

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Si vede dunque come in questo caso tutto il triossido di molibdeno si è convertito in perossido, pur restando unito come anione complesso col residuo ossalico.

L'accertamento della esistenza di un composto di questo genere è di importanza fondamentale per la questione dei perossisali del molibdeno. Esso ci mostra come, oltre i fluoperossisali preparati dal Piccini, oltre i perossimolibdati del Péchard e di Muthmann e Nagel, può esistere una quantità di composti complessi del molibdeno contenenti ossigeno attivo nella loro molecola, il cui studio potrà portare a interessanti conclusioni sulla funzione chimica e sul carattere del MoO_4 , e forse anche sulla costituzione di gruppi complessi, come quelli che il triossido di molibdeno dà coll'acido fosforico, intorno a cui da tanto tempo i chimici indagano.

A studi analoghi si presteranno i derivati analoghi del tungsteno, pel quale ho già accertato qualitativamente la formazione di composti perossidati per azione dell'acqua ossigenata sui tungstoossalati.

Mi riservo di render note esperienze ulteriori sui sopraccennati argomenti.

Cristallografia. — *Apofillite di Traversella*. Nota di LUIGI COLOMBA ⁽¹⁾, presentata dal Socio G. SPEZIA.

Nell'estate scorsa in seguito ad alcuni lavori di sgombero compiuti nella galleria Mongenet a Traversella, vennero, dove essa incontra alcune lenti di calcare cristallino corrose e frante, messe allo scoperto nel detto calcare alcune geodi tappezzate da cristalli di apofillite e di calcite.

Riserbandomi di descrivere prossimamente i cristalli di calcite, mi occuperò nella presente Nota dell'apofillite, minerale interessante perchè è una specie nuova per i giacimenti di Traversella, essendo le uniche specie appartenenti al gruppo delle zeoliti, considerato nel suo significato più esteso, rappresentate dalla cabasite e dalla stilbite osservate da G. Struever ⁽²⁾ su alcuni esemplari di Monteacuto.

L'apofillite è in nitidi cristalli, facilmente sfaldabili secondo 001 e la cui altezza giunge raramente ai 3 o 4 millimetri; quelli più piccoli sono limpidi ed incolori mentre quelli di dimensioni maggiori hanno un aspetto lattiginoso; questi cristalli sono impiantati sulla calcite che tappezza le suddette geodi. In essi sono sempre presenti le (001), (100), (111) alle quali molto raramente si aggiungono le 310 e 210 e più raramente ancora un diottaedro corrispondente al simbolo $1\ 1\ 55$ nuovo, per quanto mi consta nell'apofillite.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto mineralogico della R. Università di Torino.

⁽²⁾ *Studi sulla Mineralogia italiana*. Memoria della R. Accad. delle Scienze di Torino, serie II, vol. XXVII (estratto) pag. 43-44.

Le misure ottenute per la 111 sono molto oscillanti, fatto questo comune nell'apofillite; dall'esame di una serie di 10 cristalli ebbi invero i seguenti quattro gruppi principali di valori per l'angolo 111. $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$:

	Valori estremi	Valori medi	Spigoli misurati
1° gruppo (un cristallo) . .	74° 8'-74°12'	74°10'	2
2° " (due cristalli) . .	74°26'-74°30'	74°28'	2
3° " (cinque cristalli)	75°25'-75°29'	75°28'	10
4° " (due cristalli) . .	75°37'-75°40'	75°39'	3

Assumendo come fondamentale l'angolo medio corrispondente al terzo gruppo, perchè più frequente, si ottiene:

$$111.001 = 59^{\circ}55' \quad c = 1,2210$$

valori molto prossimi a quelli ottenuti da Dauber⁽¹⁾ per l'apofillite di Poonah.

In tal caso i valori corrispondenti agli altri gruppi di angoli porterebbero a forme vicinali della 111, appartenenti al tipo di quelle osservate dapprima da Ploner⁽²⁾ nell'apofillite di Val di Fassa; e questo specialmente per quelli del 1° e 2° gruppo essendo quelli del 4° gruppo troppo vicini a quelli del 3° per poterli considerare a parte.

