

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

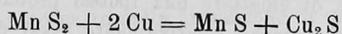
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

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<sup>a</sup> 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  $\text{H}_2\text{S}$  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).

bolari del monte Amiata come un prodotto del lavoro di microorganismi ossidanti, i quali avrebbero esercitato la loro azione, se non esclusiva, almeno preponderante, in seno ad acque lacustri di piccoli bacini montani.

Si trattava allora di emettere una ipotesi probabile sull'origine di formazioni sedimentari di potenza relativamente assai piccola: e tale ipotesi, suggerita dalle esperienze di laboratorio sul *Bacillus ferrigenus* <sup>(1)</sup>, trovò indirette conferme nelle osservazioni eseguite, non solo nella regione boracifera toscana dalla quale quel germe proveniva <sup>(2)</sup>, ma anche sulle acque di alcune sorgenti del monte Amiata; acque abbastanza ricche in deposito ferruginoso, che i chimici hanno trovate ozonizzate <sup>(3)</sup>, e nelle quali potei constatare la presenza di microorganismi, poco diversi dal *B. ferrigenus*, agenti in modo analogo sul loro contenuto ferroso <sup>(4)</sup>.

Un'altra serie di ricerche mi permise di osservare sperimentalmente che microorganismi ossidanti, quali il *B. ferrigenus*, sono capaci di agire anche sopra altri composti assai comuni in natura, quali l'idrogeno solforato ed i solfuri, alla ossidazione dei quali essi contribuiscono in modo diverso, secondo le condizioni nelle quali si trovano ad operare, riuscendo spesso, in determinati casi, alla liberazione dello zolfo dai suoi legami ed alla sua deposizione allo stato metalloidico <sup>(5)</sup>.

Da tali constatazioni nacque l'idea di prendere in esame quale potrebbe essere una eventuale azione, in natura, di grandi quantità di simili germi operanti in seno ad acque calde, lacustri o salmastre; e, benchè un accurato esame delle acque della regione boracifera non mi sia stato consentito, i fatti osservati e i dati raccolti in questa regione mi sono sembrati perfettamente concordanti con le ricerche eseguite in laboratorio, portandomi a ritenere che l'idrogeno solforato ed i solfuri, nelle loro trasformazioni chimiche, risentano, in maniera non dubbia, dell'opera di questi microorganismi.

La quantità di zolfo metalloidico che si deposita nelle incrostazioni così frequenti a Larderello e negli altri luoghi boraciferi, e quella che si può riscontrare nei fanghi circostanti a certi lagoni ed a certi soffioni, è ben poca cosa in confronto ai potenti depositi di questo metalloide che si incontrano nei terreni della formazione gessoso-solifera, tanto importante specialmente

<sup>(1)</sup> Bargagli-Petrucci G., *Studii della flora microscopica della regione boracifera toscana*. III. Il *Bacillus ferrigenus* n. sp. (N. Giorn. bot. it., nuova serie, vol. XX, an. 1913).

<sup>(2)</sup> Id., *Studii ecc.* IV. *L'origine biologica della lagonite* (ivi).

<sup>(3)</sup> Nasini e Porlezza, *Sulla esistenza di acque naturali ozonizzate ecc.* (Rend. della R. Accad. dei Lincei, classe di scienze fisiche, vol. XXI, pag. 740, an. 1912).

<sup>(4)</sup> Bargagli-Petrucci G., *Sulla presenza di Batteriacee ossidanti nelle acque ozonizzate delle Bagnore e dei Bagnoli sul monte Amiata*. Proc. verb. della Soc. bot. ital., seduta 14 giugno 1914.

<sup>(5)</sup> Idem., *Studii sulla flora microscopica della regione boracifera toscana*. V. *L'ossidazione biologica dell'idrogeno solforato* (N. Giorn. bot. it., nuova serie, vol. XXI, an. 1914).

nella Sicilia. Ciò non ostante, non mi è sembrato fuori di luogo il prendere in esame una interessante questione: se, cioè, e fino a qual punto si può supporre che azioni biologiche di microorganismi, e specialmente di batteriacee, possano avere avuto parte nella formazione di quei depositi. All'esame di questa ipotesi sono dedicate le considerazioni che seguono; considerazioni che, mi auguro, non sembreranno fantastiche anche a coloro che non consentissero nella mia ipotesi, perchè io credo non si possa ormai più dubitare della enorme influenza che gli esseri microscopici possono attualmente avere nelle trasformazioni della materia inorganica, e di quella che possono avere avuta nel passato, in epoche nelle quali la più elevata temperatura e l'esuberanza della vita vegetale ed animale dovevano essere particolarmente favorevoli alla moltiplicazione ed alla attività di quei germi; tanto meglio poi in assenza dell'uomo, che con la sua agricoltura e le sue industrie, con i suoi diboscamenti e le sue bonifiche, altera profondamente tanti fenomeni naturali e tanti aspetti della natura.

