

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Mineralogia. — *Due minerali di Baveno contenenti terre rare: weibyeite e bazzite.* Nota del Corrispondente E. ARTINI.

Già da qualche tempo l'ing. E. Bazzi, assiduo ed acuto osservatore dei minerali del granito di Baveno, richiamò la mia attenzione sopra alcuni esemplari da lui raccolti in quella classica località. Avendo egli avuto la grande cortesia di offrirmi per lo studio tale interessante materiale, posso ora render noti i risultati delle mie ricerche, non senza profittare della occasione per presentare pubblicamente all'egregio amico i più vivi e cordiali ringraziamenti.

Un primo risultato di queste ricerche è la constatazione della presenza della *weibyeite* fra i minerali di Baveno. Si tratta di cristallini bipiramidali, rombici, della dimensione massima di 0,3 mm., impiantati ordinariamente sul quarzo. Le facce ne sono brillanti, ma curve; il colore è giallognolo, come si riconosce bene dove il minerale giace sopra una matrice chiara, mentre appare bruniccio, fino a rosso bruno, dove i cristallini riposano su quarzo incrostato da pulviscolo ematitico. A tale patina ematitica, interposta fra il quarzo e la *weibyeite*, si deve anzi se i cristallini di questa, non ostante la loro esiguità, possono essere staccati senza rottura.

Al microscopio di polarizzazione si constata che il minerale è birifrangente, biassico; la birifrazione è fortissima; le direzioni di estinzione coincidono sempre con le diagonali delle sezioni rombe.

Posti sopra un portoggetti, e bagnati con una goccia di HCl, i cristallini si sciolgono subito, facilmente e completamente, con viva effervescenza. La soluzione, liberata per evaporazione dalla maggior parte dell'acido in eccesso, e diluita con una goccia d'acqua, dà, con l'aggiunta di un granuletto di acido ossalico, la ben nota reazione del cerio, nella maniera più nitida e sicura. Salvo il ferro, la cui origine è facile a riconoscere, nessuna traccia di altri metalli potei constatare, quantunque abbia a tale scopo sacrificato vari dei non molti cristallini disponibili.

Quanto alla identificazione specifica del minerale, tra i carbonati di cerio noti finora era da escludersi subito, per le proprietà morfologiche ed ottiche, la *parisite*, già trovata da Tacconi a Montorfano ⁽¹⁾. Restavano la *weibyeite* di Brögger ⁽²⁾ e la *ancilite* di Flink ⁽³⁾, rombiche entrambe. Ma

(1) E. Tacconi, *Ulteriori osservazioni sopra i minerali del granito di Montorfano*. Rendic. della R. Acc. dei Lincei, vol. XIV, serie 5^a, fasc. 2^o, an. 1905.

(2) W. C. Brögger, *Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der Südnorwegischen Augit- und Nephelinsyenite*. Zeitschr. f. Kryst. XVI, 1890, pag. 650.

(3) G. Flink, *On the minerals from Narsarsuk on the firth of Tunugliarfik in Southern Greenland*. Meddelelser om Gronland, 1899, XXIV, pag. 49 dell'estratto.

quest'ultima ha sviluppo pseudopiramidale, per combinazione di due prismi rombici, come bene si rileva anche dalla fig. 3, tav. III, del Flink, mentre nel nostro minerale, come in quello di Brögger, l'abito è veramente bipiramidale rombico, e le estinzioni diagonali. Il dubbio, quindi, più non era possibile; ma per maggiore sicurezza della determinazione volli tentar di portare al goniometro il più bello dei cristallini da me staccati. Non senza pena potei misurare, sopra due spigoli omologhi, l'angolo (111) . (11 $\bar{1}$), ottenendo valori di 94°.40' e 96°.20' (media 95°.30'), abbastanza ben corrispondenti al valore dato da Brögger, di 95°.59'. Una sol volta invece, al bagliore incerto delle faccette, curve e striate, potei misurare lo spigolo (111) . (1 $\bar{1}$ 1), trovando un valore di circa 54°, che ricorda non troppo da lontano quello dato da Brögger, di 56°.44'.

