

soggette a deteriorarsi e che col tempo alcune delle immagini stellari scompaiono; infine considerazioni di elementare prudenza consigliano di pubblicare i dati assicurati in seguito a lunghi anni di lavoro e dei quali finora non esiste che un'unica copia manoscritta presso l'Osservatorio di Napoli.

**Fisica.** — *Il principio di Doppler e la ipotesi balistica della luce.* Nota di O. M. CORBINO e T. LEVI-CIVITA.

Sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

**Chimica.** — *Sulla presenza, tra i prodotti dell'attuale attività del Vesuvio, di una varietà cesifera del fluoborato di potassio.* <sup>(1)</sup>  
Nota del Socio FERRUCCIO ZAMBONINI. <sup>(2)</sup>

In una nota pubblicata insieme al Dott. L. Coniglio, <sup>(3)</sup> ho fatto conoscere alcune interessanti sublimazioni saline vesuviane particolarmente notevoli per il loro elevato tenore in cesio, sotto forma di composti solubili. Non si mancò di accennare alla difficoltà grande di ottenere dati attendibili intorno alla composizione mineralogica di quei miscugli, nei quali il microscopio svelava dei costituenti cristallini assai minuti, con proprietà ottiche difficili a determinare esattamente. Ora, se la constatata presenza di quantità considerevoli di cesio, raggiungenti perfino l'11,5 % del materiale solubile, costituiva di per sè un fatto di interesse non trascurabile, è certo che il poter riconoscere almeno alcune delle fasi naturali esistenti in quelle sublimazioni, così eccezionali, rivestiva una importanza anche maggiore.

Distratto a lungo da altre cure, ho potuto soltanto di recente riprendere con l'assiduità necessaria le indagini rimaste interrotte, e se le difficoltà che ho incontrato non sono state ancora tutte superate, posso, però, segnalare fin da ora l'esistenza al Vesuvio, come fase naturale ben definita, del fluoborato potassico, sotto forma di una varietà nettamente cesifera.

Per quanto è a mia conoscenza, il fluoborato di potassio non è stato, finora, mai osservato come prodotto naturale. Si tratta, perciò, di un nuovo minerale, per il quale io propongo il nome di *Avogadrite*, in onore di Amedeo Avogadro, che tanta decisiva influenza ha esercitato sullo sviluppo della Chimica moderna, e nella sua *Fisica dei Corpi Ponderabili* ha incluso anche un completo trattato di cristallografia, il primo pubblicato in lingua italiana.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Napoli.

(2) Presentata nella seduta del 2 maggio 1926.

(3) *Sulla presenza, in alcuni prodotti dell'attuale attività del Vesuvio, di quantità notevoli di composti di cesio.* « Rend. R. Acc. Lincei », 1926, 1° sem., seduta del 2 maggio.

lari scom-  
di pubbli-  
ali finora  
di Napoli.

ica della

attività  
l'assio. (1)

fatto co-  
olarmente  
osti solu-  
dati atten-  
i quali il  
proprietà ot-  
resenza di  
materiale  
e, è certo  
in quelle  
maggiore.

te ripren-  
e le diffi-  
so, però,  
definita,  
cesifera.  
è stato,  
un nuovo

Amedeo  
po della  
so anche  
italiana.  
di Napoli.

ntità note-  
2 maggio.

Esaminando al microscopio alcuni frammenti della sublimazione cesifera, e, più precisamente, di quella contenente 7% di cesio nella parte solubile, notai dei cristallini tabulari, spesso allungati secondo una direzione, che risultava otticamente negativa, e parallelamente e normalmente alla quale si aveva estinzione.

Contorni ben definiti erano rari, ma in qualche caso si osservarono, oltre i due spigoli paralleli alla direzione otticamente negativa, altri due spigoli (a ciascun estremo del cristallo), che formavano fra loro un angolo piano di 77°, media di molte misure oscillanti entro 4°, il che non deve meravigliare, se si pensa alla piccolezza dei cristalli ed alla loro imperfetta conformazione. I due spigoli in questione erano, poi, ugualmente inclinati



Fig. 1.

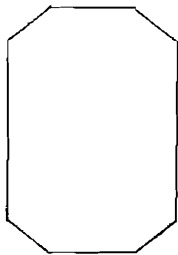


Fig. 2.

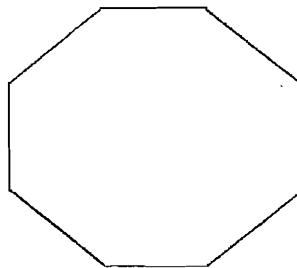


Fig. 3.

sulla direzione di estinzione otticamente negativa. In qualche caso, il vertice dell'angolo piano di 77° era smussato da uno spigolo molto breve, il quale, come è naturale, è otticamente positivo. In vari cristalli, questo spigolo assumeva una estensione molto maggiore e poteva diventare direzione di allungamento.

