

Mineralogia. — *Un nuovo minerale tra i prodotti secondari del giacimento di Capo Calamita (Isola d'Elba)* ^(*). Nota di CARLO L. GARAVELLI, presentata ^(**) dal Socio G. CAROBBI.

Nel corso di una serie di ricerche sulle mineralizzazioni ferrifere elbane, ho avuto occasione di raccogliere alcuni campioni, in cui è stato possibile identificare il ferriossalato potassico, fino ad ora mai rinvenuto in natura.

Gli esemplari esaminati furono raccolti nella parte centrale del giacimento ferrifero di Capo Calamita e precisamente al livello del Piano Patate, circa trecento metri più ad est del fabbricato degli impianti per l'aria compressa. La località è compresa nella zona di ossidazione del giacimento stesso: ivi la dolomia calcarea retica, sede normale della mineralizzazione metallifera, appare completamente ricoperta da una spessa coltre di limonite secondaria, terrosa e friabile tanto che su di essa ha potuto svilupparsi una vegetazione relativamente abbondante.

La massa fondamentale dei campioni raccolti è costituita da questa limonite bruna e terrosa, con qualche cristallo di color giallo-ambra ad *habitus* prismatico. Questo minerale fu identificato per oxalite e descritto in altro lavoro ⁽¹⁾. L'attento esame di molti tra i campioni raccolti ha mostrato anche la presenza di altri cristallini verdi e trasparenti, irregolarmente sparsi entro la massa fondamentale di limonite. Questo secondo minerale non si presentava mai, a differenza dell'oxalite, in individui impiantati alla superficie dei campioni, bensì in laminette quasi sempre interamente incluse nella limonite. Altri cristallini di questa sostanza furono rinvenuti, eccezionalmente, impiantati sulle pareti di alcune piccole cavità non beanti: questi ultimi individui presentavano, come ovvio, uno sviluppo più regolare di quelli inglobati nella pasta limonitica.

Poiché le caratteristiche di questi cristallini non si mostravano in accordo con quelle dei vari minerali secondari la cui presenza era lecito sospettare in una simile giacitura, fu deciso di intraprenderne lo studio dettagliato. Data la necessità di disporre del maggior quantitativo possibile di sostanza, fu proceduto ad una accurata separazione meccanica delle varie fasi presenti nel miscuglio naturale. Ciò risultò abbastanza facilitato dalla relativa incoerenza della limonite; assai più laboriosa fu invece la purificazione dei singoli cristalli, date le minime dimensioni e la elevata fragilità. Non fu purtroppo possibile ottenere una quantità di sostanza perfettamente omogenea tale da permettere uno studio chimico completo; perciò le analisi vennero condotte utilizzando materiale notevolmente arricchito ma ancora sensibilmente impuro.

(*) Lavoro eseguito nel Centro di Studio per la Geochimica e la Mineralogia del C.N.R. presso l'Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Firenze.

(**) Nella seduta del 12 marzo 1955.

(1) C. GARAVELLI, *Nuovo ritrovamento di oxalite fra i minerali secondari del giacimento di Capo Calamita (Isola d'Elba)*, « Rend. Soc. Min. Ital. », vol. XI (1955).

Da questa separazione di colore verde, ma con individui appaiono di un v senti nette tonalità gialle. di uno stesso cristallo, e s le parti più interne sono qu vidui si presentano infine distinguibile, per il suo as vitrea, dagli idrossidi di fe stalli. Tutto ciò suggerisce fenomeni di alterazione p forti ingrandimenti, moltis nulazioni rosso-brune, sem trasparente che ricopre al quello tipico degli idrossi.

I cristalli del minerale mente ho potuto osservare alcuna apparente regolarità denza ad una più facile di sempre irregolari sono i co (nei cristalli raccolti sulla Sono presenti pure alcuni tuiti da più individui comp solo per la diversa estinzi st cristalli, isolati o no, decimo ad alcuni centesim più pronunciata negli indi

Il minerale è abbastan che a freddo. Si ottiene una cola quantità di residuo inse al microscopio, appare, in dal materiale giallo-bruno

Osservato in luce pol con potere rifrangente non Il pleocroismo è netto, da Il piano di più facile divis ottici; è stato così possibil determinazione (filtro gial

$$\alpha = 1,$$

Il segno ottico è negativo, non è stato possibile deter si ricava:

essendo γ la bisettrice ot

tra i prodotti secondari
a d'Elba) (*). Nota di
cio G. CAROBBI.

alizzazioni ferrifere elbane,
ni, in cui è stato possibile
a mai rinvenuto in natura.
arte centrale del giacimento
llo del Piano Patate, circa
ianti per l'aria compressa.
del giacimento stesso: ivi la
ineralizzazione metallifera,
ltre di limonite secondaria,
vilupparsi una vegetazione

liti è costituita da questa
color giallo-ambra ad ha-
per oxalite e descritto in
ipioni raccolti ha mostrato
renti, irregolarmente sparsi
o secondo minerale non si
idui impiantati alla super-
e interamente incluse nella
ono rinvenuti, eccezional-
cavità non beanti: questi
luppo più regolare di quelli

in si mostravano in accordo
senza era lecito sospettare
rne lo studio dettagliato.
ativo possibile di sostanza,
ca delle varie fasi presenti
ilitato dalla relativa incoe-
la purificazione dei singoli
ragilità. Non fu purtroppo
tamente omogenea tale da
e analisi vennero condotte
cora sensibilmente impuro.

nica e la Mineralogia del C.N.R.
dell'Università di Firenze.

Minerali secondari del giacimento
vol. XI (1955).

Da questa separazione meccanica si ottenne un certo numero di cristalli di colore verde, ma con sfumature abbastanza variabili. Mentre alcuni individui appaiono di un verde-erba intenso ed omogeneo, in altri sono presenti nette tonalità gialle. Di regola il tono del colore varia da punto a punto di uno stesso cristallo, e si può osservare che, nella maggior parte dei casi, le parti più interne sono quelle più decisamente colorate in verde; molti individui si presentano infine ricoperti da una patina giallo-bruna, facilmente distinguibile, per il suo aspetto di materiale cristallino e la sua lucentezza vitrea, dagli idrossidi di ferro che pure inquinano tenacemente parecchi cristalli. Tutto ciò suggerisce che l'ingiallimento dei cristalli sia provocato da fenomeni di alterazione procedenti dall'esterno verso l'interno. Osservati a forti ingrandimenti, moltissimi cristalli mostrano la presenza di minute granulazioni rosso-brune, semiopache, nel loro interno; a differenza della sostanza trasparente che ricopre alcuni individui, l'aspetto di queste granulazioni è quello tipico degli idrossidi di ferro.