La grande rarità del materiale, e la estrema piccolezza dei cristalli mi impedirono ulteriori ricerche; potei solo osservare che il minerale va a fondo nella soluzione di Thoulet concentrata, di $d = 3.19$. Io però credo che quanto sopra esposi giustifichi il riferimento dei nostri cristallini alla *weibyeite*. Anche nelle druse pegmatitiche del granito di Baveno, come in quelle di Montorfano, si trovano dunque, benchè in quantità estremamente scarsa, carbonati di terre rare.

Ma assai maggiore importanza mi sembra presentare un'altra specie, tra quelle di Baveno dall'ing. Bazzi notate come critiche e singolari. Si tratta di un minerale che si presenta esso pure assai raramente — fu anzi osservato solo nei frammenti di una unica grande geode — in forma di fascetti prismatici di un bellissimo colore azzurro chiaro, impiantati, con molta muscovite secondaria incrostante a piccole rosette, poca laumontite, e albite in nitidi cristallini limpidi e incolori, su cristalli di quarzo ed ortoclasio roseo.

Lo studio morfologico e ottico fu agevole cosa, trattandosi di prismetti che possono raggiungere anche, in qualche esemplare, due mm. di lunghezza, per qualche decimo di mm. di spessore. I prismi sono esagonali, un poco assottigliati verso l'estremità, che è troncata da una nitida faccetta di base; quando sono fascicolati, all'estremità libera si suddividono in vari sottilissimi, ma nitidi subindividui; talora tendono ad assumere quella forma a barileto che è tanto caratteristica per i minerali del gruppo della piromorfite.

Non si osserva sfaldatura distinta; ma è facile, rompendo trasversalmente uno dei cristallini, ottenere un moncone giacente sulla base. Si può così constatare, mediante la figura di interferenza, che il minerale è uniasico, con carattere ottico negativo; la figura uniasica si presenta nitida, senza deformazioni od anomalie sensibili. La lucentezza è vitrea; la trasparenza quasi perfetta nei minori individui. La birifrazione è energica; il potere rifrangente forte, all'incirca come nella tormalina; gli strati successivi presentano qualche diversità rispetto alla intensità della colorazione, alla birifrazione e al potere rifrangente. Con miscele di monobromonaftalina e

olio di vaselina potei determinare con sufficiente esattezza ($\pm 0,001$) gli indici principali di rifrazione, mediante l'osservazione della linea di Becke. Ottenni:

per il nucleo interno $\varepsilon = 1,608$; $\omega = 1,626$;
per la zona più esterna $\varepsilon = 1,602$; $\omega = 1,623$;

valori tutti riferiti, si intende, alla luce di sodio.

Il pleocroismo è bellissimo; e precisamente si ha:

e = azzurro-cielo intenso;

o = giallo verdognolo, estremamente pallido, quasi incolore.

L'assorbimento è dunque inverso di quello, ben noto, della tormalina.

Il p. sp. determinato con la soluzione di Thoulet, sopra alcuni frammenti purissimi, fu trovato = 2,80.

La durezza è = $6 \frac{1}{2}$.

Al cannello il minerale diventa scuro, opaco, lucido di smalto alla superficie, ma non fonde. La reazione del Bo, eseguita tre volte di seguito, con ogni cura, alla fiamma, alternando con prove di confronto su eguali quantità di tormalina, riuscì costantemente e assolutamente negativa.

Dagli acidi forti, salvo il fluoridrico, il minerale è affatto inattaccabile. Fuso con bisolfato potassico, viene scomposto con molta difficoltà; la soluzione solforica, saggjata con H_2O_2 , non dà traccia della reazione, tanto sensibile, del TiO_2 .

Da HFl fumante, freddo, sopra un portaggetti difeso con balsamo ben cotto, il nostro minerale è abbastanza rapidamente attaccato; dopo lenta evaporazione, si nota la formazione di *pochissimi* nitidi cristalli esagonali di fluosilicato sodico; si intende bene che il balsamo è intatto, e il vetro non attaccato.

