

**ERNESTO MANASSE**

---

# MELANTERIA E FIBROFERRITE

DELLE

CETINE (SIENA)

---

P I S A

STAB. TIPOGRAFICO SUCC. FF. NISTRI

—  
1908

130000

**Estratto dai *Processi verbali della Società Toscana di Scienze Naturali*  
Adunanza del di 3 maggio 1908**

Già da parecchio tempo ho potuto mettere insieme una bella collezione di minerali del giacimento antimonifero delle Cetine, sia con materiale da me stesso raccolto sul posto, sia con quello gentilmente favoritomi dall'ing. A. CRIDA, direttore della miniera. E ad arricchire tale collezione il predetto ingegnere m'inviava in questi ultimi giorni due nuovi esemplari, di melanteria l'uno, di fibroferrite l'altro.

Ambedue queste specie, a quanto mi consta, non sono ancora state menzionate da nessuno degli autori che si sono occupati dei minerali delle Cetine <sup>1)</sup>, e per di più credo che la fibroferrite sia nuova per l'Italia.

Nel primo esemplare la melanteria, freschissima, forma una grossa incrostazione cristallina di color verde-mare che avvolge della marcasite in massa. Quest'ultima specie, benchè non ancora citata, non è rara alle Cetine, ed io già ne possiedo alcuni campioni.

La melanteria, sottoposta all'analisi chimica quantitativa, diede i risultati che riporto qui sotto, insieme alle percentuali teoriche della specie, quali sono richieste dalla formula  $\text{Fe SO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ :

	trovato <sup>2)</sup>	calcolato
Fe O . . . . .	26, 92	25, 86
Mg O . . . . .	tracce	—
SO <sup>3</sup> . . . . .	28, 18	28, 79
H <sup>2</sup> O . . . . .	[44, 90]	45, 35
	100, 00	100, 00

<sup>1)</sup> E. ARTINI. *Appunti di Mineralogia italiana: Antimonite delle Cetine*. Rend. R. Acc. Lincei, vol. III, 2.<sup>o</sup> sem., fasc. 12, pag. 416; Roma, 1891. — G. D'ACHIARDI. *Cenni sui minerali della miniera di antimonio delle Cetine di Cotorniano*. Proc. verb. Soc. Tosc. Sc. Nat., vol. XII, pag. 232; Pisa, 1901. — A. PELLOUX. *Appunti sopra alcuni minerali delle Cetine di Cotorniano presso Rosia (in provincia di Siena)*. Rend. R. Acc. Lincei, vol. X, 2.<sup>o</sup> sem., fasc. 1, pag. 10; Roma, 1901. — C. VIOLA. *Appunti su minerali italiani: Gesso delle Cetine di Cotorniano (Chiusdino) in provincia di Siena*. Rend. R. Acc. Lincei, vol. XVII, 1.<sup>o</sup> sem., fasc. 8, pag. 501; Roma, 1908.

<sup>2)</sup> Tutti i saggi chimici riguardanti questa breve nota furono eseguiti nel Laboratorio chimico municipale di Siena, mercè la cortese ospitalità offertami dal prof. S. GRIMALDI, che ringrazio sentitamente.

Nel minerale nessuna traccia di  $Al^2 O^3$ , di  $Ca O$ , ed inoltre assenza completa di  $Fe^2 O^3$ ; tutto il ferro presente è dunque allo stato di  $Fe O$ , ed infatti la soluzione acquosa di melanteria, acidulata con acido solforico e trattata con soluzione titolata di permanganato potassico, diede per  $Fe O$  un tenore di 27,02 %. La percentuale di  $Fe O$  riportata nell'analisi e dedotta dalla quantità di  $Fe^2 O^3$  pesata è leggermente inferiore, raggiungendo soltanto 26,92, e questa piccola differenza di 0,10 % è da attribuirsi soltanto ad errore sperimentale.

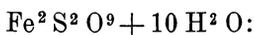
L'acqua fu determinata per differenza, perchè non avevo una quantità sufficiente di minerale da poterla raccogliere e pesare direttamente senza troppo sciupare l'esemplare, e perchè d'altra parte la melanteria, anche riscaldata a basse temperature, si ossida con tutta facilità a solfato ferrico. Basta del resto lasciare all'aria per qualche giorno la sua polvere, perchè subito si ricopra di uno straterello bianco-giallastro.

