose analisi di questo minerale pubblicate dall'Hintze (3), mi convinsi che quantità notevoli oppure tracce più o meno sensibili di cadmio accompagnano costantemente lo zinco nelle blende.

braio alla « Royal Society » di Londra una Memoria concernente un loro studio sperimentale sulla variazione di isteresi nei corpi magnetici prodotta dalle onde hertziane, ricorrendo allo stesso principio su cui è basato l'isteresimetro di Ewing, ove l'isteresi viene misurata per mezzo della coppia che nasce allorchè viene fatto rotare un magnete in presenza del corpo magnetico su cui si sperimenta.

In alcuni loro primi esperimenti — in cui le oscillazioni elettriche venivano lanciate attraverso ad una spirale, le cui spire erano ad angolo retto col piano del corpo magnetico foggiate a forma di anello — essi non ottennero che una piccolissima variazione nella deviazione dovuta all'isteresi normale, e precisamente una diminuzione nella deviazione stessa. Negli esperimenti successivi, invece, che sono i più importanti — in cui le oscillazioni elettriche venivano fatte passare attraverso lo stesso materiale magnetico, che veniva per conseguenza costituito da una spirale di filo di ferro o di acciaio convenientemente isolato — essi ottennero una ben più notevole variazione nella deviazione dovuta all'isteresi normale, e, ciò che è più notevole e che concorda coi risultati delle mie ricerche, un aumento nella deviazione stessa. E poi da notarsi che la migliore velocità di rotazione del magnete fu quella corrispondente a circa 5 ad 8 rivoluzioni al 1".

A questo proposito mi piace porre tosto in rilievo che nelle mie esperienze le oscillazioni vennero sempre condotte attraverso una spirale circondante il disco di materiale magnetico sospeso nel campo Ferraris, e che sempre ottenni — con la disposizione dell'apparecchio descritta nella presente Nota — non soltanto una notevolissima sensibilità dell'apparecchio stesso all'azione delle onde hertziane, ma, ciò che è più importante, un aumento nella deviazione dell'equipaggio mobile: il che equivale a dire un aumento di isteresi nei materiali magnetici sperimentati.

Ponendo mente ai risultati di queste mie ricerche ed al modo in cui vennero condotte le relative esperienze, la spiegazione del fenomeno di aumento di isteresi data da Ewing e Walter nella loro Memoria non è quindi più sufficiente. E però acquista anche maggiore interesse una continuazione di questi studi sperimentali, onde giungere a dare dei loro notevoli e caratteristici risultati una esauriente scientifica spiegazione.

(1) Lavoro eseguito nel Museo di Mineralogia e Geologia della R. Università di Cagliari.

(2) Presentata nella seduta del 6 marzo 1904.

(3) Hintze, *Handbuch der Mineralogie*. Vierte Lieferung, S. 592-594.

Avendo il Direttore di questo Museo messo a mia disposizione altri campioni di sua proprietà, ho creduto interessante continuare le ricerche analitiche non soltanto per avere altri dati in appoggio alla mia convinzione, ma per constatare anche, mediante l'esame spettroscopico quali altri elementi potessero essere contenuti nelle blende sarde.

Poichè questo ulteriore esame non è stato infruttuoso, ne espongo in questa Nota i risultati cominciando con le analisi chimiche di nuovi esemplari.

Campione N. 1. Proviene dalla miniera cuprifera di Bena (d) e Padru presso Ozieri, la sola miniera sarda che dia per ora a sperare per l'estrazione del rame. Questo giacimento assai interessante anche dal lato scientifico per la presenza di molte specie di minerali di rame e soprattutto per la vanadinite e qualche altro vanadato, fu recentemente illustrato dal prof. Lovisato ⁽¹⁾. Dalla sua Nota e dal campione mostratomi, apprendo che la blenda in esame costituisce una vena di 10 cm. di potenza in una spaccatura della granulite che trovasi in contatto con la formazione comprendente i minerali di rame. Non si sono trovati esemplari con cristalli distinti, ma delle masse abbastanza pure di color grigio oscuro grossolanamente cristallizzate presentanti faccie di sfaldatura alquanto estese. La polvere è color grigio giallastro chiaro.

Densità a 20°, 6 = 4,07.

Dur. 3,5.