Polverizzato e fuso con carbonato sodico secco, il minerale si disgrega facilmente; riprendendo con HCl secondo il notissimo metodo, si può riconoscere con sicurezza la presenza di SiO_2 come componente essenziale. Il soluto, filtrato, precipita abbondantemente con NH_3 ; questo precipitato, fiocoso, giallognolo per Fe, lavato, si ridiscioglie facilmente e completamente in HCl diluito, freddo. La più accurata ricerca, anche microchimica, di Al e Be, da me prima sospettati presenti, riuscì sempre assolutamente negativa. Notai invece la presenza di sensibile quantità di Fe, e sopra tutto la formazione di un precipitato relativamente abbondante, bianco, prima fiocoso, che poi diventa cristallino, determinato dalla aggiunta di acido ossalico alla soluzione cloridrica sensibilmente acida.

Constatata così la presenza di notevole quantità di terre rare, non essendo la massa del minerale disponibile sufficiente ad una separazione

completa e sistematica, eseguii una serie di prove microchimiche, sussidiate da numerosissimi saggi di confronto sui composti delle diverse terre rare più importanti, e relative miscele. Nel corso di tali prove giunsi alla persuasione che il reattivo microchimico il quale determina la formazione di prodotti più distinti e caratteristici, e permette le più sicure conclusioni, è ancora l'acido ossalico.

Una goccia della soluzione cloridrica del precipitato ottenuto con NH_3 , leggermente acida, con l'aggiunta di un granuletto di $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, lascia prima riconoscere la formazione di aghetti sottili, con viva birifrazione ed estin-

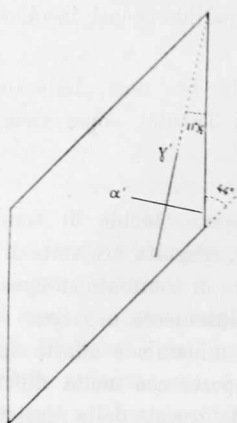


FIG. 1.

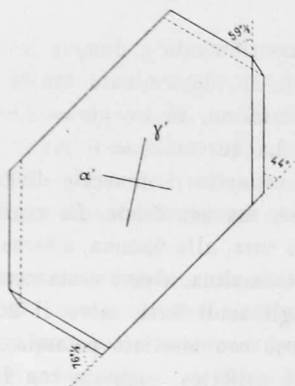


FIG. 2.

zione positiva parallela all'allungamento, riuniti in croci rettangole, o in gruppi stellati a sei raggi, o in ciuffetti raggiati più complessi; l'aspetto e i caratteri di questo prodotto di reazione son proprio gli stessi degli ossalati dei metalli appartenenti al gruppo del cerio.

Ma più abbondante e caratteristico è un altro prodotto, che si forma poco dopo, in cristallini più grossi assai, e meglio distinti, evidentemente perchè il composto è relativamente più solubile. Si tratta di laminette rombe, nitidissime, con angolo di circa 44° ; la birifrazione ne è vivissima; la direzione di estinzione otticamente positiva fa un angolo di $11^\circ \frac{1}{2}$ con uno dei lati, nell'angolo acuto del contorno rombico (fig. 1). Quando la sostanza sia più abbondante, e la goccia di soluzione, molto diluita, si lasci concentrare assai lentamente, si possono avere cristallini più grossetti, del tipo di quelli della fig. 2. Questi sono ancora tabulari; la larga faccia su cui riposano è tagliata, oltre che da due facce di un pinacoide quasi normale ad essa (lati lunghi) e dalle due facce di un altro pinacoide ad essa molto obliquo (lati medi, che fanno 44° coi primi), anche dalle due facce, pure

molto oblique, di un terzo pinacoide, le cui tracce (lati corti) troncano non simmetricamente l'angolo acuto della sezione romba formata dai precedenti; gli angoli esterni del contorno esagono sono, come si può rilevare dalla figura, di 44° , $59^\circ \frac{1}{2}$ e $76^\circ \frac{1}{2}$.

L'obliquità dei pinacoidi, visibile nettamente e costantemente (cfr. figura 2), basta a stabilire che i cristalli sono triclini, e non monoclini giacenti su (010), come si poteva sospettare dalla ispezione superficiale delle laminette più semplici e più sottili; in tutte, del resto, si può riconoscere che dalla larga faccia su cui riposano esce una bisettrice dell'angolo degli A. O., con sensibile e costante, per quanto non grande, obliquità. Qualche volta queste laminette si riuniscono a gruppetti raggiati o stellati, di pochi individui.

