

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. — *A proposito dell'azione della hauerite sull'argento e sul rame* ⁽¹⁾. Nota di E. QUERCIGH, presentata dal Socio C. F. PARONA.

Alcuni anni fa, il prof. Giovanni Strüver ebbe occasione di osservare ⁽²⁾ l'alterazione prodotta dai cristalli di hauerite sull'argento e sul rame metallici, alterazione che si manifesta colla formazione dei solfuri corrispondenti.

Egli osservò, infatti, che cristalli e solidi di sfaldatura della hauerite appoggiati su lamine levigate e pulite dei due metalli accennati, vi producono, dopo un più o meno lungo periodo di permanenza, una macchia bruna o nera, avente la forma della superficie piana del minerale secondo la quale avviene il contatto; se la durata dell'esperienza si prolunga di molto, l'annerimento si manifesta anche nelle parti circostanti, immediatamente vicine, con intensità, però, rapidamente decrescente.

Il colore bruno-nero dell'impronta, che la faccia del minerale lascia sul metallo, non è uniforme: esso è generalmente molto più debole in corrispondenza alla parte centrale della faccia stessa, e l'alterazione che questa subisce durante il contatto sembra più rapida di quanto non si verifica ordinariamente nella hauerite esposta all'aria.

Le osservazioni relative a tale argomento sono contenute, insieme con altre d'indole analoga, nella Nota citata ed in un'altra ⁽³⁾ che la seguì a brevissima distanza; in esse il compianto mineralista si limitava ad un'esposizione obiettiva dei fatti da lui osservati, che gli suggerivano la possibilità di una reazione chimica fra la hauerite e l'argento od il rame, ed esprimeva il desiderio che altri, potendolo fare, s'impossessasse dell'argomento. Scriveva, infatti ⁽⁴⁾: « non avrei naturalmente discaro se altri che hanno a disposizione un laboratorio chimico, e soprattutto i giovani, i quali hanno più fondata speranza di vedere la fine delle esperienze intraprese, volessero impossessarsi dell'argomento ».

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

⁽²⁾ G. Struever, *Azione chimica tra la hauerite ed alcuni metalli a temperatura ordinaria ed a secco*. Rend. Accad. Lincei X (1901), 1° sem., pag. 124.

⁽³⁾ G. Struever, *Azione chimica dei solfuri di ferro e del solfo nativo sul rame e sull'argento a temperatura ordinaria ed a secco*. Rend. Accad. Linc., X (1901), 1° sem., pag. 233.

⁽⁴⁾ loc. cit., pag. 127.

Le interessanti esperienze del prof. Strüver sono rimaste, per parecchi anni, senza sèguito; solo recentemente il Beutell ⁽¹⁾, con una particolareggiata serie di osservazioni, ha ripreso l'argomento, arrivando, però, ad una conclusione ben diversa: egli, infatti, esclude assolutamente un'eventuale reazione, allo stato solido, fra la hauerite e l'argento ed il rame, ammessa dallo Strüver, ed attribuisce l'annerimento di questi metalli, nelle condizioni indicate, unicamente allo zolfo prodottosi per la scomposizione del minerale causata dall'aria atmosferica, zolfo che, avendo, alla pressione e temperatura ordinarie, una discreta tensione di vapore, rende possibile, com'è ovvio, la sua azione anche in punti relativamente distanti da quelli in cui si è formato.

Queste conclusioni non mi sembrarono pienamente giustificate dalle ricerche del Beutell, e, dato l'interesse che mi parve presentasse questo problema, decisi di eseguire qualche nuova esperienza in proposito.

Mentre mi accingevo a comunicare privatamente al prof. Strüver i miei risultati, — i quali rettificano le conclusioni di Beutell nel senso che dimostrano, oltre alla capacità della hauerite di agire sull'argento e sul rame per mezzo dei vapori di zolfo originatisi nella notissima scomposizione del minerale all'aria, anche quella di reagire allo stato solido coi detti metalli, conformemente all'opinione avanzata dal prof. Strüver, — giunse improvvisa la notizia, triste per la mineralogia, tristissima per quella italiana in particolare, della morte dell'illustre scienziato.

Esporrò quindi in questa Nota le mie osservazioni e le deduzioni che da esse sembrano giustificate, tanto più che così mi è possibile di compiere l'opera gradita di dimostrare come le vedute del compianto Maestro, ben noto per la precisione ed il rigore delle sue indagini scientifiche, corrispondano, anche su questo argomento —, contrariamente alla supposizione di Beutell —, completamente alla realtà delle cose.