Per lo stesso motivo riunendo insieme quelli dei due primi gruppi si otterrebbe per l'angolo con 001 un valore medio poco lontano da quello richiesto per la 17 17 18:

	Valori estremi dei due gruppi	Valore medio	Valore teorico ($c = 1,2210$)
17 17 18.001	58°30'30"-58°50'	58°40'15"	58°29'

Io credo però che sia preferibile considerare questi valori come corrispondenti a facce vicinali della 111, derivanti probabilmente da piccole variazioni avvenute nella giacitura delle facce della detta forma durante l'accrescimento dei cristalli; invero io osservai come i valori inferiori siano proprii dei cristalli più grossi, mentre nei più piccoli invece i valori tendono verso quelli da me assunti come fondamentali.

Osservai la 310 in due soli cristalli in uno dei quali (fig. 1) era pure presente la 210 da me determinata però solamente mediante misure approssimate; ottenni per queste forme i seguenti valori angolari:

	Valori estremi	Valori medi	Valori teorici
310.100	18°27'-18°33'	18°30'	18°26'
210.100	26°-27°	26°30'	26°34'

(1) *Ueber Apophyllit-Krystalle*. Pogg. Ann. (1859) CVII, pag. 281.

(2) *Ueber die Krystallformen der Apophyllits der Seiseralpe*. Zeit. für Kryst. Miner. XVII (1891) pag. 337.

Il diottaedro 11 5 5 fu osservato in un solo cristallo sotto forma di facce striate giacenti nelle zone 111.100; da una di queste facce potei ottenere la seguente misura angolare:

	Valore trovato	Valore teorico ($c = 1,2210$)
11 5 5 100	30°21'	30°26'

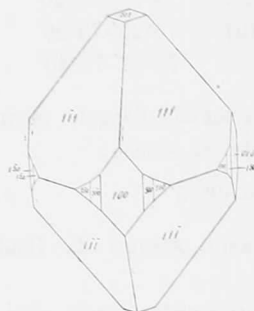


FIG. 1.

Questo diottaedro è intermedio fra la 211 osservata da Descloizeaux⁽¹⁾ e la 12 5 5 osservata da Ploner⁽²⁾, forme che rispettivamente portano, assumendo $c = 1,2515$ secondo Dana⁽³⁾, ai seguenti valori angolari:

$$211.100 = 32^{\circ}37' \qquad 12\ 5\ 5.100 = 28^{\circ}4'$$

mentre per la 11 5 5 si ha, assumendo la predetta costante:

$$11\ 5\ 5.100 = 30^{\circ}12'$$

valore sufficientemente distinto da quelli corrispondenti alle predette forme.

Otticamente considerata l'apofillite di Traversella presenta caratteri analoghi a quelli comunemente osservati in detta specie minerale. Osservando delle lamine di sfaldatura e quindi normali all'asse principale, a nicols incrociati e colla lamina di gesso, si nota come esse appariscano divise in quattro settori alternativamente colorati in giallo ed in azzurro, passando le linee di divisione dei settori per i vertici delle sezioni quadrate delle lamine stesse, fatto questo già osservato da Klein⁽⁴⁾ in molte apofilliti.

A luce convergente le stesse lamine lasciano vedere una croce nera molto fissa contornata da una zona bianca che sostituisce gli anelli colorati; il che indica come l'apofillite di Traversella debba riferirsi al tipo leuco-

(1) *Man. de Minéral.* Paris (1862) Vol. I, pag. 125.

(2) *Loc. cit.*

(3) *System of Mineralogy* (1892) pag. 566.

(4) *Mineralogische Mittheilungen.* Neues Jahrb. fur Min. Geol. und Pal. 1892, II, pag. 165.

ciclitico di Herschell (1). Osservando questa figura d'interferenza con la lamina di gesso si nota che i quattro settori in cui il campo apparisce diviso dalla croce nera mantengono il carattere delle alterne colorazioni gialle ed azzurre.

Cornu (2) ha stabilito che il tipo leucociclitico dell'apofillite sia proprio di quelle varietà riferibili, perchè prive di fluoro, all'*idroapofillite*, la quale è otticamente positiva, mentre invece il tipo cromociclitico di Herschell si osserverebbe nelle varietà fluorifere e riferibili alla *fluorapofillite* otticamente negativa. Applicando tali principi all'apofillite di Traversella ne risulterebbe che essa dovrebbe essere priva di fluoro il che invece non avviene; questa apparente contraddizione si spiega però facilmente ammettendo con Klein che l'apofillite naturale sia una mescolanza di leucociclite e di cromociclite. Ora essendo le proporzioni di fluoro sempre molto esigue nell'apofillite naturale ne risulta che la quantità di fluorapofillite che in essa è associata alla idroapofillite è sempre piccolissima, per cui difficilmente può influire sui caratteri ottici del minerale in questione, osservandosi solamente che, al pari di quanto io ho constatato anche nell'apofillite di Traversella, nelle lamine sottili si hanno talvolta delle plaghe molto limitate che hanno comportamento ottico inverso.

