

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

che si nota nella diidro- e nella ossisantonina, e che di conseguenza conduce ad una molto più pronta decolorazione delle soluzioni alcaline di questi composti. Ed a questo proposito ricordo qui che la differente velocità di formazione delle ossime della diidrosantonina e della santonina ha servito appunto al Cusmano stesso (loc. cit.) per ottenere la separazione delle due sostanze, inquantochè la santonina è molto più lenta a combinarsi con la idrossilamina.

Mineralogia. — *Sulla vera natura della miersite e della cuproiodargirite* ⁽¹⁾. Nota I di E. QUERCIGH, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Com'è noto, la fase dell'ioduro d'argento stabile a temperatura ordinaria è l'esagonale, che si rinviene anche come minerale in natura (iodirite); a temperature superiori a circa 147°, questa si trasforma in un'altra fase, otticamente isotropa, poco ben conosciuta, poichè tuttora si ritiene da molti cubica e da altri liquida, senza ragioni assolutamente decisive. Nel 1898, L. J. Spencer descrisse sotto il nome di *miersite*, in onore del prof. H. A. Miers, un minerale nuovo, da lui rinvenuto in due campioni del British Museum, provenienti da Broken Hill [New South Wales (Australia)], che egli ritenne costituito da questa seconda fase dell'ioduro d'argento ⁽²⁾.

Si presentava in croste cristalline ed aggregati poco distinti, associata in un campione a calcosina, quarzo e granato, nell'altro a malachite, anglesite e wad. Alcuni piccoli cristalli furono da lui misurati e descritti: presentavano abito tetraedrico, con facce del cubo abbastanza sviluppate, sfaldatura perfetta secondo il rombododecaedro $\{110\}$, geminazione frequente secondo le facce del tetraedro, splendore adamantino, colore giallo pallido, scalfittura e polvere di colorito più intenso; al microscopio apparivano isotropi; l'analisi qualitativa mise in evidenza che una parte dell'argento era sostituita dal rame.

Due anni dopo, lo Spencer ⁽³⁾, avendo raccolto nuovo materiale, diede ulteriori dettagli sulla miersite. La rinvenne accompagnata anche da limonite, cerussite e da cuprite non ancora alterata; determinò ancora la sfaldatura, la durezza = 2,5; accertò la frattura concoide, l'inalterabilità alla luce solare, l'isotropia ottica delle lamelle di sfaldatura secondo il rombo-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Torino, diretto dal prof. Ferruccio Zambonini.

⁽²⁾ L. J. Spencer, *Miersite a cubic modification of native silver iodide*. Nature, 57 (1898) 574.

⁽³⁾ L. J. Spencer, *Marshite, miersite and iodyrite from Broken Hill. N. S. W.*, Min. Mag., XIII, 59 (1901) 41.

dodicaedro, l'assenza di piroelettricità. Nei cristalli misurati predominavano le facce $(\bar{1}00)$ $(0\bar{1}0)$ e $(00\bar{1})$ del cubo e le (111) del tetraedro, che era pure piano di geminazione. L'analisi qualitativa svelò di nuovo, oltre all'argento ed all'iodio, il rame in quantità variabili nei varî individui, e tracce di cloro.

Alcuni cristalli, però, provenienti da due dei campioni, differivano notevolmente dagli altri, poichè, quantunque avessero l'abito tetraedrico, la durezza e la sfaldatura della miersite, si presentavano di color più pallido, ed al microscopio apparivano birifrangenti; contenevano solo tracce di rame, e furono considerati da Spencer come un intimo e regolare accrescimento di miersite e iodirite, reso più probabile dall'aver egli trovato cristalli di iodirite con abito tetraedrico composto di quattro romboedri geminati, con angoli vicinissimi a quelli del sistema cubico, tanto che al goniometro sarebbe stato impossibile il distinguerli dalla marshite e dalla miersite.