Più tardi ancora, ai margini del preparato, con la quasi completa evaporazione del solvente, insieme coi cristalli di acido ossalico in eccesso, si nota la formazione di piccolissimi ma nitidissimi rombododecaedri, perfettamente incolori ed isotropi.

Tre volte ho proceduto alla disaggregazione di piccole quantità di materiale puro, non ostante la difficoltà di ottenerlo; e tutte e tre le volte ottenni gli stessi risultati, con nitidezza e precisione mirabili.

Ma con ciò non ero avanzato di molto, perchè non sapevo a quale elemento raro poter attribuire la formazione di così distinti prodotti. Invano avevo sperimentato ripetute volte con acido ossalico sui composti di cerio, lantanio, neodimio, praseodimio, ittrio, erbio, itterbio, zirconio e torio, e loro miscele; mai ero riuscito a ottenere qualche cosa di pur lontanamente simile. Restava da provare lo scandio, al quale, per vero dire, mi facevan pensare insistentemente, oltre alla diffusione di tale elemento nei graniti, dimostrata dai recenti lavori spettrografici di Eberhard (¹), sopra tutto il peso specifico, relativamente assai basso, del minerale in questione.

Non essendo tuttavia riuscito a procurarmi, nè presso colleghi, nè presso i principali negozianti di prodotti chimici da me interpellati, una piccola quantità di un composto di scandio puro, mi decisi a rivolgermi al prof. R. J. Meyer di Berlino, ben noto per numerosi lavori sulle terre rare, e in modo particolare per il suo metodo di separazione dello scandio dagli altri elementi rari, e per le ricerche sue e dei suoi allievi sopra i composti di questo rarissimo elemento (²). Il prof. Meyer, con gentilezza veramente squisita, della quale gli resterò perennemente e profondamente grato, mi

(¹) G. Eberhard, *Ueber die weite Verbreitung des Scandium auf der Erde*, I Sitzb. d. K. preuss. Akad. d. Wiss., an. 1908, XXXVIII, pag. 851; II ibid., an. 1910, XXII, pag. 404.

(²) Ved. riass. tali ricerche nella recente Memoria sintetica: R. J. Meyer, *Ueber das Skandium. Zusammenfassende Mitteilung über Vorkommen, Darstellung und Chemie des Skandiums*. Zeit. für anorg. Chemie, 86, an. 1914, pag. 257.

mandò subito in dono una notevole quantità di cloruro di scandio puro, di sua preparazione. Con questo prezioso prodotto mi fu agevole di persuadermi che il mio sospetto era fondato: il minerale azzurro del granito di Baveno è realmente un composto di scandio.

Infatti, le soluzioni diluitissime di $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, leggermente acide per HCl , saggiate con qualche granulo di acido ossalico, lasciarono sempre riconoscere la formazione di bei cristallini tabulari, a contorno rombico od esagonale, *assolutamente identici*, per valori angolari e per orientazione ottica, a quelli osservati nella soluzione cloridrica del precipitato del gruppo NH_3 ottenuto dal minerale in questione. Nè basta: ai margini del preparato, dopo evaporazione quasi totale, insieme coi cristalli di acido ossalico in eccesso, mi fu agevole di riconoscere anche nei preparati di puro scandio quei piccoli rombododecaedri, così nitidi e così problematici, da me osservati nei primi miei preparati.