La mancanza di una sufficiente trasparenza nei cristalli più grossi mi ha impedito di aver lamine che mi permettessero di determinare l'indice straordinario; invece la facile sfaldabilità parallelamente a 001 mi ha permesso di ottenere anche dai cristalli più piccoli delle nitide lamine trasparentissime normali all'asse principale, dalle quali, adoperando il metodo del Duca di Chaulnes, ottenni per l'apofillite di Traversella il seguente valore medio per l'indice di rifrazione ordinario:

1,533.

Un'analisi quantitativa mi diede i seguenti risultati:

Si O ₂	= 53,03
Ca O	= 26,06
K ₂ O	= 4,29
H ₂ O, Fl	= 16,72

100,10.

In un altro saggio ottenni per gli elementi volatili un valore di 16,68 %.

La presenza dell'acido fluoridrico fu dimostrata dallo svolgimento di vapori acidi, che incominciò in ambedue i casi ad una temperatura di circa

(1) *On a remarkable Peculiarity ecc.* Trans. of the Cambridge Philos. Soc. (1822) I pag. 241.

(2) *Vorläuf Mitth. über Untersuch. an den Mineralien der Apophyllitgruppe ecc.* Centralbl. für Miner. Geol. ecc. 1906, 3, pag. 79.

400°, per il che avendo ottenuto rispettivamente nei detti saggi a quest'ultima temperatura delle perdite pari a 16,05 ed a 16,20 % ebbi per il fluoro quantità varianti fra 0,67 e 0,48 %. Questi valori sono però solo approssimativi; invero in una determinazione diretta ebbi per il fluoro una quantità pari a 0,87 % il che indica come a 400° piccole tracce di fluoro si fossero già eliminate.

Assumendo tale proporzione per il fluoro si ottiene per la apofillite di Traversella la seguente composizione centesimale

SiO ₂	53,03	19	1,72
CaO	26,06	10	} 1
K ₂ O	4,29	1	
H ₂ O	15,85	19	} 1,82
Fl	0,87	1	
	100,10		

Volendo ricavare la formola di struttura corrispondente a questi risultati occorre considerare dapprima le questioni concernenti la posizione che debbono assumere il fluoro e l'acqua, essendovi sensibili divergenze fra i vari autori.

Per quanto si riferisce al fluoro, Rammelsberg (1) ammise che fosse unito al potassio nel composto KFl, molecularmente associato al silicato calcico proprio dell'apofillite; invece gli autori moderni ammettono piuttosto che esso entri a sostituire parzialmente gli ossidrilici o l'ossigeno nell'acido metasilicico.

L'ipotesi di Rammelsberg apparisce poco probabile per la nessuna analogia chimica esistente fra i due composti che dovrebbero essere associati in miscela isomorfa nell'apofillite; inoltre essa è pure contraddetta dalla mancanza di relazioni fra i rapporti in cui il potassio ed il fluoro entrano nella molecola dell'apofillite. Invero se si considerano le analisi riportate da Dana (2), si osserva come l'apofillite di French Creek e quella della Valle di Fassa, che sono rispettivamente da considerarsi come la più ricca e la più povera in potassio, o non contengono affatto oppure solo contengono tracce di fluoro, mentre invece quella di Berghen Hill ne contiene una quantità superiore a quella necessaria per saturare tutto il potassio, per cui si richiederebbe nella molecola, oltre alla presenza del fluoruro di potassio, anche quella del fluoruro di calcio.

In ultimo non si spiegherebbe perchè questi fluoruri ad una temperatura di 400° si decompongano, invece di volatilizzare inalterati.

(1) *Hand. der Mineralchemie* (1875) 1^a parte, pag. 606.

(2) *System of Mineralogy* (1892) pag. 568.

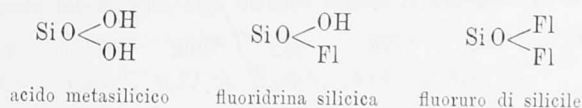
La diretta unione del fluoro col silicio si può interpretare in due modi. Il primo sarebbe quello di ammettere la presenza di idrofluosilicati nella molecola dell'apofillite, potendosi a questo proposito invocare le analogie stabilite da Remsen (1) fra gli idrofluosilicati ed i metasilicati, per cui essendo il gruppo Fl_2 equivalente ad un atomo di ossigeno, sarebbero equivalenti i composti K_2SiFl_6 e K_2SiO_3 .