Nella maggior parte dei casi, però, i cristalli, con contorni piuttosto arrotondati, non presentavano direzioni di allungamento, ma si mostravano, invece, con le diverse direzioni sulla faccia tabulare presso a poco equidimensionali. In complesso, si può dire che i vari aspetti, idealizzati, dei cristalli osservati sono quelli rappresentati dalle fig. 1-3.

Le proprietà ottiche dei cristalli in questione erano molto caratteristiche. Poggiati sulla faccia più estesa, apparivano dotati di una birifrangenza debolissima, tanto che, a causa della loro sottigliezza, non sempre si riusciva

a metterla in evidenza con la lamina di gesso. Ma quello che più mi sorprese, fu il fatto che la rifrangenza appariva bassissima, tanto da essere inferiore a quella dell'acqua. Pensai, allora, subito di trovarmi in presenza di qualche fluosale, essendo ben noto, fin da Berzelius, che quei composti hanno indici di rifrazione bassissimi: per es. secondo le determinazioni di Cesàro <sup>(1)</sup> e quelle, fatte eseguire da me più recentemente dal dott. C. Raiteri, <sup>(2)</sup> il fluosilicato di sodio ha  $\omega_{Na} = 1.3125$ ,  $\epsilon_{Na} = 1.3089$ .

I cristalli esaminati risultavano poco solubili nell'acqua: potei, così, liberarli dai prodotti più solubili, ed eseguirne la concentrazione. L'esame spettroscopico di alcuni gruppi di cristalli, approssimativamente puri, fece riconoscere assai forti le bande caratteristiche dell'acido borico e le righe del potassio; nitide, ma più deboli, quelle del cesio.

Data la rifrangenza inferiore a quella dell'acqua, non poteva trattarsi di un borato di potassio cesifero, ma, invece, di fluoborato di potassio, con quest'ultimo elemento sostituito parzialmente dal cesio. Questa diagnosi era confermata dalle indagini cristallografiche su riferite. Infatti, i cristalli delle figure 1-3 corrispondevano perfettamente, per i valori degli angoli piani, a dei cristalli di anglesite o di baritina o di celestite tabulari secondo la base, e limitati dagli spigoli  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[110]$ , e  $[\bar{1}10]$  variamenti estesi.

Ora, molti anni fa, io <sup>(3)</sup> misi in evidenza le intime relazioni cristallografiche che passano fra i fluoborati di K e Rb ed i corrispondenti perclorati e permanganati, i quali, alla loro volta, sono omeomorfi con  $BaSO_4$ ,  $PbSO_4$ ,  $SrSO_4$ , come aveva osservato Marignac fin dal 1867. Non restava, perciò, che dimostrare la presenza del fluoro nei cristallini vesuviani, per riconoscere, in base alla composizione qualitativa ed alle proprietà cristallografiche, la loro identità col fluoborato di potassio. La presenza del fluoro si accertò senza difficoltà.

Per precisare, all'infuori di ogni dubbio, la vera natura dei cristalli studiati, si ricristallizzarono da soluzioni acquose a caldo. Si ottennero dei cristallini, poco più grandi, con le stesse forme di quelli già descritti, corrispondenti sovente alla fig. 3, e, negli altri casi, allungati generalmente secondo  $[010]$ , come nella fig. 1, di rado, invece, secondo  $[100]$ . Ad onta della loro piccolezza, fu possibile misurare esattamente alcuni di questi cristallini. Si riconobbero, così, le forme c  $\{001\}$ , m  $\{110\}$ , n  $\{011\}$ , d  $\{102\}$ , o  $\{111\}$ , a  $\{100\}$ . Gli angoli misurati concordano perfettamente con quelli calcolati per il fluoborato di potassio, in base alle costanti di Brugnatelli <sup>(4)</sup>

(1) « Bull. Acad. Roy. Belg. », 1893 (3), XXVI, 721.

(2) « Rend. R. Accad. Lincei », 1922 (5°), XXXI, I, sem., 114.

(3) « Zeitsch. für. Kryst. », 1905, XLI, 57. Vedasi anche, per la dimostrazione dell'isomorfismo del fluoborato e del permanganato di potassio, F. ZAMBONINI, « Rend. R. Acc. Lincei », 1922 (5°), XXXI, 2. sem.