Riscaldando, sino a fusione completa, dei frammenti di varî cristalli, otticamente isotropi, di miersite, lo Spencer osservò che, nel raffreddamento, ad un certo punto compaiono, nella superficie omogenea di color giallo vivo, degli aghi giallo-pallidi che si estendono rapidamente, sicchè il campo risulta occupato da due sostanze otticamente isotrope, di colore diverso, separate nettamente fra loro. A temperatura più bassa, la sostanza giallo-viva si trasforma rapidamente in iodirite birifrangente. La quantità relativa delle due sostanze, che allora si presentano coesistenti, è variabile nei varî cristalli: in generale la iodirite è molto scarsa; alle volte manca completamente, salvo per il caso dei cristalli birifrangenti accennati, in cui la iodirite è quasi pura.

Ripetendo queste esperienze con miscele preparate artificialmente, di concentrazioni comprese fra $\text{AgI} + \text{CuI}$ e $8\text{AgI} + \text{CuI}$, egli, in seguito, osservò che la miscela $4\text{AgI} + \text{CuI}$, dopo raffreddata, si presentava quasi completamente isotropa con solo qualche punto birifrangente qua e là, mentre, per concentrazioni superiori in CuI , ogni traccia di sostanza birifrangente spariva, per riapparire su vasta scala alle concentrazioni più elevate in AgI . Perciò lo Spencer credette di poter concludere che la miersite fosse un composto chimicamente definito, della probabile formola $4\text{AgI} \cdot \text{CuI}$, capace di dare miscele isomorfe colla marshite, e soltanto semplici mescolanze colla iodirite.

Un anno dopo, G. T. Prior⁽¹⁾ analizzò quantitativamente alcuni cristalli di miersite che al microscopio apparivano esenti da impurità. La composizione trovata concorda benissimo colla formola $4\text{AgI} \cdot \text{CuI}$. Dall'insieme delle ricerche di Spencer e di Prior, la miersite, da allora in poi, fu considerata, senza alcuna riserva, come costituita da un composto chimico

(¹) G. T. Prior, *The identity of kilbrickenite with geocronite: and analyses of miersite, marshite and copper-pyrites*. Min. Mag., XIII, 605 (1902) 189.

definito; infatti, come tale è stato riportato dal Dana⁽¹⁾ ed accettato senza altro nei più importanti trattati, come quelli di Groth⁽²⁾ e di Hintze⁽³⁾.

Che le conclusioni di Spencer si debbano adottare senza discussione, non mi sembrò sostenibile, poichè il fatto che la miscela 4 AgI . CuI, dopo fusa, cristallizzi in un tutto in massima parte isotropo, « with only a speck here and there of birfrangent iodyrite⁽⁴⁾ », non prova minimamente l'avvenuta formazione di un composto; ed è ovvio che l'analisi di Prior ci dice solo la composizione, non la costituzione del materiale esaminato, per quanto in esso sia semplice il rapporto stechiometrico fra i due ioduri, poichè è noto che molti minerali si presentano con rapporti anche più semplici fra i loro componenti, senza però essere dei composti, ma delle semplici soluzioni solide. Nè si comprende facilmente come Spencer ammetta un composto, dopo aver osservato che frammenti di cristalli isotropi di miersite davano, per raffreddamento dopo fusione, un prodotto costituito in generale da due sostanze, di cui una, per quanto in scarsa quantità, era la iodirite birfrangente.

Ammettendo, con Spencer, che il composto 4 AgI . CuI dia miscele isomorfe colla marshite e non colla iodirite, siccome i frammenti da lui esaminati, prima della fusione, erano isotropi, dovevano avere una concentrazione in AgI minore o, al massimo, eguale a quella espressa da 4 AgI . CuI, e non si spiega come poi compaia la iodirite, la quale non dovrebbe rimanere libera, sia che le soluzioni solide, formatesi per le prime, avessero concentrazione in CuI superiore a quella della fase liquida coesistente in equilibrio, sia nel caso opposto; nè si può ammettere una parziale decomposizione del composto 4 AgI . CuI, perchè certi frammenti si mostrarono, dopo fusione, completamente privi di iodirite.

