ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Geologia. — *Osservazioni morfologiche sull'alto bacino del Noce (Tirreno).* Nota del dott. R. ALMAGIÀ, presentata dal Socio G. DALLA VEDOVA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Minerologia. — *Sugli acidi silicici di Tschermak* [1]. Nota del dott. AURELIO SERRA, presentata dal Socio STRUEVER.

Nel 1903 G. Tschermak [2] faceva conoscere un nuovo metodo d'indagine della costituzione chimica dei silicati, consistente nella determinazione dell'acido silico dal quale ciascuno di essi deriva. Il metodo di Tschermak consiste, com'è noto, nel decomporre i silicati alla temperatura ordinaria o a non più di 70° con acido cloridrico diluito e nello studio delle variazioni di peso che subisce l'acido silicico ottenuto e purificato, tenuto all'aria. Pesando ad intervalli fissi l'acido stesso, si osserva che dapprima la differenza fra due pesate successive è assai grande, mentre bruscamente in seguito diventa più piccola. Tschermak ha ammesso che la variazione repentina nella quantità di acqua che sfugge in un dato tempo indica l'eliminazione totale dell'acqua meccanicamente commista, dimodochè determinando in quel momento il rapporto Si : H, si verrebbe a conoscere la composizione dell'acido silicico dal quale dovrebbe derivare il silicato studiato.

Tschermak ed i suoi allievi, ai quali si è unito in Italia il Baschieri [3], hanno eseguito molte determinazioni su parecchi silicati giungendo a risultati non sempre in accordo con quelli prevedibili *a priori*. Sopra tutto strano fu il fatto che mentre il metodo di Tschermak conduceva a considerare l'olivina $(Mg\ Fe)_2\ Si\ O_4$ come un metasilicato, il metodo stesso stabiliva che la monticellite $Ca\ Mg\ Si\ O_4$ era, invece, un ortosilicato, mentre le intime relazioni che passano fra i due minerali non permettono di supporre che nella loro costituzione chimica intercedano differenze essenziali.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Sassari.

(2) *Ueber die chemische Konstitution der Feldspathe.* Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. in Wien, 1903, CXII, Abt. I, 355. *Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung der natürlichen Silicate.*

(3) *Studio sulla costituzione delle zeoliti,* Processi verbali Soc. toscana di Scienze Nat., Seduta del 3 marzo 1907. *Sulla costituzione dell'ilvaite,* Ibidem, 5 maggio 1907. *Nuove considerazioni sulla costituzione dell'ilvaite.* Ibidem, 8 marzo 1908. *Nuovo contributo allo studio della costituzione chimica delle zeoliti,* Memoria della stessa Società, vol. XXIV.

Un altro fatto assai grave fu che, esperimentando sulla lievrite elbana, esattamente con la stessa tecnica, Himmelbauer (1) ottenne a Vienna un acido con 24,06 e 22,79 % H_2O, e Baschieri (2) a Pisa uno con 29,52 e 31,76 % H_2O, il che faceva sorgere il dubbio che minime differenze non avvertite nelle condizioni delle esperienze possano influire assai fortemente sulla composizione chimica degli « acidi » di Tschermak. Ciò era del resto facilmente supponibile da chi conosceva i lavori splendidi di van Bemmelen sugli idrogeli silicei, lavori ignoti a Tschermak come egli stesso ha riconosciuto; ed appunto dai conoscitori di tali lavori — Jordis (3), Mügge (4) e Zambonini (5) prima e dallo stesso van Bemmelen (6) poco dopo — furono mosse numerose e gravi obbiezioni al metodo di Tschermak. Questi recentemente (7) ha riassunte le sue osservazioni e le sue difese in un lavoro che tende a porre la questione nei suoi veri termini, perchè in esso lo Tschermak non dà più al suo metodo il valore assoluto che gli aveva prima assegnato, e, di più, riconosce che, come già da un anno innanzi per il primo aveva obbiettato Zambonini, il metodo stesso non può applicarsi senz'altro che a quei silicati che il Vernadskij chiamò semplici. Inoltre Tschermak cominciò anche ad ammettere che nei suoi « acidi » possano entrare in gioco, per quel che riguarda l'acqua, i fenomeni di assorbimento, venendo così ad onta di tutta la sua abilità polemica, a riconoscere il fondamento di esattezza sul quale poggiano le critiche degli studiosi su indicati.

Mügge (l. cit.), studiando la natrolite, è arrivato al risultato che la tensione del vapor d'acqua, nell'ambiente nel quale vien posta la silice ottenuta da quel minerale, esercita una forte influenza sulla sua composizione centesimale. Mancavano però, finora, esperienze sistematiche atte a stabilire se le variazioni nelle condizioni sperimentali influiscano e quanto sulla composizione degli acidi di Tschermak. Il prof. Zambonini mi consigliò di studiare sotto questo punto di vista la leucite, minerale del quale era facile avere una certa quantità; e mi è grato esprimergli qui i miei più vivi ringraziamenti per i consigli dei quali mi è stato prodigo nell'esecuzione del lavoro.

(1) *Ueber Lievrit und die Datholithgruppe*. Sitzungberichte der k. Akad. der Wissensch. in Wien, 1905, CXV, Abt. I, 1177.

(2) Loc. cit.

(3) *Zur Chemie der Silikate*. Zeitsch. f. angew. Chemie, 1906, XIX, Heft. 41. — *Ueber kolloidale Kieselsäure*. Zeitsch. f. Chemie und Industrie der Kolloide, 1906, Heft. 4.

(4) *Bemerkungen und Versuche zu Tschermak's Methode der Darstellung vom kieselsaüren* etc. Centralblatt für Min. Geol. etc. 1908, 129.

