

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Chimica — *Sul potere rotatorio delle soluzioni di acido tartarico e malico in presenza di molibdato ammonico e fosfato sodico.* — Nota di G. MADERNA, presentata dal Socio R. NASINI ⁽¹⁾.

In una Nota ⁽²⁾ testè pubblicata ho comunicato i risultati di alcune esperienze sulla precipitazione del fosfomolibdato ammonico in presenza di vari acidi organici, giungendo alla conclusione che esistono realmente dei complessi fra gli acidi organici studiati e il molibdato ammonico (e forse anche il radicale PO_4), complessi che impediscono la formazione del composto citato; la precipitazione però qualche volta si verifica e ciò essenzialmente per gli acidi tartarico, malico, ossalico e citrico.

Gernez ⁽³⁾ poi, studiando il potere rotativo delle soluzioni di acido tartarico e malico in presenza di molibdato ammonico [esperienze che furono in parte confermate da Rosenheim ed Itzig ⁽⁴⁾], ha trovato che complessi fra questi composti realmente esistono, in misura però assai maggiore di quanto verosimilmente appaia, per considerazioni d'indole generale, dalle esperienze da me eseguite sulla formazione o meno del fosfomolibdato ammonico in presenza in special modo di taluni acidi organici.

Le esperienze di Gernez vennero perciò ripetute ed ampliate, come più avanti espongo, nell'intento di conoscere se, studiando il potere rotatorio di acidi organici otticamente attivi in presenza di molibdato ammonico e fosfati, fosse possibile stabilire qualche relazione fra i risultati ottenuti da Gernez e quelli da me ottenuti, ed in linea generale poi possibilmente se il radicale PO_4 entri o meno nel complesso organico.

Potere rotatorio di soluzioni di acido tartarico in presenza di molibdato ammonico — a) Influenza della concentrazione. Queste esperienze vennero eseguite in condizioni analoghe a quelle impiegate da Gernez. A tale scopo furono preparate due soluzioni; l'una di acido tartarico destrogiro, contenente gr. 75 di tale acido per litro (metà del peso molecolare), l'altra di molibdato acido di ammonio $[(NH_4)_6 Mo_7, O_{24} + 4 H_2 O]$ contenente gr. 61,8 di tale composto per litro ($1/20$ del peso molecolare), oppure una quantità doppia.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica tecnologica del R. Istituto Tecnico Superiore di Milano.

⁽²⁾ Rend. Accad. Lincei, vol. XIX, 1° sem. fasc. 12, p. 827.

⁽³⁾ C. R. 105, 803; 109, 151.

⁽⁴⁾ B. Ch. Ges. 33, 707.

Le esperienze vennero eseguite sopra soluzioni contenenti un determinato numero di cm³ delle soluzioni di acido tartarico e di molibdato ammonico e portate a 100 cm³ (15°). Le osservazioni vennero fatte impiegando un polarimetro Landolt-Lippich della casa Schmidt e Haensch, la luce gialla del sodio ed un tubo della lunghezza di 400 mm., mantenuto a temperatura costante mediante un refrigerante ad acqua continua.

I risultati ottenuti, per una temperatura di osservazione di 25° (± 05), sono raccolti nella tabella seguente.

TABELLA I.

cm ³ soluzione C ₄ H ₆ O ₆ (gr. 75 %/100)	cm ³ soluzione (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₃₄ + 4 H ₂ O (gr. 61.8 %/100)	(α) _D	<i>d</i> per ogni cm ³ di soluzione di Molibdato	cm ³ soluzione C ₄ H ₆ O ₆ (gr. 75 %/100)	cm ³ soluzione (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₃₄ + 4 H ₂ O (gr. 61.8 %/100)	(α) _D	<i>d</i> per ogni cm ³ di soluzione di Molibdato
50	—	2.42	—	25	—	1.40-1.38	—
"	0.5	2.96	1.08	"	4	4.98	0.897
"	1.0	3.36	0.80	"	8	8.39	0.852
"	1.5	3.83	0.94	"	10	10.58	1.09
"	2.0	4.42	0.78	"	12	12.10	0.76
"	3.0	5.42	1.00	"	14	13.58	0.685
"	4.0	6.35	0.93	"	16	14.95	0.60
"	5.0	7.40	1.05	"	20	17.35	0.615
"	6.0	8.35	0.95	"	25	20.42	0.656
"	8.0	10.26	0.95	"	30	23.70	0.684
"	9.0	11.16	0.90	"	35	27.10	0.70
"	10	12.06	0.90	"	40	30.63	0.574
"	12	13.93	0.93	"	45	33.52	0.58
"	14	15.61	0.84	"	50	37.38	0.77
"	16	17.38	0.835	"	55	40.10	0.64
"	18	19.16	0.89	"	60	44.72	0.80
"	20	20.67	0.76	"	70	48.75	0.40
				"	80 (1)	50.30	0.15
				"	100	53.87	0.176
				"	130	53.68	—0.006
				"	150	51.90	—0.089

