

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Mineralogia. — *Ulteriori osservazioni intorno alle condizioni di formazione dei carbonati di rame naturali*⁽¹⁾. Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRUEVER.

In un precedente lavoro⁽²⁾ ho fatto conoscere alcune considerazioni ed alcune mie esperienze intorno alle condizioni di formazione dei due carbonati basici di rame tanto comuni in natura, l'azzurrite cioè e la malachite. Il problema è abbastanza interessante, perchè nella maggior parte dei giacimenti si trovano i due minerali insieme, e, benchè in molti casi la malachite si possa ragionevolmente considerare come derivata dall'azzurrite, in molti altri invece si deve ritenere di formazione simultanea o anche anteriore.

Le esperienze con carbonato sodico e cloruro rameico, di cui ho dato i risultati nel citato lavoro, pur permettendo di trarre qualche conclusione in proposito, non possono, secondo me, dilucidare pienamente le condizioni naturali di formazione dei due carbonati, perchè molto probabilmente, almeno nel maggior numero dei casi, non sono quelli i due sali che intervengono in natura a formare l'azzurrite e la malachite. Per di più dette esperienze presentano l'altro inconveniente di far reagire soluzioni molto concentrate, mentre in natura è probabile che in questo caso, come in moltissimi altri, operino soluzioni assai diluite.

Una serie di fatti osservati, e troppo noti perchè si debbano qui riferire, fa ritenere estremamente probabile che nella maggior parte dei casi i carbonati di rame naturali sieno originati dalla reazione che accade fra carbonato di calcio e solfato di rame, quest'ultimo formatosi dalla lenta ossidazione dei minerali cupriferi solforati. Per tale ragione le migliori esperienze per tentare di stabilire in quali condizioni si formi azzurrite e in quali altre malachite, sono quelle in cui si adoperino i due suddetti sali.

Tali esperienze furono da me disposte nel seguente modo:

In colonne di vetro graduate della capacità di 500 cc. posi 10 grammi di polvere di marmo bianco e una certa quantità, varia secondo le diverse esperienze, di acqua distillata nella quale facevo gorgogliare continuamente o quasi una corrente di anidride carbonica. Invero, per quanto avessi cura di tenere continuamente in azione un apparecchio di Kipp di capacità abbastanza grande, ed avessi soprattutto cura di rinnovare la provvista di acido

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

⁽²⁾ F. Millosevich, *Appunti di mineralogia sarda. Il giacimento di azzurrite del Castello di Bonvei presso Mara, con alcune osservazioni sulla formazione dei carbonati di rame naturali*. Rend. Acc. Lincei (Ser. 5^a), 15, 1906, 2° sem., 732.

e di frammenti di marmo ogni sera prima di lasciare il gabinetto, tuttavia molte volte durante la notte cessò lo sviluppo di gas, che però venne sempre regolarmente riattivato al mattino. Credo ad ogni modo di poter calcolare di aver avuto nelle colonne l'acqua sempre satura o quasi satura di anidride carbonica durante tutta la durata di ciascuna esperienza.

Nelle colonne poi, dopochè l'acqua carica di anidride carbonica ebbe disciolto parte del carbonato di calcio, versai sempre quantità varie secondo le varie esperienze di soluzioni di solfato di rame sempre assai diluite e lasciai l'apparecchio a sè per molti giorni, mantenendo continuamente la corrente di anidride carbonica. Nelle singole esperienze variavo oltre alla quantità anche la diluizione della soluzione di solfato di rame.

Ed ora ecco i risultati di qualche esperienza riuscita felicemente per lo scopo prefissomi.

Esperienza I. Nella colonna furono posti dapprima 150 cc. di acqua distillata e polvere di marmo e dopo 24 ore furono aggiunti 100 cc. di una soluzione diluita di solfato ramico (gr. 0,5 di solfato ramico cristallizzato per 1000 di acqua). Dopo poche ore osservai sulle pareti della colonna delle incrostazioni di malachite, che andarono rapidamente propagandosi e crescendo. Trascorse 48 ore, sospesi l'esperienza e constatai che, tanto sulle pareti del vaso, quanto sulla porzione del tubo di afflusso del gas stata immersa nel liquido, si era formata unicamente malachite e che qualche raro piccolo cristallo aghiforme di tal minerale si trovava anche nel fondo commisto alla polvere di marmo. L'esperienza ebbe luogo nell'inverno scorso in una stanza in cui la temperatura si mantiene nei mesi più freddi dell'anno all'incirca intorno ai 10°.