I cristalli del minerale si presentano per lo più isolati, e solo eccezionalmente ho potuto osservare gruppetti di più individui compenetrati senza alcuna apparente regolarità. L'*habitus* è tabulare, e si osserva una netta tendenza ad una più facile divisibilità secondo il piano di appiattimento; quasi sempre irregolari sono i contorni di queste tavolette e solo eccezionalmente (nei cristalli raccolti sulla superficie di cavità) si notano minute faccette. Sono presenti pure alcuni granelli senza alcuna forma esterna regolare, costituiti da più individui compenetrati ed intrecciati, distinguibili l'uno dall'altro solo per la diversa estinzione mostrata al microscopio. Le dimensioni di questi cristalli, isolati o no, sono sempre molto minute, oscillando da qualche decimo ad alcuni centesimi di millimetro; in genere la colorazione gialla è più pronunciata negli individui di dimensioni minori.

Il minerale è abbastanza facilmente solubile in acqua, ed assai più a caldo che a freddo. Si ottiene una soluzione, debolmente colorata in verde, ed una piccola quantità di residuo insolubile che, separato per centrifugazione ed osservato al microscopio, appare, in prevalenza almeno, costituito da idrossidi di ferro e dal materiale giallo-bruno costituente le patine di incrostazione di certi cristalli.

Osservato in luce polarizzata, il minerale appare birfrangente biassico, con potere rifrangente non molto elevato, ma con birifrangenza piuttosto forte. Il pleocroismo è netto, dal verde giallastro (α) al verde-smeraldo intenso (γ). Il piano di più facile divisibilità è apparso coincidente con il piano degli assi ottici; è stato così possibile misurare i tre indici di rifrazione principali; la determinazione (filtro giallo «Lifa» n. 365) ha fornito i seguenti valori:

$$\alpha = 1,498 \quad \beta = 1,554 \quad \gamma = 1,594$$

Il segno ottico è negativo; l'angolo degli assi ottici è assai elevato, tanto che non è stato possibile determinarlo esattamente. Dalle birifrangenze principali si ricava:

$$2V = 78^\circ$$

essendo γ la bisettrice ottusa.

La densità del minerale è stata determinata, con il metodo dell'immersione in liquidi pesanti (tetrabromuro di acetilene diluito con xilolo), su di un paio di cristallini assolutamente omogenei e privi di inclusioni, ed è stato ottenuto:

$$d_{(20^{\circ})} = 2,080.$$

Come già osservato per i caratteri esteriori del minerale, anche le sue proprietà fisiche non concordano dunque perfettamente con quelle di alcuna sostanza nota in natura. Poiché alcuni saggi microchimici orientativi avevano svelato la presenza di ferro, potassio ed acqua nei cristallini in esame, e data l'esistenza dell'oxalite nel miscuglio naturale dal quale essi provenivano, ho pensato potesse trattarsi del ferriossalato potassico triidrato, la cui presenza in natura non mi risulta fino a questo momento segnalata.

Il ferriossalato potassico è un composto abbastanza ben studiato, sia dal punto di vista chimico che da quello cristallografico. Le più recenti determinazioni delle costanti fisiche di questo composto sono dovute ad I. E. Knaggs⁽²⁾, le cui misure differiscono in parte da quelle, assai più antiche, tabulate nella *Chemische Krystallographie* del Groth⁽³⁾. Secondo i dati di Knaggs, il ferriossalato potassico triidrato è monoclinico prismatico, con costanti cristallografiche:

$$a : b : c = 0,9916 : 1 : 0,3895 \quad ; \quad \beta = 94^{\circ}13'30''.$$

Sempre secondo Knaggs, l'*habitus* più comune è quello di lamine sottili parallele a $\{0\ 1\ 0\}$, che è anche un piano di particolare divisibilità per i cristalli. Gli assi ottici giacciono sul piano $\{0\ 1\ 0\}$, e gli indici di rifrazione, determinati per la luce di sodio, sono: $\alpha = 1,5019$; $\beta = 1,5558$; $\gamma = 1,5960$. Il segno ottico è negativo, ed i cristalli sono intensamente pleocroici; su di una sezione parallela a $\{0\ 1\ 0\}$ si ha: α = giallo-verde pallido; γ = verde netto. Il peso specifico, misurato per sospensione in liquidi pesanti, è, secondo Knaggs: $d_{20^{\circ}} = 2,133$.

L'accordo fra i valori di Knaggs e quelli determinati per il minerale di Capo Calamita è senz'altro molto soddisfacente; poiché tuttavia la letteratura esistente non concorda sul valore di alcune costanti (ad esempio J. M. Eder ed E. Valenta⁽⁴⁾ hanno trovato per la densità il valore di 1,4418 alla temperatura di 17°), le proprietà fisiche del minerale di Capo Calamita sono state confrontate anche con quelle del ferriossalato potassico artificiale, appositamente preparato.

Il sale è stato ottenuto secondo le indicazioni di A. J. Allmand e W. W. Webb⁽⁵⁾, lasciando cristallizzare, in presenza di alcol e lontano

(2) I. E. KNAGGS, *Inorganic complex salts: crystallographic and optical study*, « Journ. Chem. Soc. », vol. CXXI (1922).

(3) P. GROTH, *Chemische Krystallographie*, vol. III, p. 168, Lipsia (1906).

(4) J. M. EDER ed E. VALENTA, *Zur Kenntniss der Eisenoxalate und einiger ihrer Doppelsalze*, « Monatsh. f. Chem. », vol. I (1880).

(5) A. J. ALLMAND e W. W. WEBB, *The photolysis of potassium ferrioxalate solutions*, « Journ. Chem. Soc. », vol. CXXXI (1929).

dalla luce, una soluzione
lari 1 : 3.