b) **Influenza della temperatura.** Le medesime soluzioni e condizioni usate per lo studio dell'influenza della concentrazione vennero pure impiegate in questo caso. La temperatura massima raggiunta fu di 40 gradi, poichè molte volte si verificano fenomeni di riduzione che impediscono di eseguire totalmente, o con poca esattezza, l'osservazione.

(1) In questo caso, come nei casi seguenti, venne impiegata la soluzione di molibdato ammonico a concentrazione doppia.

I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella seguente.

TABELLA II.

cm ³ soluzione C ₄ O ₆ H ₆ (gr. 75 %/100)	cm ³ soluzione Molibd. NH ₄ (gr. 61.8 %/100)	(α) _D	(α) _D	(α) _D	(α) _D	cm ³ soluzione C ₄ H ₆ O ₆ (gr. 75 %/100)	cm ³ soluzione (NH ₄) ₆ M ₉₇ O ₃₄ + 4 H ₂ O (gr. 61.8 %/100)	(α) _D	(α) _D	(α) _D	(α) _D
		20°	23°	32°	40°			20°	23°	32°	40°
50	—	2.40	2.45	2.63	2.79	25	14	13.45	—	—	12.95
"	2	4.36	4.42	4.47	4.59	"	16	—	—	—	14.10
"	4	—	6.35	6.53	6.63	"	20	17.15	17.05	16.48	16.05
"	10	12.16	12.20	12.22	12.35	"	25	—	20.37	—	19.25
"	18	—	19.10	18.93	18.80	"	36	—	—	—	22.40
"	20	20.76	20.67	20.46	20.33	"	40	—	—	—	26.65
25	10	10.75	10.60	10.60	10.46	"					
25	12	12.10	—	—	11.75	"					

Impiegando quantità maggiori di molibdato ammonico, sempre per la medesima quantità di acido tartarico, si hanno diminuzioni nel potere rotatorio sempre più forti con l'aumentare della temperatura, ma il fenomeno è sempre accompagnato da riduzione più o meno spiccata, per modo che non si possono dare valori esatti.

Dai risultati sopra riportati risulta anzitutto che le soluzioni di acido tartarico puro presentano un potere rotatorio che va aumentando d'intensità coll'aumentare della temperatura di osservazione e col diminuire della concentrazione della soluzione, come già ebbero a trovare Grossmann e Wieneke (1). In secondo luogo poi si nota come l'andamento generale del potere rotatorio delle soluzioni di acido tartarico in presenza di molibdato acido di ammonio è uguale a quello già dato da Gernez. Infine si osserva che col variare della concentrazione della soluzione di acido tartarico, il valore del potere rotatorio, in presenza di molibdato ammonico, va diminuendo e precisamente col diminuire della quantità dell'acido organico presente, e che la temperatura non esercita sempre la medesima influenza; talvolta essa porta ad un aumento del potere rotatorio, tal'altra ad una diminuzione.

Se si confrontano ora i valori del potere rotatorio, studiato in relazione all'influenza esercitata dalla temperatura, con quelli ottenuti per la precipitazione del fosfomolibdato ammonico in presenza di acido tartarico, si nota che precipitazione e diminuzione del potere rotatorio sono fenomeni che si accompagnano, come sono fenomeni che si accompagnano l'aumento nel potere rotatorio e la non precipitazione.

(1) Rend. Accad. Lincei, vol. XIX, 1° sem. fasc. 12, p. 827.