(4) « Rend. R. Accad. Lincei », 1894 (5), III, I. sem., 339.

$$a : b : c = 0,7898 : 1 : 1,2830$$

	Mis.	Calc. per $\text{KBF}_4$
$(001) : (011) =$	$52^\circ 3'$	$52^\circ 4'$
$(011) : (0\bar{1}\bar{1})$	$75 \ 54$	$75 \ 52$
$(001) : (102)$	$39 \ 3$	$39 \ 5$
$(001) : (111)$	$64 \ 18$	$64 \ 13$
$(001) : (1\bar{1}0)$	$90 \ 0$	$90 \ 0$
$(110) : (1\bar{1}0)$	$76 \ 39$	$76 \ 36$
$(100) : (110)$	$38 \ 19$	$38 \ 18$

Nelle figure 4-6 sono rappresentati alcuni dei cristalli più tipici di avogadrite, che sono sempre molto tabulari secondo la base.

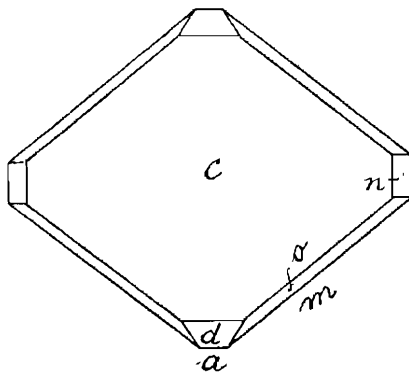


Fig. 4.

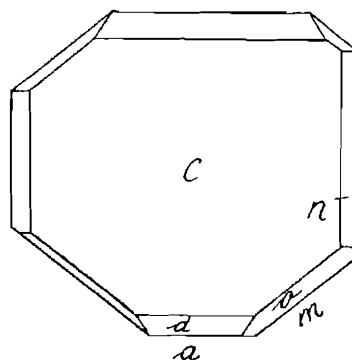


Fig. 5.

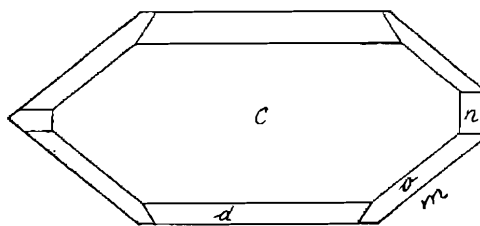


Fig. 6.

L'orientazione ottica di questi cristalli è data dallo schema  $a = n_g$ ,  $b = n_m$ ,  $c = n_p$ . La bisettrice emergente dalla base è  $n_p$  e sembra essere l'acuta: i cristalli sono, perciò, otticamente negativi. Il piano degli assi ottici è parallelo a  $(010)$ .  $2E$  è grande, ma non definibile esattamente, perchè, data la sottigliezza dei cristalli e la loro debole birifrangenza, non si sono ottenute nitide figure di interferenza.

mi sor-  
ssere in-  
senza di  
sti hanno  
esàro (1)  
ri, (2) il

così, li-  
L'esame  
ri, fece  
le righe

trattarsi  
ssio, con  
nosi era  
lli delle  
piani, a  
la base,  
si.

cristal-  
nti per-  
 $\text{BaSO}_4$ ,  
restava,  
ani, per  
cristal-  
il fluoro

cristalli  
ero dei  
ti, cor-  
almente  
adonta  
esti cri-  
l  $\{102\}$ ,  
n quelli  
atelli (4)

ione del-  
R. Acc.

Gli indici di rifrazione risultano nettamente inferiori a quelli dell'acqua. Si sono eseguite alcune determinazioni approssimative, mediante prismetti formati da faccie naturali, dei due prismi  $\{110\}$  e  $\{102\}$ , ottenendo, per  $n_p$ ,  $n_m$  e  $n_g$ , dei valori molto vicini a 1,326.

Il peso specifico, determinato col metodo della sospensione, è risultato uguale a 2,617.

Per il fluoborato di potassio puro, Brugnatelli ha dato, come piano degli assi ottici,  $(100)$ . Io, per il fluoborato di rubidio, ho trovato che il piano degli assi ottici è parallelo a  $(010)$ , ed ho accennato alla possibilità che nella indicazione di Brugnatelli vi fosse una svista od un errore di stampa. Effettivamente, nei cristalli vesuviani, il piano degli assi ottici è parallelo a  $(010)$ . Io ho preparato dei cristalli di fluoborato potassico per evaporazione a temperatura ordinaria di una soluzione acquosa, ed ho ottenuto cristalli piccoli, ma molto nitidi e splendenti, con habitus molto variabile. Ve ne sono di quelli prismatici secondo l'asse  $a$ , corrispondenti perfettamente alla descrizione ed alla figura di Brugnatelli, ma ne ho anche riconosciuti di allungati secondo  $b$ , come si formano, ed è stato giustamente notato dal Groth <sup>(1)</sup>, ordinariamente nel riconoscimento microchimico del boro fondato sulla formazione di  $KBF_4$ . Io ho osservato un terzo tipo, nuovo, rappresentato da cristalli cortamente prismatici nella direzione dell'asse  $c$ . In uno di questi io ho determinato le forme seguenti:  $m \{110\}$ , dominante,  $d \{102\}$  con facce abbastanza grandi,  $c \{001\}$  con faccette strette,  $n \{120\}$ , nuova per la sostanza, con facce esili,  $a \{100\}$  esilissima,  $n \{011\}$  e  $o \{111\}$  con faccette piccolissime.

