ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCXVII.

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1920

Mineralogia. — Paternoite: un nuovo minerale del giacimento salifero di Monte Sambuco in territorio di Calascibetta (Sicilia). Nota del Corrisp. F. MILLOSEVICH.

In una mia Nota precedende (1) ho accennato alla presenza nel giacimento salifero di Monte Sambuco in territorio di Calascibetta (Sicilia) di un borato di magnesio contenente cloro di apparenza simile alla stassfurtite e promettevo di darne un'analisi completa con uno studio più particolareggiato. Assolvo ora la promessa tanto più volentieri in quanto si tratta di una specie minerale, a mio credere, non ancora conosciuta.

Il minerale si presenta in aggregati cristallini tondeggianti di color bianco candido nei quali una struttura finissimamente granulare saccaroide si rende visibile con una semplice lente d'ingrandimento. Le loro dimensioni variano da quelle di un pisello a quelle di un arancio e si trovano inclusi nel banco astrakanitico, che è attraversato dalla galleria superiore del giacimento suddetto. Il materiale di cui sono costituiti è facilmente friabile e tanto più facilmente dopo esposizione all'aria, in contatto della quale è parzialmente deliquescente.

La polvere osservata al microscopio si risolve in un aggregato di minuti cristallini lamellari a sezione rombica con angolo piano di circa 62°: raramente una troncatura dell'angolo acuto rende esagonale il contorno della sezione. Le lamelle molto sottili hanno tendenza a sovrapporsi le une le altre in sorta di associazioni parallele.

L'estinzione accade parallelamente alle diagonali delle sezioni rombiche: l'indice di rifrazione medio determinato col metodo dell'immersione in liquidi adatti risulta fra 1,47 e 1,48.

Non furono possibili altre determinazioni ottiche atte a stabilire con sicurezza se il sistema cristallino di questo minerale sia il trimetrico o il monoclino.

Il peso specifico determinato su frammenti dei noccioli cristallini scelti nella loro parte interna più pura risultò 2,11.

Il minerale è parzialmente solubile nell'acqua: la soluzione ha reazione alcalina. Si scioglie rapidamente anche a freddo nell'acqua acidulata con poche gocce di acido cloridrico o di un altro acido energico. Fonde perdendo acqua e un po' di acido borico e si aggrega in una massa compatta alquanto porosa. Saggi appropriati rivelano la presenza di B₂O₃, Cl, SO₃, Mg, K. Na, H₂O.

⁽¹⁾ Rendiconti di questa Accademia (serie 5a), 29, 1920, 1º sem., pag. 344.

I primi saggi quantitativi di orientamento mi portarono a riconoscere che cloro e magnesio sono in quantità ben minore che nella cosidetta stassfurtite e quindi ad escludere questo minerale, come anche per la minor quantità di magnesio dovetti escludere pinnoite e ascharite che hanno condizioni di giacitura analoghe, nonchè heintzite, per la minor quantità di potassio.

Per di più differenze abbastanza notevoli nelle singole determinazioni fatte su materiale proveniente da frammenti diversi mi dimostrarono, quello che del resto anche l'esame microscopico aveva fatto intravedere, che gli aggregati cristallini apparentemente uniformi sono in realtà una miscela di un borato, in grandissima prevalenza, con altri sali.

Per l'analisi completa scelsi uno dei noccioli più grandi e per le varie determinazioni mi preparai il materiale adeguato prendendo e mescolando accuratamente porzioni della sua parte interna di apparenza più pura ed omogenea.

La sostanza che è molto igroscopica seccata fino a 100° perde considerevolmente di peso: mantenuta parecchie ore a questa temperatura conserva peso costante.

Si può dunque ritenere che al disotto di 100° sia eliminata soltanto l'acqua igroscopica e che sia lecito partire, come effettivamente ho fatto, del materiale essicato a 100° per tutte le ulteriori determinazioni. Anche l'esame microscopico del materiale essicato in tal modo non rivela cambiamenti nell'assetto cristallino delle piccole lamelle che lo costituiscono.

L'acido borico fu determinato gravimetricamente col metodo di Rosenbladt-Gooch per distillazione del borato di metile e volumetricamente col metodo di Jörgensen modificato secondo consiglia Gooch (¹), sostituendo cioè l'aggiunta di mannite a quella di glicerina durante la titolarione con fenolftaleina. L'acqua fu determinata mescolando la sostanza con ossido di piombo in modo da trattenere l'acido borico che si elimina per decomposizione del borato con riscaldamento.