Restava da vedersi a che cosa essi potessero attribuirsi; dovendo le lamine rombe riferirsi all'ossalato di scandio $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ già descritto dal prof. R. J. Meyer (« *Enthält die Lösung viel Säure, so bildet sie sich erst allmählich in Form schön irisierender Blättchen* », loc. cit., pag. 284), e non essendo verosimile una così sensibile impurità, comune al mio minerale e al prodotto inviatomi da questo scienziato, mi parve probabile che si trattasse di un sale acido, più solubile, e stabile solamente in presenza di un grande eccesso di $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$. Numerose prove microchimiche eseguite sopra soluzioni diluitissime di cloruro di Sc, acide per HCl , con aggiunta di quantità gradatamente crescenti di acido ossalico, mi permisero infatti di riconoscere che, quando l'acido ossalico è scarso, si formano solo ed esclusivamente le tavolette rombe; se l'acido ossalico è in eccesso, ai margini della goccia, dove con la evaporazione si formano i cristalli dell'acido libero, si ha anche sempre formazione di rombododecaedri. Qualora l'eccesso di $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ sia fortissimo, questi ultimi si formano anche nel bel mezzo del preparato, ma sempre da ultimi. Il composto prevalente è dunque dato dalle tavolette rombe od esagone sopra descritte; queste non mancano mai, e formano veramente il prodotto caratteristico della reazione microchimica dello scandio: prodotto che permette di differenziare questo metallo, senza esitazione, da tutti gli altri delle terre rare da me esaminate, e di riconoscerlo anche nelle miscele.

Le dimensioni dei rombododecaedri sono anche notevolmente minori di quelle delle tavolette rombe; in queste la dimensione massima può agevolmente raggiungere mezzo millimetro, mentre i rombododecaedri raramente raggiungono 0,05 mm., e per lo più stanno fra 0,02 e 0,03 mm. Che si tratti di un sale acido, mi par certo; anche perchè tali rombododecaedri, isolati, separandoli dall'eccesso di acido ossalico libero, e bagnati con pochissima acqua, si scompongono e si intorbidano; con più acqua si sciolgono, ma la

soluzione evaporata non ridà i cristalli primitivi, bensì piccole tavolette rombe. Queste ultime invece, riprese con acqua fino a dissoluzione, si riformano inalterate con la evaporazione.

Da quanto sono venuto esponendo risulta, parmi, che il minerale azzurro di Baveno è un silicato di scandio, con altri metalli di terre rare (cerio?), ferro e poco sodio. Si tratta evidentemente di una specie nuova, importante sopra tutto perchè questo sembra finora essere l'unico minerale nel quale lo scandio sia un componente essenziale (com'è noto, dalle ultime osservazioni di Eberhard risulta che ciò non può dirsi della wiikite). Di una analisi completa e precisa, anche solamente qualitativa, non è il caso di parlare, data la piccolissima quantità di materiale finora disponibile (tutto insieme il materiale puro da me riunito, saccheggiando i pezzi più ricchi messi a mia disposizione dall'amico ing. Bazzi, raggiunse forse sette od otto centigrammi, quasi interamente consumati nei vari saggi analitici); ma poi che la specie è perfettamente identificata morfologicamente e fisicamente, e noti ne sono almeno i principali componenti, credo di essere in diritto di dar ad essa un nome, chiamandola *bazzite*, in omaggio a colui che l'ha scoperta, riconoscendo fra mille e mille esemplari del nostro granito i minuscoli e rarissimi cristallini azzurri, tanto interessanti e degni di studio.

Matematica. — *Formole di derivazione funzionale.* Nota di E. DANIELE, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Raccolgo in questa Nota, ed in una successiva, alcune formole che danno le derivate di funzioni di linee espresse in forma analitica esplicita. Più che altro, veramente, le funzioni che io considero appartengono al tipo delle funzioni composte; e comprendono all'incirca, o si estendono facilmente a comprendere, i più notevoli casi di derivazione di funzioni esplicite, che si trovano sparsi nei lavori dei vari autori, tralasciando quello delle funzioni analoghe ai polinomii, trattato esaurientemente dal prof. Volterra nel cap. I delle *Leçons sur les équations intégrales et les équations integro-différentielles*.

È noto, tuttavia, quanto sia limitato l'insieme di tali casi, e come d'altra parte non si veda, per le funzioni di linee, la possibilità di una classificazione analoga a quella che si fa per le funzioni ordinarie, che permette di compendiare in una tabella di formole tutto quanto occorre per la derivazione di una qualsiasi funzione del tipo algebrico o trascendente elementare. Perciò, una approfondita esposizione del calcolo delle derivate funzionali dovrebbe inevitabilmente rivolgersi alle funzioni implicite, dove il problema si presenta sotto un aspetto molto più vario e più complicato che non nel corrispondente caso delle funzioni ordinarie. Le Note attuali si possono dunque