

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

e sulle coste europee occidentali. Con tale disposizione sull'Europa centrale domineranno i venti di N e NW, mentre sul Mediterraneo e in special modo sulle regioni poste a sud, i venti saranno intorno a W e SW.

Per spiegare questa costanza nell'abbassamento della temperatura durante la 2^a decade di giugno, è da supporre che in tale epoca le aree di bassa e di elevata pressione si rinforzino in modo che, per l'aumentato gradiente, le correnti aeree provenendo dalle regioni fredde e spirando con maggiore intensità, apportino diminuzione di temperatura, e tanto più sensibile quanto più fredde sono le regioni dalle quali spirano i venti.

L'orografia della regione influisce grandemente sulla distribuzione di tale fenomeno. E difatti il minore abbassamento che si nota in Piemonte e in Lombardia, rispetto al Veneto può essere dovuto all'ostacolo presentato alle correnti aeree dalla catena alpina di queste regioni; e il minore abbassamento delle regioni costiere rispetto alle regioni interne dell'Italia peninsulare sarà dovuto all'azione del mare che contribuisce grandemente a diminuire le oscillazioni termiche.

In certi anni però la distribuzione barometrica ora accennata, potrà presentare caratteri più intensi, per cui l'abbassamento termico risulta in modo più spiccato e tale da richiamare l'attenzione. E difatti se esaminiamo, come ha fatto Marten, le distribuzioni barometriche di tali epoche, troviamo confermato quanto ora abbiamo notato.

Cosicchè, concludendo, l'abbassamento della temperatura nella 2^a decade di giugno costituisce un vero carattere climatologico delle città italiane poste specialmente al nord; e debbono ritenersi pertanto come eccezionali quelle annate nelle quali tale abbassamento non si verifica.

Mineralogia. — *Sopra una nuova specie di vanadato nel giacimento cuprifero di Bena (d)e Padru presso Ozieri, in provincia di Sassari.* Nota di DOMENICO LOVISATO, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Nel giacimento cuprifero di Bena (d)e Padru nelle immediate vicinanze di Ozieri, in provincia di Sassari, che già figura nella letteratura mineralogica isolana per ben cinque specie minerali nuove per l'isola bella e non ancora trovate in alcun altro punto d'Italia (¹), dal 1905, epoca della mia ultima Nota (¹) sopra quel giacimento, così interessante per la scienza, le lavorazioni procedettero sempre assai lente e disordinate, e troppe volte

(¹) *Centrolite, Mimetite, Vanadinite, Descloizite e Stolzite.*

(²) *La Centrolite nel giacimento cuprifero di Bena (d)e Padru presso Ozieri (Sassari).* R. Acc. dei Lincei. Rendic., vol. XIV, 1^o sem., serie 5^a, fasc. 12^o. 1905.

furono sospese ed anche per lunghissimi intervalli, sempre purtroppo per causa di mancanza d'accordo fra i soci, per quella discordia, che è il perenne ed il massimo flagello di questa tanto bella, ma anche tanto povera terra, come ebbi già a stamparlo altra volta ⁽¹⁾.

Si noti che tutte le volte, nelle quali si sono ripresi i lavori, sempre è comparso qualche cosa di nuovo per la mineralogia sarda. Così nella ripresa dei lavori al 1 settembre 1908 si ebbero assai soddisfacenti risultati per l'industria del rame, essendosi rinvenuti bei straterelli, riccamente mineralizzati, non solo in *crisocollo*, ma anche in *calcosina*, mescolata sempre a *calcopirite*. La traversa ovest, che è quella che, spingendosi in tale direzione dai 5 ai 6 metri, mi offriva qualche anno prima la *centrolite*, oltre le altre specie minerali in calce accennate ed a suo tempo descritte, fu continuata senza deviamiento nella ferma speranza di ritrovare anche da questo lato le stesse rocce con minerali di rame, ad onta che alcuni ingegneri, proprio di miniera, avessero dato il parere contrario per credere assolutamente sterile il proseguimento.

