

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Sono in corso ancora esperimenti, dai quali mi riprometto la determinazione della grandezza molecolare impiegando i metodi ordinari, sperimentando sopra derivati che non siano dissociati in soluzione; e mi propongo di riferire in proposito.

Mineralogia. — *Sulla costituzione delle zeoliti.* Nota di FER-
RUCCIO ZAMBONINI, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Nelle Memorie di questa Accademia ⁽¹⁾ ed in quelle della R. Accademia delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli ⁽²⁾ ho esposto i risultati delle esperienze da me istituite sulle zeoliti. A queste mie ricerche il dott. Panichi ⁽³⁾ ha recentemente dedicato più di dodici pagine, movendo diversi appunti critici soprattutto alle conclusioni che io ho creduto di poter trarre dalle nostre attuali conoscenze sulle proprietà dell'acqua di questi minerali. Veramente, poichè il dott. Panichi ha dichiarato, in vari punti della sua Memoria, di avere intenzione di eseguire delle nuove esperienze in proposito ed anzi di averne già cominciate alcune, mi sarebbe sembrato più logico il rimandare l'esame critico dei miei lavori ad esperienze terminate, in modo da dare alle sue osservazioni un carattere meno soggettivo. Tuttavia, tralasciando quanto ha puro carattere di giudizio personale, reputo opportuno replicare subito, e con la maggior possibile brevità, allo scritto del Panichi, tanto più che spesso, come vedremo, il mio pensiero è stato da lui riprodotto in modo incompleto o addirittura inesatto.

Ed infatti, a pag. 21, il dott. Panichi asserisce che, secondo me, un punto di divergenza tra le zeoliti e le soluzioni solide « consiste in ciò: che, durante il riscaldamento, sogliono verificarsi delle fessurazioni, cioè variazioni brusche e non continue, nella compagine di una zeolite ». Questo ragionamento è di esclusiva proprietà del dott. Panichi, poichè non si trova in nessun punto dei miei lavori.

Le variazioni brusche e non continue delle quali io ho parlato e sulle quali ho insistito, sono quelle delle proprietà assorbenti delle zeoliti, mentre delle fessurazioni e di altro ho parlato (*Ricerche*, pag. 371) per fare una semplice constatazione di fatto contro un'affermazione in contrario di J. Traube.

Nella stessa pag. 21 il Panichi scrive: « Un'altra analogia fra alcuni idrati e la heulandite è stata riscontrata in ciò: che una prolungata per-

⁽¹⁾ *Ricerche su alcune zeoliti.* Memorie R. Accad. Lincei, 1905 (5^a), V, 344; *Ulteriori ricerche sulle zeoliti.* Ibid., 1906 (5^a), VI, 102.

⁽²⁾ *Contributo allo studio dei silicati idrati.* Atti della R. Accad. delle Scienze fisiche e mat. di Napoli, 1908 (2^a), XIV, n. 1.

⁽³⁾ *Contributo allo studio fisico e chimico dei minerali che per riscaldamento sviluppano acqua.* Parte prima. Pubblicazioni del R. Ist. di studi sup. Firenze, 1908.

manenza ad una certa temperatura produce, tanto nella Heulandite, quanto in alcuni idrati, un considerevole rallentamento nel riassorbimento dell'acqua ». Il concetto espresso in questo periodo è mio solo in parte, perchè il dottor Panichi si è dimenticato di completarlo con quanto ho scritto a pag. 370 delle *Ricerche*: « Bisogna però notare che questo fenomeno avviene nel gesso riscaldato al disopra della temperatura di disidratazione, mentre nella heulandite si osserva quando ancora la disidratazione è soltanto parziale ». Nè mi pare che queste parole abbiano un'importanza secondaria!