Composizione centesimale

S	33,17
Cd	0,10
Cu	tracce
Pb	"
Fe	1,66
Mn	tracce
Zn	65,08
	<hr/> 100,01

Campione N. 2 e 3. Recentemente il prof. Lovisato ha descritta la greenockite ⁽²⁾ da lui scoperta nelle sottili spalmature o mosche gialle o giallo-verdastre che compariscono sulle smithsoniti, sulla galena e talvolta, sebbene raramente, anche su qualche frammento di blenda della concessione Le Telle delle miniere di Montevecchio. Questo fatto mi ha indotto a riprendere lo studio delle blende di quell'importante giacimento. La ricchezza in cadmio (0,95 %) accusata dal campione proveniente dalla concessione levante,

⁽¹⁾ *Il crisocolla e la vanadinite nella miniera cuprifera di Bena (d) e Padru presso Ozieri.* Rendiconti Accad. Lincei, vol. XII, 2° sem., serie 5^a, fasc. 2°, 1903.

⁽²⁾ *La Greenockite nelle miniere di Montevecchio.* Rendiconti Accad. Lincei vol. XII, 2° sem., serie 5^a, fasc. 12°, 1903.

di cui parlai altra volta ⁽¹⁾, può spiegarci la presenza del solfuro di cadmio rimasto come spalmatura dopo la trasformazione delle blende sia in solfato di zinco, sia in carbonato o silicato. Essendosi trovata la greenockite in maggior quantità nell'altra parte del giacimento, cioè nelle concessioni Le Telle e Sanna, per giustificarne la provenienza della blenda cadmifera, era necessario vedere, se la composizione del minerale si mantenesse costante, oppure se la quantità del cadmio fosse più accentuata in quelle parti.

I caratteri fisici di questi due campioni non si differiscono notevolmente da quelli della blenda del cantiere Principe Tommaso della concessione levante, ed anche la composizione centesimale non è molto diversa come dimostrano le cifre seguenti:

Campione N. 2 della concessione Le Telle:

Densità a 18°, 4 = 4,05.

Composizione centesimale	
S	33,38
Cd	0,79
Pb	0,52
Cu	tracce
Mn	"
Fe	3,78
Zn	<u>61,63</u>
	100,10

Campione N. 3 proveniente dalla concessione Sanna superiore alla precedente.

Densità a 17°, 6 = 4,02.

Composizione centesimale	
S	32,44
Cd	0,76
Pb	0,66
Cu	tracce
Mn	"
Fe	2,36
Zn	62,76
Ganga	<u>0,45</u>
	99,43

Quantunque meno cadmiferi della blenda della concessione levante, pure anche questi due esemplari dimostrano contenere una quantità di cadmio tale da poterci spiegare l'origine delle spalmature di greenockite.

⁽¹⁾ *La galena bismutifera di Rosas (Sulcis) e blende di diverse località di Sardegna.* Rendiconti Accad. Lincei, vol. XII, 1° sem., serie 5ª, fasc. 1°, 1093.

Campione N. 4, inviatomi dall'ing. Traverso colla scritta: *Blenda di Masua, Cantieri di Murdegu.*

Trovasi minutamente cristallizzata e disseminata quasi uniformemente nella calcite e quarzo accompagnata frequentemente da galena, raramente da pirite; per tali cagioni la purificazione di questo frammento ha richiesto lavoro non indifferente. Il colore è in alcuni punti rosso chiaro, altrove rosso bruno, lo splendore poco vivo. Polvere bianco-sporco; durezza non determinabile.

Densità a 16°, 2 = 3,96.

Composizione centesimale	
S	32,21
Cd	tracce
Cu	"
Fe	0,28
Mn	tracce
Zn	65,25
Ganga	1,46
	<hr/> 99,20

Facendo astrazione dalla poca sostanza estranea non eliminata nel processo di purificazione, dalle cifre esposte risulta che questo campione si avvicina più di tutti gli altri alla composizione tipica.

Campione N. 5. Proviene dalla caratteristica miniera di Nieddaris, pur troppo da molto abbandonata: questa miniera da quasi tutti è considerata come giacimento di nickelina, mentre il minerale predominante è la breithauptite con arite. Se non ha offerto interesse dal lato industriale, ne presenta molto per la scienza, poichè in esso si annidano gran numero di specie minerali, solfuri, ossidi, carbonati, e fra questi ricorderò la *senarmontite* così rara in natura.

La blenda trovata in piccole vene o mosche, in quantità sì scarsa che i campioni di cui ho potuto disporre sono stati appena sufficienti per le ricerche analitiche. È in piccoli cristalli imperfetti di color grigio oppure rossastro oscuro con vivo splendore adamantino. Polvere bianco giallognolo; durezza non determinabile.

Densità a 12°, 5 = 3,97.