I minuti cristalli, osse-
teristiche esteriori strettan-
Calamita. Simile anche l'
ciale si hanno individui pi-
proprietà fisiche sono in p-
tura (ed in particolare con-
trovati per il prodotto na-

Proprietà fisiche

| | Misura il min Capo C |
|------------------------|----------------------------|
| Densità (*) | 2,133 |
| α | 1,5019 |
| β | 1,5558 |
| γ | 1,5960 |
| 2 V | 7 |
| Segno ottico | no |

(*) In base a questi dati deve evi-
J. M. Eder ed E. Valenta (4).

Si deve dunque conclu-
per il minerale di Capo C

composto $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$

Le ricerche goniomet-
coltose dalla grande fragi-
possibilità di ottenere in-
cristallini, incompleti ad u-
caratteristico di questo mi-
 $b\{0\ 1\ 0\}$, $e\{1\ 1\ \bar{1}\}$, o

La forma semplice di
assai meno sviluppati i p-
esili faccette allungate. Le
piuttosto irregolari e forte-
mento, mentre nitide e br-
specie. Nei cristalli esam-
prisma $\{1\ 1\ 1\}$, che form

minata, con il metodo dell'immersione (in un liquido diluito con xilolo), su di un paio di rivi di inclusioni, ed è stato ottenuto: $n_D^{20} = 1,4418$.

Le proprietà esteriori del minerale, anche le sue proprietà ottiche, sono perfettamente con quelle di alcuna delle specie di questo gruppo. Saggi microchimici orientativi eseguiti in acqua nei cristallini in esame, hanno permesso di riconoscere il minerale dal quale essi provenivano, il ferriossalato potassico triidrato, la cui formula è $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$.

La forma cristallina di questo composto, sia per il minerale naturale, sia per quello preparato in laboratorio, è stata studiata abbastanza ben studiata, sia per il minerale naturale, sia per quello preparato in laboratorio. Le più recenti determinazioni cristallografiche di questo composto sono dovute ad A. J. Allmand e J. M. Eder (1), che hanno trovato in parte da quelle, assai più recenti di quelle di P. Groth (2). Secondo Groth (2) il minerale è monoclinico prismatico, con $a = 1,5558$, $b = 1,5960$, $c = 1,4418$.

$$\alpha = 94^\circ 13' 30''.$$

La forma cristallina di questo composto è quello di lamine sottili parallele alle facce $\{010\}$, e gli indici di rifrazione, determinati da A. J. Allmand e J. M. Eder (1), e gli indici di rifrazione, determinati da A. J. Allmand e J. M. Eder (1), sono $n_D^{20} = 1,4418$; $n_D^{20} = 1,5558$; $n_D^{20} = 1,5960$. Il minerale è intensamente pleocroico; su di una lamina sottile, il minerale è verde netto. In soluzione in liquidi pesanti, è, secondo A. J. Allmand e J. M. Eder (1), di colore verde.

Le proprietà ottiche di questo minerale sono state determinate da A. J. Allmand e J. M. Eder (1), e gli indici di rifrazione, determinati da A. J. Allmand e J. M. Eder (1), sono $n_D^{20} = 1,4418$; $n_D^{20} = 1,5558$; $n_D^{20} = 1,5960$. Il minerale è intensamente pleocroico; su di una lamina sottile, il minerale è verde netto. In soluzione in liquidi pesanti, è, secondo A. J. Allmand e J. M. Eder (1), di colore verde.

Le indicazioni di A. J. Allmand e J. M. Eder (1), in presenza di alcool e lontano da luce diretta, il minerale è di colore verde.

Crystallographic and optical study, « Journ.

vol. III, p. 168, Lipsia (1906).
*Zeitschrift der Eisenoxalate und einiger ihrer
 Hydrolyseprodukte*
 Analysis of potassium ferrioxalate solutions,

dalla luce, una soluzione acquosa di $FeCl_3$ e $K_2C_2O_4$ in rapporti molecolari 1:3.

I minuti cristalli, osservati al microscopio binoculare, mostravano caratteristiche esteriori strettamente corrispondenti a quelli del minerale di Capo Calamita. Simile anche l'*habitus* dei cristalli, solo che nel composto artificiale si hanno individui più tozzi, piuttosto bacillari che tabulari. Anche le proprietà fisiche sono in perfetto accordo con i valori indicati dalla letteratura (ed in particolare con quelli riportati da I. E. Knaggs) e con quelli trovati per il prodotto naturale, come risulta dalla seguente tabella I.

TABELLA I.

Proprietà fisiche del ferriossalato potassico triidrato.

| | Misurati per il minerale di Capo Calamita | Misurati per $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ artificiale | Misurati da I. E. Knaggs (2) | Riportati da P. Groth (3) |
|------------------------|---|--|------------------------------|---------------------------|
| Densità (*) | 2,080 | 2,092 | 2,133 | — |
| α | 1,498 | 1,501 | 1,5019 | — |
| β | 1,554 | 1,555 | 1,5558 | 1,556 |
| γ | 1,594 | 1,597 | 1,5960 | — |
| $2V$ | 78° | 80° | 78°36'30'' | 80° ÷ 79° |
| Segno ottico | neg. | neg. | neg. | neg. |

(*) In base a questi dati deve evidentemente ritenersi erroneo il valore 1,4418 determinato, per la densità a 17°, da J. M. Eder ed E. Valenta (4).

Si deve dunque concludere che le proprietà ottiche e la densità misurate per il minerale di Capo Calamita coincidono perfettamente con quelle del composto $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$.

Le ricerche goniometriche sui cristalli naturali furono rese molto difficoltose dalla grande fragilità dei cristalli stessi, e dalla conseguente impossibilità di ottenere individui completi. Furono tuttavia esaminati tre cristallini, incompleti ad una estremità, e che ben rappresentavano l'*habitus* caratteristico di questo minerale. Essi presentano la seguente combinazione: $b\{010\}$, $e\{11\bar{1}\}$, $o\{111\}$, $m\{110\}$.

La forma semplice di gran lunga più sviluppata è il pinacoide $\{010\}$, assai meno sviluppati i prismi $\{11\bar{1}\}$ ed $\{110\}$, che compaiono come esili faccette allungate. Le facce del prisma di quarta specie sono di regola piuttosto irregolari e fortemente striate in direzione parallela al loro allungamento, mentre nitide e brillanti sono apparse le faccette del prisma di terza specie. Nei cristalli esaminati è stata pure notata la presenza dell'altro prisma $\{111\}$, che forma facce piccole e lucenti.