A pag. 26, il dott. Panichi si occupa ampiamente di quanto io ho detto circa la teoria di Tschermak-Doelter sulla costituzione delle zeoliti, e dopo varie considerazioni conclude: « Ma neppure l'ipotesi della struttura micellare giova a spiegare l'esistenza di questa silice, esistenza di cui si può ben dubitare, ma di cui qui non interessa discutere. Si viene infatti così a passare dal concetto di un puro idrogelo a quello di una *combinazione di assorbimento* (Absorptionsverbindung); ma ciò non spiega nè come questa silice possa, caso per caso, soddisfare alle esigenze della formula chimica, nè se essa possa sussistere *perpetuamente* nelle micelle allo stato di *gel*, per produrre, come suppone Zambonini, i fenomeni di riassorbimento ».

Perchè il lettore possa giudicare dell'esattezza con la quale il Panichi riferisce e critica il mio pensiero, io mi limiterò semplicemente a riportare qui la conclusione della parte del mio lavoro (*Ulteriori ricerche*, pag. 121) dedicata alla teoria di Tschermak-Doelter: « Cosicchè viene resa verosimile la supposizione del Doelter, che io però ritengo accettabile solo con uso assai prudente e limitato, che, cioè, la proprietà delle zeoliti di lasciar libero passaggio all'acqua, sia dovuta alla silice legata al nucleo feldspatico. È, però, secondo me, indubbio che se questa silice « libera » veramente esiste, non deve avere la composizione di un acido silicico definito, ma una composizione, invece, del tutto variabile. Non è nemmeno da tacere che in molte zeoliti le analisi non danno silice « libera », e che, in altre, soltanto forzando i risultati delle analisi si può avere la composizione di un plagioclasio più silice ». Si direbbe che il dott. Panichi ha letto molto superficialmente il mio lavoro per attribuirmi una serie di idee tanto contrarie a quelle da me espresse!

Messe così a posto le cose, passiamo al punto essenziale della controversia. Come è noto, io, in base al complesso delle nostre conoscenze sulle zeoliti ed in base a non pochi e non trascurabili fatti da me osservati, sono giunto alla conclusione che le proprietà dell'acqua di questi minerali trovano una singolare somiglianza in quelle dell'acqua degli idrogeli, studiati così profondamente dal van Bemmelen. Per spiegare sia questa somiglianza che i fenomeni in se stessi, io ho emesso l'ipotesi che le zeoliti abbiano una struttura alveolare analoga a quella che il van Bemmelen ha ammesso nei suoi idrogeli, ed ho mostrato (*Contributo*, pag. 190 e seg.) che in base ad

una tale ipotesi è possibile darci ragione di tutto quel complesso di fatti che rendono così importanti le zeoliti. Per eliminare ogni possibilità di equivoco io ho insistito fino alla noia nel parlare di analogie, di somiglianze e limitate rigorosamente nel modo su indicato. Sicchè, il dott. Panichi si affatica inutilmente ad insistere su certe differenze ben note fra zeoliti ed idrogeli (anzi egli parla addirittura in molti punti di geli senz'altro, perdendo così il contatto con le mie considerazioni limitate ad un gruppo di questi composti), differenze che potrebbero servire contro di me soltanto se io, cosa che non sussiste affatto, avessi affermato che le zeoliti sono idrogeli, mentre ho scritto e ripeto che questi minerali contengono acqua assorbita in condizioni analoghe (badiamo bene, analoghe, non identiche) a quelle degli idrogeli studiati dal van Bemmelen.

Ma il dott. Panichi dubita anche dell'analogia di comportamento fra le zeoliti e gli idrogeli per quel che si riferisce all'acqua che contengono (¹), perchè alcune (²) delle proprietà comuni alle zeoliti ed agli idrogeli prese isolatamente non sono esclusive di queste sostanze (cosa questa, del resto, già da me notata e discussa), e perchè io non ho parlato di un preteso comportamento opposto fra zeoliti ed idrogeli che, secondo Tammann, si osserverebbe rispetto alla reversibilità del processo di disidratazione su H_2SO_4 di varia concentrazione. La prima obbiezione non ha, evidentemente, alcun valore: col ragionamento che fa Panichi si potrebbe benissimo concludere che un leone (per citare un animale meno velenoso e meno rapace dei serpenti e delle aquile da lui chiamati in campo) non è un leone, perchè ciascuno dei suoi caratteri distintivi, preso a sè, non è speciale a questo animale. Nè più forte è l'altra obbiezione. Infatti, dal lavoro di Tammann, che, inoltre, non riporta dati numerici ed adopera anche il verbo « *scheinen* », risulta che la differenza di comportamento fra zeoliti ed idrogeli è solo *quantitativa*, mentre è chiaro che in una questione di pure analogie e somiglianze non può tenersi di mira che il comportamento *qualitativo*. E sotto questo punto di vista l'analogia tra zeoliti ed idrogeli è conservata, perchè in ambedue i casi la reversibilità è limitata.