Composizione centesimale	
S	32,66
Cu	1,25
Cd	tracce
Fe	1,58
Zn	63,87
	<hr/> 99,36

Anche da queste altre analisi risulta che il cadmio non manca mai nelle blende sarde, talora in quantità notevoli come nei campioni provenienti da Montevecchio, altre volte in quantità assai piccole da non potersi valutare in un grammo circa di sostanza, qual'è appunto la quantità di minerale che si è sempre adoperata in tutte le determinazioni. In tutti i casi però si è avuta sempre la reazione netta per questo metallo, confermata anche da saggi sul carbone eseguiti sul precipitato ottenuto con idrogeno solforato.

Analisi spettrale delle blende.

Ricordando che in diverse blende specialmente in quelle di Freiberg e di Pierrefitte, sono stati trovati degli elementi rari mediante l'analisi spettrale, non avrei potuto asserire di aver fatto uno studio analitico completo se mi fossi limitato ai soli risultati suesposti.

Profittando della notevole quantità di materiale che il prof. Lovisato ha messo a mia disposizione, ho voluto constatare, mediante osservazioni allo spettroscopio, se anche le blende sarde contengono l'indio, il gallio od altri elementi, che per la scarsità loro e per la generalità delle reazioni non si manifestano nel processo analitico ordinario.

Credo opportuno di esporre alquanto succintamente il metodo e le operazioni eseguite in queste ricerche, che furono estese anche ai campioni descritti nella Nota precedente.

Lo spettroscopio adoperato, sistema Du Bosque, è a due prismi e dà uno spettro abbastanza lungo perchè si possa agevolmente misurare la relativa distanza delle righe principali. Per l'identificazione di queste, ho preferito non limitarmi soltanto al confronto con spettri di metalli noti, ma per essere in grado di riconoscere qualunque riga, ho costruito su carta millimetrata una curva adatta al mio strumento e rappresentante la relazione fra le divisioni della scala e le lunghezze d'onda.

Sulla linea orizzontale ho segnato le divisioni della scala da 0 fino a 670^{mm} e sulla verticale le lunghezze d'onda da 395 a 725 corrispondenti alle radiazioni prime ed ultime dello spettro luminoso. Posta a 0 la linea α del potassio, ho determinato la posizione nella scala delle righe di diversi metalli (Li - Ca - Sr - Cu - Fe - Zn - Pb - In - Cd - Tl - Na); questa determinazione è stata fatta mantenendo sempre nella stessa posizione l'istrumento, la scala e la sorgente luminosa ed ugualmente stretta la fessura. Dopo che ogni linea si era fatta coincidere col filo verticale del reticolo, si leggeva la divisione corrispondente. I numeri della scala letti in queste osservazioni preliminari furono riportati sulla linea orizzontale e le lunghezze d'onda corrispondenti, desunte dalle tavole, sulla linea verticale. Congiunti i punti di intersezione si è avuta una curva, la cui inclinazione, massima nella zona del rosso va gradatamente diminuendo, tendendo a divenire orizzontale in vicinanza dell'estremo violetto. Mediante questa curva, dalla divisione della

scala corrispondente ad una data riga, si poteva risalire alla relativa lunghezza d'onda; avuta questa, non restava che consultare le tavole apposite per conoscere a qual metallo appartenesse. Ma, come si è detto precedentemente, dipendendo l'esattezza della curva da troppe circostanze che in osservazioni diverse e per le infelici condizioni del mio laboratorio non possono essere mantenute rigorosamente costanti, la lunghezza d'onda trovata poteva differire di qualche poco dalla vera, epperò, per togliere ogni incertezza, facevo il confronto con gli spettri di tutti quei metalli, le cui righe corrispondevano a lunghezze d'onda identiche o vicine a quelle trovate.

Per la sorgente luminosa, si è fatto scoccare alla superficie delle soluzioni la scintilla d'induzione lunga da 2 a 3^{mm} prodotta da un forte rocchetto, che può dare scintille di parecchi centimetri nell'aria e che era messo in azione da quattro elementi Bunsen; infine i tubi contenenti le soluzioni erano sul tipo di quelli immaginati da Delachanal e Mermet.

Nelle prime osservazioni si sono adoperate piccole quantità di minerale, generalmente da 1 a 2 grammi; fattane la soluzione in acido cloridrico, veniva questa ridotta a piccolo volume in modo da essere solo sufficiente a coprire l'elettrodo inferiore del tubo a scintilla.

