

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.
1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1921

Dopo raffreddamento e solidificazione la miscela polverizzata fu estratta in un Soxhlet con alcool etilico per 90 ore sino a completa asportazione dell'azobenzolo. Il residuo di gomma per staccarlo dal filtro di carta venne sciolto in benzolo. Si lasciò poi evaporare il benzolo, la gomma si mescolò con 8 % di zolfo e si fece vulcanizzare riscaldando per 2 ore a 144°. Si ottenne una vulcanizzazione perfetta, la quale dimostra che il caucciù non aveva subito alcuna alterazione permanente.

Ritengo quindi di aver dimostrato che il caucciù si comporta come un *liquido spesso* ed ha un vero potere solvente per le sostanze che vi sono aggiunte. Tale potere solvente è massimo per le sostanze organiche aromatiche e per gli idrocarburi e i derivati alogenati in genere, minore per la maggior parte delle sostanze della serie grassa, specie se ossigenate, minimo per la maggior parte delle sostanze minerali, salvo alcuni elementi.

Così è certo, che una parte, per quanto piccola, dello zolfo che si aggiunge alla gomma per la vulcanizzazione si trova disciolto, e che le mescolanze relative costituiscono delle vere soluzioni sature di zolfo in gomma, in presenza di un forte eccesso di zolfo. Sulla portata di questo fatto sul meccanismo della vulcanizzazione mi riservo di ritornare.

Mineralogia. — *Studi su minerali del Lazio. La melilite degli inclusi nel peperino* (1). Nota del Corrisp. F. MILLOSEVICH.

Anni or sono negli scavi entro il peperino per le fondazioni della villa Volterra ad Albano Laziale furono rinvenuti e portati a questo Museo mineralogico dei blocchi contenenti melilite (humboldtite) in nitidi e limpidi cristalli: nei blocchi il minerale è accompagnato da pirosseno, leucite, hanyna, granato giallo. La purezza dei cristalli, non comune in questo minerale, mi invogliò a compierne lo studio, soprattutto nell'intento di portare un contributo alla conoscenza della sua costituzione chimica, problema ancora degno di interesse, non ostante le numerose ricerche in proposito.

Dal punto di vista cristallografico poco o punto di nuovo era da aspettarsi, data la scarsezza di forme e l'uniformità di abito, che caratterizzano questo minerale.

Ho osservato le forme:

$$c\{001\} , a\{100\} , h\{310\} , r\{111\} , v\{201\}$$

e le combinazioni:

$$ac , ach , acrh , acrv .$$

Le prime quattro forme sono comuni, e risultano osservate già da vom

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Roma.

Rath (1) che diede una brevissima descrizione di cristalli di melilite in blocchi nel peperino: la quinta è rara anche nella melilite vesuviana, dove fu osservata prima da Kaiser (2) e poi da Zambonini (3).

Zambonini per la melilite del Vesuvio dà la preferenza alla costante di Des Cloizeaux

$$a:c = 1:0,4548$$

calcolata dall'angolo $cr = 32^\circ 45'$. Le mie misure poche, ma su buoni cristalli, danno un valore attendibile dello stesso angolo pari a $32^\circ 50' \frac{1}{2}$: vom Rath (4) dà per i cristalli pure dei blocchi del peperino $32^\circ 51'$ e identico valore attribuisce Brooke (5) a quest'angolo nella melilite vesuviana. Dalle mie misure si ricava dunque:

$$a:c = 1:0,45643.$$

La forma $v\{201\}$ fu riscontrata in un solo cristallo, ma con facce estese, che consentono discrete misure.

$$\begin{aligned} (101):(201) &= 42^\circ 18' && \text{(media di 3 determinazioni)} \\ &42^\circ 23' \frac{1}{2} && \text{(calcolato con la mia costante).} \end{aligned}$$

I cristalli sono ben trasparenti e appena appena colorati in bigio-giallognolo: all'esame ottico presentano apparenza omogenea senza accenno della così detta *Pflockstructur*. La sfaldatura basale è bene evidente: non si avverte invece distintamente sfaldatura prismatica.

Il peso specifico del minerale fu determinato col picnometro, e risultò 2,929 a 15°.