Prendendo le medie di varie determinazioni il risultato dell'analisi si esprime nel seguente modo:

B ₂ O ₃						66,02
Mg O						10,93
K ₂ O						1,08
Na ₂ O						0,36
Cl						2,35
SO_3						1.06
$H_2 O$			٠			19,16
						100,96

⁽¹⁾ Gooch F. A., Representative procedures in quantitative chemical Analysis. New York-London. 1916, pag. 128.

La somma piuttosto elevata si spiega considerando che tutti i metalli sono calcolati come ossidi, mentre una parte di essi è unita al cloro come cloruri: effettivamente essa si riduce qualora si detragga la quantità di ossigeno corrispondente al cloro trovato, come sarà fatto in seguito.

Per giungere alla conoscenza della esatta composizione del borato di magnesio che costituisce la maggior parte del materiale analizzato bisogna identificare i sali che vi sono commisti e, tenendo conto della presenza di una notevole quantità di cloro e di una minore, ma non trascurabile, quantità di anidride solforica, basta fissare l'attenzione su quei cloruri e solfati, che in condizioni di giacimento analoghe vediamo accompagnare i borati di magnesio; si pensi alle note associazioni di carnallite, di kainite, di silvite con stassfurtite, con pinnoite, con ascharite ecc. Tenendo conto delle quantità rispettive di K e di Cl che risultano dall'analisi, si vengono ad escludere silvite e kainite (quest'ultima si esclude anche per le quantità rispettive di SO₃ e di Cl), mentre resta plausibilissima la presenza di carnallite. La composizione teorica di questo minerale vuole per 2,35 di Cl 0,86 di K (trovato 0,90 di K).

Per il solfato, esclusa la kainite, si è condotti a ritenere che sia bloedite, per il fatto che i noccioli di borato sono racchiusi nella massa di tale minerale, il quale forma ancora una sottile crosta cristallina intorno ai noccioli stessi e per la considerazione che la composizione teorica della bloedite vuole per 1,06 di SO₃, 0,41 di Na₂O (trovato 0,36 di Na₂O).

Se dunque i dati dell'analisi si distribuiscono in modo da mettere insieme cloro e potassio trovati con le corrispondenti quantità di Mg e di $H_{\bullet}O$ per costituire la molecola della carnallite e, inoltre, SO_3 e $Na_{\bullet}O$ trovati con le corrispondenti quantità di MgO e di $H_{\bullet}O$ per costituire la molecola della bloedite, essi possono rappresentarsi nel seguente modo:

B ₂ O ₃						66,02	
MgO						9,80	
H ₂ O						16,28	
К.						0,90	HE SEPTEMENT
Mg	0.0					0,53	carnallite
Cl				9		2,35	Carnatitie
H ₂ O	1					2,39	No. of
Na ₂ O)					0,36	1 million pur
MgO						0,26	bloedite
SO_3	i,		,			1,06	
H ₂ O						0,49	19, 80, 36
						100,44	

Se si riducono a 100 i dati corrispondenti al borato di magnesio la sua composizione viene espressa così:

0,1
3,7
4 1
3,9
4

e quindi dalla formola:

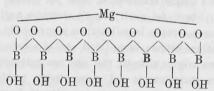
$$H_8\,Mg\,B_8\,O_{17} = Mg\,O\,\,4\,B_2\,O_3\,\,4\,H_2\,O$$

per la quale si calcola la composizione teorica:

$B_2 O_3$						71,4
MgO						10,3
H_2O			mon.			18.3

Per ispiegare il non troppo perfetto accordo fra calcolo ed analisi per quanto riguarda il quantitativo d'acqua, bisogna tener mente che appunto la determinazione dell'acqua è il punto debole dell'analisi di un materiale, come quello che è oggetto del mio studio, perchè non è possibile stabilire in modo certo ed assoluto una netta separazione fra acqua igroscopica e acqua di cristallizzazione o di costituzione, dove è presente ad esempio un sale così deliquescente e così poco stabile come la carnallite.

Il nuovo borato di magnesio naturale cui dò il nome di Paternoite in omaggio all'illustre chimico Emanuele Paternò, è dunque un tetraborato monomagnesiaco. La sua costituzione, considerandolo come un poliborato acido, cioè ritenendo l'acqua come parte integrante della molecola, si potrebbe tentare di esprimere nel seguente modo:



Un tetraborato monomagnesiaco con 3 molecole di acqua fu preparato da Laurent (¹), mentre il triborato e l'esaborato corrispondenti furono ottenuti da Rammelsberg (²).

(1) In Moissan, Chimie minérale, III, pag. 953.

^(*) Rammelsberg C., Ueber die chemische Zusammensetzung von Boracits so wie diejenige der Verbindungen der Borsaure mit der Talkerde überhaupt. Pogg. Ann. 1840, 49, 445.