Quest'ossidazione, come è naturale, cresce coll'aumentare della temperatura. A 100° la perdita in peso subita dal minerale è di 34,55 %, a 130° di 35,52 %, a 160° di 37,30 %, e, nonostante che questi valori sieno ancora assai lontani dalla quantità totale di acqua posseduta teoricamente dalla melanteria (45,35 %), l'ossidazione in solfato ferrico è già avanzatissima. Così, per esempio, dopo riscaldamento a 160°, la polvere della melanteria non è più solubile se non in acqua acidulata e contiene non più del 10,35 % di  $Fe O$  per 15,42 % di  $Fe^2 O^3$ .

Nel secondo esemplare la melanteria ha un rivestimento molto abbondante di fibroferrite in fibre delicatissime, dotate di colore giallo-paglia con lucentezza sericea.

I ciuffetti cristallini, osservati al microscopio, si risolvono in un fittissimo intreccio di aghi lunghi, sottilissimi, che estinguono parallelamente alla loro lunghezza e che hanno allungamento positivo e birifrazione piuttosto elevata. La maggior parte degli aciculi sono rotti alle due estremità e soltanto pochi sembrano terminati da minutissime faccette di piramide.

Per le ricerche analitiche la fibroferrite, essendo insolubile nell'acqua, fu disciolta in acqua acidulata con acido cloridrico. I risultati quantitativi ottenuti sono in buon accordo con quelli calcolati sulla formula



	trovato	calcolato
Fe O . . . . .	0,37	—
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	32,07	31,95
SO <sup>3</sup> . . . . .	31,92	32,02
H <sup>2</sup> O . . . . .	35,24	36,03
	99,60	100,00

Per la fibroferrite, come è noto, LINCK <sup>1)</sup> ritenne che delle dieci molecole di acqua nove fossero di cristallizzazione e una di costituzione, onde ne scriveva la formula  $\text{Fe}^2(\text{OH})^2[\text{SO}^4]^2 + 9 \text{H}^2\text{O}$ ; e ГРОТН <sup>2)</sup> dà per la fibroferrite la formula  $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}^4 + 4 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ , pur osservando per il gruppo dei solfati basici e iperbasici, cui la fibroferrite appartiene, che le formule chimiche compresevi non sono ancora definitivamente stabilite, in riguardo all'acqua che essi composti contengono.

Nell'intento di vedere se nell'eliminazione dell'acqua da parte del minerale una piccola porzione di essa, corrispondente a quella supposta di costituzione, si comportasse diversamente dalla rimanente di cristallizzazione, ho istituito una serie di esperienze circa la perdita in peso che il minerale subisce alle diverse temperature. I dati ottenuti sul minerale polverizzato sono i seguenti:

TEMPERATURA	Durata del riscaldamento	Quantità di acqua eliminata	Molecole di acqua corrispondenti alla percentuale perduta	Percentuale teorica corrispondente alle molecole di acqua perduta
100°	4 ore	23. 03 %	$6 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$	23. 42
	7 »	23. 15		
130°	4 ore	25. 17	7 $\text{H}^2\text{O}$	25. 22
	8 »	25. 24		
160°	3 ore	28. 64	8 $\text{H}^2\text{O}$	28. 82
	8 »	28. 87		
190°	4 ore	30. 64	9 $\text{H}^2\text{O}$	32. 43
	7 »	31. 78		
	11 »	31. 78		
220°	4 ore	33. 33		
	8 »	34. 84		
	12 »	34. 98		
250°	7 ore	34. 98		
280°	4 ore	35. 24	10 $\text{H}^2\text{O}$	36. 03
	10 »	35. 24		
310°	3 ore	35. 24		
	6 »	35. 24		

<sup>1)</sup> DANA. *Descriptive Mineralogy*. Sixth Edition, pag. 968; New-York, 1904.

<sup>2)</sup> GROTH. *Tableau systématique des minéraux*. Trad. IV.<sup>me</sup> ed. allem. par Jaukowsky et Pearce, pag. 74; Genève, 1904.