Il Beutell constatò anzitutto, come già aveva fatto lo Strüver, che la macchia nera della hauerite si estende tutt'intorno un po' al di là dei limiti della superficie di contatto fra essa e l'argento. Quest'azione, però, che dimostra la presenza di zolfo libero — il quale, com'è noto, agisce anche a distanza, possedendo una discreta tensione di vapore alla temperatura ordinaria —, non esclude in alcun modo la possibilità di una reazione, allo stato solido, fra il minerale ed il metallo.

Lo stesso si deve convenire rispetto all'altro fatto osservato dal Beutell, e parimenti già messo in evidenza dallo Strüver, che, cioè, le macchie hanno i bordi molto marcati, mentre verso la parte centrale possiedono un colore

(¹) A. Beutell, *Die Zersetzung des Hauerits an der Luft und die dadurch hervorgerufene Einwirkung auf Silber und Kupfer*. Centralblatt f. Min. Geol. u. Pal. (1913), 758 (Dezember).

assai più debole, colore che solo col lungo prolungarsi dell'esperienza va diventando lentamente più carico; anche qui si mette bene in luce l'azione dell'aria e quella conseguente dello zolfo come prodotto di scomposizione del minerale, ma non si può escludere la reazione allo stato solido, tanto più che, siccome quest'ultima avviene solo quando si verifica un contatto diretto ed intimo, si possono avere gravi dubbj sulla perfezione dell'aderenza nei casi in cui, come nelle esperienze di Beutell, il cristallo di hauerite stava appoggiato semplicemente sulla lamina d'argento.

Un'altra esperienza, e la più conclusiva in apparenza, fu eseguita dal Beutell: la polvere di hauerite, riscaldata a 50° nel vuoto eseguito colla sua pompa a mercurio ⁽¹⁾, dava un sublimato di zolfo, e si mostrava, in seguito, inattiva verso l'argento. Analogo comportamento dimostrò un cubetto di sfaldatura di hauerite di 5 mm. di lato.

A me sembra che in queste ultime esperienze rimanga maggiormente problematico il contatto fra l'hauerite ed il metallo: infatti, è evidente che, se un sublimato di zolfo si verifica nelle condizioni suddette, non possiamo più avere la certezza che la superficie esterna dei granuli di polvere o del cubo di sfaldatura sia costituita da hauerite inalterata, ed appare giustificato il dubbio che il contatto diretto e perfetto abbia luogo fra le due sostanze quando, dopo eseguito il vuoto ed il riscaldamento a 50°, esse vengono, con opportune manipolazioni, portate in vicinanza.

In tutta l'esposizione, molto particolareggiata, fatta dal Beutell, non si trova cenno di alcuna precauzione presa per assicurarsi un contatto intimo fra il minerale fresco ed il metallo.

Per dimostrare che una reazione chimica fra solidi non si verifica in questo caso, sarebbe stato necessario di provare che, nonostante il contatto perfetto, l'azione non si manifesta nemmeno in piccolissima misura.

Io ho incominciato col premere in una morsa una lamina d'argento piana e smerigliata di fresco, contro una faccia di sfaldatura, molto piana e splendente, della hauerite di Raddusa (che devo alla cortesia del prof. Zambonini, il quale me ne regalò, qualche anno fa, dei bellissimi esemplari, per servirmene in altre ricerche).

Dopo circa 40 ore, la superficie dell'argento corrispondente alla faccia del minerale apparve leggermente, ma decisamente imbrunita in corrispondenza ai punti in cui il contatto era stato più perfetto (messi in evidenza dalla deformazione subita dalla lamina, la quale aveva uno spessore di mm. 0,5 ed era separata dalla morsa per mezzo di un interposto disco di cartone d'amianto), con delle striature nere qua e là, le quali si trovano, come poi verificai, in corrispondenza delle sottilissime linee di frattura del

⁽¹⁾ A. Beutell, *Neue automatische Quecksilberluftpumpe*. Chemiker Zeitung, an. 1910, n. 150, pag. 1352.

minerale, nelle quali, come lo stesso Beutell ammette in un'osservazione analoga, probabilmente si è insinuata col tempo l'azione dell'aria.

Per escludere l'azione dell'aria atmosferica, ho, poi, eseguito la pulitura della lamina d'argento sotto il toluolo contenuto in apposita bacinella; nello stesso modo ho pulito colla carta smerigliata una faccia d'ottaedro del minerale, e, mantenendo le sostanze sempre sotto il toluolo, le ho sovrapposte e strette, — per quanto fu possibile, senza incorrere nel pericolo di provocare la rottura del cristallo — in una morsetta.