Si attraversarono così schisti, calceschisti, granuliti, ed anche micaschisti gneissici con vene di quarzo, ed a metri 13,80 si rinvennero nuovamente ed assai bene mineralizzate tali rocce, e meglio forse che all'incrocio. In una mia breve e fugace visita lassù il 6 giugno 1909 ho visto qualche strato così ricco in *calcosina* e *calcopirite*, da far aprire il cuore alle più belle speranze.

Ma non è questo che mi preme qui di far conoscere, quanto il fatto che nei micaschisti gneissici, che s'incontrano fra i 12 ed i 13 m. della stessa galleria e particolarmente sulla destra si veggono delle chiazze cristalline di un nero vellutato brillante, a guisa di aggregati cristallini, che ad occhio e croce m'avrebbero portato a pensare ad una *descloizite*, se il colore non fosse stato nero, e se insieme avessi trovato cristallini di *vanadinite*, che sempre avevo trovato accompagnare la *descloizite* nel primo e secondo ritrovamento. Ma oltrechè la roccia, in cui s'annida la nuova sostanza, è diversa da tutte le contemplate finora, il colore delle nuove croste è, come dissi, nero di velluto, mentre le *descloiziti*, finora esaminate, si presentarono gialle e verdi e rossastre, anche qualche volta rosse oscure, ma mai nere: aggiungerò ancora che precedentemente in tutti gli esemplari avuti, la *descloizite*, oltre essere sempre accompagnata dalla *vanadinite*, lo era talora anche dalla *mimetite*, mentre nelle macchie nere sul micaschisto gneissico non abbiamo ombra nè dell'una, nè dell'altra delle specie minerali accennate: solo quelle segregazioni o croste cristalline nere, sono qua e là accompagnate da qualche lamella o gruppetto di mica gialla, la quale qualche volta, sebbene rara-

⁽¹⁾ *Vanadinite, Descloizite, Mimetite e Stolzite della miniera cuprifera di Bena (d) Padru presso Ozieri (Sassari)*. R. Acc. dei Lincei. Rendic. vol. XIII, 2° sem., serie 5^a, fasc. 1°, 1904, pag. 50.

mente, si sovrappone in massecole alle stesse incrostazioni nere cristalline.

Colla pazienza di un certosino e colla prudenza e cautela impostemi dalla poca quantità della nuova sostanza ho proceduto all'esame dei suoi caratteri fisici e chimici, e devo confessare che tutti i saggi fatti hanno confermato nella sua composizione il vanadio, il piombo, il rame, il ferro ed il manganese con esclusione assoluta del cloro e dell'arsenico.

A cominciare dagli aggregati minutamente cristallini, che sembrano identici a quelli, già descritti da me, e così bene studiati dall'Artini^(*), sebbene di color diverso e, come già ho ripetuto, mai accompagnati dalla *vanadinite*, tutte le prove mi portarono a pensare ad una nuova specie di *descloizite*.

La nuova sostanza presenta una durezza inferiore a quella della calcite come le *descloisiti* descritte nella mia Nota accennata, ma il peso specifico alla temperatura di 10°,5 C. si mostra diverso, perchè avrebbe dato al collega prof. Guglielmo per una quantità di sostanza, che non oltrepassava gr. 0,1955, semplicemente 5,716, densità non solo di molto inferiore alle *descloisiti* descritte, per le quali sarebbe risultato eguale a 6,40 alla temperatura di 12° C., ma ancora inferiore a tutte quelle riportate nelle analisi del Dana, che andrebbero da 5,856 a 6,202^(*). Dissi allora che quell'enorme peso specifico, che superava di circa 0,2 il massimo peso specifico presentato finora dalle *descloisiti* conosciute, m'induceva a sospettare che nella piccola quantità sperimentata vi potesse essere la mescolanza di due od anche più vanadati, od almeno che una certa quantità di uno o più vanadati differenti da quello della tipica *descloizite* esista magari allo stato di impregnazione nello stesso minerale o nella roccia, che lo comprende, ciò che forse si avrebbe potuto scoprire con altro materiale, che disgraziatamente non venne.