Tuttavia anche per questa ipotesi persiste il fatto che, pur ammettendo la dissociazione dell'idrofluosilicato potassico per azione del calore non si avrebbe modo di ottenere acido fluoridrico libero, quando tutta l'acqua esistente nell'apofillite fosse già eliminata, come appunto avviene a 400° , poichè la detta dissociazione non potrebbe avvenire che mediante la seguente reazione:

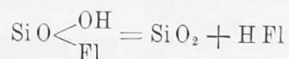


Migliore è l'ipotesi secondo la quale il fluoro entrerebbe a sostituire parzialmente o totalmente gli ossidrili nella molecola dell'acido metasilicico, bastando a tale scopo di ammettere che esso, al pari del cloro, possa dar luogo a fluoruri dei radicali acidi od a fluoridrine derivanti dalla totale o parziale costituzione degli ossidrili negli acidi mediante atomi di fluoro.

Ammissa la esistenza di tali composti si avrebbero nel caso dell'acido metasilicico i seguenti successivi tipi di composti:



fra i quali il secondo potrebbe, mediante la seguente reazione:



dar luogo, per semplice dissociazione, ad acido fluoridrico ed a separazione di silice.

Nell'apofillite di Traversella essendovi un atomo di fluoro si avrebbe una molecola di fluoridrina.

Per quanto riguarda l'acqua, come ho detto, essa è nei due saggi da me compiuti, rispettivamente pari a 15,85 ed a 15,81, quando si escluda la quantità 0,87 di fluoro dal complesso degli elementi volatili. Nel seguente quadro sono riportate le successive perdite che si hanno a temperature crescenti fra 100° e 400° .

(1) *Am. Chem. News*, XI, pag. 291.

Temperature	1° saggio	2° saggio	Temperature	1° saggio	2° saggio
100°	0,17 %	—	280°	—	9,29 %
160°	0,51 "	—	285°	9,89 %	—
200°	0,86 "	—	300°	—	10,70 "
205°	—	1,15 %	325°	11,60 "	—
240°	—	5,35 "	350°	—	12,70 "
250°	6,51 "	—	360°	13,35 "	—
270°	8,49 "	—	400°	15,85 "	15,81 "

Costruendo per punti la curva corrispondente a questi valori come è indicato nella figura 2^a dalla linea OA si nota come essa dopo un aumento

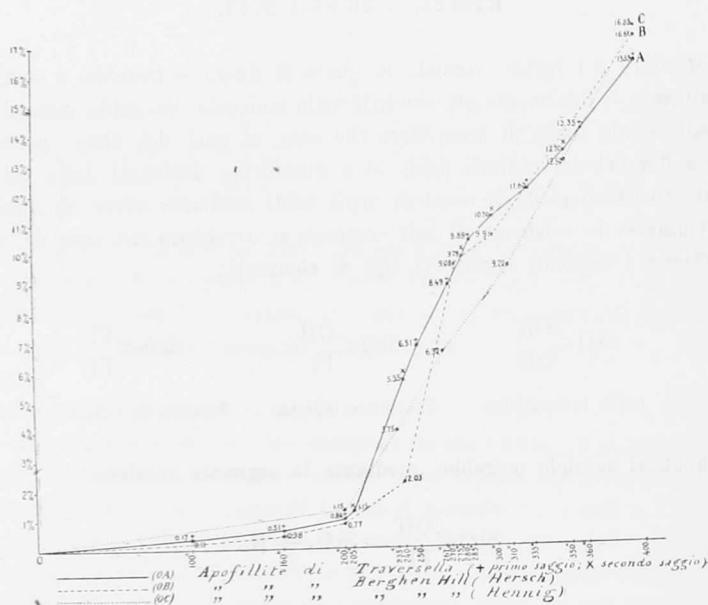


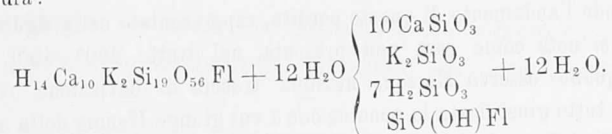
FIG. 2.