Dopo 24 ore di riposo sotto il toluolo, la lamina mostrò un notevole imbrunimento in corrispondenza alla faccia del cristallo. Quest'esperienza fu ripetuta moltissime volte senza levare le sostanze dal toluolo e smerigliando sempre accuratamente le due superfici di contatto; fu anche modificata ricorrendo a superficie di sfaldatura della hauerite, ottenute operando sempre sotto toluolo, ed ebbi così costantemente i medesimi risultati.

Tre sono le ipotesi che si possono avanzare per spiegare questi fatti:

- 1°) reazione, allo stato solido, fra hauerite ed argento;
- 2°) azione del toluolo sulla hauerite, cioè capacità di sottrarne una parte dello zolfo che viene fissato dall'argento in immediata vicinanza;
- 3°) presenza di zolfo libero o di idrogeno solforato nel minerale di Raddusa.

Sarèbbe ammissibile, inoltre, la concomitanza di due o tutte queste possibilità.

Che la hauerite di Raddusa contenga dello zolfo libero, non pare probabile se si considera l'analisi che ne fece il prof. Eugenio Scacchi⁽¹⁾, trovandosi il 46,05 % di manganese ed il 53,76 di zolfo, mentre la formola $Mn S_2$ richiederebbe, per tale quantità di manganese, il 53,77 di zolfo; ad ogni modo io ho distrutto il valore di questa ipotetica obiezione col tenere sotto toluolo la superficie levigata della hauerite, per 24 ore, separata dall'argento prima di sovrapporla a questo: è evidente che il toluolo in questo intervallo di tempo ha avuto modo di sciogliere ed asportare lo zolfo libero eventualmente esistente alla superficie, tanto più che non ho mancato di strofinare, di tanto in tanto, la faccia in quistione sopra un pezzo di velluto posto al fondo della bacinella.

Siccome anche con tale precauzione la macchia bruna si manifestò dopo il contatto fra le due sostanze effettuato per mezzo della morsetta, credo che più non sia sostenibile l'attribuire allo zolfo libero tale fenomeno.

Anche l'ipotesi che il toluolo abbia la capacità di sottrarre dello zolfo alla hauerite, quantunque si sappia che in tale minerale la metà dello zolfo è molto debolmente legata, appare poco fondata dopo l'esperienza precedente,

⁽¹⁾ Eugenio Scacchi, *Sulla hauerite delle solfare di Raddusa in Sicilia*. Rend. R. Accad. d. scienze fis. e mat. Napoli, aprile (1890).

poichè, in tal caso, in 24 ore il toluolo avrebbe ben potuto asportare dello zolfo dalla superficie del cristallo, formandovi in tal modo un esilissimo strato di alabandina la cui azione sull'argento sarebbe ancora più difficile a spiegare, volendo escludere la reazione allo stato solido.

Ad ogni modo, io ho voluto fare un'altra esperienza: un cristallino di hauerite fu accuratamente privato dallo strato superficiale di prodotti d'alterazione, e quindi porfirizzato accuratamente in mortaio d'agata sotto il toluolo. Lasciata quindi depositare la polvere finissima in fondo al mortaio, fu esportata con una pipetta la maggior parte del liquido soprastante, rimpiazzandolo con del nuovo e ripetendo l'operazione un paio di volte nell'intento di allontanare tutto lo zolfo, presente come tale, nelle fenditure microscopiche che esistono spesso nei cristalli di hauerite in direzione dei piani di sfaldatura, fenditure in cui, attraverso il tempo, l'aria atmosferica od altri agenti hanno prodotto una lieve alterazione che si può constatare sfaldando minutamente un cristallo: si osservano infatti, generalmente, fra la maggior parte delle superficie di sfaldatura brillanti e freschissime, alcune poche che sono matte e grigiastre.

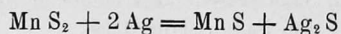
Il liquido di lavaggio, filtrato in pesafiltri tarato, fu evaporato lentamente ed il residuo tenuissimo, costituito da zolfo, fu pesato. Da gr. 1.000 di hauerite ottenni così g. 0.000 3 di zolfo, cioè il 0.3 ‰: quantità, come si vede, molto piccola.