La polvere è giallo-verdastra, la lucentezza è resinoso-metallica brillante. Fonde nel tubo chiuso dando qualche gocciolina d'acqua: nel tubo aperto svolge qualche vapore bianco, forse per la presenza di un po' di antimonio. Fonde alla semplice fiamma di una candela in uno smalto oscuro, quasi nero; anche sul carbone fonde parzialmente gonfiandosi e mostra l'aureola gialla dell'ossido di piombo. Col borace alla fiamma riducente la perla è verde: col sal di fosforo è di un bel verde-smeraldo o verde-cromo alla fiamma riducente, mentre solo a caldo mostrasi giallognola alla fiamma ossidante, divenendo questa perla verde-chiara a freddo; coll'aggiunta di un po' di nitro vedesi la perla meglio colorata in giallo, sempre però a caldo, divenendo leggermente verdognola o quasi incolore a freddo. Nell'acido nitrico diluito si scioglie facilmente e così nell'acido cloridrico, colorando la soluzione in giallo-verdastro.

(*) *Vanadinite, descloizite, ecc.*, pagg. 46 e 47.

(*) *A System of Mineralogy*. New-York, 1893, pagg. 788-789.

Intanto un dilettante di chimica mi consumava circa tre decigrammi della sostanza, confermando l'anidride vanadica, il piombo, il rame, con molto dubbio lo zinco, l'anidride fosforica, l'acqua, ma mi trovava col manganese e col ferro molte altre basi, facendomi deplorare non solo il tempo perduto, ma più ancora la preziosa sostanza andata.

Se a questo disastro pseudo-scientifico si aggiunga il basso peso specifico, dato dal minerale formante le croste nero-vellutate, si comprenderà facilmente come fossi indotto a pregare pressantemente il sig. Zappareddu, perchè facesse tutto il possibile per mandarmene altri campioni, e per non essere frainteso in scatola raccomandata, come campione senza valore, inviai a lui il più bello dei pochi e piccoli esemplari, che mi restavano. Devo dire che mercè le ricerche del sig. Pintus ebbi un sollecito invio, ma con mia immensa sorpresa, nella molta roba mandatami trovai solo qualche frammento del minerale desiderato insieme coll'esemplare inviato per campione, giacchè invece ho rinvenuto molti pezzi di calcare con mosche di blenda, altri di calcopirite e di pirite, che forse furono prese per aurifere o addirittura per oro, e vari campioni di schisti, ricchissimi in massecole di mica gialla, e si comprende, colla preghiera di saper dire, che cosa contenevano tutti quei sassi. Solo in qualche frammento dello schisto micaceo, ricco in quarzo, probabilmente a contatto coi micaschisti gneissici, contenenti il nuovo vanadato, ho trovato delle croste nere, prive di lucentezza, in forme dendritiche o in massecole reniformi, dello spessore anche di qualche millimetro, alle volte in gruppetti mammellonari, sollevantisi in taluni punti fino ad alcuni millimetri sulla stessa roccia, là dove predomina il quarzo, incrostazioni ricche in manganese, ma sulle quali la prudenza m'impone di conservare il massimo riserbo, sempre per la poca quantità del materiale a mia disposizione. Sebbene tali incrostazioni si trovino particolarmente sul quarzo, pure tengo un campioncino colla spalmatura nera, sempre senza lucentezza e lievemente mammellonare sulla superficie del micaschisto dove vi è concentrazione di mica gialla.

Volli approfittare dell'occasione, nella quale inviavo in dono al capitano Alberto Pelloux, tanto benemerito della mineralogia sarda, alcuni campioncini di *mimetite*, *vanadinite* e *descloizite*, che mi aveva richiesto per la sua collezione particolare, mandandogli fin dal luglio 1909 anche qualche campioncino del nuovo vanadato. L'illustre uomo mi perdonerà, se qui trascrivo testualmente quanto mi scriveva con sua lettera del 5 agosto 1909:

« I cristalli del nuovo vanadato molto assomigliano a quelli descritti dal prof. Artini, della *descloizite* di Bena (d) e Padru, come ho potuto vedere, non solo dalla descrizione, ma anche osservando il bell'esemplare di *descloizite*, che Ella gentilmente mi diede. Premetto che il comportamento ottico è identico, poichè anche nella *descloizite* non mancano cristalli, che per riflessione sono di un bel nero vellutato, mentre per trasparenza anche questi sono giallo verdastri.