La combinazione di forme semplici riscontrate è in sostanza quella che già Knaggs⁽²⁾ ed i ricercatori precedenti avevano notato per il ferriossalato potassico artificiale, ma sensibilmente diverso è l'*habitus* dei cristalli naturali, i quali hanno straordinariamente sviluppato il pinacoide $\{010\}$. Anche i prismi $\{11\bar{1}\}$ ed $\{110\}$ mostrano uno sviluppo nettamente diverso, assai più allungato di quello riscontrato per il composto artificiale, e da ciò deriva l'aspetto tabulare dei cristallini esaminati (fig. 1).

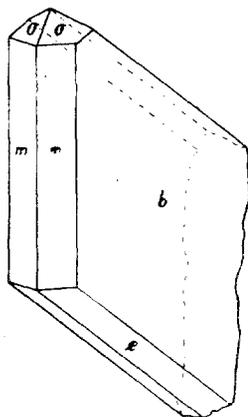


Fig. 1.

I valori angolari misurati sono in pieno accordo con le costanti cristallografiche adottate da Groth⁽³⁾: $a : b : c = 0,9918 : 1 : 0,3896$ $\beta = 94^\circ 15'$ e con quelle adottate da Knaggs⁽²⁾: $a : b : c = 0,9916 : 1 : 0,3895$ $\beta = 94^\circ 13' 30''$.

I dati sperimentali sono riportati nella tabella II. Non ho proceduto al calcolo di nuove costanti cristallografiche in base ai valori angolari misurati per il minerale di Capo Calamita, poiché le differenze fra i valori misurati e quelli calcolati in base ai dati di Groth e di Knaggs risultano dello stesso ordine di grandezza della varianza della media relativa ai gruppi di valori sperimentali ottenuti. L'accordo fra gli angoli misurati e quelli calcolati può comunque ritenersi senz'altro soddisfacente.

TABELLA II.

Misure angolari per i cristalli verdi di Capo Calamita.

| Angolo | numero misure | Misurati | | Calcolati | |
|--|---------------|-------------------------------|----------------|----------------|---------------------|
| | | valori estremi | media | sec. Groth | sec. Knaggs |
| $(11\bar{1}) \wedge (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ | 18 | $40^\circ 7' - 41^\circ 14'$ | $40^\circ 40'$ | $40^\circ 43'$ | $40^\circ 43'$ |
| $(110) \wedge (\bar{1}\bar{1}0)$ | 11 | $89^\circ 12' - 89^\circ 39'$ | $89^\circ 26'$ | $89^\circ 22'$ | $89^\circ 25'$ |
| $(110) \wedge (111)$ | 23 | $58^\circ 34' - 59^\circ 10'$ | $58^\circ 48'$ | $58^\circ 47'$ | $58^\circ 47' 30''$ |
| $(111) \wedge (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ | 13 | $38^\circ 23' - 39^\circ 9'$ | $38^\circ 49'$ | $38^\circ 52'$ | $38^\circ 52'$ |

Come è stato in precedenza rilevato, la quantità di materiale veramente puro che fu possibile ottenere per separazione meccanica non era tale da permettere analisi chimiche ripetute; è stato pertanto utilizzato un materiale di seconda scelta, costituito in prevalenza da cristallini fortemente impuri per la presenza di granulazioni attribuibili ad idrossido ferrico e per lo strato superficiale alterato. Poiché era necessario, ai fini di una corretta interpretazione dei risultati analitici, essere in possesso di informazioni sulla natura chimica delle fasi estranee presenti, ho eseguito uno spettro di polvere sul residuo

insolubile in acqua lasciato strato giallo-bruno sulle righe predominanti sono apparse ad alcune, molto sfumate, visibili, di incerta attribuzione.

Ho preferito ridurre a fini di analisi e fare invece diverse prove. La necessità di lavorare su un campione relativamente l' introduzione di reagenti analitici correnti ad una serie di prove piegate nelle varie analisi.

Analisi I. - Furono costituiti un campione al di sotto di 10 mg. di residuo della calcinazione, il residuo insolubile, il terzo di NH_4Cl e di acqua di barite, il fosfato ammonico-magnesico, gli ossidi dei due metalli trivalenti. Il residuo con HCl ed HClO_4 , che scioglie il residuo di calcio fu titolato con $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e gr. 0,1003.

Analisi II-a e II-b. - Per la determinazione, fu eseguita una combustione con l'anidride carbonica e l'acido cloridrico fu poi analizzato in modo analogo e gr. 0,1198.

Analisi III-a e III-b. - Per la determinazione di H_2O ed il residuo insolubile in acqua, tanto sul residuo insolubile in acqua del minerale venne eseguita la medesima procedura in precedenza e gr. 0,1008.

Per la determinazione di ferro, si separarono le sostanze naturali e si assunse come base la media dei valori fornite dalle analisi II-a e II-b, i valori 2,65; 2,15; 2,03 per cento (FeO = 2,28%) è riprodotto nella tabella III, nelle quali il ferro

ate è in sostanza quella che è notato per il ferriossalato. L'*habitus* dei cristalli naturalmente sviluppato il prismi $\{11\bar{1}\}$ ed $\{110\}$ è nettamente diverso, assai più sviluppato per il composto artificiale. Il reticolo tabulare dei cristallini

risultati sono in pieno accordo con le cifre adottate da Groth ⁽³⁾: $\alpha = 94^\circ 15'$ e con quelle $a : b : c = 0,9916 : 1 : 0,3895$

sono riportati nella tabella II. Il calcolo di nuove costanti e dei valori angolari misurati per i cristalli, poiché le differenze fra i dati in base ai dati di Groth e la media della varianza della distribuzione. L'accordo fra gli angoli misurati senz'altro soddisfacente.

Al Capo Calamita.

| Cristallo | Calcolati | |
|-----------|------------|--------------|
| | sec. Groth | sec. Knaggs |
| 10' | 40° 43' | 40° 43' |
| 16' | 89° 22' | 89° 25' |
| 18' | 58° 47' | 58° 47' 30'' |
| 19' | 38° 52' | 38° 52' |

quantità di materiale veramente pura meccanica non era tale da poter essere utilizzato un materiale cristallino fortemente impuro. L'ossido ferrico e per lo strato di ossido di ferro una corretta interpretazione delle osservazioni sulla natura chimica del minerale fatto di polvere sul residuo

insolubile in acqua lasciato da una piccola quantità dei cristallini nei quali lo strato giallo-bruno superficiale appariva particolarmente sviluppato. Le righe predominanti sono apparse quelle della oxalite $Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O$, assieme ad alcune, molto sfumate, attribuibili alla goethite ed a poche altre, appena visibili, di incerta attribuzione.