Ed infatti, in una Nota precedente⁽¹⁾, è stato trovato come per precipitare una determinata quantità di acido fosforico (gr. 0,086 calcolati come $Mg_2 P_2 O_7$) occorrono 5 grammi di molibdato ammonico, quando si operi in presenza di gr. 5,65 di acido tartarico e di una discreta quantità di nitrato ammonico. Impiegando invece due grammi del reattivo precipitante non si riesce a separarne che gr. 0,0136; coll'impiego poi di un solo grammo non si ha che traccia di precipitazione. Nel secondo caso il rapporto $\frac{\text{acido tartarico}}{\text{molibdato } NH_4}$ è uguale a 2,82, nell'ultimo a 5,65. Dai risultati riassunti nella tabella II si ha inoltre che quando il rapporto indicato è uguale a 3,01 (50 cm³. sol. $C_4 H_6 O_6$ per 18 cm³. sol. molibdato NH_4), il potere rotatorio diminuisce coll'aumentare della temperatura, mentre che esso aumenta quando il rapporto è uguale a 5,5 (50 cm³. sol. $C_4 H_6 O_6$ per 10 cm³. sol. molibdato ammonico). La corrispondenza notata esiste quindi in questi casi, come pure esiste in tutti gli altri.

Potere rotatorio di soluzioni di acido tartarico in presenza di fosfato sodico. — Nell'intento di conoscere per questa via se il radicale PO_4 entri a far parte del complesso o dei complessi che realmente si formano fra acido tartarico e molibdato ammonico, studiai dapprima l'azione del fosfato sodico sull'acido organico in questione. Il fosfato sodico impiegato è il comune fosfato bisodico, $PO_4 HNa_2 + 12 H_2O$; di questo sale venne fatta una soluzione al 35,8 ‰; la soluzione di acido tartarico conteneva all'incirca gr. 75 di tale acido per litro.

I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella seguente.

TABELLA III.

cm ³ soluzione $C_4 H_6 O_6$ (gr. 75 ‰ circa)	cm ³ soluzione $PO_4 Na_2 H + 12 H_2 O$ (gr. 35,8 ‰)	$(\alpha)_D$ 25°	$(\alpha)_D$ 37-38°
50	—	2.24	—
"	20	2.34	—
"	50	2.67	2.77
25	—	1.20	—
"	20	1.83	1.43
"	50	1.60	1.73

Dai risultati ottenuti si nota come il potere rotatorio varii in misura assai piccola anche per aggiunta di forti quantità di fosfato sodico; combinazioni quindi fra acido fosforico ed acido tartarico sono con tutta probabilità da escludersi, tanto più quando si pensi che tali piccole variazioni nel

⁽¹⁾ Zeit. für phys. Ch. 54, 385.

potere rotatorio possono essere dovute essenzialmente a fenomeni fisici, poichè si osserva che sali che non entrano in combinazione coll'acido tartarico, esercitano la medesima influenza press'a poco in misura uguale, come è indicato più avanti.

Potere rotatorio di soluzioni di acido tartarico in presenza di molibdato ammonico e fosfato sodico. — Le soluzioni impiegate per studiare la variazione del potere rotatorio dell'acido tartarico in presenza dei sali citati, sono analoghe a quelle più volte indicate. I risultati delle esperienze eseguite sono raccolti nella tabella seguente.

TABELLA IV.

cm ³ soluzione C ₄ H ₆ O ₆ (gr. 75 $\frac{0}{100}$ circa)	cm ³ soluzione M ₀₇ O ₃₄ (NH ₄) ₆ + 4H ₂ O (gr. 61,8 $\frac{0}{100}$)	cm ³ soluzione PO ₄ HN ₃ O ₃ +12H ₂ O (gr. 35,8 $\frac{0}{100}$)	(α) _D 25°	(α) _D 38-39°	cm ³ soluzione C ₄ H ₆ O ₆ (gr. 75 $\frac{0}{100}$ circa)	cm ³ soluzione M ₀₇ O ₃₄ (NH ₄) ₆ + H ₂ O (gr. 61,8 $\frac{0}{100}$)	cm ³ soluzione PO ₄ HN ₃ O ₃ +12H ₂ O (gr. 35,8 $\frac{0}{100}$)	(α) _D 25°	(α) _D 38-39°	Osservazioni
25	4	—	4.98	—	25	30	5	22.20	—	liquido giallo
"	4	20	5.19	—	"	30	10	21.80	—	" "
"	4	50	5.40	—	"	30	20	22.63	—	" "
"	20	—	17.10	—	"	30	50	25.17	24.05	
"	20	5	17.20	16.67	50	8	20	10.14	—	
"	20	10	18.35	—	"	8	40	10.34	10.55	
"	20	50	20.05	19.54						
"	30	—	23.57	—						