Più logica (o per lo meno con ugual diritto di venire avanzata) sarebbe stata l'ipotesi dell'esistenza di soluzioni solide fra CuI ed AgI in rapporti limitati a temperatura ordinaria, tanto più che *a priori* non appare inverosimile che la fase regolare dell'ioduro rameoso, stabile a temperatura ordinaria, disciolga allo stato solido, e stabilizzi anche sotto ai 147°, la fase otticamente isotropa del AgI, che potrebbe pure essere cubica. Allora si comprenderebbe bene come la miersite a massima concentrazione in AgI, monorifrangente prima della fusione, diventasse birfrangente dopo, poichè durante il raffreddamento la formazione dei primi cristalli misti, molto ricchi in CuI e poco suscettibili di variare la propria concentrazione in accordo colla fase liquida coesistente, aumentando la concentrazione di AgI in questa ultima, farebbe subito ad essa sorpassare il limite di solubilità di AgI in CuI allo stato solido, determinando, nella solidificazione, la separazione di

(¹) E. S. Dana, I Appendix (1899) 47; II App. (1909), 69.

(²) P. Groth, Chem. Krystallographie, I (1906) 202.

(³) C. Hintze, Handb. d. Mineralogie, I (1912) 2321.

(⁴) Spencer, loc. cit., pag. 44.

AgI, che, giunto alla temperatura di trasformazione, diventa, com'è naturale, birifrangente.

Questa ipotesi non fu però avanzata, anzi fu esclusa da B. Gossner⁽¹⁾: « eine Molekularverbindung von AgI mit CuI mit konstanter Zusammensetzung und nicht eine isomorphe Mischung haben wir mit ziemlicher Sicherheit vor uns im Miersit »; e da Groth⁽²⁾: « scheinen auch keine eigentlichen isomorphen Mischungen von CuI und AgI zu existieren, vielmehr liefert die geschmolzene Mischung beider Salze beim Erstarren eine kubisch kristallisierende Verbindung von der Zusammensetzung 4 AgI. CuI und ein Ueberschuss an AgI scheidet sich getrennt aus, während ein solcher von CuI von den Kristallen der Verbindung aufgenommen wird ».

Se oltre a ciò si considera che le determinazioni di G. F. Rodwell⁽³⁾, dei coefficienti di dilatazione e dei punti di fusione di alcune miscele di AgI e CuI, non permettono in alcun modo di dedurre l'esistenza di un eventuale composto, si vede bene che il problema della costituzione della miersite, dopo più di 15 anni dalla sua scoperta, era ancora da risolvere. Questo io mi proposi di fare, e l'argomento mi sembrò interessante, anche perchè, più di 20 anni fa, fu descritto, molto sommariamente, da H. Schulze⁽⁴⁾ un minerale analogo, la *cuproiodargirite*, la cui natura (quantunque la composizione risulti, dall'analisi, corrispondere alla formola CuI. AgI) ed il cui stesso diritto di esistere come specie minerale indipendente, sono assai discutibili, date le scarse notizie lasciateci da Schulze in proposito, notizie rimaste poi anche le uniche.

Per cercare di raggiungere il mio scopo, intrapresi principalmente quattro serie di esperienze:

- 1°) Analisi termica del sistema binario AgI + CuI.
- 2°) Esame delle sezioni sottili ottenute dai blocchi analizzati termicamente.
- 3°) Osservazione microscopica del processo di cristallizzazione, fino a temperatura ordinaria, delle varie miscele di AgI e CuI.
- 4°) Esperienze sulla sintesi delle miersiti.