Gli indici di rifrazione principali determinati col rifrattometro Abbe-Pulfrich sono:

$$\omega_{Na} = 1,633 \quad \epsilon_{Na} = 1,629 \quad \omega - \epsilon = 0,004.$$

Materiale scelto da tutte le possibili cautele fu riservato all'analisi. I risultati che si riportano sono la media di due e, in alcuni casi, di tre determinazioni. Fu controllata accuratamente l'assenza di ioni ferrosi.

Si O ₂	41,07
Al ₂ O ₃	10,47
Fe ₂ O ₃	3,80
Ca O	33,92
Mg O	6,02
Na ₂ O	3,25
K ₂ O	1,04
	99,57

(1) *Min. geogn. Fragmente* Zeits. d. deut. geol. Gesellsch., 18, 1866, 544.

(2) *Zeits. f. Kryst.*, 31, 1899, 24.

(3) *Miner. Vesuviana*, 1910, 253.

(4) Vom Rath (loc. cit.) ha misurato cristalli di inclusi nel peperino e non quelli delle geodi della leucite di Capo di Bove, come erroneamente scrive Kaiser.

(5) *Quarterly Journ. of Science. London*, 1823, 16, 274.

Bodländer (1) e dopo di lui Zambonini (2) discutendo le loro analisi e le altre anteriori misero giustamente in rilievo che la nota ipotesi di Vogt (3), secondo la quale le meliliti si devono considerare come miscele isomorfe di gehlenite $3\text{RO} \cdot \overset{\text{II}}{\text{R}_2}\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ e di åkermanite $4\overset{\text{II}}{\text{RO}} \cdot 3\text{SiO}_2$, pur avendo trovato universale accoglienza nei testi scientifici, non corrispondeva ad una esatta interpretazione dei risultati analitici.

Studi ulteriori dimostrarono che la formola data da Rammelsberg ed universalmente ammessa per la gehlenite, è puramente empirica; e che questo minerale si deve considerare come una miscela di cui è parte integrante un composto di costituzione $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ preparato artificialmente da Weyberg (4) e, in seguito, ottenuto anche da Rankin e Wright (5) nello studio sperimentale del sistema ternario $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Schaller (6) diede il nome di velardenite a tale composto che costituisce circa l'80 % della gehlenite di Velardeña nel Messico.

L'åkermanite poi di Vogt nota dapprima soltanto come minerale ipotetico e come composto artificiale $4\text{RO} \cdot 3\text{SiO}_2$ fu constatata realmente esistente fra i minerali vesuviani da Zambonini (7), il quale diede la stessa formola accennando però alla possibilità che essa sia un sale doppio di calcio e di magnesio. E Schaller infatti (8) interpretando le analisi di Freda e Zambonini ammise la formola $4\text{MgO} \cdot 8\text{CaO} \cdot 9\text{SiO}_2$. Ferguson e Mervin (9) ottennero nello studio sperimentale del sistema ternario $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ un composto di costituzione chimica assai prossima cioè $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, che chiamarono anche åkermanite.

Il sistema binario artificiale åkermanite-gehlenite, o meglio, $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ fu recentissimamente oggetto di indagini accurate da parte di Ferguson e Buddington (10), e dalle loro ricerche si può trarre, per quanto riguarda le meliliti naturali, la considerazione seguente: che il sistema non è identico a quello ammesso da Vogt, ma soltanto prossimo; che in esso le miscele sul 50 %, quelle cioè che dovrebbero approssimarsi alla costituzione della melilite, non hanno di questa le proprietà fisiche. I dati dei citati autori sono infatti:

(1) Neues Jahrb. f. Miner. etc. 1893, I, 15.

(2) Zeits. f. Kryst., 41, 1906, 226.

(3) Archiv for Mathematik og Naturvidens. Kab. Kristiania, 13, 1890, 310 e seg.

(4) Centralbl. f. Miner., 1904, 729.

(5) Americ. Journ. of Science, 39, 1915, 26.

(6) U. S. Geol. Survey, Bull. 610, 1916, 106.

(7) Miner. Vesuviana, 255.

(8) Schaller W. T., *The melilite group*, U. S. geol. Survey, Bull. 610, 1916, 109.

(9) Americ. Journ. of Science 48, 1919, 118.