La polvere di hauerite fu in tutte queste osservazioni tenuta costantemente sotto toluolo, e l'operazione di lavaggio fu in seguito eseguita parecchie volte ad intervalli di tre o quattro giorni. L'evaporazione del toluolo di lavaggio mise in evidenza che nessuna azione sensibile, nelle mie condizioni, è esercitata da questo solvente sulla hauerite pura, e con ciò rimangono maggiormente da escludersi le ipotesi 2^a e 3^a.

Dopo che per varie settimane la polvere di hauerite fu sottoposta a questo trattamento, ne ho posto una porzione fra due lamine di argento levigate e pulite di fresco, agendo sempre sotto toluolo, ed ho stretto fortemente il tutto nella solita morsetta. In 24 ore, la macchia bruna, in corrispondenza ai punti di contatto, è comparsa come al solito. Sembra, da quanto dissi, che la prima delle tre ipotesi menzionate sia la più verosimile, poichè non mi pare che il fenomeno sia altrimenti spiegabile che coll'ammissione di una reazione chimica fra hauerite ed argento.

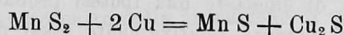
Il rame si comporta in modo analogo all'argento; dato il colore del metallo, il fenomeno si manifesta in modo molto meno evidente ma non dubbio.

Non è ammissibile che la pressione, molto piccola del resto, esercitata in tutte queste esperienze fra le due sostanze reagenti, abbia influenza favorevole alla reazione, e tanto meno che ne sia la causa unica, perchè la reazione:



avviene con un leggero aumento di volume e quindi non potrà essere che ostacolata da un aumento di pressione.

Anche nel caso del rame si calcola che la reazione:



avviene con una leggerissima variazione di volume, ciò che esclude una sensibile influenza delle piccole pressioni sull'andamento della reazione stessa.

Da quanto esposti, sembra giustificata la conclusione che, mentre le ricerche di Beutell dimostrarono ad esuberanza l'azione dell'aria sull'hauerite che si manifesta con liberazione di zolfo, esse però non esclusero in alcun modo la possibilità di una reazione chimica allo stato solido; tale possibilità risulta evidente dalle mie esperienze.

L'azione è molto maggiore, com'è ovvio, alla presenza dell'aria, poichè in tal caso si verifica, inoltre, la liberazione di zolfo elementare, in modo analogo a quanto fu verificato per la cobaltite (1), il glaucodoto (2), l'arsenopirite (3), ecc. dallo stesso Beutell. Lo zolfo, avendo una discreta tensione di vapore a temperatura ordinaria, agisce anche a distanza, e si può dire che, dopo avvenuta l'alterazione superficiale dell'hauerite in contatto coll'argento, ogni ulteriore annerimento di questo è dovuto esclusivamente ai vapori di zolfo.

Biologia. — *Una ipotesi biologica sulla deposizione dello zolfo durante l'epoca gessoso-solfifera.* Nota I^a di G. BARGAGLI-PETRUCCI, presentata dal Corrisp. P. BACCARINI (4).

In una Nota su « l'origine biologica della *Terra di Siena* » (5) esposi le considerazioni che mi condussero a ritenere i depositi di terre gialle e

(1) A. Beutell, Chemisch-mineralogische Untersuchungen am Glanzkobalt, in Centralblatt f. Min. Geol. u. Pal. (1911) 663.

(2) Id., Chem.-min. Unters. am Glaukodot, loc. cit., pag. 411.

(3) Id., Chem.-min. Unters. am Arsenkies, loc. cit., pag. 316.

(4) Questa Nota era già in corso di stampa quando il *Chemischen Centralblatt* (1915, fasc. 7) ha pubblicato il riassunto di un interessante lavoro di Jacobsen pubblicato in *Folia microbiologica* (dic. 1914), dal quale risulta come da fanghi di diversa origine e da terra di giardino si possa ottenere un microorganismo (*Thiobacillus thioparus*) capace di decomporre H_2S in culture liquide di laboratorio, con formazione di piccole gocce molto rifrangenti di zolfo alla superficie del liquido di cultura all'esterno dei batterii. Lo zolfo così formato passerebbe poi lentamente ad acido solforico. Il *Thiobacillus thioparus* agirebbe anche qui da ossidante, ed è importante di notare l'analogia fra le osservazioni di Jacobsen e quelle eseguite sul *B. ferrigenus* alla regione boracifera. Il fenomeno sarebbe dunque assai più comune di quanto si credeva, e ciò rende più verosimile l'ipotesi.

(5) Bargagli-Petrucci G., *Sull'origine biologica della « Terra di Siena »*. (Mem. della R. Accad. dei Lincei, anno CCCIX, 1914).