« Le faccie osservate sono (111) (130) (110) (100) (010). Il pinacoide (010), costantemente presente, manca nella *descloizite* di Bena (d) e Padru, mentre il prisma (130), il di cui simbolo, dato dubitativamente dall'Artini, ho potuto accertare con la misura dell'angolo (130) : ($\bar{1}$ 30), che è rappresentato da faccette piccolissime in questo minerale, ha grandezza pressochè uguale a quella della piramide (111) nel nuovo vanadato. Per contro la faccia *m* (110) è raramente presente e sempre si mostra, come una sottilissima striscia.

« Mi riservo di trasmetterle l'elenco degli angoli misurati non appena ne avrò eseguito il controllo ».

Ed infatti colla sua lettera del 14 dello stesso mese mi scrive: « Le confermo le mie osservazioni sul nuovo vanadato. L'angolo (130) : (010) = $27^{\circ} 45'$ per la misura migliore ottenuta al goniometro-microscopio (il teorico = $27^{\circ} 38'$). L'angolo piano AB [vedi fig. 1 del prof. Artini (¹)], misurato tra i fili del micrometro mi ha dato valori fra $128^{\circ} 8'$ e $128^{\circ} 55'$, mentre teoricamente dovrebbe essere di $128^{\circ} 49'$ ».

Riscrissi lassù a quei signori pregandoli caldamente di far nuove ricerche per conto mio, chè avrei pagato io le spese. Ebbi alla fine di marzo una cassetta ed un pacco, ma solo questo ultimo contenente alcuni dei campioncini, da me desiderati, e che nel maggio inviai in continente ad un chimico di fiducia colla preghiera di ripetere l'analisi, che ebbi verso la metà del luglio 1909. Confesso francamente che essa non mi persuase, non solo per la mancanza dello zinco, ma più ancora per l'enorme quantità di manganese e di ferro e pel quantitativo in piombo di molto scemato. Ringraziandolo, lo pregai perchè mi dicesse, se aveva ricercato l'anidride fosforica, il cloro, l'arsenico e qualche altra base, assicurandolo che tutto sarebbe stato stampato a tempo opportuno col suo nome. Non ebbi purtroppo a questa mia lettera alcuna risposta: devo però per amor del vero dichiarare che l'analisi fu eseguita sopra gr. 0.2417 di sostanza, quantità un po' troppo esigua per un'analisi sicuramente esatta, ed è questa una delle ragioni per la quale non la riproduco.

Nella mia visita fugace del 6 giugno 1909 ho potuto raccogliere altri pochi esemplarini, dai quali cercai levare tutto quello, che fu possibile delle croste nere, polverizzando non solo i frammenti di roccia rimasta, ma anche gli altri, che mi erano serviti per levare il materiale consumato, e trattando la polvere coi liquidi densi. Così ho potuto avere qualche grammo di sostanza, non tutta certamente appartenente al nuovo vanadato, come il titanio in discreta quantità nella roccia e che ha servito al dott. Manis, attualmente mio assistente, pei saggi qualitativi, impresi nei primi mesi di quest'anno.

(¹) Vedi Nota citata: *Vanadinite, descloizite, mimetite e stolzite della miniera cuprifera di Bena (d) e Padru presso Ozieri (Sassari)*. R. Acc. dei Lincei. Rendic. vol. XIII, 2° sem., serie 5ª, fasc. 1ª, 1904, pag. 46.

Ma intanto mi annunciava il Pintus di aver trovato il 7 giugno, proprio il giorno dopo la mia visita, nella prosecuzione dello scavo della galleria ad ovest e precisamente a 27 metri dalla sua imboccatura, dei puntini neri lucenti sopra il quarzo, rassomiglianti alla mia *centrolite*, e me ne mandava alcuni esemplarini insieme a qualcuno colle incrostazioni nere cristalline, da me tanto desiderate.