I cristalli di questo tipo aumentano le analogie cristallografiche fra il fluoborato di potassio ed i solfati del gruppo della baritina, nei quali, e specialmente nell'anglesite, si conoscono anche cristalli tozzi, prismatici secondo l'asse verticale. Anche il nuovo prisma  $\{120\}$  è noto nella celestite, nella baritina e nell'anglesite. Di recente, H. Mark <sup>(2)</sup> ha trovato che  $BaSO_4$ ,  $SrSO_4$ ,  $PbSO_4$ ,  $KMnO_4$  e  $KClO_4$  possiedono la stessa struttura cristallina. Non vi è dubbio, che alla serie possono aggiungersi  $KBF_4$ ,  $RbBF_4$ ,  $CsBF_4$ .

Il fluoborato di potassio artificiale possiede la stessa orientazione ottica dei cristalli di avogadrite. Il piano degli assi ottici è  $(010)$ : la bisettrice che emerge da  $(001)$  è  $n_p$ . Gli indici di rifrazione sono inferiori a quelli dell'acqua: la birifrangenza è debolissima. Con due prismi naturali, formati l'uno dalle faccie  $\{110\}$  e  $\{\bar{1}10\}$ , l'altro da  $\{102\}$  e  $\{10\bar{2}\}$ , si sono determinati gli indici di rifrazione, col seguente risultato:

Per  $\lambda = 577$  (vetro di Wratten)

$$n_p = 1,3248 \quad n_m = 1,3253 \quad n_g = 1,3255.$$

(1) *Chemische Krystallographie* I, 441.

(2) «*Zeitsch. Elektroch.*», XXXI, 523.

Per la luce del sodio si è, poi, avuto:

$$n_p = 1,3239 \quad n_m = 1,3245 \quad n_g = 1,3247$$

e per quella rossa, di  $\lambda = 677$  (vetro di Wratten)

$$n_p = 1,3231 \quad n_m = 1,3236.$$

Il fluoborato di potassio ha, perciò, indici di rifrazione inferiori a quello dell'acqua.

Il peso specifico, determinato col metodo della sospensione, si è trovato uguale a 2,505. Stolba dà valori oscillanti fra 2,498 e 2,524.

L'avogadrite ha un peso specifico un po' più alto del fluoborato di potassio puro, come è naturale, dato il fatto che essa contiene, in miscela isomorfa, del fluoborato di cesio.

Io ho preparato del fluoborato di cesio puro, sciogliendo nell'acido fluoborico del carbonato di cesio. Per lenta cristallizzazione si sono ottenuti dei cristallini, con peso specifico = 3,305. Applicando la regola di Retgers sul peso specifico dei cristalli misti, si trova, graficamente, essendo illusoria una maggiore precisione di calcolo, che i cristalli di avogadrite, con peso specifico 2,617, contengono 90.5% circa di  $KBF_4$  e 9,5% circa di  $CsBF_4$ .

Nel fluoborato di cesio  $n_{Na} = 1,36$ . Si comprende, perciò, che l'avogadrite, contenente 90.5%  $KBF_4$ , deve avere una rifrangenza inferiore a quella dell'acqua. Assumendo, per  $KBF_4$   $n_{Na} = 1,324$ , si può calcolare, per i cristalli misti con la composizione dell'avogadrite,  $n_{Na} = 1,327$  circa in buon accordo con le determinazioni dirette.

**Chimica.** — *I solfati doppi dei metalli delle terre rare e dei metalli alcalini.* — VI. *Solfati di cerio (ceroso) e potassio.* Nota del Socio F. ZAMBONINI e di S. RESTAINO.

Sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

**Biologia.** — *I due cicli sessuati di « Cryptochilum Echini Maupas » si svolgono con due categorie d'individui, che si dividono e si rinnovano con modalità diverse.* Nota del Corrisp. A. RUSSO.

Sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.