Volli accertarmi anche che la perdita in peso, subita alle temperature maggiori dalla fibroferrite, è dovuta totalmente ad acqua e non ad anidride solforica. Per raggiungere questo scopo sciolsi le polveri, già sottoposte all'azione dell'elevato riscaldamento, in acqua acidulata con acido cloridrico e precipitai l'anidride solforica col cloruro di bario a solfato baritico. Ottenni, riferendomi al peso iniziale della fibroferrite idrata:

		SO <sup>3</sup>	
		trovata	calcolata
dopo riscaldamento a 250°	. .	31, 55 %	}
»	»	a 280° . . 31, 93	
»	»	a 310° . . 31, 83	
		32, 02 %.	

Resta così dimostrato come anche una temperatura di 310° non elimina nel minerale che dell'acqua e nulla, o tutto al più minime tracce, di anidride solforica.

Mano a mano che la fibroferrite perde le sue molecole di acqua assume anche colorazioni diverse. A 100° il suo colore diventa di un giallo più intenso, a 130° è aranciato e si mantiene tale fino a 190°, a temperatura maggiore la tinta presa dalla polvere è giallo-bruna e sopra 300° rosso-bruna. E di pari passo col cambiamento di colorazione si nota nella fibroferrite un progressivo intorbidamento dei suoi aciculi, che, già dopo riscaldamento a 190°, sono diventati completamente opachi.

Dando ora uno sguardo al quadro sopra esposto ci si convince non solo che l'eliminazione dell'acqua avviene gradualmente, fino a disidratazione completa, coll'aumentare della temperatura, ma anche che ad ogni temperatura si ottiene uno speciale equilibrio, che viene raggiunto sempre in tempo breve, e a cui corrisponde « un rapporto molecolare semplice fra acqua e sale, caratteristico dell'acqua di cristallizzazione »<sup>1)</sup>. L'acqua non sembra dunque contenuta nel minerale in forme diverse e deve considerarsi perciò tutta di cristallizzazione.

Riassumendo ora i dati ottenuti a partire dalla percentuale di acqua eliminata a 100° ed aggiungendo a questa le quantità che mano a mano si ottengono alle diverse temperature maggiori si ha:

---

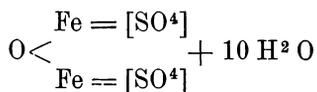
<sup>1)</sup> F. RINNE. *Beitrag zur Kenntniss der Natur des Krystallwassers*. Neues Jahrb. f. Min. ecc. Bd. 1, pag. 2; Stuttgart 1899.

a 100° . . . . .	23, 15 %
a 130° . . . . .	2, 09
a 160° . . . . .	3, 63
a 190° . . . . .	2, 91
a 220° . . . . .	3, 20
a 250° . . . . .	costante
a 280° . . . . .	0, 26
a 310° . . . . .	costante

Totale . . . . . 35, 24 % calc.<sup>a</sup> 36, 03 %.

La perdita totale dell'acqua può dirsi raggiunta a 280°, se non pure a 220°, quando si volessero attribuire le piccole quantità (0, 26 %), che ancora si ottengono alle temperature superiori a quest'ultima, come dovute solo alla diversa igroscopicità delle polveri adoperate nelle varie esperienze. Ora questa di 220° è presso a poco la temperatura a cui si disidratano completamente quasi tutti i solfati monoclini della serie della melanteria, quelli trimetrici della serie dell'epsomite, la calcantite ed altri ancora, nei quali pure la totalità dell'acqua è indubbiamente di cristallizzazione. E d'altra parte non bisogna dimenticare che la disidratazione dei minerali con acqua di costituzione avviene in generale a temperature assai più elevate di questa di 220°.

Ammesso così che l'acqua contenuta nel minerale è tutta acqua di cristallizzazione a me pare che la formula della fibroferrite potrebbe scriversi nella seguente maniera:



La fibroferrite, cioè, dovrebbe considerarsi come un solfato ferrico basico con dieci molecole di acqua di cristallizzazione.

Circa l'origine di questi due minerali delle Cetine sembrami che essa risulti molto evidente. Per ossidazione ed idratazione della marcasite si è formata la melanteria, e per ulteriore ossidazione e idratazione di quest'ultima la fibroferrite.

Siena, 27 maggio 1908.