

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Anche il punto di fusione di questi glicerofosfati di brucina ottenuti in modo diretto dai prodotti del commercio, coincide con quello indicato da F. Tutin ed A. Hann, cioè 157-158°, e si riferisce naturalmente ai prodotti disseccati a 100°, giacchè i sali contenenti ancora acqua di cristallizzazione fondono invece, come io ho trovato, nella loro acqua, a 122°.

Recentemente Carré⁽¹⁾ ha asserito di avere ottenuto dal glicerofosfato sodico Poulenc (per doppia decomposizione del corrispondente sale di bario col solfato di brucina) un glicerofosfato di brucina che contiene solo 4 molecole di H₂O e che fonde anidro a 181°, mentre in nessun caso egli avrebbe potuto ottenere « il sale a 7 molecole di H₂O di Paolini »; evidentemente l'autore è incorso in un equivoco, avendo io ottenuto dal sale Poulenc⁽²⁾ un sale che non contiene 7H₂O, bensì 11½ H₂O, che per questo suo carattere, per il suo punto di fusione, e per il suo potere rotatorio, è identico al β-glicerofosfato di brucina di F. Tutin ed A. Hann.

Chimica. — *Sulla marcasite di Castelnuovo di Porto*. Nota di G. SIROVICH, presentata dal Socio E. PATERNÒ⁽³⁾.

Per l'importanza che i minerali solforati di ferro hanno, sia dal punto di vista chimico sia da quello geologico, ne sono state molto studiate, e con sufficiente successo, l'origine e le condizioni di formazione.

Con ricerche di laboratorio si è cercato di stabilire i limiti di temperatura entro cui essi si depositano, la composizione delle soluzioni da cui si separano, e gli agenti che ne provocano la precipitazione.

Oggi perciò si è concordi nel ritenere che, pur potendo qualche volta la pirite cristallizzare direttamente da magme di minerali, tuttavia essa nel maggior numero di casi, e la marcasite sempre, si depongono da soluzioni acquose.

Nelle formazioni superficiali si era supposto che questi due solfuri derivassero dalla riduzione di FeSO₄ per opera di sostanze organiche; ma esperienze eseguite in laboratorio non hanno confermato questa ipotesi, ed hanno invece indotto nella persuasione che sia l'azione diretta dell'idrogeno solforato sui sali di ferro a provocarne la formazione.

Sintesi della pirite e del pirrotino erano state fatte da tempo da Wöhler, Rammelsberg e numerosi altri; però queste erano sintesi eseguite con metodi che non davano nessuna luce sulla formazione naturale di questi solfuri. Recentemente, invece, Allen, Crenshaw e Johnston⁽⁴⁾ li hanno preparati ar-

(1) Bulletin de la Société chimique, 4^a serie, t. XI-XII, n. 4.

(2) Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, vol. XX, serie 5^a, fasc. 11°.

(3) Pervenuta all'Accademia il 7 settembre 1912.

(4) Zeit. anorg. ch., 76, 201 (1912).

tificialmente per vie che è da supporre in molti casi siano anche le naturali, perchè essi hanno stabilito che il prodotto dell'azione dello zolfo e dell'idrogeno solforato sopra sali di ferro può in grandissima parte essere marcasite, e tanto più quanto più acido libero è contenuto nella soluzione: mentre che la pirite può essere il prodotto principale quando la soluzione è neutra o solo debolmente acida. Essi hanno pure trovato che, a freddo, il prodotto della reazione è marcasite, mentre al di sopra di 450° la marcasite non si forma.

In accordo con i fatti accertati sperimentalmente dai detti autori americani stanno alcune osservazioni da me fatte sopra un deposito di marcasite che si trova nelle vicinanze di Castelnuovo di Porto, e che credo perciò interessante di far note.

Nelle pendici meridionali dei Vulcani Sabatini, presso Castelnuovo di Porto, i terreni sono costituiti quasi esclusivamente da formazioni tufacee. Venendo verso Roma, oltrepassato il bivio della strada che conduce a Riano, sulla destra della via provinciale, vi è un fosso che a valle prende il nome di Torraccio.

La vallata formata da questo fosso è caratteristica per la sua corrosione, che dà alla regione un aspetto che ricorda la formazione a terrazze; e in essa si incontra un giacimento di marcasite.

Questa ha dato all'analisi i seguenti risultati:

| | |
|-----------------------------|--------|
| Fe | 46,20 |
| S | 53,25 |
| As | 0,32 |
| Si O ₂ | 0,24 |
| | <hr/> |
| | 100,01 |

L'analisi è stata eseguita seguendo le prescrizioni date recentemente da Allen e Johnston ⁽¹⁾ per il dosaggio del ferro e dello zolfo nei solfuri di ferro, e cioè il minerale è stato ossidato, secondo Carius, in tubo chiuso per impedire ogni perdita di zolfo, e il ferro è stato separato con due precipitazioni con carbonato di sodio per evitare i sali di ammonio i quali causano sempre perdite nello zolfo.

L'arsenico è stato dosato, secondo Fresenius, disgregando il minerale con miscela di carbonato e nitro, e precipitandolo e pesandolo come solfuro.

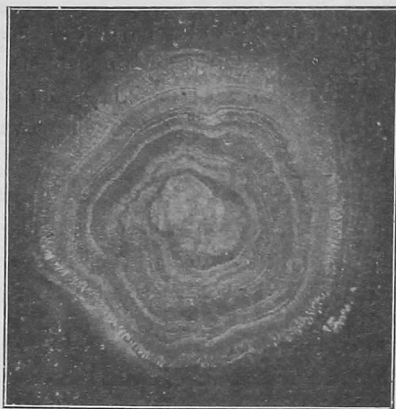
Questa marcasite si presenta con una struttura mammellonare, e in qualche punto addirittura stalattitica: le stalattiti raggiungono persino la lunghezza di 15 cm.

⁽¹⁾ Zeit. anorg. Ch., 69, 102 (1911).

La struttura di una sezione di una di queste stalattiti è riprodotta nella figura.

Ha frattura lucentissima, splendore metallico, argenteo, donde deriva il nome di « cava dell'argento » con cui viene indicata quella località.

Vicino a questo deposito di marcasite sono parecchie sorgentelle di acque ferruginose e, un poco più a valle, numerose polle di idrogeno solforato; queste sorgenti ferruginose e queste polle di idrogeno solforato, assieme con la forma mammellonare e stalattitica che la marcasite presenta, indicano chiaramente che essa si è originata per via umida per azione di H_2S sopra i sali di ferro a temperatura ordinaria.



E che così effettivamente sia, lo prova anche il fatto che la formazione di queste stalattiti in quella località è continua, potendo continuamente osservarsene la produzione di nuove, in maniera che si può dire, essere in questa località possibile di assistere alla sintesi della marcasite nelle condizioni appunto in cui è riuscito ai tre autori americani di riprodurla sperimentalmente in laboratorio, per azione cioè dell' H_2S sopra i sali di ferro a temperatura ordinaria.

Il crescere della temperatura invece favorisce la deposizione della pirite, come lo prova il fatto che pirite è stata osservata nelle sorgenti di Karlsbad che hanno una temperatura di 55° , e che i vapori caldi delle fumarole di Islanda, come ha trovato Bunsen, trasformano a poco a poco in pirite il silicato di ferro del basalto ⁽¹⁾.

(¹) Allen, Crenshaw e Johnston, loc. cit.