Ho preferito ridurre al minimo la quantità di materiale impiegato in ogni analisi e fare invece diverse analisi condotte con metodi e criteri diversi. La necessità di lavorare su piccole quantità di sostanza ha comportato naturalmente l'introduzione delle modifiche necessarie per applicare i metodi analitici correnti ad una scala semi-micro. Ecco un cenno sui metodi impiegati nelle varie analisi.

Analisi I. - Furono determinate anzitutto le perdite di peso, per riscaldamento al di sotto di $100^\circ C$ e, successivamente, per arroventamento. Sul residuo della calcinazione, attaccato a caldo con HCl, furono determinati: il residuo insolubile, il terzo gruppo totale (precipitato con NH_4OH in presenza di NH_4Cl e di acqua di bromo), il calcio come ossalato, il magnesio come fosfato ammonico-magnesiaco, ed infine il potassio come perclorato. Gli ossidi dei due metalli trivalenti, dopo pesata, furono attaccati con miscela di HCl ed $HClO_4$, che scioglie solo Fe_2O_3 , e quindi pesati separatamente. L'ossalato di calcio fu titolato con soluzione N/100 di $KMnO_4$. Sostanza impiegata: gr. 0,1003.

Analisi II-a e II-b. - Dopo la determinazione dell'acqua di imbibizione, fu eseguita una combustione della sostanza, pesando separatamente l'anidride carbonica e l'acqua di costituzione. Il residuo della combustione fu poi analizzato in modo analogo alla prova I. Sostanza impiegata: gr. 0,1022 e gr. 0,1198.

Analisi III-a e III-b. - La sostanza naturale fu disciolta a freddo in H_2O ed il residuo insolubile venne separato e pesato in crogiolo di Gooch. Tanto sul residuo insolubile stesso (attaccato con HCl), quanto sulla soluzione acquosa del minerale venne poi dosato il ferro totale e l'alluminio, con la medesima procedura in precedenza descritta. Sostanza impiegata: gr. 0,0997 e gr. 0,1008.

Per la determinazione del ferro bivalente, si dovette ricorrere a porzioni separate della sostanza naturale. Essa venne attaccata, a freddo ed in corrente di CO_2 , mediante soluzione di Zimmermann e quindi titolata rapidamente con soluz. N/100 di $KMnO_4$. L'operazione fu condotta in assenza di luce diretta, onde evitare eventuali fenomeni ossidoriduttivi fra gli ioni ossalato e gli ioni Fe^{+++} coesistenti nella soluzione. La prova fu condotta in triplo, e dai valori ottenuti, nota la quantità di ioni ossalato presenti, fu calcolato per differenza il ferro ferroso. Per il calcolo della quantità di ioni ossalato fu assunta come base la media delle due determinazioni di anidride carbonica fornite dalle analisi II-a e II-b ($C_2O_3 = 42,13\%$) e si ottennero così i tre valori 2,65; 2,15; 2,03 per la percentuale di FeO. La media di questi tre dati ($FeO = 2,28\%$) è riportata in ciascuna delle analisi tabulate in tabella III, nelle quali il ferro trivalente fu calcolato sottraendo, dal ferro

totale, questo valor medio di FeO, ricalcolato come Fe₂O₃. Sostanza impiegata per le tre determinazioni del ferro ferroso: gr. 0,0030; gr. 0,0101 e gr. 0,0241.

La seguente tabella riassume i risultati analitici.

TABELLA III.
Risultati analitici.

| | Analisi I | Analisi II-a | Analisi II-b | Analisi III-a | Analisi III-b | Media |
|--|----------------------|--------------|--------------|---------------|---------------|-------|
| Fe ₂ O ₃ | 16,09 | 16,03 | 16,07 | 15,96 | 16,08 | 16,05 |
| K ₂ O | 25,77 | 26,25 | 25,97 | — | — | 26,00 |
| C ₂ O ₃ | 53,50 ^(*) | 42,22 | 42,03 | — | — | 42,13 |
| + H ₂ O | | 11,44 | 11,25 | — | — | 11,35 |
| - H ₂ O | 1,62 | 1,64 | 1,54 | — | — | 1,60 |
| Al ₂ O ₃ | 0,08 | 0,14 | 0,10 | 0,10 | 0,09 | 0,10 |
| FeO | 2,28 | 2,28 | 2,28 | 2,28 | 2,28 | 2,28 |
| MgO | 0,12 | 0,08 | 0,10 | — | — | 0,10 |
| CaO | 0,04 | 0,02 | tr. | — | — | 0,03 |
| Res. ins. in HCl | 0,08 | 0,10 | 0,10 | — | — | 0,10 |
| Totale | 99,58 | 100,20 | 99,44 | — | — | 99,74 |

(*) Valore trovato come perdita alla calcinazione; questo numero non è stato utilizzato per il calcolo della formula.

L'interpretazione dei risultati analitici riassunti nella precedente tabella è stata condotta con i seguenti criteri. Dopo aver calcolato i vari rapporti molecolari pertinenti agli ossidi (sono state trascurate l'acqua di imbibizione ed il residuo insolubile in HCl), sono stati raggruppati i rapporti molecolari corrispondenti alle tre fasi presenti nel miscuglio analizzato. Il ferriossalato potassico è stato calcolato in base al K₂O presente; l'ossalato ferroso in base al radicale ossalico rimasto in eccesso; ed infine l'ossido ferrico e l'acqua rimasti in eccesso sono stati considerati come goethite, leggermente più idratata di quanto non mostri la formula FeO(OH). L'alluminio presente è stato aggregato al ferro trivalente del ferriossalato potassico, in quanto (cfr. analisi III-a e III-b) esso passa quantitativamente nella soluzione acquosa; il magnesio e le tracce di calcio sono stati invece considerati quali sostituenti del ferro bivalente nell'oxalite, poiché riscontrati in essa in occasione di precedenti analisi⁽⁵⁾.