(10) Americ. Journ. of Science, 50, 1920, 131.

gehlenite 50 äkermanite 50
 ω_{Na} 1,653 ϵ_{Na} 1,652 $\omega - \epsilon$ 0,001
 p. sp. 2,993

parecchio discosti cioè dai corrispondenti meglio determinati nelle meliliti naturali.

Contro l'ipotesi di Vogt, Bodländer (1) ammesse che le meliliti naturali otticamente negative (di quelle naturali otticamente positive non possediamo analisi a quanto io sappia) fossero da considerare come miscele isomorfe di un metasilicato $\overset{II}{R}SiO_3$ con un alluminato $\overset{II}{R}\overset{III}{R}_2O_4$. Ipotesi semplice, applicabile con sufficiente esattezza all'interpretazione di tutte le analisi delle meliliti, ed anche, aggiungo io, delle gehleniti, e verso questa mostrò di inclinare Zambonini (2) nella discussione delle due analisi di melilite di Capo di Bove; forse troppo semplice o meglio troppo indeterminata, tanto che Zambonini cerca di darne un'espressione più esatta correggendo la locuzione « miscela isomorfa » con quella molto più generale di « soluzione solida », venendo con ciò ad indicare indirettamente il punto debole della ipotesi stessa, quello cioè di fare astrazione da composti ben definiti come minerali o, almeno, come specie cristallografiche.

Un progresso delle nostre conoscenze sull'argomento è segnato dal lavoro sopra citato di Schaller, il quale considera meliliti e gehleniti come miscele isomorfe di äkermanite $4MgO \cdot 8CaO \cdot 9SiO_2$, di velardeñite $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, di sarcolite $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ e di sarcolite sodica cioè di un minerale ipotetico $3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ che non si riscontra isolato, ma che entra in miscela con il composto precedente a costituire la sarcolite vesuviana. La discussione di molte analisi di melilite e di gehleniti fatta da Schaller dimostra che la sua ipotesi risponde con sufficiente esattezza ai dati sperimentali.

I risultati della mia analisi, discussi col metodo proposto da Schaller e posti in confronto con quelli corrispondenti di altre analisi, sono:

Melilite degli inclusi nel peperino di Albano Laziale (Millosevich):

äker.	sarc.	sodasarc.	velar.
48,5	27,5	9,0	15,0

idem gialla della leucite di Capo di Bove (Lazio) (Zambonini):

49,5	32,4	8,3	9,8
------	------	-----	-----

(1) Loc. cit., 19.

(2) Loc. cit., 232-233.

Melilite bruna della leucite di Capo di Bove (Lazio) (Zambonini):

åker.	sarc.	sodasarc.	velar.
47,9	28,0	8,3	15,8

idem del Vesuvio (Bodländer) ⁽¹⁾:

42,5	41,2	9,8	6,5
------	------	-----	-----

Che la sarcolite possa considerarsi isomorfa con la melilite e con la gehlenite si può dimostrare agevolmente. Nei cristalli di melilite del Vesuvio e in quelli da me misurati (e sono del resto i soli finora conosciuti da cui si possa ricavare una costante cristallografica) appare, come dissi, la forma $\{201\}$. Se si assume questa come $\{101\}$ la costante si raddoppia, si ha cioè:

melilite $a:c = 1:0,91286$ Millosevich.

Nella sarcolite la corrispondente piramide di 2° ordine forma con la base un angolo di $41^{\circ}32' \frac{2}{3}$ da cui si calcola:

sarcolite $a:c = 1:0,8861$ Zambonini.

Nella gehlenite si riscontra una forma di simbolo $\{703\}$ che fa con la base un angolo di $43^{\circ}2'$. Se detta forma si assume ancora come $\{101\}$ si giunge alla costante:

gehlenite $a:c = 1:0,9336$ Des Cloizeaux.

Nei cristalli artificiali di åkermanite si avrebbe con analoga scelta di assi

åkermanite $a:c = 1:0,90$ (circa) Vogt.

(1) Per una svista Schaller (loc. cit., pp. 122 e 123) discute la terza delle analisi del Bodländer attribuendola a materiale di Capo di Bove, mentre è stata eseguita su melilite del Monte Somma.