

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

appartengono al campo $O_3eOO_2O_3$ oppure all'altro $eOO'e$, e terminano di solidificare in s , separando A, D ed s .

I miscugli del campo $O_2OO_1AO_2$ separano primariamente A, secondariamente A e D oppure A ed S a seconda che appartengono al campo AO_2OA oppure a quello AOO_1A , e terminano di solidificare in O separando A, D ed s .

Mineralogia. — *Sulla identità della sinchisite con la parisite.*
Nota del dott. E. QUERCIGH ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Come è noto, il minerale parisite fu rinvenuto nei giacimenti di smeraldo di Muso dal loro proprietario J. J. Paris, e riconosciuto come una nuova specie dal celebre collezionista italiano Medici Spada, che propose dapprima di chiamarlo musite dal nome della località, poi, più tardi, parisite, in onore dello scopritore, anche per evitare una confusione possibile con la mussite, che è una varietà di diopside.

L'illustre chimico R. Bunsen ⁽²⁾ determinò, in un cristallo avuto dal Medici-Spada, la forma cristallina e la composizione chimica della parisite, e riconobbe che questo minerale appartiene al sistema esagonale e costituisce un fluocarbonato di calcio e degli elementi del gruppo del cerio.

Una nuova e più completa analisi fu eseguita da A. Damour e H. Sainte-Claire Deville ⁽³⁾, ed oltre al confermare i risultati del Bunsen, fece conoscere le quantità rispettive degli elementi vari. Ulteriori studi cristallografici si devono al Des Cloizeaux ⁽⁴⁾, che pubblicò anche le determinazioni degli indici di rifrazione dovute al de Sénarmont, ed al Vrba ⁽⁵⁾: ambedue confermarono il carattere esagonale del minerale.

Nel 1894 G. Nordenskjöld ⁽⁶⁾ riferì alla parisite alcuni piccoli cristalli provenienti da Narsarsuk in Groenlandia, quantunque, a differenza della parisite tipica di Muso, fossero romboedrici. Un'analisi approssimativa, eseguita su quantità molto piccola di sostanza, dette al Nordenskjöld valori in sufficiente accordo con quelli fino allora ottenuti per la parisite.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Palermo. Mi è grato ringraziare una volta per tutte il prof. Zambonini per l'interessamento che mostra per i miei studi.

⁽²⁾ Ann. Chem. Pharm., 1845, LIII, 147.

⁽³⁾ Compt. rend. 1864, LIX, 270.

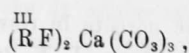
⁽⁴⁾ Traité de Minéralogie, 1874, II, 162.

⁽⁵⁾ Zeitschr. f. Kryst., 1888, XV, 210.

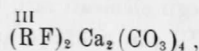
⁽⁶⁾ Geol. Fören. Förh., 1894, XVI, 336.

Nel suo viaggio in Groenlandia del 1897, G. Flink ritrovò il minerale descritto dal Nordenskjöld in cristalli di dimensioni più considerevoli, e ne eseguì uno studio molto accurato e completo (1). Trovò, così, che i cristalli groenlandesi differivano da quelli del Muso non soltanto per la simmetria cristallografica, ma anche per la composizione chimica: continuò a riferirli provvisoriamente alla parisite, in attesa che ulteriori studi fissassero definitivamente le proprietà di quest'ultimo minerale.

S. L. Penfield e C. H. Warren (2) con nuove analisi della parisite del Muso e di un nuovo giacimento in Ravalli Co., Montana, stabilirono che la composizione chimica della parisite è realmente espressa, come già risultava dalle analisi di Bunsen e di Damour e Deville, dalla formula



nella quale R indica gli elementi del gruppo del cerio. Allora il Flink (3) si decise a considerare il minerale di Narsarsuk come una nuova specie, che propose di chiamare sinchisite, e che differirebbe dalla parisite per il sistema cristallino (trigonale nella sinchisite, esagonale nella parisite), per il peso specifico (3,902 sinchisite, 4,36 parisite), per gli indici di rifrazione ($\omega = 1,6742$ $\epsilon = 1,7701$ sinchisite, Flink; $\omega = 1,569$ $\epsilon = 1,670$ parisite di Muso secondo Sénarmont), e soprattutto, poi, per la composizione chimica, perchè l'analisi della sinchisite eseguita dal Flink, come pure quella fatta dal Mauzelius sullo stesso materiale, conducevano alla formula



che differisce da quella della parisite per una molecola di CaCO_3 in più.