Ecco il prospetto delle righe osservate:

- | | | | | |
|----|---------------------------|------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 1) | Blenda di Bena (d)e Padru | — | Righe dello Zinco, Cadmio, Ferro | — |
| 2) | " | Montevecchio | — | " " " " " Calcio ⁽¹⁾ |
| 3) | " | Masua | — | " " " " " Rame |
| 4) | " | Nieddoris | — | " " " " " — |
| 5) | " | Argentiera della Nurra | " | " " " " " — |
| 6) | " | Rio Ollorchi | — | " " " " " — |
| 7) | " | Rosas | — | " " " " " — |
| 8) | " | Riu Planu Castangias | " | " " " " " Indio. |

Fatta eccezione per quest'ultima blenda, l'esame spettrale non ha fatto altro che confermare la presenza degli elementi già constatati nel processo analitico ordinario.

Considerando però la tenue percentuale di elementi rari contenuti in altre blende, ho visto la necessità di operare su una quantità di sostanza considerevolmente maggiore. Ed invero, anche ammettendo che i sette campioni contengano ad esempio dell'indio nella stessa proporzione della blenda di Freiberg, nella soluzione adoperata si sarebbero avuti da 4 a 5 decimiligrammi di questo elemento, quantità certamente inferiore alla sensibilità dell'istrumento.

Allora per ogni esemplare ho preso circa 40 grammi di sostanza che fu sciolta in acido cloridrico. Evaporando in presenza di acido solforico, fu eli-

(¹) Per la presenza della calcite nella ganga.

minato il piombo, quindi nella soluzione solforica fu immersa una bacchetta di zinco puro completamente solubile negli acidi. Dopo un contatto di una giornata circa, essendo sempre liquido ad una temperatura prossima all'ebollizione, cominciò a deporsi del sale basico di zinco. Sicuro allora della completa precipitazione di tutti i metalli spostati dallo zinco, filtrai il precipitato che venne poi disciolto in acido nitrico; dalla soluzione nitrica, mediante ammoniaca, si ebbe un deposito fioccoso rossastro che fu sciolto in acido cloridrico (soluzione α). Il liquido ammoniacale alla sua volta, dopo evaporazione ed eliminazione di sali ammoniacali, fu trasformato in soluzione cloridrica (soluzione β). Questa distinzione in due liquidi α e β venne fatta per la blenda di Montevecchio e di Bena (d)e Padru; per tutte le altre con il precipitato metallico si formò una soluzione unica e sempre in acido cloridrico.

Con questi diversi liquidi si manifestarono le righe seguenti che indico colle rispettive divisioni della scala tralasciando quelle esposte nel prospetto precedente.

1)	Blenda di Bena (d)e Padru							
	Soluzione α	395!! ⁽¹⁾	—	—	—	564!	619	670
	" β	—	—	—	—	564	—	—
2)	" " Montevecchio							
	Soluzione α	395!	—	—	—	564!	619	670
	" β	—	422	462	534!! ⁽²⁾	564	—	—
3)	" " Argentiera della Nurra	—	422 d	462 d	—	564 d	—	—
4)	" " Masna	395?	—	462?	—	—	—	—
5)	" " Giovanni Bonu					nessuna		
6)	" " Rio Olorcechi	—	422 d	462 d	—	564 d	—	—

Non ho potuto sottoporre a questo secondo esame la blenda di Rosas e quella di Nieddoris, perchè della prima l'ing. Cappa non ha potuto mandare altra quantità al Museo essendo sospesi i lavori nel giacimento di blenda; la seconda poi trovasi molto scarsa nella stessa miniera.

Mediante la curva precedentemente descritta e lo spettro di confronto ho potuto identificare le righe 395 e 619, che sono rispettivamente l' α e la β dell'indio. Dalla stessa curva risulta che le linee 564 e 670 corrispondono alle lunghezze d'onda delle α e β del gallio.

Non ho potuto procedere al confronto con lo spettro del gallio non essendomi stato possibile avere questo elemento od il suo cloruro, perchè attualmente sembra non trovarsi in commercio, secondo quanto scrisse la casa Merk, alla quale si era rivolto il Direttore di questo Museo. Esaminando però le tavole delle lunghezze d'onda corrispondenti agli spettri de' diversi elementi ho potuto escludere che quelle righe non appartengano al suddetto metallo, poichè di tutti gli elementi il cui spettro presenta strie corrispon-

(1) Linea del calcie.

(2) !!(= molto viva); !(= viva); d(= debole); ?(= incerta).

denti a lunghezze d'onda vicino a quelle trovate, non ho mai osservato le righe caratteristiche.

*Dosaggio dell'Indio
nella blenda di Riu Planu Castangias (Gonnosfanadiga).*

Nello specchio precedente non appare il campione di Riu Planu Castangias, il quale nelle prime osservazioni ha dimostrato d'essere relativamente ricca in indio. Ho creduto interessante studiarlo a parte e procedere alla separazione ed al dosaggio dell'Indio per vedere se la percentuale ne fosse eguale o diversa da quelle fino ad ora constatate, e contemporaneamente, operando su molta quantità, ho voluto provare se anche questa blenda manifestasse le righe del gallio.

