

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

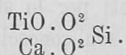
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

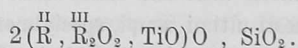
Mineralogia. — *Sulla costituzione della titanite.* Nota di FER-
RUCCIO ZAMBONINI, presentata dal Socio G. STRÜVER.

In un lavoro pubblicato or fa un anno (1), ho avuto occasione di occuparmi incidentalmente della costituzione della titanite, senza manifestare alcuna opinione decisa. Non trascurai però in seguito l'interessante questione e mi permetto ora di comunicare brevemente il risultato delle mie indagini, benchè esse sieno di carattere esclusivamente teorico.

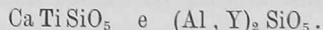
Le ipotesi principali finora emesse sulla costituzione della titanite si possono riassumere così. H. Rose (2) ritenne che il titanio funzionasse da catione e stabilì la formula $\text{Ca}^2\text{Si} + \text{Ti}^2\text{Si}$, che fu da Berzelius (3) considerata come teoricamente poco accettabile e propose l'altra $2\text{CaSi} + \text{CaTi}^3$. Blomstrand (4) ritornò all'ipotesi di Rose sulla funzione del titanio e considerò la titanite come un silicato di calcio e titanile



Per le titaniti contenenti elementi trivalenti si hanno due ipotesi. Secondo Blomstrand, il titanile sarebbe sostituibile dal complesso ugualmente bivalente R_2O_2 (R indica un metallo trivalente), cosicchè si avrebbe la seguente formula generale per la titanite:



Secondo Groth (5), invece, le titaniti in questione sarebbero miscele di due composti



(1) *Ueber die Drusenmineralien des Syenits der Gegend von Biella.* Groth's Zeitsch. f. Kryst. u. s. w. 1905, XL, 246-248. Colgo quest'occasione per correggere un'evidente svista nella quale sono incorso parlando delle proprietà ottiche della titanite biellese. A pag. 245 negli angoli segnati come c: C sono, invece, come del resto risulta chiaramente dal testo, gli angoli che la normale a (102) fa con le bisettrici acute dei diversi colori.

(2) *Ueber die Titansäure: über die titansäurehaltigen Mineralien; 2 Titanit.* Pogg. Ann. 1844, 62, 253.

(3) *Årsberättelse*, 1845, pag. 275.

(4) *Titanater från Småland jemte några anmärkingar rörande dylika mineraliers undersökning.* Denksk. kongl. physiograph. Förenig. i Lund 1878.

(5) *Tabellarische Uebersicht der Mineralien* 1882, 118.

È certo che l'ipotesi di Blomstrand, che è rimasta poco conosciuta, forse perchè enunciata in un periodico pochissimo diffuso, è in accordo assai soddisfacente con le analisi. Altrettanto non si può dire per quella di Groth, che vale, come ho accennato nel mio ricordato lavoro, solo per un numero ristretto di analisi.

Per accettare un'ipotesi non basta, peraltro, che essa si accordi coi numeri forniti dall'esperienza: deve anche essere accettabile teoricamente. Ora, può proprio ammettersi che il titanio nella titanite abbia funzione cationica? Mi è sembrato che una risposta ci possa essere fornita dai numerosi lavori pubblicati in questi ultimi anni sulla chimica del titanio, del suo omologo superiore nel sistema periodico, lo zirconio, e dello stagno, elemento che con gli altri due ha tanta somiglianza. Ora tutti questi lavori sono concordi nel dimostrare la tendenza di questi elementi a formare anioni complessi. Per il titanio mi limiterò, per brevità, a citare i lavori di Péchard ⁽¹⁾ e di Rosenheim e Cohn ⁽²⁾ e Rosenheim e Schütte ⁽³⁾, dai quali è risultata l'esistenza di sali di un acido titanossilico $TiO = (COO-COOH)_2$, di un acido clorotitanico $H_2 Ti Cl_6$, di un acido titansolfurico $TiO SO_4 \cdot SO_4 H_2$, di un acido tetraiodantitanico $H_2(TiO)(SCN)_4$, di acidi titanotartarici, ecc. Composti di analoga natura sono noti per lo stagno: non ricorderò che l'acido $H_2(SnO)(C_4H_2O_6)$ ⁽⁴⁾, del quale son conosciuti i sali alcalini, i clorostannati ecc. La tendenza dello stagno a formare anioni complessi è, per noi, di grande importanza, se si pensa che Bourgeois ⁽⁵⁾ ha ottenuto artificialmente un composto $Ca Sn Si O_5$, isomorfo con la titanite, e che è evidentemente una titanite nella quale il titanio è sostituito dallo stagno.

Il comportamento del titanio che chiaro risulta dalla formazione dei composti riferiti e di molti altri che stimo inutile riportare, è confermato dalle analogie che, in questi ultimi tempi, specialmente per opera del Ruer ⁽⁶⁾ si sono constatate nello zirconio. Questo chimico ha, infatti, potuto dimostrare che il solfato neutro di zirconio, in soluzione acquosa, ha un comportamento che nel modo migliore è espresso dalla formula $ZrO \cdot SO_4 \cdot SO_4 H_2$,

⁽¹⁾ *Sur le combinaisons de l'acide oxalique avec les acides titanique et stannique.* Compt. rend. 1893, CXVI, 1513.