Erano minute masse sferulitiche o meglio rosette microscopiche oscure, disseminate sopra il quarzo, generalmente nere, dalla lucentezza resinosa, ma talvolta coperte da una patina giallastra silicea-ferruginosa, che mascherava il colore nero picco per riflessione e toglieva la lucentezza.

Mentre mi lusingavo *optatam contingere metam*, ecco per sommo di sventura il 15 giugno il Pintus vittima di un infortunio in galleria, con frattura della testa, del peroneo di destra e molte contusioni. La gravità delle ferite, riportate dal povero uomo, e la sua avanzata età mi persuasero che lo studio del mio nuovo vanadato doveva subire forse un lungo periodo di stasi.

Infatti solo alla fine del febbraio passato il bravo uomo potè ritornare con grande fatica alla miniera, e devo mostrargli la mia gratitudine per essersi occupato subito di far ricerche per accontentare i miei desideri, rimasti purtroppo in riposo per tanti mesi. Il 2 marzo per pacco postale il sig. Zappareddu mi fece avere quanto il Pintus aveva raccolto per me nella galleria ovest, detta di S. Antonio; ma mentre trovai vari esemplari dell'ultimo minerale a sferulette sul quarzo del 7 giugno 1909, nulla rinvenni del vanadato, per me certamente pel momento di maggior importanza dell'altro, che formerà argomento di nuova mia breve Nota.

Deluso nella mia aspettativa, e comprendendo purtroppo che assai poco avrei potuto sperare anche dal povero Pintus, per le tristissime condizioni, che non gli permettevano di andare a Bena (d) e Padru, scrissi al sig. Zappareddu il 3 marzo, rinviandogli in scatola raccomandata, come campione senza valore, il più bello esemplare che mi rimaneva del nuovo vanadato e colla esplicita preghiera di prendere due operai per conto mio, di mostrar loro l'esemplare inviato e con questo alla mano di condurli alla discarica, di lavare i frammenti delle rocce oscure nell'abbondante acqua, che corre colà, di mettere da parte per me tutti i frammenti delle rocce, che portassero quelle macchie nere e di mandarmi il materiale raccolto, al più presto possibile, insieme colla nota delle spese sostenute per me, perchè la sostanza esaminata, ma non ancora ben determinata, sempre per insufficienza di materiale, era del massimo interesse per la scienza.

Fu tutto inutile e compresi dover fare il sacrificio dei pochi esemplari che ancora mi restavano, per venire ad una conclusione per questa sostanza, che mi preoccupava da due anni e che forse i posteri potranno studiare e determinare meglio di me, dolente di non poter offrire che solo a qualcuno dei nostri Musei nazionali un campioncino col nuovo vanadato.

Isolata tanta sostanza, che potesse servire per un'analisi quantitativa, polverizzata e purificata quanto meglio si potè, fu analizzata dal dott. Silvio Manis, che avrebbe ottenuto per essa:

| | |
|--|-------|
| V ₂ O ₅ | 19,87 |
| P ₂ O ₅ | 0,18 |
| PbO | 53,76 |
| ZnO | 2,45 |
| CuO | 13,13 |
| Fe ₂ O ₃ | 6,54 |
| MnO | 0,05 |
| H ₂ O | 3,45 |
| | <hr/> |
| | 99,43 |

Secondo tale analisi dobbiamo dire che la nostra sostanza, più che una *descloizite cuprifera*, è un vanadato di piombo, rame e ferro con poco zinco e pochissimo manganese. Infatti con una quantità così forte di ferro 6,54 % e così piccola di zinco 2,45 %, non si potrebbe dire il nostro minerale una *descloizite* assai ricca in rame, nessuna delle analisi del Dana offrendo la quantità 13,13 della nostra, avvicinandosi più di tutte quella di Tombstone, che ha dato CuO = 11,21, accordandosi poi con questa abbastanza bene anche per il peso specifico uguale a 5,88, oltrechè si avvicinerebbe più di tutte le altre per lo zinco, mentre per il piombo sarebbe in difetto e per l'anidride vanadica in eccesso, ma quella presenta solo tracce di ferro, mentre la nostra ne contiene niente meno che 6,54, e poi per la *descloizite cuprifera* di Tombstone abbiamo 1,10 di anidride arseniosa, mentre la nostra sostanza s'è mostrata negativa per As₂O₅.