1. *Analisi termica del sistema binario AgI + CuI.*

È certo che, per la natura stessa del giacimento di Broken Hill, va esclusa l'ipotesi che la miersite vi si sia formata per via ignea; ma è indiscutibile che lo studio delle relazioni d'affinità che esistono fra l'ioduro

⁽¹⁾ B. Gossner, *Untersuchungen polymorpher Körper*. Zeitschr. f. Kryst, XXXVIII (1904) 129.

⁽²⁾ P. Groth, loc. cit., pag. 174.

⁽³⁾ G. F. Rodwell, *On the effects of heat on certain haloid compounds of silver, mercury, lead and copper*. Phil. Trans., 173 (1882) 1125 e seg.

⁽⁴⁾ H. Schulze, *Chemiker Zeitung* (1892) XVI, 1952; E. S. Dana, I Appendix (1899).

d'argento e quello rameoso, quando si separano dalle loro miscele binarie fuse, avrebbe dovuto gettare buona luce sulla quistione discussa; ed a tale proposito nulla si sapeva finora, perchè, quantunque gli alogenuri degli elementi del I gruppo di Mendelejeff sieno stati largamente studiati da questo punto di vista, le ricerche fin qui eseguite riguardano più particolarmente i cloruri, e perchè, d'altra parte, le esperienze di Rodwell nulla rivelano, da sole, in proposito.

L'analisi termica venne eseguita adoperando i soliti termoelementi, platino-platinorodio, collegati a galvanometri di Siemens & Halske. Il peso delle miscele adoperate era costantemente di gr. 15, ed ebbi cura che le disposizioni adottate fossero tali da dare buon affidamento sia per ciò che riguarda la velocità di raffreddamento e la sensibilità alle variazioni termiche, sia per quanto concerne la protezione dall'ossidazione delle miscele.

Gl'ioduri adoperati provenivano da Merk e Kahlbaum, e se si eccettua un po' d'umidità eliminata accuratamente prima d'intraprendere le esperienze, non contenevano impurezze svelabili coi comuni saggi analitici.

Il punto di solidificazione dell'ioduro d'argento si manifesta a 557°, con un arresto molto netto nella curva di raffreddamento.

Se si confronta questa cifra con quelle finora trovate dai vari sperimentatori che se ne occuparono:

T. Carnelley	530°	(J. Chem. soc., 29 (1876), 489).
"	527	(J. Chem. soc., 33 (1878), 273).
Rodwell	527	(loc. cit., pag. 1133).
Ramsay e Eumorfopoulos	556	(Phil. mag., 41 (1896), 360).
Steger	526	(Zeitschr. f. physik. Chemie, 43 (1903), 601).
Mönkemeyer	552	(N. Jahrbuch. Min. Beilbd., XXII (1906), 28).
Sandonnini	546	(Rend. Acc. Lincei, XXI, 2° (1911), 199).
Quercigh	557	

si vede subito che, mentre le determinazioni di Carnelley, di Rodwell e di Steger danno valori che, quantunque concordanti, appaiono con grande probabilità troppo bassi, le altre sembrano più attendibili. La temperatura trovata da Ramsay ed Eumorfopoulos (556°) è di solo 1° diversa dalla mia (557°): e siccome questi due valori sono i più alti finora trovati, si può ritenere che rappresentino la temperatura più approssimata a quella vera di solidificazione dell'ioduro di argento.

Che questo punto critico, che si manifesta a 557° con notevole tonalità termica, sia poi un vero punto di cristallizzazione della fase cubica dell'Ag I, od un *punto di chiarificazione*, è indifferente per lo scopo di queste ricerche.

L'ioduro rameoso, fuso in modo da proteggerlo dall'ossidazione, cristallizzò a 602°.

