

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1921

Abbiamo voluto infine esaminare lo stato molecolare dello zolfo sciolto nel *p*.diclorobenzolo, approfittando delle determinazioni fatte lungo la curva AB. Nella tabella seguente sono dati i risultati ottenuti ricalcolando le concentrazioni per riferirle a 100 gr. di solvente e usando come costante crioscopica del *p*.diclorobenzolo  $K = 77$  <sup>(1)</sup>:

Concentrazioni	Abbassamenti	Pesi molecolari
1.01	0.32	243
3.09	0.92	258
5.28	1.58	256
		$S_8 = 256$

Come era prevedibile la molecola dello zolfo è quindi ottoatomica come in tutti gli altri solventi normali.

Si possono anche utilizzare le due concentrazioni a 90 e 95 % di zolfo per avere un dato circa la costante crioscopica dello zolfo monoclinico che non è nota. Si ottengono rispettivamente i valori 148 e 143 che non possono essere riguardati che come largamente approssimativi.

**Mineralogia.** — *Sui cristalli misti stereoisomeri nella serie clinozoisite-epidoto* <sup>(2)</sup>. Nota III del Corrispondente FERRUCCIO ZAMBONINI <sup>(3)</sup>.

Col totalrefrattometro, tre diverse faccie hanno dato  $n_p = 1.7196, 1.7194, 1.7200$  per la luce del sodio: per  $n_g$  si sono avuti dei valori un poco più oscillanti, e, cioè, 1.7330, 1.7336 e 1.7341, sempre per la luce del sodio. Prendendo i valori medi di  $n_p$  e di  $n_g$  e quello di  $n_m$  ottenuto col prisma, si ha:

$$n_p = 1.7197 \quad n_m = 1.7259 \quad n_g = 1.733(6).$$

Mediate una bella sezione parallela a (100) ho determinato l'angolo degli assi ottici, trovando <sup>(4)</sup>

$$2V_{n_p} = 86^\circ 36' (B) \quad 85^\circ 18' (Na) \quad 84^\circ 25' (E)$$

In altre plaghe, per la luce del sodio, ho misurato  $2V_{n_p} = 84^\circ 32', 85^\circ 38', 85^\circ 30'$ . Una seconda lamina parallela a (100), molto uniforme, ha dato

$$2V_{n_p} = 85^\circ 34' (B) \quad 84^\circ 36' (Na) \quad 83^\circ 24' (E)$$

Come media di tutte le misure per la luce del sodio si ha  $85^\circ 7'$ .

<sup>(1)</sup> Auwers, V. Landolt Börnstein Tabellen, pag. 793.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Torino.

<sup>(3)</sup> Pervenuta all'Accademia il 16 agosto 1921.

<sup>(4)</sup> Dai tre indici di rifrazione si calcola  $2V_{n_p} = 84^\circ 9' (Na)$ , e l'accordo può ritenersi sufficiente, data l'incertezza nella quarta decimale, specialmente per  $n_g$ .

L'angolo apparente che l'asse ottico emergente dalla base forma con la normale alla faccia stessa è risultato un po' variabile. In una lamina, ai due estremi, si è trovato  $34^{\circ}17'$  e  $35^{\circ}22'$ ; una seconda lamina ha dato  $34^{\circ}18'$  (parte centrale) e  $34^{\circ}51'$  (verso un estremo): infine, in una terza lamina di sfaldatura si sono avuti valori più bassi,  $32^{\circ}48'$  nel centro,  $33^{\circ}23'$  ad un estremo. Tutte le misure sono state eseguite con la luce del sodio: la loro media è  $34^{\circ}10'$  (l'angolo vero  $\omega'$  risulta, quindi, di  $19^{\circ}$ ).

In una lamina parallela a (010), una direzione di massima estinzione  $n_g$  formava, per la luce del sodio, un angolo variabile da  $24^{\circ}10'$  a  $25^{\circ}30'$  con la traccia di (001), nell'angolo ottuso  $\beta$ . Ne segue che  $n_p$  giace nell'angolo ottuso  $\beta$ , e forma con  $c$  un angolo che da circa  $1\frac{1}{3}^{\circ}$  si riduce fin quasi a  $0^{\circ}$ . In un'altra sezione (010) si è avuto  $[100]: n_g = 23^{\circ}$  (1).

Il pleocroismo è nitido soltanto nelle lamine di spessore considerevole. In al cune di 2 mm. di spessore ho osservato:

$$n_p = \text{giallo verdastro pallidissimo} \quad n_m = \text{giallo vino molto chiaro}$$

$$n_g = \text{verde giallastro chiaro.}$$

Se lo spessore è inferiore ad un terzo di millimetro, il pleocroismo diventa insensibile.