Il calcolo è riassunto nella seguente tabella.

Interpretazioni.

| | Percentuali in peso |
|--|---------------------|
| Fe ₂ O ₃ | 16,05 |
| K ₂ O | 26,00 |
| C ₂ O ₃ | 42,13 |
| H ₂ O | 11,35 |
| Al ₂ O ₃ | 0,10 |
| FeO | 2,28 |
| MgO | 0,10 |
| CaO | 0,03 |

Si ottengono dunque: potassico triidrato: Fe₂O₃·3H₂O; per l'ossalato ferroso diidrato: FeC₂O₄·2H₂O; per l'idrossido ferrico: Fe(OH)₃·xH₂O; per l'ossalato ferroso ed idrossido di calcio: CaC₂O₄·xH₂O.

Questi risultati indicano effettivamente presenti le seguenti sostanze: Ferriossalato potassico triidrato; Oxalite ferrosa; Goethite; Acqua di imbibizione; Residuo insolubile in HCl.

Ferriossalato potassico triidrato; Oxalite ferrosa; Goethite; Acqua di imbibizione; Residuo insolubile in HCl.

Anche le ricerche chimiche, senza, nei campioni esaminati.

Allo scopo di confermare le proprietà fisiche e cristallografiche, spettro di polvere, uno su quello del composto artificiale. H₂O con quelli riportati dalle tabelle.

(5) AM. SOC. FOR TESTING MATERIALS. X-ray diffraction data. Publ.

come Fe₂O₃. Sostanza impiegata: gr. 0,0030; gr. 0,0101 e analitici.

TABELLA IV.

Interpretazione dei risultati delle analisi chimiche.

| | Percentuali in peso | Rapporti molecolari | K ₃ Fe(C ₂ O ₄) ₃ ·3H ₂ O | Fe(C ₂ O ₄)·2H ₂ O | FeO(OH) |
|--|---------------------|---------------------|---|--|---------|
| Fe ₂ O ₃ | 16,05 | 0,1005 | 0,0910 | — | 0,0095 |
| K ₂ O | 26,00 | 0,2759 | 0,2759 | — | — |
| C ₂ O ₃ | 42,13 | 0,5850 | 0,5518 | 0,0332 | — |
| H ₂ O | 11,35 | 0,6299 | 0,5518 | 0,0675 | 0,0106 |
| Al ₂ O ₃ | 0,10 | 0,0010 | 0,0010 | — | — |
| FeO | 2,28 | 0,0316 | — | 0,0316 | — |
| MgO | 0,10 | 0,0022 | — | 0,0022 | — |
| CaO | 0,03 | 0,0005 | — | 0,0005 | — |

Si ottengono dunque i seguenti rapporti molecolari: per il ferriossalato potassico triidrato: Fe₂O₃+Al₂O₃ : K₂O : C₂O₃ : H₂O = 1.000 : 3.000 : 6.000 : 6.000 per l'ossalato ferroso diidrato: FeO + MgO + CaO : C₂O₃ : H₂O = 1,016 : 0,984 : 2.000; per l'idrossido ferrico: Fe₂O₃ : H₂O = 1,000 : 1,116.

Questi risultati indicano pertanto che nel miscuglio analizzato sono effettivamente presenti le tre fasi considerate: ferriossalato potassico, ossalato ferroso ed idrossido ferrico. La composizione mineralogica risulta la seguente:

| | |
|---|-------|
| Ferriossalato potassico triidrato | 90,31 |
| Oxalite | 6,02 |
| Goethite | 1,71 |
| Acqua di imbibizione | 1,60 |
| Residuo insolubile in HCl | 0,10 |
| Totale .. | 99,74 |

Anche le ricerche chimiche concordano dunque con l'ipotesi della presenza, nei campioni esaminati, del composto K₃Fe(C₂O₄)₃·3H₂O.

Allo scopo di confermare i risultati acquisiti con la determinazione delle proprietà fisiche e cristallografiche e con l'analisi chimica, ho eseguito due spettri di polvere, uno sul minerale verde di Capo Calamita ed un altro sul composto artificiale. Ho poi confrontato i valori così ottenuti per i *d_{h,k,l}* con quelli riportati dalle tabelle internazionali ⁽⁶⁾ per il ferriossalato potassico

(6) AM. SOC. FOR TESTING MATERIALS. *Alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data.* Pubbl. n. 48 B, Filadelfia (1950).

| si | Analisi III-a | Analisi III-b | Media |
|----|---------------|---------------|-------|
| 7 | 15,96 | 16,08 | 16,05 |
| 7 | — | — | 26,00 |
| 3 | — | — | 42,13 |
| 5 | — | — | 11,35 |
| 4 | — | — | 1,60 |
| 0 | 0,10 | 0,09 | 0,10 |
| 3 | 2,28 | 2,28 | 2,28 |
| 0 | — | — | 0,10 |
| 0 | — | — | 0,03 |
| 0 | — | — | 0,10 |
| 4 | — | — | 99,74 |

è stato utilizzato per il calcolo della formula.

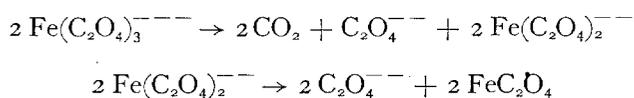
assunti nella precedente tavola aver calcolato i vari rapporti e aver calcolato l'acqua di imbibizione e i rapporti molecolari del miscuglio analizzato. Il ferriossalato potassico triidrato, l'ossalato ferroso in base e l'idrossido ferrico e l'acqua di imbibizione, leggermente più idratate. L'alluminio presente è stato calcolato come ossido potassico, in quanto (cfr. analisi chimica) nella soluzione acquosa; il residuo è considerato quali sostituenti in essa in occasione di pre-

triidrato. Gli spettri furono ripresi, in camera di mm. 57,3 di diametro, secondo il metodo di Debye-Straumanis. Fu utilizzata la radiazione K_{α} del ferro filtrata su zirconio, con pose di $2^{\text{h}}45'$. Data l'assenza di righe retrodiffratte non fu possibile applicare la correzione per lo spessore della pellicola; l'intensità delle righe fu apprezzata visualmente. Nella tabella V sono riportati i valori di $d_{h,k,l}$ relativi al campione naturale ed alla sostanza artificiale, confrontati con i valori riportati dall'indice A.S.T.M. per questa sostanza. L'accordo, come si vede, può considerarsi soddisfacente.