\* \* \*

Che lo zolfo ed il calcare solifero si siano depositati in bacini chiusi o semichiusi fu già sostenuto, con successo, da autori anche non molto recenti, contro la opinione di altri i quali mettevano in rapporto la formazione dei depositi di zolfo unicamente con i fenomeni vulcanici, che avrebbero determinato infiltrazioni di gas nelle rocce preesistenti, dove essi avrebbero depositato lo zolfo, oppure avrebbero determinate addirittura delle sublimazioni di questo elemento (1). Altri pensavano invece che la deposizione dello zolfo fosse avvenuta per effetto della decomposizione dell'acido solforico che avveniva in acque contenenti marne in sospensione (2), oppure la attribuivano alla decomposizione di questo gas per reazione dell'acido carbonico e dell'acqua sopra i solfuri, l'origine dei quali sarebbe stata dovuta alla riduzione del solfato di calce per mezzo di sostanze organiche (3).

Mottura scrisse a questo proposito, le seguenti parole:

« L'influenza del regno organico sulla produzione dello zolfo allo stato di libertà era già stata annunciata da Chaptal nel secolo scorso, abbenchè egli abbia errato nell'indicare il modo di generazione dello zolfo. Egli osserva, nella sua opera di Chimica, che lo zolfo trovato nei pozzi neri e quello trovato a Parigi nelle fosse dei baluardi antichi, allorchè questi vennero distrutti, debbono alla presenza delle sostanze organiche la loro origine ».

(1) Schwarzenberg, *Tecnologia dei prodotti chimici*, Braunschweig 1865.

(2) Maravigna, *Comptes rendus* VII, 1838.

(3) Paillette, *Comptes rendus* XVII, 1843.

Altrove lo stesso Mottura, parlando delle ipotesi emesse da Bischoff e Paillette i quali consideravano « il minerale di zolfo come il rappresentante « locale di uno strato di solfato di calcio associato a sostanze organiche », cerca di dimostrarne la inammissibilità, domandandosi fra le altre cose: « Per « quale ragione non venne ridotto il solfato di calce che si trova nei *partimenti*, ossia nelle parti più ricche, in sostanze bituminose, di tutta la « formazione solfifera? ».

« Per spiegare questa ipotesi », egli aggiunge, « è necessario di ammettere « che queste sostanze organiche fossero nel banco di minerale in propor- « zioni ragguardevoli, per dare origine ad una così importante formazione « di zolfo. Se questi esseri organici fossero esistiti, come si trovano im- « pronte di pesci, di legno fossile, e perfino delle foglie in stato di perfetta « conservazione, si dovrebbero rintracciare in quantità straordinaria i loro re- « sidui. Il legno fossile tuttavia, i pesci e le foglie, sono elementi rarissimi, « e servono, col loro stato di perfetta conservazione, a provare la quasi as- « soluta deficienza di esseri, sia vegetali sia animali, nel terreno solfifero, e « l'impossibilità della trasformazione locale del solfato di calce, dell'epoca « solfifera, nel minerale di zolfo » (1).

Pienamente d'accordo con questo autore nel ritenere improbabile una tale trasformazione del solfato di calce in minerale di zolfo, ho però riportato i precedenti brani per rilevare l'erroneità della illazione che egli trae a proposito dell'azione organica. Non è giusto infatti dire: *se esseri organici ci fossero stati, se ne troverebbero i resti*; occorre pensare anche a quegli esseri che, come le batteriacee, non possono lasciare traccia di sé, e che pure possono esercitare enormi influenze in natura.