⁽²⁾ *Ueber Doppelverbindungen des vierwertigen Titans.* Zeitsch. f. anorg. Chemie 1901, XXVI, 239.

⁽³⁾ *Rhodanide des vierwertigen Titans.* Zeitsch. f. anorg. Chemie 1901, XXVIII, 167.

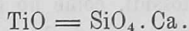
⁽⁴⁾ Rosenheim und Aron: *Ueber einige Komplexsalze des vierwertigen Zinns.* Zeitsch. anorg. Chemie 1904, XXXIX, 170.

⁽⁵⁾ *Sur la préparation d'un silicostannate de chaux correspondant au sphène.* Compt. rend. 1887, CIV, 231.

⁽⁶⁾ *Ueber das Verhalten einiger Zirkonsalze und die Konstitution des neutralen Zirkonsulfats.* Zeitsch. f. anorg. Chemie 1904, XLII, 87. Ruer e Levin: *Zur Kenntnis der Zirkonschwefelsäuren.* Ibidem 1905, XLVI, 449.

perfettamente analoga a quella dell'acido titansolforico, il cui sale di ammonio fu descritto da Rosenheim e Schütte (vedi sopra).

Da tutti questi fatti mi sembra risulti poco probabile che il titanio nella titanite faccia parte di un catione complesso. So bene che in molti composti, specialmente in seguito agli studi di Abegg e Bodländer sulla elettroaffinità, si è riconosciuta la presenza di cationi complessi, ma mi sembra assai più d'accordo col comportamento generale del titanio, del zirconio e dello stagno, ammettere che la titanite sia il sale di calcio di un acido complesso titansilicico



Si torna, così, alla formula del Blomstrand, ma con una variazione essenziale: mentre, infatti, questo chimico considerava TiO come facente parte del catione, io ritengo che appartenga all'anione complesso.

Dobbiamo ora brevemente occuparci dell'alluminio, del ferro ferrico, dell'ittrio e del cerio che si rinvencono sopra tutto in alcune varietà di titanite. È, a mio parere, probabilissimo che questi elementi facciano parte dell'anione e sostituiscano il titanile bivalente con due gruppi $\overset{\text{III}}{\text{RO}}$ monovalenti. Ciò è d'accordo con le analisi, le quali appunto dicono che quando i suddetti elementi trivalenti sono presenti, diminuisce, in generale, la quantità di biossido di titanio. Per il ferro al massimo e l'alluminio non si possono muovere gravi obiezioni all'ipotesi che esistano nella titanite sotto forma di gruppi $\overset{\text{III}}{\text{RO}}$, che sono ammessi in moltissimi silicati, e che facciano parte dell'anione. Come è noto, il Vernadsky (1), qualche anno fa, ha pubblicato una completa ed attraente teoria sugli allumo- e ferrisilicati: è ben conosciuta poi la tendenza di questi elementi a far parte di anioni complessi: basterà che io citi, come composti di recente scoperta, gli acidi allumo- e ferrisolforici di Recoura (2) e Baud (3). E per quel che riguarda gli elementi rari, il bel lavoro di Brauner e Picek (4) sugli acidi « terrosolforici » permette di ritenere che anche questi elementi possano far parte di anioni complessi. E la possibilità che essi si trovino allo stato di gruppi $\overset{\text{III}}{\text{RO}}$ risulta dal lavoro della signora Cleve-Euler (5) sull'ittrio, il quale metallo dà un wolframato

(1) *Zur Theorie der Silikate*. Zeitsch. f. Kryst. 1901, XXXIV, 37.

(2) *Action de l'acide chlorhydrique sur les sulfates de sesquioxyde d'aluminium, de chrome et de fer*. Compt. rend. 1902, CXXXV, 163. *Combinaisons du sulfate ferrique avec l'acide sulfurique*. Ibidem 1903, CXXXVII, 118.

(3) *Sur une combinaison du sulfate d'aluminium avec l'acide sulfurique*. Compt. rend. 1903, CXXXVII, 492.

(4) *Säure Sulfate der seltenen Erden. (Erdschwefelsäuren)*. Zeitsch. f. anorg. Chemie 1904, XXXVIII, 322.

(5) *Beiträge zur Kenntniss des Ytterbioms*. Zeitsch. f. anorg. Chemie 1902, XXXII, 153.

(YbO)₂WO₄ nel quale appunto si ha il gruppo RO^{III}: già molto prima, il Pettersson aveva ammesso il gruppo YO nella sua formula della gadolinite. Più recentemente il Brill (1) ha descritto diversi solfati delle terre rare di formula (RO)₂SO₄.