graduale e lentissimo nel tratto compreso fra 100° e 200° subisca una forte deviazione nel tratto compreso fra 200° e 285°, deviazione che si mitiga assai al di là di quest'ultima temperatura; e se si riferiscono queste perdite parziali alla quantità totale di acqua contenuta nell'apofillite di Traversella, pari a 19 molecole, si ottengono i seguenti rapporti:

100°	200°	perdita = 0,80 %	pari a 1,03 molecole di acqua
200°	285°	" = 9,03 "	" 10,82 "
285°	400°	" = 5,90 "	" 7,14 "

Ora se si considera che delle 19 molecole di silice presenti nella molecola dell'apofillite di Traversella, undici sono saturate dal complesso delle basi ed una, secondo l'ipotesi prima fatta, dal fluoro allo stato di fluoridrina silicica, rimarrebbero ancora libere 7 molecole di silice, numero molto prossimo a quello che corrisponde alla quantità di acqua che si elimina dopo 285°, per cui si potrebbe ammettere che appunto queste sette molecole di silice e di acqua siano associate allo stato di acido metasilicico. Invece le altre 12 molecole di acqua che si eliminano fra 100° e 285°, (11,84 secondo i sopraindicati rapporti) potrebbero rappresentare altrettante molecole di acqua contenute nella apofillite allo stato di acqua di cristallizzazione, la cui eliminazione molto lenta nel primo tratto 100° . 200°, diverrebbe invece rapidissima nel tratto 200° . 285°.

Per cui si ricaverebbe per l'apofillite di Traversella la seguente formola di struttura:



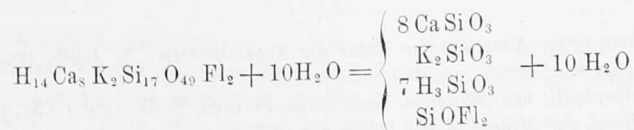
Questi risultati concordano sufficientemente, per quanto riguarda questa differenza di contegno dell'acqua, con quanto Hersch ⁽¹⁾ osservò nell'apofillite di Berghen Hill, a parte alcune differenze nelle perdite ottenute a temperature intermedie; egli ottenne infatti le seguenti perdite successive:

100°	160°	200°	240°	275°	300°	calor rosso
0,11 %	0,38 %	0,77 %	2,03 %	9,08 %	9,91 %	16,61

L'andamento di queste perdite indicato nella figura 2, dalla linea OB lascia pure vedere una sensibile deviazione nel tratto 200° . 275°; se poi si tien conto che l'analisi di detta apofillite porta approssimativamente alla formola:



è facile di vedere come si potrebbe dare ad essa una interpretazione del tutto analoga a quella da me data per l'apofillite di Traversella, solo ammettendo che il fluoro entri a costituire una molecola di fluoruro di silicile, potendosi essa esprimere nel modo seguente:



⁽¹⁾ Inaug. Dissert. Zurich. 1887, pag. 25.

essendo la quantità di acqua che si elimina al disotto di 275° pari a 9,5 molecole, numero molto prossimo a 10 che appunto rappresenta, nella sopra-riportata formola, la quantità di molecole di acqua che ancora rimarrebbe libera dopo saturata, allo stato di acido metasilicico, tutta la silice residua.

Non tutti gli autori sono però concordi nell'ammettere queste differenze di contegno nell'acqua dell'apofillite; alcuni anzi la escludono del tutto come Rinne⁽¹⁾ ed Hennig⁽²⁾ e degno di nota è il fatto che quest'ultimo ottenne per la apofillite di Berghen Hill dei valori differenti da quelli ottenuti da Hersch per quanto riguarda sia le singole perdite alle varie temperature sia per quanto si riferisce all'andamento complessivo di queste perdite; invero egli ottenne i valori seguenti:

200°	235°	267°	310°	350°	400°	calor rosso
1,15 %	3,75 %	6,32 %	9,20 %	12,50 %	16,85 %	18,10

Considerando l'andamento di queste perdite, rappresentato nella figura 2 dalla linea OC si nota come essa non presenta, nel tratto 200° . 400°, a differenza di quanto osservò Hersch, nessuna traccia di deviazione, rimanendo quindi del tutto giustificata la conclusione a cui giunge Hennig della mancanza di qualsiasi differenziazione nell'acqua dell'apofillite.

Però i dubbi che, in causa di questi differenti risultati, si possono avere per l'apofillite di Berghen Hill non sono possibili per quella di Traversella per il fatto evidente, osservando sia la tabella da me riportata sia la curva AB ad essa corrispondente, che tanto i valori da me ottenuti nel primo saggio quanto quelli avuti nel secondo obbediscono ad una stessa legge, il che sarebbe certamente difficile ad avverarsi nel caso in cui i risultati fossero parzialmente erronei.