Le mie *Ricerche* terminano con le seguenti parole: « ... non mi sembra soverchio ardimento insistere sulle notevoli somiglianze riscontrate tra le proprietà delle zeoliti e degli idrogeli, per quel che si riferisce all'acqua che contengono ». Dopo ciò, ognuno sarà in grado di giudicare con quale opportunità il Panichi, a proposito dei miei lavori, passi « ad esaminare ciò che sappiamo con sicurezza intorno al comportamento, non dell'acqua, ma dell'edificio che la emette o la assorbe », per giungere alla scoperta che è

(¹) Il Panichi dice semplicemente « comportamento fra zeoliti e geli », ed ha, così, senza dubbio, il vantaggio di risparmiare alcune parole, ma non riproduce certo esattamente il mio pensiero.

(²) Egli, infatti, non cita tutte quelle ampiamente esposte nei miei tre lavori.

instabile il sostegno di un gelo e stabile quello di una zeolite. Ma, almeno, tutto quanto egli dice a pag. 25 ed al principio della pag. 26 fosse sempre esatto! Scrive Panichi: « Così pure i geli, per effetto del calore, riducono enormemente il proprio volume, mentre per le zeoliti si ha riduzione di volume sì, come Friedel ha dimostrato, ma una riduzione trascurabile in confronto a quella che subiscono i geli ». Anche se questa differenza, al solito di carattere puramente quantitativo, tra zeoliti ed idrogeli esistesse, io non so capire perchè dovrebbe portarci ad abbandonare l'ipotesi della struttura alveolare delle zeoliti, mentre basterebbe ammettere che in queste ultime gli alveoli sieno molto più piccoli che negli idrogeli, per spiegare la maggiore contrazione di questi per effetto del calore, e come il sostegno delle zeoliti non sia deformabile come quello dei geli. In linea di fatto è da osservarsi, poi, che se confrontiamo, come vuole Panichi, i *sostegni* delle zeoliti e dei geli e ci riferiamo, perciò, ai sostegni stessi disidratati, noi vediamo che secondo il van Bemmelen (¹) il rapporto tra il peso specifico di un idrogelo arroventato e quello del gelo stesso disidratato è 2,28 : 1, mentre dai dati di Friedel risulta che nell'analcime questo rapporto è 1,14 : 1, e che lo stesso van Bemmelen (loc. cit., pag. 271) parlando del gelo n. 106 dice che in seguito al riscaldamento per ore 2 1/2 al rosso scuro e per ore 1 1/2 al rosso, la contrazione era « noch gering » e che appariva « sehr deutlich » dopo tre ore di arroventamento nel forno Hempel. Dopo ciò, non mi pare che, almeno in tesi generale, si possa dire che la contrazione delle zeoliti sia *trascurabile* di fronte a quella *enorme* dei geli!

Ma Panichi prosegue (pag. 26): « Così pure il rapporto fra la massa del sostegno e la massa dell'acqua che esso può contenere è sempre piccolissimo in un gelo; è invece grande, anzi sempre maggiore dell'unità, in una zeolite. Inoltre il valore di questo rapporto è grandemente variabile in un gelo ed è invece costante (salvo le piccole oscillazioni dovute all'ambiente) nelle zeoliti ». La prima affermazione è smentita dai fatti, poichè il van Bemmelen ha avuto occasione di studiare parecchi idrogeli silicei nei quali il tenore in acqua è perfino minore di quello presentato da molte zeoliti (²). Quanto all'altra affermazione del Panichi, che in un gelo il valore del rapporto $\frac{\text{massa del sostegno}}{\text{massa dell'acqua}}$ è grandemente variabile, io non posso non osservare che ciò accade quando un dato gelo viene formato in diverse condizioni. Ma non è a questo modo, evidentemente, che si possono paragonare le zeoliti, ciascuna delle quali ha un determinato campo di stabilità, con gli idrogeli. Anche in questi bisogna vedere che cosa accade quando la loro formazione avviene sempre in condizioni identiche o poco mutevoli. Ed allora noi ve-