Il nuovo minerale fu accolto nella letteratura mineralogica come una specie ben definita, senonchè nel 1907 G. Cesàro (4) trovò che alcuni piccoli cristalli del Muso erano, a differenza di quanto era stato fino allora osservato, trigonali e non esagonali. Lo scorso anno, poi, Ch. Palache e C. H. Warren (5) accertarono ugualmente l'appartenenza al sistema trigonale per un minerale di Quincy, avente una composizione identica a quella della parisite tipica, ad onta della sua concordanza cristallografica con la sinchisite. Palache e Warren eseguirono anche delle determinazioni approssimate

(1) Meddel. om Gönland, 1899, XXIV, 29.

(2) Am. Journ. of Sc., 1899, CLVIII, 21.

(3) Bull. of the Geol. Inst. of Upsala 1900, n. 9, pag. 82.

(4) Bull. Acad. Sc. Belg., 1907, pag. 321.

(5) Zeitschr. f. Kryst. 1911, IL, 332.

degli indici di rifrazione sia della parisite di Quincy, che di quella del Muso ed ottennero valori molto diversi da quelli di Sénarmont, e prossimi, invece, a quelli che Flink aveva trovato per la sinchisite, come risulta dalla seguente tabella:

	Parisite di		Sinchisite
	Quincy (Warren)	Muso (Sénarmont)	(Flink)
ε	1,757	1,670	1,7701
ω	1,676	1,569	1,6742
$\varepsilon - \omega$	0,081	0,101	0,0959

Palache e Warren emisero, in base ai loro risultati, il dubbio che la sinchisite non fosse altro che una parisite alterata, ma questa ipotesi non fu accettata dal Flink (1), che ha anche ultimamente considerato i due minerali come distinti.

Soltanto nuove ricerche potevano risolvere la questione. Invero, gli indici di rifrazione della parisite e della sinchisite quali risultano dalle misure di Palache e Flink non sono così concordanti, da far considerare senza altro i due minerali come identici: infatti, per il raggio straordinario la differenza si verifica già nella seconda cifra decimale, cosa che non si verifica certo nei minerali a composizione costante e ben definita: in minerali nettamente diversi come il diopside e la spodumene, gli indici di rifrazione differiscono appena di alcune unità della terza cifra decimale.

Anche per quel che si riferisce alla composizione chimica, la grande autorità di Flink e di Mauzelius e l'accordo che esiste fra i loro risultati analitici non permettono di accogliere senz'altro l'ipotesi che ad impurezze debbano ascrivere le differenze di composizione accertate tra parisite e sinchisite.

Il prof. Zambonini, che possedeva della sinchisite originale di Narsarsuk, avuta in dono tempo addietro dal prof. Böggild di Copenaghen, affidò a me il compito di eseguire le nuove indagini necessarie a risolvere la questione della identità o meno della sinchisite con la parisite.

Cominciai dapprima col rivolgere la mia attenzione alle proprietà ottiche dei due minerali. Da un cristallo di sinchisite e da uno di parisite tipica di Muso furono tagliati, dalla casa Voigt e Hochgesang di Gottinga, due prismi con lo spigolo rifrangente parallelo all'asse ottico (2). I due prismi, eseguiti a perfezione, avevano aspetto un po' diverso: quello di parisite si presentava limpido e trasparente, mentre in quello di sinchisite solo una porzione aveva queste caratteristiche, e le determinazioni furono eseguite appunto su di essa. Per le misure si adoperò un goniometro Fuess n. II: per ottenere

(1) *Handbuch der Mineralchemie* di Doelter, I, 530.

(2) L'angolo del prisma era di 26° 1' 15" in quello di parisite e di 20° 14' 1/2, in quello di sinchisite.

luce monocromatica si adoperarono, oltre i sali di sodio, i filtri cementati di Wratten, per i quali il prof. La Rosa ebbe la cortesia di determinare esattamente la lunghezza d'onda corrispondente al massimo del campo di trasparenza.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

		Parisite di Muso							
		$\lambda = 667$	$\lambda = 633$	$\lambda = 599$	$\lambda = 589$	$\lambda = 570$	$\lambda = 533$	$\lambda = 475$	$\lambda = 453$
ϵ		1,7657	1,7679	1,7702	1,7712	1,7730	1,7763	1,7809	1,7882
ω		1,6679	1,6691	1,6711	1,6717	1,6727	1,6751	1,6785	1,6841
$\epsilon - \omega$		0,0978	0,0988	0,0991	0,0995	0,1003	0,1012	0,1024	0,1041
		Sinchisite di Narsarsuk							
ϵ		1,7633	1,7648	1,7685	1,7690	1,7700	1,7743	1,7790	1,7879
ω		1,6691	1,6704	1,6728	1,6730	1,6737	1,6778	1,6802	1,6836
$\epsilon - \omega$		0,0942	0,0944	0,0957	0,0960	0,0963	0,0965	0,0988	0,1043