Un'altra prova della reale presenza di un differente comportamento nell'acqua dell'apofillite consiste nelle esperienze di Rammelsberg⁽³⁾ e di Dölter⁽⁴⁾ i quali dimostrarono come l'apofillite parzialmente disidratata possa riassorbire una parte dell'acqua eliminata.

Io ho ripetuto queste esperienze con l'apofillite di Traversella; due porzioni del minerale finamente polverizzate vennero portate rispettivamente alle temperature di 260° e di 400°, poscia vennero lasciate durante 25 giorni in un essiccatore contenente una certa quantità di acqua; in seguito esse vennero pesate dopo essere state portate alla temperatura di 100°-105° per alcune ore.

⁽¹⁾ *Beitrag zur Kenntniss der Natur der Krystallwasser*. N. Jahrb. für Min. ecc. (1899) I, pag. 1.

⁽²⁾ *Apophyllit von Sulitelma*. Geol. Fören. Förhand. Stock. (1899) XXI, pag. 391.

⁽³⁾ *Hand. der Mineralchemie* (1875) pag. 607.

⁽⁴⁾ *Ueber die Künstliche Darstellung und der Chemische Constitution einiger Zeolithe*. Neues Jahrb. für Min. ecc. (1890) I, pag. 118.

Otteni i seguenti risultati.

	Perdita iniziale	Perdita rimanente dopo esposiz. all'aria umida	Acqua rias- sorbita
1 ^a porzione (260°)	6,50 ‰	4,09 ‰	2,41 ‰
2 ^a " (400°)	16,03 "	13,49 "	2,54 "

Da questi valori si deduce non solo come l'apofillite sia capace di riasorbire parzialmente l'acqua perduta ma come pur anche, nei limiti della mia esperienza, la quantità di acqua assorbita sia uguale tanto nel caso in cui la disidratazione iniziale sia stata solo parziale quanto nel caso in cui sia stata totale.

Mineralogia. — *Sulla radioattività della cotunnite vesuviana.*

Nota di FERRUCCIO ZAMBONINI, presentata dal Socio STRÜVER.

Negli ultimi anni sono state eseguite diverse ricerche sulla radioattività delle lave e dei tufi di alcune regioni vulcaniche italiane. Così Elster e Geitel ⁽¹⁾ studiarono dei materiali di Ischia, di Capri e dell'Etna; Sella e Martinelli ⁽²⁾ le pozzolane, i tufi e le lave dei dintorni di Roma; Trovato Castorina ⁽³⁾ i prodotti vulcanici della regione etnea. Questi studi hanno messo fuori di dubbio la radioattività, in generale assai debole, dei materiali esaminati.

Per il Vesuvio le ricerche specialmente di Becker ⁽⁴⁾, Nasini e Levi ⁽⁵⁾, Scarpa ⁽⁶⁾ e Kernot ⁽⁷⁾ hanno condotto al risultato che i prodotti delle vecchie eruzioni possiedono una radioattività maggiore di quella dei prodotti della eruzione dell'aprile 1906. Tra questi ultimi, poi, le ceneri ed i lapilli sembrano essere, in genere, più fortemente radioattivi delle lave, che, anzi, secondo il prof. Nasini, sarebbero da considerarsi come inattive (radioattività minore di $1 \cdot 10^{-4}$ rispetto all'uranio).

In queste esperienze, però, lo studio della radioattività è stato limitato, almeno per quanto mi è noto, alla roccia in massa e non si è esteso ai singoli minerali costituenti, nemmeno nei casi in cui ciò era possibile. Pure la necessità di uno studio di questo genere (affermata esplicitamente già dal

(1) Physik. Zeitsch., 1904, V.

(2) Rendiconti R. Accad. dei Lincei 1904, serie 5^a, X 2° sem., XIII, 156. Ibidem 441.

(3) Nuovo Cimento 1905, serie 5^a, X, 198.

(4) Annalen der Physik, 1906, serie 4^a, XX, 634.

(5) Rendiconti R. Accad. dei Lincei, 1906, serie 5^a, 2° sem., XV, 391.

(6) Rendiconti R. Accad. dei Lincei, 1907, serie 5^a, 1° sem., XVI, 44.

(7) Rendiconti R. Accad. delle Scienze Fis. e Mat., Napoli, 1906, serie 3^a, XII, 462.