I valori riportati dimostrano che il fosfato sodico non fa sentire in misura notevole la sua influenza se non allorquando l'angolo di deviazione è abbastanza grande ed esso venga aggiunto in quantità rilevante. D'altra parte si nota che con l'aumentare della temperatura l'angolo di deviazione aumenta o diminuisce per quei medesimi casi nei quali aumenta o diminuisce quando si facciano le osservazioni su soluzioni di acido tartarico contenente solo molibdato ammonico. Da ciò ne consegue che il fosfato sodico, ed in generale il radicale PO₄, con tutta probabilità non entra a far parte del complesso o dei complessi organici che realmente si formano fra acido tartarico e molibdato ammonico. L'influenza sua sul potere rotatorio è analoga a quella esercitata da altri sali (Na Cl, NH₄ Cl), i quali notoriamente non formano complessi nè coll'acido tartarico nè col fosfato sodico e coi fosfati in genere. Quest'analogia è dimostrata da varie esperienze fatte in proposito e che sono raccolte nella tabella seguente.

TABELLA V.

cm ³ soluzione C ₄ H ₆ O ₆ (gr. 75 o/100 circa)	cm ³ soluzione M ₀₇ O ₃₄ (NH ₄) ₆ + 4H ₂ O (gr. 61.8 o/100)	cm ³ soluzione NaCl 5 o/100	(α) _D 25°	cm ³ soluzione C ₄ H ₆ O ₆ (gr. 75 o/100 circa)	cm ³ soluzione M ₀₇ O ₃₄ (NH ₄) ₆ + 4H ₂ O (gr. 61.8 o/100)	cm ³ soluzione NH ₄ Cl 10 o/100	(α) _D 25°
25	20	20	17.36	25	20	20	18.85
25	20	50	17.50	25	20	50	19.83
25	30	20	23.93	25	30	20	27.00
25	30	50	24.58	25	30	50	28.70
50	8	20	9.90	50	—	50	2.35
50	8	40	9.98				

Queste esperienze dimostrano altresì che l'enorme aumento del potere rotatorio di soluzioni di acido tartarico in presenza di molibdato ammonico non può essere attribuito con sicurezza alla formazione di vari complessi, come Gernez afferma in base ai risultati ottenuti. E ciò non solo trova altresì un appoggio nell'influenza che la temperatura esercita sul potere rotatorio di quelle soluzioni che contengono discrete quantità di molibdato ammonico, ma anche nel fatto che Quinet (1), studiando per altra via l'azione del molibdato sodico sull'acido tartarico, non è riuscito a constatare che la formazione di due composti, mentre che Gernez (2) per via ottica è riuscito a constatarne un numero maggiore.

Sulla natura e costituzione dei complessi che si formano fra i vari composti mi riservo di ritornare, poichè i risultati ottenuti non concordano con quelli conseguiti da Gernez, da Rosenheim e Itzig (1).

Potere rotatorio di soluzioni di acido malico in presenza di molibdato ammonico. — a) Influenza della concentrazione. — Le medesime condizioni impiegate per lo studio della variazione del potere rotatorio di soluzioni di acido tartarico, quando vi sia presenza di molibdato ammonico, vennero pure usate in questo caso. A tale scopo furono preparate due soluzioni; l'una di acido malico (sinistrogiro) contenente gr. 85 di tale acido per litro, l'altra di molibdato ammonico, contenente gr. 61,8 di tale sale per litro. Le osservazioni vennero fatte sopra soluzioni di 100 cm³, contenenti un determinato numero di cm³ delle due soluzioni sopra indicate, ed impiegando un tubo della lunghezza di 400 mm. [temperatura di osservazione 25° (± 0,5)]. I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella.

(1) C. R. 147, p. 203.