Esistono in proposito altri dati, che sarà bene confrontare:

T. Carnelley	601° ± 3°	(J. Chem. soc., 33 (1878), 273).
Carnelley e O' Shea	628	(J. Chem. soc., 45 (1884), 409).
Rodwell	601	(loc. cit.).
Mönkemeyer	590	(loc. cit.).
Quercigh	602	

Il valore di Mönkemeyer, che pure è uno dei più attendibili, non ha l'esattezza delle temperature inferiori da lui date, poichè il punto fisso più alto con cui egli graduò il suo termoelemento è quello dello zinco e da questa temperatura in poi egli dovette ricorrere all'estrapolazione che diminuisce, com'è ovvio, l'esattezza; quindi non è improbabile che anche questo valore, come quello dell'Ag I sia inferiore al reale, e più di quello, stante la temperatura più elevata. Il valore di Carnelley e O' Shea mi sembra troppo alto.

La temperatura di trasformazione della fase otticamente isotropa dello Ag I in quella birifrangente fu da me trovato termicamente a 147°; e su questo punto esiste una discreta concordanza fra i vari sperimentatori:

Wernicke	139°-138°,5	metodo ottico	(Pogg. Ann., 142 (1871) 560.
Rodwell	148°	" dilatometrico	(loc. cit., pag. 1133; vedasi diagramma tav. 96 stesso volume).
Kohlrausch	145°	" della conduttività	(Wiedm. Ann., N. F., 17 (1882), 642).
Mallard e Le Chatelier	146°	" ottico	(Compt. rendus, 97 (1883), 102. Bull. Soc. Min. Fr., 6 (1883), 182).
W. Schwarz	145°,4-146°,9	" ottico	(Beitr. z. Kenntnis d. unkehrb. Umwldp. polym. Körper. Göttingen 1892). Zeitschrift für Kryst. 25 (1896) 613).
Steger	146°-147°	" termico	(Zeitschr. f. physik. Ch., 43, (1903), 601).
Mönkemeyer	{ 143° 146°,9-147°,2	" termico	} (loc. cit.).
		" ottico	
Stoltzenberg e Huth	134°	" ottico	(Zeitschr. f. physich. Ch., 71, (1910), 644).
Sandonnini	142°	" termico	(loc. cit.).
Quercigh	147°	" termico	

Sembra, da questo confronto, che il valore di 147° sia il più attendibile, come quello a cui tende il maggior numero di determinazioni, se si eccettua quella, antiquata, di Wernicke, e quella evidentemente errata di Stoltzenberg e Huth che trovarono inoltre la temperatura di fusione di Ag I a "circa 500°".

La trasformazione della fase esagonale di Cu I in quella cubica stabile a basse temperature, fu trovata da me a 402°. Mönkemeyer ottenne (loc. cit., pag. 42) termicamente il valore di 400°, otticamente quello di 397°-399°; altri dati non esistono in proposito, perchè Rodwell dilatometricamente non potè osservare tale trasformazione.

I risultati delle esperienze termiche sono esposti nella seguente tabella e rappresentati graficamente nel diagramma della fig. 1.

Come si vede da quest'ultimo, tutte le miscele presentano nel raffreddarsi un primo rallentamento di durata variabile, i cui punti d'inizio e di fine si trovano su due curve *AcdB* ed *AabB*, che hanno in comune i punti di fusione dei componenti puri e si avvicinano di molto a circa 50% mol. di Cu I, concentrazione alla quale raggiungono anche un minimo di temperatura.

TABELLA I.

N.	% di Cu I		I equilibrio monovariante		II equilibrio monovariante		Equilibri invarianti	
	in peso	molecolari	inizio	fine	inizio	fine	temperatura	durata in m'
1	100 (0 Ag I)	100 (0 Ag I)	—	—	—	—	602°	80
2	87.96	90	559°	548°	370°	354°	402	60
3	76.45	80	533	520	350	334	—	—
4	65.44	70	516	500	335	317	—	—
5	54.90	60	500	492	319	—	—	—
6	44.80	50	490	485	298	—	—	—
7	35.11	40	495	490	278	—	—	—
8	25.80	30	506	495	270	—	—	—
9	16.87	20	521	510	245	—	—	—
10	8.27	10	535	524	205	—	—	—
11	4.10	5	544	536	175	—	—	—
12	0 (100 Ag I)	0 (100 Ag I)	—	—	—	—	147	70
							557	60
							147	130