L'identificazione del minerale elbano per via roentgenografica è stata confermata anche riprendendo uno spettro di polvere sul miscuglio naturale fortemente impuro per goethite ed oxalite. Lo spettro è stato registrato mediante il goniometro ad alto angolo Philips con contatore Geiger-Müller e circuito elettronico di registrazione automatica (radiaz. Cr K_{α})⁽⁷⁾. La registrazione ha permesso di riconoscere la presenza di tutte le righe ultime del ferriossalato potassico (oltre quelle della oxalite e della goethite), con intensità relative assai meglio corrispondenti ai valori tabulati nell'indice A.S.T.M. di quelle degli spettri di tabella V ripresi per via fotografica.

Queste ricerche confermano dunque definitivamente la presenza del composto $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ fra i prodotti naturali formati nella zona di ossidazione del giacimento di Capo Calamita. Si tratta dunque di un nuovo minerale, per il quale propongo il nome di *Minguzzite*, in omaggio alla memoria del prof. Carlo Minguzzi che in questo istituto si era occupato di minerali elbani e che così prematuramente è stato strappato al lavoro scientifico.

Per quanto concerne la genesi del minerale, essa è chiaramente da ricondursi alla circolazione di acque superficiali contenenti in soluzione ioni K^+ e ioni $C_2O_4^{--}$, con ogni verosimiglianza provenienti dai detriti della vegetazione che cresce rigogliosa intorno al luogo di ritrovamento. A. J. Allmand e W. W. Webb⁽⁸⁾ hanno infatti dimostrato che il ferriossalato potassico triidrato è la prima sostanza che si forma per azione degli ioni Fe^{+++} sopra soluzioni di ossalato potassico. Nel ferriossalato potassico è contenuto lo ione complesso $Fe(C_2O_4)_3^{--}$ che è instabile sotto l'azione della luce diretta. Le soluzioni contenenti il sale si alterano molto rapidamente, ed ingialliscono in pochi minuti se esposte all'azione dei raggi solari. Lo schema della reazione è il seguente:



Il prodotto finale di questa azione fotolitica è dunque l'ossalato ferroso, il quale finisce per separarsi dalle soluzioni contenenti originariamente l'ione ferriossalato, precipitando come sale biidrato. Quest'ultimo composto costi-

(7) L'apparecchiatura impiegata fu quella in dotazione all'Istituto di Mineralogia della Università di Pisa. Mi è grato ringraziare il Direttore, prof. S. Bonatti, ed i suoi Assistenti, per l'ospitalità gentilmente concessami.

tuisce appunto il minerale verde nei medesimi campioni finali della reazione fra ioni potassico, l'oxalite, sia perché di gran lunga meno l'azione della luce.

Valori di $d_{h,k,l}$

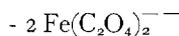
| Composto naturale | |
|-------------------|-----------|
| $d_{h,k,l}$ | intensità |
| — | — |
| 6,96 | <i>m</i> |
| — | — |
| 4,95 | <i>f</i> |
| — | — |
| 4,42 | <i>d</i> |
| 4,08 | <i>m</i> |
| 3,62 | <i>f</i> |
| — | — |
| 3,35 | <i>d</i> |
| 3,16 | <i>d</i> |
| — | — |
| — | — |
| 2,65 | <i>m</i> |
| — | — |
| — | — |
| — | — |
| 2,18 | <i>d</i> |
| 2,12 | <i>d</i> |

Oltre che in soluzione anche allo stato solido, berzione di alterazione è sostha la formazione intermed

am. 57,3 di diametro, secondo la radiazione K_{α} del ferro senza di righe retrodiffratte essere della pellicola; l'inten- la tabella V sono riportati i alla sostanza artificiale, con T.M. per questa sostanza. isfacente.

via roentgenografica è stata olvere sul miscuglio naturale pettro è stato registrato me- 1 contatore Geiger-Müller e (radiaz. $Cr K_{\alpha}$)⁽⁷⁾. La regi- di tutte le righe ultime del e della goethite), con inten- tabulati nell'indice A.S.T.M. via fotografica.

tivamente la presenza del turali formati nella zona si tratta dunque di un nuovo *zuzzite*, in omaggio alla me- tuto si era occupato di mine- appato al lavoro scientifico. essa è chiaramente da ricon- enenti in soluzione ioni K^{+} nti dai detriti della vegeta- rovamento. A. J. Allmand e l ferriossalato potassico tri- degli ioni Fe^{+++} sopra solu- tassico è contenuto lo ione l'azione della luce diretta. apidamente, ed ingialliscono ari. Lo schema della reazione



è dunque l'ossalato ferroso, nenti originariamente l'ione uest'ultimo composto costi-

tuisce appunto il minerale oxalite, che venne rinvenuto accanto ai cristallini verdi nei medesimi campioni di limonite, e rappresenta pertanto il prodotto finale della reazione fra ioni ferrici e ioni ossalato. Al contrario del ferriossalato potassico, l'oxalite presenta una stabilità relativamente molto grande, sia perché di gran lunga meno solubile in acqua, sia perché non si altera sotto l'azione della luce.

TABELLA V.

Valori di $d_{h,k,l}$ per il ferriossalato potassico triidrato.

| Composto naturale | | Composto artificiale | | Valori riportati dall'indice A.S.T.M. | |
|-------------------|-----------|----------------------|-----------|---------------------------------------|-----------|
| $d_{h,k,l}$ | intensità | $d_{h,k,l}$ | intensità | $d_{h,k,l}$ | intensità |
| — | — | — | — | 10,2 | 53 |
| 6,96 | <i>m</i> | 6,96 | <i>f</i> | 6,9 | 100 |
| — | — | — | — | 6,6 | 7 |
| 4,95 | <i>f</i> | 4,97 | <i>f</i> | 4,96 | 53 |
| — | — | — | — | 4,68 | 7 |
| 4,42 | <i>d</i> | — | — | 4,43 | 27 |
| 4,08 | <i>m</i> | — | — | 4,09 | 27 |
| 3,62 | <i>f</i> | 3,63 | <i>f</i> | 3,61 | 67 |
| — | — | — | — | 3,48 | 7 |
| 3,35 | <i>d*</i> | 3,33 | <i>dd</i> | 3,34 | 27 |
| 3,16 | <i>d</i> | 3,19 | <i>m</i> | 3,16 | 47 |
| — | — | — | — | 3,03 | 40 |
| — | — | 2,89 | <i>dd</i> | 2,85 | 13 |
| 2,65 | <i>m</i> | 2,70 | <i>d</i> | 2,67 | 60 |
| — | — | 2,61 | <i>dd</i> | 2,58 | 33 |
| — | — | — | — | 2,51 | 7 |
| — | — | 2,35 | <i>dd</i> | 2,36 | 7 |
| — | — | — | — | 2,31 | 13 |
| 2,18 | <i>d</i> | 2,20 | <i>m</i> | 2,18 | 67 |
| 2,12 | <i>d</i> | 2,13 | <i>dd</i> | 2,12 | — |