(5) *Contributo allo studio dei silicati idrati*. Memoria estratta Atti Reale Accademia Scienze fisiche, matematiche e naturali, vol. XIV, serie 2ª.

(6) *Die Absorption*. Das Wasser in den kolloiden, besonders in dem Gel der Kieselsäure. Zeitsch. f. anorg. Chemie 1897, XIII.

(7) *Zur Teorie der silicate*. Zeitschr. f. kryst. 1901, XXXIV, 37.

La leucite che ho avuto a mia disposizione proveniva dal noto giacimento del Tavolato ed era sotto forma di netti cristalli assai puri, che furono, del resto, purificati con ogni cura. La sostanza fu polverizzata in un mortaio d'agata e la polvere passata attraverso un setaccio a maglie strette, in modo da ottenere un campione molto uniforme. Furono instituite tre serie di esperienze, adoperando in una acido cloridrico concentrato di densità 1,19 e nelle altre due acido cloridrico variamente diluito, di densità 1,072 nella seconda serie e 1,050 nella terza. In tutte le esperienze vennero impiegati gr. due di leucite e furono messi insieme con un determinato numero di cc. di HCl. Quando il minerale fu completamente ottenuto e la silice separata in fondo al *becker*, il liquido soprastante venne sifonato e sostituito giornalmente con eguale volume di acqua distillata sino a lavaggio completo: ossia fino a tanto che non si ottenne più la reazione del cloro per l'aggiunta di $AgNO_3$. Nelle esperienze N. 6, 12, 18 fu adoperata la temperatura del bagno maria soltanto durante il tempo necessario all'attacco del minerale, terminato il quale nel tempo occorso per il lavaggio si tennero i *becker* alla temperatura di 14°. Nelle esperienze N. 5, 11, 17 il minerale fu tenuto a 40°, non solo durante la decomposizione, ma fino a lavaggio completo della silice ottenuta. Nelle esperienze eseguite a temperatura diversa da quella dell'ambiente, si provvide sempre a rimpiazzare l'acido evaporato, in modo che la sua quantità e la sua concentrazione non subissero variazioni durante l'esperienza.

La silice, ricavata in ciascuna esperienza aveva sempre aspetto intermedio fra il gelatinoso ed il polverulento; venne raccolta un su vetrino e pesata sino a peso costante, anzichè fino al « knick » di Tschermak, perchè la rapidità con la quale si giunse in vicinanza del peso costante non permise di determinarlo esattamente, se pure realmente esiste. Ciò non può, peraltro, influire nelle conclusioni che si trarranno dalle esperienze eseguite, perchè se in tutti i casi l' « acido » di Tschermak fosse stato identico, evidentemente la perdita di peso fra il momento corrispondente al « knick » e quello in cui si raggiunse il peso costante sarebbe stato sempre la stessa. L'acqua contenuta nelle diverse silici fu determinata, per arroventamento in una lampada Teclu, fino a peso costante. Nella tabella che segue sono riuniti tutti i dati sperimentali ottenuti:

Numero di esperienza	HCl di densità	Quantità usatane cc.	Temperatura	Acido silicico ottenuto	H_2O %	Tempo impiegato per il lavaggio
1	1,19	100	14°	1,0780	23,00	12 giorni
2	1,19	200	14	1,2960	23,22	12 »
3	1,19	200	14	1,3060	23,20	12 »
4	1,19	400	14	1,2100	23,47	12 »
5	1,19	200	40°	1,2280	26,14	11 »
6	1,19	200	b. m.	1,[illegible]290	20,90	10 »
7	1,07	100	14°	1,3190	26,76	10 »
8	1,07	200	14	1,2300	24,23	10 »
9	1,07	200	14	1,3950	24,27	10 »
10	1,07	400	14	1,2790	24,55	9 »
11	1,07	200	40°	1,130	20,10	9 »
12	1,07	200	b. m.	1,1400	22,11	8 »
13	1,05	100	14°	1,2620	25,67	10 »
14	1,05	200	14	1,4720	27,03	11 »
15	1,05	200	14	1,2200	25,00	10 »
16	1,05	400	14	1,3280	25,68	9 »
17	1,05	200	40°	1,0440	31,80	8 »
18	1,05	200	b. m.	1,2490	24,90	8 »

Come si vede, la temperatura alla quale il minerale viene decomposto, quella alla quale l'« acido silicico » ottenuto viene tenuto fino a raggiungere il peso costante, la quantità e la concentrazione dell'acido cloridrico che si adopera per attaccare la leucite, influiscono fortemente sulla composizione della silice che si ottiene. Questa, infatti, contiene acqua in quantità variabile fra il 20 e il 31,80 %, dimodochè l'acido dal quale può supporsi derivi la leucite in base alle esperienze riferite presenta un rapporto $H_2O : SiO_2$ oscillante fra 1 : 1,19 e 1 : 0,64: potrebbe, quindi, avere le due formole estreme

$$H_{10} Si_6 O_{17} \quad e \quad H_6 Si_2 O_7 .$$

Nè bisogna dimenticare che le mie esperienze portano in loro stesse la misura dell'esattezza con la quale furono eseguite: in ciascuna serie le due esperienze condotte con la medesima quantità di acido e nelle identiche condizioni hanno dato risultati concordanti fra loro. Ciò dimostra che le variazioni irregolari osservate nella composizione degli « acidi silicici » ottenuti dalla leucite non dipendono da inesattezze sperimentali, ma che, invece, un metodo che conduce a tali risultati disparati non può certo pretendere di essere posto a base delle nostre ricerche sulla costituzione dei silicati.