Non possiamo paragonare il nostro minerale colla *brackebuschite* di Cordoba nella Repubblica Argentina, perchè mentre per il ferro s'accorderebbe abbastanza bene, difetterebbe per il piombo e più ancora per l'anidride vanadica di molto superiore nella *brackebuschite*, che contiene poi minime quantità di rame e molto manganese.

Confrontando la nostra sostanza colla *psittacinite*, potrebbe identificarsi con essa per l'anidride vanadica e per il piombo, ma non per il rame, assai più abbondante nella *psittacinite*, andando da 16,10 a 18,44, ma delle 7 analisi date dal Dana 4 mancano del ferro, arrivando per le altre 3 da 0,39 a 0,82 mentre per lo zinco la massima quantità fu calcolata in 1,53. Tanto meno poi regge il confronto il nostro minerale colla *mottramite*, vanadato di piombo e rame, pure di color nero vellutato, colla polvere gialla e colla lucentezza resinosa, perchè il quantitativo in rame arriva fino a 21,02 ed il ferro, lo zinco ed il manganese in blocco sono dati nella quantità di 2,52, mentre per le nostre croste cristalline sarebbe di 9,04.

Per conseguenza il nostro minerale, isomorfo colla *descloizite*, non trovando fra tutti i vanadati conosciuti nessuno, che manifesti una composizione

colla quale rigorosamente si possa paragonare, e specialmente per la ricchezza in ferro e per la povertà in zinco, credo lo si debba considerare come specie minerale nuova. Ad essa mi riservo di dare il nome il giorno, nel quale con nuove indagini si arriverà a trovare altra sostanza, che permetta una più rigorosa analisi, un'analisi almeno di controllo, per vedere se le percentuali calcolate debbano essere conservate, e più ancora per vedere, se in essa esistano delle lievi quantità di Si_2 , di Al_2O_3 , di CaO di MgO , ecc., che compariscono nella *psittacinite* e nella *mottramite*, o si debbano effettivamente considerare quelle piccole quantità come vere impurità.

Chimica. — *Studi sulla capacità degli ossidrili alcoolici a formare complessi* (1). Nota I di G. CALCAGNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In alcune esperienze che sono in corso di pubblicazione ho osservato che l'ossidrile alcoolico degli ossiacidi della serie grassa non solo non restano indifferenti nella salificazione, ma vi possono partecipare saturando anche valenze principali. Ho voluto intraprendere lo studio sistematico del comportamento di questi acidi per vedere in modo preciso se la funzione dell'ossidrile si limitasse a rafforzare solamente il grado di acidità dell'H carbonilico, oppure si estendesse anche alla sostituzione di valenze primarie o secondarie.

Già Paul Calame (2) aveva osservata l'anormale dissociazione del lattato di rame il quale è meno dissociato dell'acetato di rame non ostante che l'acido acetico fosse più debole dell'acido lattico. Questo è stato spiegato ammettendo una diversità di costituzione senza fare ulteriori ricerche.

H. Ley e O. Erler (3) hanno esaminati i sali di rame degli acidi fenol-solfonici e ossibenzoici ed hanno constatato che i sali normali di questi acidi sono fortemente dissociati, e che per azione dell'ammoniaca essi danno origine a sali complessi in cui il rame ora è componente dell'anione, ora del catione, ma questo è in intima relazione con la posizione dell'ossidrile. Gli autori per spiegare questi fenomeni sono stati obbligati ad ammettere la partecipazione dell'ossidrile alla formazione dei sali.

Io ho incominciato con lo studio di sali che gli acidi glicolico e lattico formano col cromo.

La preparazione di questi sali è semplicissima, ma la loro purificazione è stata molto difficile; essa mi ha portato via una grande quantità di tempo,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

(2) Z. f. phys. Ch. 27, 407.

(3) Z. f. anorg. Ch. 56, 401.