Ma soprattutto intendo notare che l'idea di una azione organica, diretta o indiretta, nella formazione dei depositi solfiferi, è assai antica; e ciò è per me assai importante, benchè l'ipotesi che formulo sia assai diversa da quella immaginata dagli antichi autori e sostenuta anche da alcuni moderni. E a questo proposito è da ricordare anche l'ipotesi del Gemellaro (2) il quale pensava che lo zolfo provenisse da organismi animali (molluschi), nello stesso modo che il carbon fossile proviene da sostanze vegetali.

Per una non trascurabile coincidenza, gli esseri che con il loro comportamento nelle culture mi hanno suggerito la mia ipotesi, provenivano appunto da quella regione boracifera toscana che suggerì ad Hoffmann il seguente ravvicinamento: « In un periodo che è immediatamente successo alle « più recenti formazioni dei terreni secondarii », egli dice, « una gran parte « della Sicilia, in uno spazio geografico di 150 miglia quadrate, fu sotto- « posta all'azione di vapori carichi di zolfo, in quella guisa che le fumac-

(1) Mottura, *Sulla formazione terziaria della zona solfifera della Sicilia* (Mem. d. Com. Geol., vol. I, 1871).

(2) Gemellaro, *Atti dell'Acc. Gioenia di Catania*, vol. X, 1835.

« chie della Maremma toscana, da me precedentemente visitate, ancora chiaramente mi rappresentavano ».

Mottura però non sembrò accettare l'ipotesi che nelle acque dell'epoca solfifera e nella sovrastante atmosfera esistessero notevoli quantità di acido solfidrico, che con la sua decomposizione avrebbe determinato il deposito di zolfo. Egli osserva che ciò non avviene alle *Acque Albule* di Tivoli, dove l'acido solfidrico si disperde quasi completamente nell'atmosfera senza lasciare un apprezzabile residuo di zolfo nelle concrezioni calcaree (travertini) prodotte dal passaggio del bicarbonato in carbonato di calcio.

Partendo da tale osservazione, il Mottura esprime una ipotesi un poco diversa, ammettendo che le acque di quegli antichi laghi contenessero in soluzione, come materiale primo, del solfuro di calcio, proveniente forse dalla riduzione dei gessi sottostanti ai banchi di tripoli ed al calcare siliceo. Ammesso ciò, ritiene che la decomposizione del solfuro di calcio abbia dato, da un lato carbonato di calcio, e dall'altro idrogeno solforato, il quale, producendosi lentamente, e, per così dire, allo stato nascente, aveva agio di ossidarsi a mano a mano che si formava, producendo zolfo libero, senza disperdersi nell'atmosfera come avviene nei laghi di Tivoli.

L'una e l'altra ipotesi sulla natura del materiale primo che si offriva alla esplicazione del fenomeno, possono concordare con l'intervento in esso di una azione biologica, e non è da escludere che l'uno e l'altro caso possano essersi verificati, sia contemporaneamente, sia in località ed epoche diverse, benchè io propenda a credere più verosimile l'ipotesi che ammette la presenza di bicarbonato di calcio e di idrogeno solforato. Sulla possibile origine di quest'ultimo accennerò qualche cosa più oltre, senza pretendere di approfondire in questo senso le indagini e le ipotesi.

Un concetto, in qualche punto diverso da quello di Mottura, espone il Baldacci, il quale ritiene che i depositi di zolfo non abbiano origine lacustre, ma lagunare, o marina di basso fondo, fondandosi sul ritrovamento di alcuni fossili di pesci marini.

Non è da escludere questo concetto: anzi esso è estremamente probabile, come sembra venir confermato dalla posizione che le più importanti solfate occupano di fronte alle varie formazioni geologiche; ma ciò non influisce sulla ipotesi biologica della deposizione dello zolfo, poichè il fenomeno come è supposto da essa, può ugualmente essersi verificato in laghi di acqua dolce, come in lagune o in insenature marine, e nulla si sarebbe opposto a supporlo possibile anche in mare aperto.

\* \* \*

Esaminando i diversi sedimenti che si sono formati successivamente in questi bacini lacustri e lagunari, basta, per il mio scopo, incominciare da quello che in modo costante precede, in ordine di tempo, il minerale di

zolfo, e che conserva nel modo più certo la evidente impronta di una origine organica: il tripoli, costituito, come è noto, dai resti silicei di Diatomee.