Come si vede, gli indici di rifrazione dei due minerali non sono identici, anzi si hanno delle differenze costanti e caratteristiche. Così, ϵ è nella parisite per tutte le lunghezze d'onda sperimentate più grande che nella sinchisite, mentre il contrario accade per ω , salvo per la luce violetta: quanto alla birifrangenza, nella parisite è alquanto più forte che nella sinchisite. È notevole il fatto che le differenze fra i due minerali vanno diminuendo con la lunghezza d'onda: per $\lambda = 453$ gli indici di rifrazione e la birifrangenza diventano pressochè identici. Sia nella parisite, che nella sinchisite la birifrangenza va aumentando dal rosso al violetto, in modo molto più considerevole per il minerale di Narsarsuk che non per quello di Muso.

Le differenze accertate negli indici di rifrazione della parisite e della sinchisite sono, però, molto piccole, poichè giungono in un solo caso a tre unità della terza cifra decimale, e non superano, perciò, quelle che si riscontrano comunemente nei cristalli di uno stesso minerale di provenienza diversa e non di rado anche dello stesso giacimento. Nel nostro caso, poi, si spiegano benissimo pensando che il cerio, il lantanio, il praseodimio ed il neodimio entrano sicuramente in proporzioni variabili nella composizione dei nostri minerali, ed è logico l'ammettere che, a seconda delle quantità rispettive di ciascuno di essi, si abbiano lievi variazioni nei valori degli indici di rifrazione.

Come si vede dalla fig. 1, la sinchisite e la parisite presentano una dispersione anomala assai spiccata, specialmente la prima. Si scorge, infatti, assai chiaramente, dalla figura che gli indici di rifrazione non sono una funzione continua della lunghezza d'onda. La presenza della dispersione anomala nei due minerali in questione è, del resto, prevedibile, perchè essi presentano nella porzione visibile dello spettro, numerose bande di assorbi-

mento, in corrispondenza alle quali devono, come è noto, verificarsi anomalie nella dispersione. Per il raggio ordinario l'anomalia è più debole che per lo straordinario, d'accordo col fatto che lo spettro d'assorbimento del primo è, nella parisite, più povero in bande di quello del raggio straordinario. Quanto alla diversa intensità ed alle differenze nell'andamento dell'anomalia nella parisite e nella sinchisite, esse dipendono senza dubbio, almeno in gran

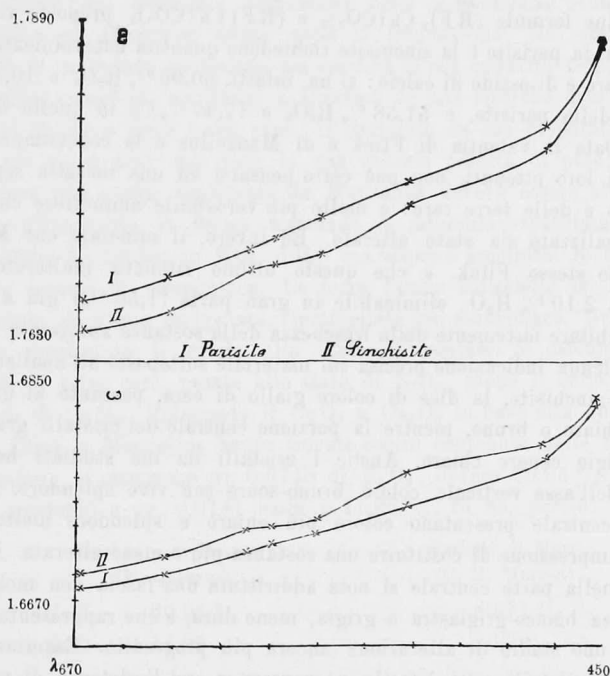


FIG. 1.

parte, dalle disuguali proporzioni rispettive, nei due minerali, degli elementi rari. Infatti, mentre nella parisite di Muso l'ossido di « didimio » costituisce appena $\frac{1}{6}$ della somma degli R_2O_3 , ne forma, invece, circa la quarta parte nella sinchisite. Per mancanza di mezzi adatti non ho potuto spingere oltre, come avrei desiderato, lo studio di queste interessanti anomalie.