Calcolando, secondo Caro, che a tal temperatura la solubilità del carbonato di calcio nell'acqua satura di anidride carbonica sia del 0,88 per 1000, si può ritenere di avere in soluzione all'inizio della reazione approssimativamente gr. 0,132 di CaCO_3 e gr. 0,032 di CuSO_4 , cioè all'incirca 1 molecola di solfato per 6,5 di carbonato. Naturalmente queste proporzioni fra i due sali valgono soltanto in modo relativo e per il solo stadio iniziale della reazione. Infatti l'aggiunta di 100 cc. di soluzione assai diluita di solfato di rame permette che si scioglia altro carbonato di calcio e in seguito l'acqua, satura di CO_2 continua sempre ad agire sulla polvere di marmo, mentre invece il solfato di rame non viene sostituito.

Esperienza II. Nella colonna furono posti dapprima 150 cc. di acqua distillata e polvere di marmo, come nella esperienza precedente: dopo 24 ore furono aggiunti 100 cc. di una soluzione ancor più diluita di solfato ramico (gr. 0,25 di solfato ramico cristallizzato per 1000 di acqua). La reazione tardò ad accadere od almeno le prime macchietine di carbonato di rame apparvero molto più tardi che nell'esperienza precedente. Infatti soltanto 48 ore dopo l'aggiunta della soluzione cuprica cominciarono ad apparire

le prime macchietine, questa volta distintamente e nettamente azzurre, che poi nei giorni successivi si accrebbero e formarono delle incrostazioni sottili sulla parete della colonna. Dopo 15 giorni sospesi l'esperienza, avendo constatato che il liquido non conteneva più quantità sensibili di sale di rame. Potei accertarmi allora che le incrostazioni azzurre erano realmente di azzurrite e per di più trovai in mezzo alla polvere di marmo del fondo qualche piccolissimo cristallo di azzurrite non misurabile ma riconoscibile al microscopio. Questi cristallini mostrano di solito un allungamento secondo l'asse di simmetria. In questa esperienza non si ebbe formazione di malachite almeno in quantità apprezzabile. La temperatura anche in questa si mantenne intorno ai 10°. Anche in questo caso valgono le stesse considerazioni fatte precedentemente intorno alla difficoltà di fissare in modo men che approssimativo le quantità relative dei due sali, che vengono a reagire. Tuttavia, analogamente a quanto si è detto per la prima esperienza, si può ritenere che all'inizio della reazione si abbiano disciolti gr. 0,132 di CaCO_3 e gr. 0,016 di CuSO_4 , il che è quanto dire all'incirca 1 molecola di solfato per 13 molecole di carbonato.

Il ritardo nell'apparizione dei primi depositi di carbonato di rame nelle due esperienze precedenti, ritardo più accentuato nella esperienza II, dove la quantità di questo sale che si forma è minore, si spiega secondo me, non tanto con la lentezza della reazione, quanto con il fatto, che i carbonati basici di rame e specialmente l'azzurrite sieno un po' solubili nell'acqua, specialmente se questa contiene CO_2 .