(2) loc. cit.

TABELLA VI.

cm ³ soluzione C ₄ H ₆ O ₅ (gr. 8.5 ‰/1000)	cm ³ soluzione M ₀₇ O ₃₄ (NH ₄) ₂ + 4H ₂ O (gr. 61.8 ‰/1000)	(α) _D	^d per ogni cm ³ soluzione Molibdato	cm ³ soluzione C ₄ H ₆ O ₅ (gr. 8.5 ‰/1000)	cm ³ soluzione M ₀₇ O ₃₄ (NH ₄) ₂ + 4H ₂ O (gr. 61.8 ‰/1000)	(α) _D	^d per ogni cm ³ soluzione Molibdato
50	—	— 0.21	—	25	8	+ 1.48	1.23
"	2	— 1.69	0.725	"	7	+ 3.09	1.61
"	3	— 2.46	0.77	"	8	+ 4.70	1.61
"	4	— 2.97	0.51	"	9	+ 6.51	1.81
"	5	— 3.16	0.19	"	10	+ 8.44	1.93
"	6	— 3.11	0.05	"	12.5	+ 13.37	1.97
"	7	— 2.70	0.41	"	15	+ 18.42	1.01
"	8	— 1.96	0.74	"	20	+ 22.88	0.89
"	9	— 0.93	1.03	"	25	+ 24.09	0.25
"	10	+ 0.04	0.97	"	30	+ 23.69	— 0.08
25	—	— 0.13	—	"	35	+ 23.29	— 0.08
"	5	+ 0.25	—	"	50	+ 22.57	— 0.05

b) Influenza della temperatura. Le medesime soluzioni impiegate per lo studio dell'influenza della concentrazione vennero pure usate in questo caso. La temperatura massima raggiunta fu di 35 gradi; a temperature superiori in molti casi si verificano, come per l'acido tartarico, fenomeni di riduzione. I valori ottenuti sono raccolti nella tabella seguente.

TABELLA VII.

cm ³ soluzione C ₄ H ₆ O ₅ (gr. 8.5 ‰/1000)	cm ³ soluzione (NH ₄) ₂ MO ₇ O ₃₄ +4H ₂ O (gr. 61.8 ‰/1000)	(α) _D 25°	(α) _D 35°
25	—	— 0.12	— 0.16
25	6	+ 1.50	+ 1.61
25	8	+ 4.75	+ 4.70
25	10	+ 8.38	+ 8.18
25	12.5	+ 13.28	+ 12.68
25	15	+ 18.35	+ 17.37
25	20	+ 22.80	+ 21.47

Dai risultati riportati risulta anzitutto che il valore del potere rotatorio delle soluzioni di acido malico puro va aumentando con l'aumentare della

temperatura e col diminuire della concentrazione, come già ebbero a trovare Nasini e Geunari (1), e Grossmann e Wieneke (2). Si nota poi che l'andamento generale dei valori del potere rotatorio delle soluzioni di acido malico, in presenza di molibdato acido di ammonio, è uguale a quello indicato da Gernez. Si osserva infine che col variare della concentrazione della soluzione di acido malico, il valore del potere rotatorio in presenza di molibdato ammonico, aumenta almeno fino a determinate concentrazioni, col diminuire della quantità di acido organico presente. La temperatura esercita un'influenza analoga a quella esercitata per il caso dell'acido tartarico. Si nota cioè, se si considerano i valori altra volta riportati (3) sulla precipitazione dell'acido fosforico come fosfomolibdato in presenza di acido malico, che si ha corrispondenza fra precipitazione e diminuzione del valore del potere rotatorio coll'aumentare della temperatura, come si ha corrispondenza fra parziale e non precipitazione ed aumento del potere rotatorio coll'aumentare della temperatura.

Potere rotatorio di soluzioni di acido malico in presenza di molibdato ammonico e di fosfato sodico. — Alcune esperienze fatte dimostrano che, almeno per determinate concentrazioni, l'azione esercitata dal fosfato sodico è analoga a quella di altri sali. I risultati sono raccolti nella tabella seguente.