Se si confrontano i risultati ottenuti finora, nella parisite e nella sinchisite, per la luce del sodio, abbiamo quanto segue:

	Parisite, Muso Sénarmont	Parisite, Quincy Warren	Sinchisite Quercigh	Sinchisite Flink	Parisite, Muso Quercigh
ε	1,670	1,757	1,7690	1,7701	1,7712
ω	1,569	1,676	1,6730	1,6742	1,6717
$\varepsilon-\omega$	0,101	0,081	0,0960	0,0959	0,0995

Questa tabella, nella quale, prescindendo dalle determinazioni di de Sénarmont ⁽¹⁾, si scorge la promiscuità dei valori ottenuti per i due minerali, e come la parisite di Quincy sia più vicina alla sinchisite studiata da me, che alla parisite di Muso, basta a dimostrare in modo evidente che sinchisite e parisite sono lo stesso minerale. Tuttavia, per togliere di mezzo ogni possibilità di dubbio, ho voluto anche occuparmi alquanto della composizione chimica del minerale di Narsarsuk.

Le due formule $(\overset{\text{III}}{\text{RF}})_2 \text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ e $(\overset{\text{III}}{\text{RF}}) \text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ proposte rispettivamente per la parisite e la sinchisite richiedono quantità notevolmente diverse di terre rare e di ossido di calcio: si ha, infatti, 60,96% R_2O_3 e 10,41% CaO nel caso della parisite, e 51,58% R_2O_3 e 17,47% Ca in quello della sinchisite. Data la valentia di Flink e di Mauzelius e la concordanza dei risultati da loro ottenuti, non può certo pensarsi ad una inaccorta separazione del calcio e delle terre rare: è molto più verosimile ammettere che il materiale analizzato sia stato alterato. Ed invero, il minerale che Mauzelius ebbe dallo stesso Flink, e che questo ultimo riteneva inalterato e puro, conteneva 2,10% H_2O , eliminabile in gran parte (1,56%) già a 100°, il che fa dubitare fortemente della freschezza della sostanza analizzata. Il Flink non dà alcuna indicazione precisa sul materiale sottoposto all'analisi: descrivendo la sinchisite, la dice di colore giallo di cera, passante al giallo grigiastro chiaro o bruno, mentre la porzione centrale dei cristalli grandi è di colore grigio cenere chiaro. Anche i cristalli da me studiati hanno agli estremi dell'asse verticale colore bruno-scuro con vivo splendore, ma nella porzione centrale presentano colore più chiaro e splendore molto minore, dando l'impressione di costituire una sostanza più o meno alterata. In alcuni cristalli nella parte centrale si nota addirittura una fascia non molto estesa di sostanza bianco-grigiastra o grigia, meno dura, e che rappresenta, evidentemente, uno stadio di alterazione ancora più progredito. Esaminando nell'interno i cristalli rotti, è facile riconoscere in essi l'esistenza di una struttura zonata e di parti in condizione di freschezza molto diversa. Notevolissimi sono, poi, dei cristalli somiglianti grandemente alla parisite del Muso, perchè presentano dei piani di separazione secondo la base, con quello stesso colore più chiaro e splendore un po' madreperlaceo che già Bunsen ebbe ad osservare nella parisite.

Al microscopio, i frammentini staccati dalle parti nelle quali i cristalli presentano il colore bruno ed il vivo splendore ricordati, si mostrano perfettamente omogenei, trasparenti e privi di qualunque traccia di calcite e di

⁽¹⁾ È possibile che Des Cloizeaux abbia inesattamente trascritti i risultati di de Sénarmont, dovendosi ammettere, altrimenti, un errore troppo grossolano. ϵ di Sénarmont è molto vicino a ω degli altri osservatori, ed ω di Sénarmont diviene molto prossimo al valore vero di ϵ se si legge 1,769 invece di 1,569.

prodotti di alterazione in genere. Le altre porzioni zonate o a splendore diminuito lasciano, invece, riconoscere l'esistenza di vari prodotti di alterazione brunicci, torbidi, indecifrabili, ed anche, qua e là, particole di calcite. Queste osservazioni mutano in certezza i dubbi manifestati sulla freschezza del materiale studiato da Flink e da Mauzelius. È evidente, che l'analisi eseguita sui grossi cristalli di sinchisite non può dare la vera composizione del minerale inalterato: ho, perciò, con grandissima cura, isolato, per quanto mi fu possibile, dal materiale disponibile tutte le particelle brune, splendenti, fresche ed omogenee anche sotto il microscopio. Ho, così, riunito gr. 0,1178 di materiale purissimo, ma essendo la sua quantità troppo scarsa per un'analisi completa, mi decisi a limitare le mie ricerche alla determinazione del calcio e delle terre rare. Il minerale da me preparato, riscaldato per tre ore a 180° non subì la più piccola perdita di peso: si ebbe così la prova che quello analizzato da Mauzelius doveva essere alterato.