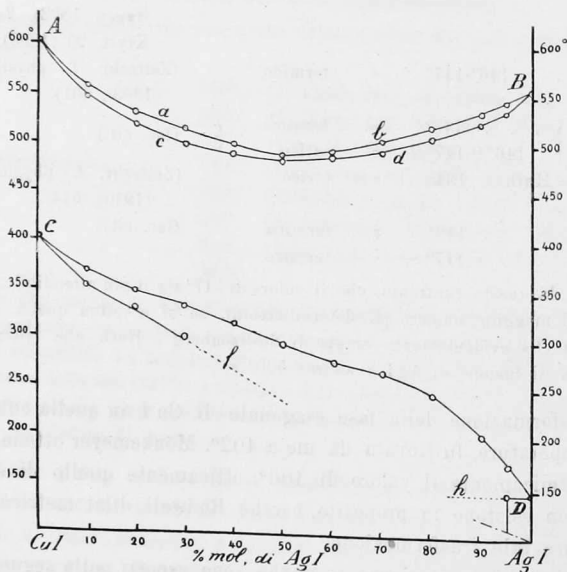


Fig. 1.

A temperature più basse, tutte le miscele presentano un nuovo rallentamento nella velocità di raffreddamento, che incomincia in corrispondenza ai punti della curva CD, e la cui fine si scorge bene termicamente solo per concentrazioni in Cu I superiori al 70 %.

La miscela 95 % Ag I presenta inoltre, a 147°, un arresto, che è più breve di quello di eguale quantità di Ag I puro; tale arresto non si può osservare con certezza termicamente, nelle condizioni d'esperienza, per concentrazioni inferiori in Ag I.

Il diagramma sarebbe dunque del tipo delle sostanze che formano soluzioni solide in tutti i rapporti ad elevata temperatura, soluzioni che poi, raffreddandosi subiscono una trasformazione; per forti concentrazioni di Ag I si osserva anche parziale smistamento con susseguente formazione della fase esagonale dello ioduro d'argento messo in libertà. Questo diagramma verrà ampiamente discusso, in base anche ad altre ricerche, in una prossima Nota. Osservo solo, per il momento, che, in base all'analisi termica eseguita, sembra priva di obiezioni l'esclusione della formazione del composto $4 \text{ Ag I} \cdot \text{Cu I}$ nelle condizioni d'esperienza, che sono simili a quelle in cui Spencer ammise che esso si formasse.

Fisiologia vegetale. — *Ricerche sull'azione di nitrati isolati sul periodo germinativo dell'Avena sativa.* IV Nota preventiva del dott. F. PLATE, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Biologia. — *Ulteriori osservazioni sulle relazioni degli organi e sulla nutrizione con tiroide di Mammiferi nell'accrescimento larvale e nella metamorfosi degli Anfibî Anuri* ⁽¹⁾. Nota II del dott. GIULIO COTRONEI, presentata dal Socio B. GRASSI.

L'influenza delle ghiandole a secrezione interna dei Mammiferi sulle larve degli Anfibî, ha richiamato recentemente lo studio di molti osservatori.

Gudernatsch ⁽²⁾ ha per il primo (1912), con ricerche assai interessanti, osservato che la tiroide dei Mammiferi, somministrata a larve di *Rana*, sotto forma di cibo, accelerava la fase di metamorfosi e la differenziazione dello animale: la tiroide produceva inoltre un arresto dell'accrescimento delle larve. Opposta era l'influenza del timo: favoriva l'accrescimento larvale, ma posponeva o sopprimeva la metamorfosi.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto d'anatomia e fisiologia comparata della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Gudernatsch, I. F., *Feeding experiments on Tadpoles. I. The influence of specific organs given as food on growth and differentiation.* Arch. f. Entwicklungsmechanik. vol. XXXV, pp. 457-483, 1912.