Grammi 89,8 di blenda impura per la ganga minutamente disseminata, furono sciolti in acido cloridrico concentrato. Rimasero indietro grammi 17,7 di sostanza estranea, perciò il materiale puro ammontava a gr. 72,1 a cui si è riferito il peso d'indio trovato.

Le successive manipolazioni non differirono da quelle precedentemente descritte; furono necessari circa due giorni per la precipitazione mediante lo zinco, il quale fu fatto agire sulla soluzione solforica mantenuta sempre ad una temperatura prossima a quella dell'ebollizione e fino ad incipiente intorbidamento.

Il precipitato metallico presentava aspetto diverso; insieme ad una parte polverulenta nera notavansi de' fiocchi grigi e delle minute lamelle a splendore metallico bianco-brillante. Fatta la soluzione di questo precipitato in acido nitrico, dopo aggiunta di notevole quantità di sale ammoniaco, si ebbe mediante ammoniaca un discreto precipitato bianco leggermente roseo. La soluzione ammoniacale trasformata in cloridrica, come si disse precedentemente ed esaminata allo spettroscopio, ha presentato oltre le righe molto brillanti del cadmio e dello zinco, le altre molto deboli corrispondenti alle divisioni 422 e 462 della scala, che spettano al rame.

Per l'eliminazione completa dello zinco dal precipitato ottenuto con ammoniaca, fu questo nuovamente disciolto in acido cloridrico e di nuovo precipitato con ammoniaca in presenza di cloruro ammonico. Effettuata ancora la soluzione cloridrica di questo precipitato, in una porzione misurata di essa furono constatate mediante l'esame spettrale, delle piccole quantità di zinco e di cadmio che furono poi eliminate trattando il resto della soluzione con carbonato di bario.

Dal deposito ottenuto si separò prima il bario con acido solforico, quindi l'allumina mediante soda caustica. Si è avuto in tal modo l'idrato d'indio misto soltanto ad un poco di ferro. La soluzione di questo precipitato fu divisa in due parti; nella prima si dosò insieme l'ossido d'indio e di ferro, nell'altra si determinò volumetricamente la quantità di quest'ultimo. Non

ostante le molteplici operazioni, che certamente avranno reso alquanto sensibili le perdite, si è ottenuto una notevole quantità di ossido d'indio, cioè gr. 0,1076 corrispondenti a gr. 0,0888 di metallo, la cui quantità per 100 gr. di minerale ammonta a gr. 0,1231.

Non mi risulta che esistano blende che contengano una quantità di indio come la nostra. In quelle di Freiberg ed in una specie di Wolframne sono state trovate quantità molto inferiori che vanno da 2,5 a 3 centigrammi per 100, corrispondenti a meno della quarta parte della percentuale spettante alla blenda di Riu Planu Castangias, la quale d'altra parte si distingue dalle altre blende sarde perchè la più ricca in ferro. Per tale motivo nella precedente Nota la considerai come una *marmatite*. È strano però che nell'esame spettroscopico fatto su quantità considerevole di sostanza non si è visto alcun accenno alle righe del gallio.

Da quanto si è detto, risulta che tre soltanto delle blende sarde esaminate finora hanno accusato la presenza dell'indio, quelle cioè di Montevecchio, di Bena (d) e Padru presso Ozieri e quest'ultima di Riu Planu Castangias; fra queste, solo le prime due sono accompagnate anche dal gallio che certamente vi è contenuto in quantità molto piccole e probabilmente non molto lontane da quelle riscontrate per la prima volta da Lecoq de Boisbaudran nella blenda di Pierrefitte.

Il risultato di queste ricerche intraprese per consiglio del prof. Lovivisato, al quale mi compiaccio esprimere la mia viva riconoscenza, mi incoraggia a continuarle ancora su altri minerali sardi.

Fisiologia. — *Ricerche sui nucleoproteidi e sui loro prodotti di scissione.* Nota del dott. CARLO FOÀ, presentata dal Socio A. Mosso.

Chimica. — *Sulla natura chimica dell'istone e sui proteidi dai quali esso viene estratto.* Nota del dott. CARLO FOÀ, presentata dal Socio A. Mosso.

Zoologia. — *Ricerche sull'ovario degli insetti sociali.* Nota preliminare di GUSTAVO BRUNELLI, presentata dal Socio B. GRASSI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.