Dopo allontanato il fluoro trattando il minerale ripetutamente con H_2SO_4 , sciolsi il residuo in HCl , diluii con acqua e precipitai le terre rare con debole eccesso di ammoniaca. Le terre furono ridisciolte in HNO_3 e, dopo aggiunta di acqua ossigenata, riprecipitate con ammoniaca. Nel liquido filtrato fu precipitato il calcio allo stato di ossalato. Si ottennero, così, gr. 0,0729 di terre rare, pesate allo stato di R_2O_3 , meno il cerio, che era sotto forma di CeO_2 . Riducendo il CeO_2 a Ce_2O_3 in base alla quantità di cerio che Flink e Mauzelius hanno trovato essere contenuta nelle terre rare della sinchisite, si ottengono gr. 0,0718 di R_2O_3 , ovvero 60,95 %. L'ossido di calcio ammontò a gr. 0,0141 ossia a 11,96 %. Si ha, perciò:

Sinchisite di Narsarsuk (E. Quercigh)		Parisite di Muso (C. H. Warren)	
R_2O_3	60,95 %		60,71 %
Ca O	11,96		10,70

Così, viene messa fuori di dubbio anche l'identità chimica della sinchisite non alterata con la parisite. È opportuno ricordare che G. Nordenskjöld, analizzando alcuni dei piccoli cristallini di Narsarsuk, che sono i più puri, trovò 12,2 % CaO, una quantità, cioè, uguale a quella rinvenuta da me nel materiale non alterato.

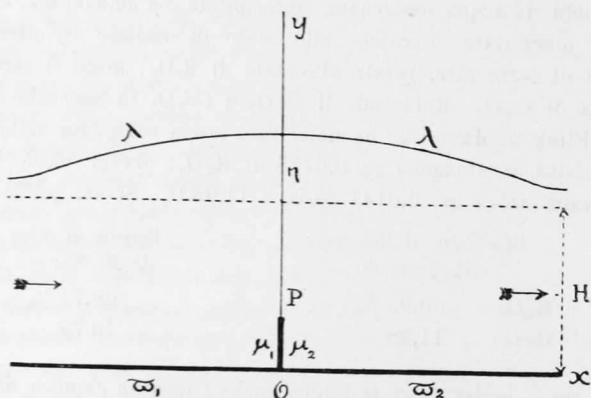
Fra sinchisite e parisite non restava, così, che una lieve differenza nel peso specifico, ma mi fu facile constatare che, adoperando frammentini puri, questa differenza non esiste. Non avendo a mia disposizione una quantità sufficiente di sinchisite pura per eseguire la determinazione del peso specifico col pnenometro, ricorsi ad un metodo che il prof. Zambonini ebbe già occasione di adoperare con esito felice. Lasciando cadere in un lungo tubo pieno di tetrabromuro di acetilene due frammentini di uguale peso e sensibilmente della stessa forma di due minerali, cadrà al fondo più rapidamente il mi-

nerale dotato di peso specifico più elevato. Con ripetute prove, mi sono, così, accertato che la velocità di caduta è la stessa per la sinchisite e la parisite inalterate, il che dimostra che il peso specifico dei due minerali è sensibilmente lo stesso. La sinchisite alterata possiede un peso specifico più basso: la sua velocità di caduta è circa $\frac{2}{3}$ di quella di un frammento uguale di sinchisite fresca.

Mi sembra, così, di avere dimostrato definitivamente l'identità della sinchisite e della parisite.

Meccanica — *Sull'intumescenza del pelo libero nei canali a fondo accidentato*. Nota di U. CISORRI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Si consideri un canale scoperto a fondo orizzontale, in regime permanente. In una determinata sezione trasversale, e per tutta la larghezza, sia rigidamente connessa al fondo una traversa verticale.



E ovvio che la presenza di questo ostacolo influisce sopra l'andamento della corrente. In particolare il pelo libero λ — orizzontale quando non c'è la traversa — presenta, in prossimità della regione soprastante all'ostacolo, una intumescenza.

Oggetto della presente Nota è di caratterizzare tale intumescenza.

Sieno: $h = \overline{OP}$ l'altezza della traversa; H la profondità del canale a grandi distanze da OP (teoricamente all'infinito, sia a monte che a valle); c il valore assoluto che ivi ha la velocità della corrente; η l'altezza della intumescenza, cioè la differenza fra il massimo scostamento del pelo libero λ dal fondo del canale e la profondità assintotica H del canale stesso; g l'accelerazione di gravità.