Tralascio invece i sottostanti strati che non hanno, sotto il mio punto di vista, una speciale importanza, non ostante gli indizii che potrebbero suggerire intesessanti riflessioni, troppo vaghe per ora per essere qui riferite.

La massima potenza di questi banchi si aggira, secondo Mottura, fra i 30 e i 40 metri; ma può anche oltrepassarla. Questo potente deposito corrisponde in più grandiosa scala, ad una fase biologica analoga a quella di quei piccoli laghi dell'Amiata che sono oggi le cave di tripoli, ed analoga a quella che si verificò, per brevissimo periodo, in quegli altri bacini dello stesso monte, dove più tardi si sviluppò il processo biologico della deposizione dell'idrossido di ferro; fenomeno che condusse alla formazione delle terre gialle e bolari (Terra di Siena) (1). Durante quel periodo le acque dovevano essere assai limpide e pure, e non dovevano essere nè eccessivamente calde, nè troppo cariche di sostanze minerali; forse esse si rinnovavano abbastanza facilmente, perchè non potessero accumularsi e trasformarsi quei sali di calcio che avrebbero prodotto un notevole deposito di materiale calcareo.

Ma verso la fine di questo periodo biologico, caratterizzato dalla egemonia delle Diatomee, le condizioni devono essersi modificate. Forse le acque divennero più ricche in questi sali; forse, la temperatura divenne più elevata; forse modificazioni oro-idrografiche sopraggiunte resero più lento il rinnovarsi delle acque nei bacini, nei quali così vennero ad accumularsi, non solo sali minerali, specialmente calcarei, che si depositarono sopra le spoglie delle Diatomee, ma anche sostanze organiche provenienti principalmente appunto dalla decomposizione di un immenso numero di cadaveri di alghe. In questo periodo, a poco a poco, la vegetazione delle Diatomee si rallentò molto, e ad esso mi sembra corrispondere il deposito, più o meno potente, del *calcare siliceo*.

Non abbiamo dati per affermare o per negare la presenza, durante questi periodi, di idrogeno solforato disciolto nelle acque: ma esso non doveva certamente abbondare, specialmente durante il periodo di prevalenza delle Diatomee, o, se esisteva, si perdeva nell'atmosfera senza lasciare tracce; non troviamo infatti nè gessi, nè zolfo, almeno in quantità notevoli.

Ma esso deve essere ben presto comparso in abbondanza, qualunque sia stata la sua origine (emanazioni, fermentazioni di sostanze organiche, riduzioni di gessi, ecc.), ed allora, in quelle acque difficilmente rinnovantisi, ricche di sostanze organiche, assai ricche pure di bicarbonato di calcio, ed a temperatura piuttosto elevata, io suppongo abbia avuto principio il processo di

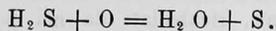
(1) Bargagli-Petrucci, *Sull'origine biologica della « Terra di Siena »* (loc. cit.).

ossidazione di questo gas, per opera dell'aria atmosferica in parte, ma principalmente sotto l'azione di microorganismi, che in quelle acque ed in quei fanghi, trovavano condizioni di vita favorevoli ad un rigoglioso sviluppo. E mentre il bicarbonato, trasformandosi in carbonato insolubile, precipitava verso il fondo, all'idrogeno solforato veniva impedita la dispersione nell'atmosfera dalla azione batterica che energicamente lo ossidava, liberando lo zolfo dai suoi legami chimici. Così si sarebbe formato il calcare solfifero che alimenta le industrie siciliane e di altre località.

Chè se invece si volesse supporre col Mottura, la presenza, nelle acque, di solfuro di calcio in soluzione, le cose non cambierebbero molto, perchè sappiamo che i germi ossidanti, del tipo *B. ferrigenus*, agiscono pure sui solfuri, e non sono dotati della proprietà, che hanno invece le Beggiatoacee, di ossidare ulteriormente lo zolfo conducendo alla formazione di solfati o di anidridi dello zolfo. Il *B. ferrigenus* infatti, coltivato in liquidi contenenti solfuro di sodio, sembra agire da ossidante, producendo, in primo luogo, zolfo, che, combinandosi poi con il solfito sodico, formatosi per ossidazione spontanea, conduce alla formazione di iposolfito invece che di solfato. Ove questa seconda reazione manchi, per l'assenza di elementi alcalini, il processo può limitarsi alla prima fase, e dare un deposito permanente di zolfo, (come ho veduto avvenire in alcuni fanghi della regione boracifera) mentre il calcio, sotto l'azione di anidride carbonica o di altri gas carbonati, sviluppati da organismi viventi o da sostanze organiche morte, passa allo stato di carbonato <sup>(1)</sup>.