Oltre che in soluzione, i ferriossalati presentano una certa fotolabilità anche allo stato solido, benché in grado molto minore. Il decorso della reazione di alterazione è sostanzialmente lo stesso, ed anche in questo caso si ha la formazione intermedia del ferroossalato corrispondente; quando però

re all'Istituto di Mineralogia della f. S. Bonatti, ed i suoi Assistenti,

si sia formato attorno ai cristallini uno strato di ossalato ferroso biidrato, esso è sufficiente per impedire una rapida alterazione nelle zone più interne, ed in queste condizioni la sostanza è stabile anche diversi mesi⁽⁵⁾.

È pertanto probabile che l'ingiallimento osservato in molti fra i cristallini raccolti sia dovuto ad una incipiente alterazione con formazione del ferroossalato potassico. Non è quindi escluso che quest'ultimo possa trovarsi in tracce nei campioni studiati, poiché costituisce un termine intermedio di una reazione graduale di cui sono presenti i prodotti iniziale e finale.

Fisiologia vegetale. — *Ricerche sulla fisionomia enzimatica della fotosintesi - I. Trasporto di idrogeno all'ossigeno, tramite il sistema trifosfopiridinnucleotide-glutatione-ascorbico, in cloroplasti isolati esposti alla luce*^(*). Nota di ERASMO MARRÈ e GIANNINO LAUDI, presentata^(**) dal Socio S. TONZIG.

Lo studio della reazione fotosintetica negli aspetti che essa presenta quando studiata non più su cellule integre, ma su cloroplasti isolati, ha portato negli ultimi anni un contributo decisivo alle nostre conoscenze nei riguardi di questa funzione.

In una serie di brillanti ricerche è stato così successivamente dimostrato che sospensioni di cloroplasti lavati sono capaci:

a) di operare la fotolisi dell'acqua in ossigeno da un lato, e idrogeno, subito trasferito su un qualche adatto accettore, dall'altro (Hill [1]);

b) di ridurre quegli stessi coenzimi piridinici DPN e TPN, che fungono nella respirazione da accettori primari di idrogeno (Vishniac e Ochoa [2]; Tolmach [3]; Arnon [4]);

c) di catalizzare, specie se accoppiati a determinati sistemi enzimatici d'origine sia animale che vegetale, reazioni di carbosilazione riduttiva (e cioè di fissazione della CO₂), di tipo presumibilmente molto vicino a quelle costituenti il momento centrale della fotosintesi *in vivo* (Arnon [4]);

d) di utilizzare l'energia luminosa per la sintesi di legami pirofosforici ad alto contenuto energetico (Arnon [5]; Vishniac e Ochoa [6]; Arnon [7]).

Appare così evidente che il cloroplasto isolato, pur collaborando forse con sistemi extraplastidiali per la fissazione di CO₂, risulta però pienamente autonomo, dal punto di vista del corredo enzimatico, per quanto riguarda due aspetti fondamentali della fotosintesi: quello della formazione di composti ridotti a potenziale ossidoriduttivo molto elevato (— 0,28 V per DPN e TPN), e quello della produzione di legami fosforici ad alto contenuto energetico.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto Botanico dell'Università di Milano.

(**) Nella seduta del 16 aprile 1955.

Aspetti questi, del resto, in relazione con la riduzione dell'idrogeno, proveniente dalla fotosintesi, attraverso catene di reazioni note per il metabolismo respiratorio, e del suo fissamento per il metabolismo fotosintetico. Il rapporto ATP/ADP; come è noto, è costituito da reazioni del tipo: acido fosforico + TPN⁺ + ADP + H₂O → acido deidroadoscorbico + TPN + ADP + H₂O. Il fosforo verrebbe a dirigersi, attraverso legami fosforici a ricchezza energetica, in molecole parzialmente ossidate. La riduzione di questi ultimi verrebbe a costituire il contenuto energetico prodotto.

Da quanto sopra appare evidente che per definire le caratteristiche di un sistema autonomo ad autonomia singola, è necessario il trasporto dell'idrogeno dall'illuminazione al parallelo immagazzinamento in molecole di fosforati.

La presente nota ha appunto per oggetto cloroplasti isolati, di una catena di reazioni che trasferisce l'idrogeno, prodotto nella reazione fotosintetica, al sistema ascorbico/deidroadoscorbico.

La possibilità dell'esistenza di un sistema di trasporto infatti suggerita dai risultati ottenuti in un'ossidoriduttiva: TPN - glutammina, in vari tessuti di piante sia superiori che inferiori (Marrè [9]), e particolarmente in cloroplasti isolati, la capacità, da parte di un sistema di trasporto, di trasferire l'acido deidroadoscorbico era

Le sospensioni di cloroplasti di *Nasturtium officinale* (varietà *oleracea*) seguendo la tecnica di Hill (1937) in Waring Blendor, a bassa velocità (1000 giri/min), in 0,35 M e Tris 0,1 M pH 7, filtrati a 0,2 μ, e venivano lavati con la stessa soluzione tampone e tamponato con Tris 0,1 M, sempre a pH 7.

Le esperienze venivano eseguite in condizioni spondenti ai cloroplasti ottenuti in presenza di vari reagenti, e incubazione per 10 minuti in oscurità o di illuminazione intensa (1000 lux) in fosforico, fino a concentrazione finale di 0,1 M.

I valori al tempo 0, per i quali il sistema era prelevato all'inizio del periodo d'ossidazione.