Resta a vedersi se le analisi di titaniti contenenti elementi trivalenti finora pubblicate sono d'accordo con la teoria ora esposta. È certo, però, che da queste analisi non si può trarre alcuna deduzione molto sicura, poichè le analisi della titanite lasciano, in generale, parecchio a desiderare. Molte analisi di varietà prive di sesquiossidi, come ho già notato nel mio citato lavoro, conducono a rapporti assai diversi da quelli richiesti dalla formula Ca Ti Si O₅, che è sicuramente quella della titanite pura (2).

Per le varietà ricche in ferro, alluminio e terre rare non sono mai distinte le quantità rispettive di Fe^{II} e Fe^{III}, ed in pochissime sono determinati gli alcali, che pure si trovano in molte titaniti.

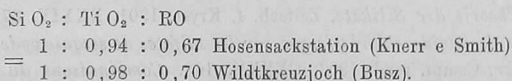
Dai calcoli da me istituiti sulle diverse analisi finora conosciute e che stimo inutile riportare qui in esteso, risulta che alcune, come, per esempio, le seguenti:

Monroe (Busz)	Si O ₂ : Ti O ₂ : CaO (3) =	1,01 : 1 : 0,86
Renfrew (Busz) =	1 : 1,09 : 0,81
Plauenscher Grund (Groth) =	1 : 0,87 : 1,13
" (Hintze) =	1 : 1,01 : 0,96
Biella (Zambonini) =	1 : 0,90 : 1,03
Eucolite-titanite (Lindström) =	1 : 0,89 : 1,07
Alsheda I (Blomstrand) =	1 : 1,14 : 1,02
" II " =	1 : 1,02 : 0,98
Buö, amorfa, (Rammelsberg) =	1 : 0,95 : 0,86
Narestö, " =	1 : 0,96 : 1

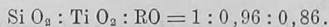
stanno in accordo soddisfacente o discreto con la mia ipotesi, mentre solo

(1) *Ueber Atomgewichtsbestimmung von seltenen Erden*. Zeitsch. f. anorg. Chemie 1905, XLVII, 464.

(2) Si ha perfino:



Nè migliori risultati si hanno da analisi più recenti. Quella eseguita da Kovář della titanite di Věz presso Bistritz dà



(3) In Ti O₂ si sono riuniti Al₂O₃, Fe₂O₃, Y₂O₃, Ce₂O₃: in CaO gli ossidi dei metalli bivalenti, gli alcali e l'acqua.

quelle di Monroe e di Plauenscher Grund (Hintze) si possono calcolare bene con quella di Groth.

Altre analisi, ad esempio quella della titanite di Waldheim (Schmöger) con $\text{Si O}_2 : \text{Ti O}_2 : \text{CaO} = 1 : 1,04 : 0,77$, soddisfanno male alle condizioni richieste dalla formula proposta in questo lavoro, ed ancor peggio a quelle volute dall'ipotesi di Groth. Altre, come quelle di Buö eseguite da Erdmann, nelle quali si ha

$$\begin{aligned}\text{Si O}_2 : \text{Ti O}_2 : \text{CaO} &= 1 : 1,02 : 0,70 \\ &= 1 : 1,02 : 0,71\end{aligned}$$

contraddicono la mia formula e sono in perfetto accordo con quella di Groth.

Altre analisi, infine, non si prestano a nessun calcolo.

Come si vede, la maggioranza delle analisi, e specialmente quelle più complete di Rammelsberg, di Blomstrand e di Hintze, non si oppongono alla formula da me proposta, che merita quindi, mi sembra, di esser considerata almeno come verosimile.

Bacteriologia agraria. — *Distribuzione dell'Azotobacterio in Italia* ⁽¹⁾. Nota del dott. R. PEROTTI, presentata dal Corrispondente G. CUBONI.

La forma di *Azotobacter* che, in una precedente Nota ⁽²⁾, riferii aver isolato da un terreno di Roma, sottoposta ad un ulteriore studio, per le caratteristiche morfologiche e per il comportamento verso i differenti mezzi nutritivi, deve indubbiamente essere identificata con la specie *A. chroococcum* Beyerinck. Eseguito anche un confronto con una cultura pura del croococco fattami espressamente inviare dal laboratorio bacteriologico del dott. Kral di Praga, rimase pienamente confermata tale mia conclusione.

Stabilito adunque questo fatto, con il quale per il primo veniva a constatare la presenza in Italia dell'azotobacterio nella sua forma tipica rinvenuta e descritta dal Beyerinck nei terreni dell'Europa settentrionale, volli procedere ad uno studio di ricognizione per venire a conoscere se, ed in quale misura la medesima forma, che deve godere un ufficio di grande interesse nell'economia generale della natura, fosse diffusa nei vari terreni d'Italia. E poichè per altri miei studi in corso sui microorganismi della nitrificazione,

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Bacteriologia agraria annesso alla R. Stazione di Patologia vegetale.

⁽²⁾ Dott. R. Perotti, *Bacteri oligo- e mesonitrofilo della campagna romana*. V. questi Rendiconti, vol. XIV. 2° sem., fasc. 2°, pag. 623.