Si avrebbe insomma un processo perfettamente analogo a quello che ritengo abbia dato origine alle terre gialle e bolari: possono essere state diverse le specie batteriche: certamente fu diverso il materiale primo e, per conseguenza, anche il prodotto finale; ma il processo biologico appare perfettamente analogo.

Bene inteso, però, che questa azione biologica deve intendersi nel senso di una potente cooperazione al processo chimico, e non come una azione esclusiva, potendo come è noto, l'idrogeno solforato trasformarsi spontaneamente in acqua e zolfo, secondo la equazione



Varie specie di microorganismi possono aver preso parte al fenomeno, e non è escluso che possano avervi contribuito anche quelle Beggiatoacee che, dopo avere accumulato nel loro protoplasma notevoli quantità di zolfo,

(1) Bargagli-Petrucci, *Studi sulla Flora microscopica della regione boracifera toscana*. V: *L'ossidazione biologica dell'idrogeno solforato (analisi chimiche del prof. M. Mayer)*. Nuovo Giornale botan. ital., vol. XXI, 1914.

alla loro morte lasciano un deposito di questo elemento in uno stato fisico tale da rendere facile la sua cristallizzazione, come ha dimostrato Winogradsky (<sup>1</sup>). Però non credo che siano state queste le forme prevalenti, perchè, dove esse esistono attualmente (e ciò non è raro), esse non formano notevoli depositi di zolfo; e poi è noto che esse molto spesso ossidano ulteriormente lo zolfo trasformandolo in anidride solforosa, che passa poi ad anidride solforica, dando così origine a solfati. Io penso, invece, che la principale parte del fenomeno spetti a batteriacee ossidanti, proprio come per i depositi di idrossido di ferro dell'Amiata.

Una prova assoluta di questa ipotesi non si ha, e forse non si avrà mai; ma sarà utile osservare con qualche dettaglio che essa spiega assai bene l'intima struttura dei depositi di zolfo, specialmente quando questo minerale presenta la così detta struttura *soriata*, nella quale sottili straterelli solfiferi si alternano con straterelli di calcare non solfifero, o molto povero di zolfo.

Chimica. — *Sullo stato dell'acido carbonico nel sangue.*  
II. *Mobilità dell'ione HCO<sub>3</sub>' alla temperatura 18° C.* Nota dei dottori E. D'AGOSTINO e G. QUAGLIARIELLO, presentata dal Corrisp. FILIPPO BOTTAZZI (<sup>2</sup>).

Questa ricerca ci è stata necessaria per preparare la via allo studio della dissociazione dei bicarbonati e dell'acido carbonico, studio che sarà pubblicato in seguito.

Esistono in letteratura soltanto i dati di Walker e Cormack (<sup>3</sup>), per la sola temperatura 18° C: questi autori hanno misurata la conduttività elettrica specifica di soluzioni abbastanza diluite di bicarbonato sodico, sia in acqua pura, che in acqua contenente un poco di acido carbonico. Le due serie di misure, in acqua pura ed in acqua carbonica, dettero risultati pressochè eguali, e perciò i detti autori credettero potere escludere che l'idrolisi del bicarbonato alteri notevolmente i valori della conduttività. I dati degli autori summentovati, ricalcolati da noi per la riduzione in Ohm reciproci e per l'adozione dei valori più recenti determinati dal Kohlrausch, sono i seguenti:

(<sup>1</sup>) Winogradsky, *Ueber Schwefelbakterien* (Bot. Zeitung, XLV, 1887; cfr. anche Stützer, *Die wichtigsten Lagerstätten der Nicht-Erze* (Berlin 1911), Bd. I, pag. 260.

(<sup>2</sup>) Nota I, cfr. questi Rendiconti (5), vol. XXIII, 1° sem., fasc. 10, pag. 844, a. 1914.

(<sup>3</sup>) Walker e Cormack, *Journ. chem. Soc.*, vol. 77, pag. 5, a. 1900, e Walker, *Zeitschr. f. physik. Ch.*, vol. 32, pag. 137, a. 1900.