Utilizzando in parte il materiale adoperato per le ricerche ottiche ed in parte altro riconosciuto ad esso identico, ho trovato  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  7.20 %,  $\text{FeO}$  0.29 %. Il ferriepidoto ammonta, perciò, a 16.3 %. Dalla mia formula si calcola  $2V_{n_p} = 83^{\circ}38'$  (Na), ossia un valore nettamente inferiore a quelli misurati direttamente. L'anomalia è, però, ancora più notevole per  $n_m$ , più basso che nell'epidoto del Rothenkopf, che contiene appena 3.52 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Per un epidoto normale di uguale composizione ci si aspetterebbe  $n_m = 1.738$  circa. Degno di nota è anche il trovarsi  $n_p$  nell'angolo ottuso  $\beta$ , pur essendo  $2V_{n_p} < 90^{\circ}$ .

Nella tabella seguente si trovano riuniti i valori dell'angolo degli assi ottici per la luce del sodio ed il contenuto in ossido ferrico ed in ferriepidoto per vari termini della serie clinzoisite-epidoto.

	Goslerwand (Weinschenk)	Monte Toro (Zambonini)	Rothenkopf (Weinschenk)	Monte Toro (Zambonini)	Goslerwand (Zambonini)	Huntington (Forbes)	Camp-Kas (Gaubert)	Val Maigel (Grubenmann)	St Barthélemy (Zambonini)	Inverness-shire (Thomas)	Zillerthal (Forbes)	Monte Bianco (Zambonini)	Val Maigel (Grubenmann)
$2V_{n_p}$ . . . .	$98^{\circ}20'$	$91^{\circ}10'$	$89^{\circ}16'$	$99^{\circ}35'$	$100^{\circ}$	$90^{\circ}32'$	$93^{\circ}31'$	$85^{\circ}$	$87^{\circ}45'$	$98^{\circ}35'$	$87^{\circ}46'$	$85^{\circ}7'$	$81^{\circ} \pm 1\frac{1}{2}^{\circ}$
% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . .	1.68	3.01	3.52	5.1	5.16	5.67	5.75	5.79	6.8	6.81	6.97	7.20	7.30
% Ferriepidoto	3.8	6.8	8	11.5	11.7	12.8	13.	13.1	15.4	15.4	15.8	16.3	16.6

(1) Dai valori medi di  $2V$  e di  $\omega'$  si calcola  $[100]: n_g = 23\frac{1}{3}^{\circ}$ .

Anche facendo larga parte alle eventuali manchevolezze delle determinazioni (1), dipendenti sia dalle misure, sia dall'essere spesso i cristalli di epidoto costituiti di parti a composizione chimica diversa (2), dalla tabella che precede risulta evidente che *nella serie clinzoisite-epidoto vi sono termini nei quali ad una composizione chimica quasi identica corrispondono valori anche molto diversi dell'angolo degli assi ottici e viceversa.*

Nè l'« anomalia » si limita all'angolo degli assi ottici. Consideriamo, per esempio, alcuni valori di  $n_m$  per la luce del sodio:

	Zillerthal (Godschlag)	Goslerwand (Weinschenk)	Rothenkopf (Weinschenk)	Monte Tovo (Zambonini)	Huntington (Forbes)	Camp-Cas (Garbert)	Inverness-shire (Thomas)	Zillerthal (Forbes)	Monte Bianco (Zambonini)
$n_m$ . . . .	1.7172	1.7195	1.7291	1.7135	1.716	1.7146 a 1.7149	1.7196	1.7244	1.7259
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	1.68	3.52	5.1	5.67	5.75	6.81	6.97	7.20

Anche in questo caso, noi troviamo quasi lo stesso valore di  $n_m$  in cristalli con quantità assai diverse di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fenomeni dello stesso genere si verificano se si osserva la dispersione dell'angolo degli assi ottici intorno alla bisettrice acuta. La differenza tra i valori per la luce del sodio e quella del tallio (o per le linee D ed E in altri casi) risulta dal seguente prospetto:

(1) Così, io ho osservato che dagli indici di rifrazione misurati da Forbes si calcolano, per 2V, dei valori molto diversi da quelli effettivamente trovati. Ciò dipende dal fatto che la terza cifra decimale degli indici è incerta, mentre il valore trovato di 2V è approssimativamente esatto, essendo stato dedotto dalla misura diretta di 2H<sub>a</sub> e 2H<sub>o</sub>.