(¹) Zeitsch. f. anorg. Chemie, 1902, XXX, 270.

(²) Io stesso, nelle *Ulteriori ricerche*, ho esaminato uno di tali idrogeli.

diamo che le esperienze di Tschermak ed allievi ci mostrano che, nelle stesse o in poco diverse condizioni si ottengono idrogeli silicei nei quali la quantità d'acqua è certamente più costante di quel che si osserva nella maggior parte delle zeoliti, per alcune delle quali analisi accurate danno delle oscillazioni che possono salire fino al 6 % e che, certo non possono imputarsi alle piccole variazioni dello stato igrometrico nei nostri laboratori, poichè Goldschmidt e Hermann⁽¹⁾ hanno constatato differenze perfino del 3 % nei cristalli di una stessa zeolite (di diversa provenienza) analizzati nello stesso ambiente.

Del resto, anche Panichi⁽²⁾ nel 1906 parlava della *variabilità* del tenore d'acqua nelle zeoliti, che serviva, allora, a spiegare delle contraddizioni tra i fatti e certe sue vedute teoriche: oggi, naturalmente, per comodità di polemica, la variabilità diventa « piccole oscillazioni dovute all'ambiente » (3).

Poichè era presumibile che si sarebbe obbietato, contro l'analogia da me sostenuta nella struttura e nelle proprietà dell'acqua, che le zeoliti sono cristallizzate e gli idrogeli amorfi, io insistei sul fatto, di evidente importanza, che degli studiosi di non disprezzabile valore ritengono che tra colloidali e cristalloidi esistano gradi di passaggio, e perfino che i colloidali stessi sieno cristallini (Veimarn). E l'esistenza di questo indirizzo di studi il Panichi non può certo illudersi di negarla cercando delle inesattezze in un lavoro di *uno* degli scienziati da me citati, o riproducendo ironicamente le parole nelle quali io ho sintetizzato l'impressione in me prodotta dalla lettura di una Memoria di P. v. Veimarn, che, sia detto incidentalmente, il Panichi non ha probabilmente nemmeno letta nell'originale. Nè io so capire, passando al lato serio della questione, perchè la struttura alveolare dovrebbe essere in contrasto assoluto col fatto che le zeoliti sono cristallizzate. Ammettendo, infatti, la teoria di Sohneke sulla struttura delle sostanze cristalline, perchè non potrebbe nelle zeoliti ciascuno dei punti di Sohneke essere costituito da una micella?

Ed ho finito⁽³⁾. Da quanto ho detto, spero emerga chiaramente che se io resto fermo nelle mie idee, non è già perchè io ad esse sia eccessivamente attaccato, ma perchè la critica non sempre esatta del dott. Panichi non è certo tale da intaccarle minimamente. Trovi il collega Panichi una spiegazione migliore della mia delle proprietà tanto interessanti dell'acqua delle zeoliti o la dimostri insostenibile, ed io sarò il primo a congratularmi con lui e a propugnarne le idee.

(1) Neues Jahrb. f. Min. Geol. u. s. w. 1906, I, 20.

(2) Memorie R. Accad. Lincei, 1906 (5^a), V, 51.

(3) L'esame ultramicroscopico fatto da Panichi su una lamina di heulandite e che non avrebbe permesso di scorgere in questa i fenomeni che si osservano nei colloidali, non ha, almeno per il momento, molto valore, perchè, come ho già detto, nelle zeoliti la struttura alveolare, se esiste, deve essere molto più minuta che negli idrogeli.