TABELLA VIII.

cm ³ soluzione C ₄ H ₆ O ₅ (gr. 8.5 %/100)	cm ³ soluzione (NH ₄) ₂ Mo ₇ O ₂₄ + 4H ₂ O (gr. 61.8 %/100)	cm ³ soluzione PO ₄ Na ₃ H + 12H ₂ O	(α) _D 25°	cm ³ soluzione NaCl 10 %/100	(α) _D 25°	cm ³ soluzione NH ₄ Cl 10 %/100	(α) _D 25°	(α) _D 25°
25	5	70	+ 0.87	—	—	—	—	—
"	5	—	- 0.25	—	—	—	—	—
50	3	47	- 2.70	—	—	—	—	—
"	3	—	—	20	- 2.50	—	—	—
"	3	—	—	—	—	20	- 2.45	—
50	3	—	--	—	—	—	—	- 2.40

Concludendo, dai risultati sopra esposti risulta:

I. Che lo studio dell'andamento del potere rotatorio degli acido malico e tartarico in presenza di molibdato acido di ammonio, fatto nelle condizioni indicate, non permette di affermare con sicurezza che l'esistenza di due soli composti fra acido malico e acido tartarico e molibdato ammonico; ambedue sono assai stabili ed a forma non jonogena. Il composto che si forma fra acido

(1) Zeit. für phys. Chem. 19, 1113.

(2) loc. cit.

(3) Berich. Ch. Ges. 30, 3874.

malico e molibdato corrisponde a quello studiato già da Grossmann e Pötter (bimalato) ⁽¹⁾; quello invece che si forma fra acido tartarico e molibdato non corrisponde a quello studiato da Rosenheim ed Itzig, e trovato da Gernez [$C_6 H_6 O_6 + \frac{2}{3} (NH_4)_6 Mo_7 O_{24}$];

II. Che se fra acido malico e tartarico e molibdato ammonico si formano altri composti, oltre a quelli indicati, essi devono essere assai instabili, come quelli che risentono in modo sensibile l'influenza della temperatura;

III. Che il radicale PO_4 , con tutta probabilità, non entra a far parte del complesso o dei complessi fra i due acidi organici e molibdato ammonico o, che se entra, lo studio del potere rotatorio non ci permette certo di affermarlo;

IV. Che infine le conclusioni che si traggono dallo studio del potere rotatorio sulla formazione o meno di determinati composti, devono essere avvalorate, in linea generale, da ulteriori studi.

Mineralogia. — *Oxalite di Capo d'Arco (isola d'Elba)*. Nota di ERNESTO MANASSE, presentata dal Socio STRÜVER.

Nel decorso gennaio il mio amico Fernando Tonietti mi inviava per istudio un minerale elbano, da lui non potuto identificare, e che osservato diligentemente mi parve dapprima nuovo.

Secondo le notizie gentilmente fornitemi dal Tonietti il minerale fu ritrovato presso la miniera nord di Capo d'Arco (Rio Marina) in un terreno boschivo, costituito di materiale proveniente dal disfacimento di pirite di ferro; e gli esemplari che io ho avuto in esame infatti consistono di una massa terrosa, limonitica, entro cui sta racchiuso in venuzze il minerale in questione. La detta miniera di Capo d'Arco ⁽²⁾ consta di un filone di ossidi e idrossidi di ferro e manganese, di sovente intimamente mescolati, con direzione N-S ed inclinazione E-O, similmente a tutte le stratificazioni della parte orientale dell'isola d'Elba. Il filone ferro-manganesifero, nel quale si ritrovano anche della pirite, che contiene tracce di rame, ed una galena debolmente zincifera, giace sulle quarziti ed ha per cappello il calcare bianco, marmoreo, del presiluriano, che si alterna con scisti filladici, pure presiluriani ⁽³⁾.

⁽¹⁾ loc. cit.

⁽²⁾ Il giacimento di Capo d'Arco è situato fra le miniere di Calamita, a sud, dalle quali dista, in linea retta, circa 8 chilometri, e quelle di Rio, a nord, dalle quali dista, sempre in linea retta, 4 chilometri circa. Proprietario della miniera di Capo d'Arco è il cav. Giuseppe Tonietti.

⁽³⁾ Una succinta descrizione del giacimento di Capo d'Arco è stata data di recente dal De Lannay (*La Métallogénie de l'Italie et des régions avoisinantes. II Note sur la*