Oltre alle due precedenti feci altre esperienze variando un poco le condizioni e soprattutto cercando di prolungare la reazione: ciò io ottenni con l'aggiungere il solfato di rame invece che in una sola volta in parecchie riprese. Ne cito qualcuna:

Esperienza III. Posi nella colonna come al solito 150 cc. di acqua e 10 gr. di polvere di marmo; dopo 24 ore cominciai a versare una soluzione di solfato di rame (gr. 0,50 di solfato di rame cristallizzato per 1000 di acqua) nel seguente modo: 10 cc. ogni 24 ore per i primi 10 giorni e 50 cc. ogni 24 ore nei due giorni successivi; in tutto 200 cc. Ottenni sulle pareti del vaso incrostazioni azzurre in assoluta preponderanza e solo poche e piccole incrostazioni verdastre. Nella polvere di marmo dopo 20 giorni dall'inizio dell'esperienza pochi cristallini di azzurrite ed altri assai più scarsi di malachite. Probabilmente in qualche stadio di questa esperienza il rapporto fra CuSO_4 e CaCO_3 aveva superato quel limite di là dal quale, come pare provato dalle due prime esperienze, non si forma più azzurrite, ma malachite.

Esperienza IV. In questa, dopo i risultati della precedente, mi proposi di tenere la quantità di carbonato di calcio sempre in grande eccesso rispetto a quella di solfato di rame; adoperai perciò una soluzione contenente gr. 0,25

di solfato di rame cristallizzato per 1000 di acqua. Nella colonna contenente al solito 150 cc. di acqua e polvere di marmo versai dopo 24 ore 50 cc. di questa soluzione e poi ogni 48 ore, per 10 volte, 10 cc. della medesima. Alla fine ottenni come nella esperienza II soltanto azzurrite.

Semplicemente a scopo di controllo e per provare l'importanza della azione dell'acqua satura di anidride carbonica, feci due esperienze ponendo in due vasi aperti 150 cc. di acqua e polvere di marmo senza intervento di anidride carbonica; nell'uno aggiunsi 100 cc. di soluzione al 0,50 ‰ di solfato di rame, nell'altro 100 cc. di soluzione al 0,25 ‰ del medesimo sale. Nell'un caso e nell'altro ebbi dopo molti giorni formazione di malachite.

Le conclusioni che si possono trarre dalle esperienze descritte sono le seguenti:

1. Condizione necessaria per la formazione del meno basico dei due carbonati di rame naturali, cioè dell'azzurrite, è la presenza di un grande eccesso di carbonato di calcio (molto probabilmente sotto forma di carbonato acido) rispetto al solfato di rame. Le due prime esperienze possono servire inoltre a fissare entro certi limiti il rapporto fra le quantità dei due sali necessario per la formazione dell'azzurrite.

2. La presenza di anidride carbonica, la quale porta in soluzione come carbonato acido il carbonato di calcio, è condizione che agevola la formazione tanto della malachite che dell'azzurrite. Tale condizione è forse indispensabile per la formazione di quest'ultimo minerale, perchè soltanto in tal modo si può avere in soluzione una quantità sufficientemente grande di carbonato di calcio.

Il prof. L. Brugnatelli dell'Università di Pavia mi ha gentilmente comunicato una sua esperienza inedita, dalla quale ebbe per risultato la formazione artificiale di azzurrite. In un barattolo di vetro pose alcuni frammenti di cemento Portland a mezza cottura ed una soluzione diluita di solfato di rame ed aggiunse due o tre gocce di acido solforico: in seguito chiuse il barattolo con tappo smerigliato ed abbandonò a sè il tutto per lungo tempo. Dopo 10 anni ritrovò il vasetto con il cemento ricoperto di piccolissimi cristallotti azzurri, allungati secondo l'asse di simmetria e identificati da lui per azzurrite: accertò anche la presenza di aghetti bianchi di gesso. Non è per altro in grado di ricordarsi con certezza se ci fosse o no malachite. Tale esperienza, secondo le intenzioni del Brugnatelli, doveva essere la prima parte di un tentativo per ottenere artificialmente altri minerali di rame. I risultati di essa, per quanto manchino dati sulla composizione del cemento e sul grado di diluizione della soluzione cuprica adoperata, perchè, come si è detto, non costituiva altro che un tentativo per altri scopi, non sono in contraddizione con le conclusioni tratte dalle mie esperienze. Infatti l'acido solforico, scomponendo la parte calcarea del cemento, deve aver generato anidride carbonica, la quale, a sua volta, deve aver agevolato la soluzione di altro carbonato di calcio.