(2) È certo che le determinazioni ottiche vanno ripetute nelle varie parti di uno stesso cristallo, e per le analisi si devono impiegare o gli stessi frammenti usati per le misure ottiche od altri riconosciuti positivamente ad essi analoghi. Così operando, si otterrà una composizione chimica media, corrispondente alla media dei valori trovati per le proprietà ottiche. Il presente lavoro mostra chiaramente come queste ultime possano presentare sensibili variazioni nelle diverse plaghe di cristalli apparentemente omogenei, sicchè non ripetendo le misure in differenti regioni del cristallo, si otterrebbero dei valori non corrispondenti affatto alla composizione chimica, che è necessariamente la media di quella delle singole plaghe.

	Zillerthal (Goldschlag)	Goslerwand (Weinschenk)	Rothenkopf (Weinschenk)	Monte Tovo (Zambonini)	Inverness-shire (Thomas)	Monte Bianco (Zambonini)	Pfarrerbr (Goldschlag)	Knappenwand (Goldschlag)
$2V_D - 2V_E \dots$	$-4^\circ 6'$	$-1^\circ 20'$	$+1^\circ 16'$	$-2^\circ 3'$	$-0^\circ 54'$	$+0^\circ 53'a$ $1^\circ 12'$	$+0^\circ 27'$	$+0^\circ 11'$
% $Fe_2O_3 \dots$	0	1.68	3.52	5.1	6.81	7.20	9.67	13.67

Anche qui è evidente, che i cristalli di Monte Tovo, dell'Inverness-shire e del Monte Bianco si comportano in modo diverso dagli altri (1).

Se noi esaminiamo le singole tabelle riportate, o, meglio ancora, se noi ricorriamo a dei metodi grafici di rappresentazione, vediamo subito che i cristalli finora studiati possono essere nettamente divisi in due gruppi. Uno di essi è costituito dalla clinozoisite della valle di Ziller, della Goslerwand e di Monte Tovo e dagli epidoti del Rothenkopf, di val Maigel, delle Luette presso Ala, di Quenast, della Schwarze Wand, di Pfarrerbr, della Knappenwand, del Rauhbeerstein, ecc., da quei cristalli misti, cioè, nei quali le proprietà fisiche sono in evidente relazione con la composizione chimica, sicchè vengono ad essere soddisfatte le regole ben note sulle proprietà fisiche delle soluzioni solide. Questo primo gruppo può essere chiamato dei cristalli misti normali. Al secondo gruppo appartengono, invece, alcuni dei cristalli di Monte Tovo, della Goslerwand, del Monte Bianco e di St. Barthélemy, oltre a quelli di Huntington, di Camp-Ras, dell'Inverness-shire, della valle di Ziller, in una parola tutti quei cristalli misti che hanno un comportamento ben diverso da quelli del primo gruppo, e che possiamo, perciò, chiamare cristalli misti anomali (2). Il secondo gruppo è molto frequente nei giacimenti di val d'Ala: ad esso appartengono di certo, come mostrerò altrove, quei cristalli di colore chiaro che nel 1915 la dott. F. Balzac, in base al valore di  $n_m$  misurato in alcuni di essi, riferì a termini clinozoisitici.

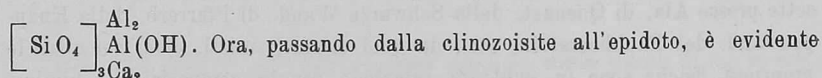
(1) Lo stesso fenomeno si verifica anche per la birifrangenza ed è probabile si manifesti pure per il peso specifico, ma per questo non dispongo di valori abbastanza attendibili e numerosi, sicchè mi riprometto di trattarne in seguito, dopo che avrò potuto eseguire delle nuove determinazioni.

(2) È da osservare che l'intensità della anomalia può essere molto diversa per le varie proprietà fisiche. Così, il cristallo del Monte Bianco studiato è quasi normale per  $2V$ , ma si differenzia assai dalla serie tipica per gli indici di rifrazione, la posizione di  $n_p$ , ecc. Ne segue che l'appartenenza di un cristallo misto all'una od all'altra serie non può sempre con certezza essere stabilita in base ad un solo dato ottico.

L'esistenza delle due serie di cristalli misti, normale ed anomala, mi sembra risulti stabilita in modo indubbio da quanto si è esposto nelle pagine precedenti: si tratta di trovare la ragione di questo fenomeno, che, come accennavo in principio del presente scritto, appare, a prima vista almeno, in pieno contrasto con le nostre cognizioni intorno ai cristalli misti. In realtà, una spiegazione persuasiva ed elegante è facile a trovarsi.

La formula dell'epidoto può scriversi così:  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{OH})(\text{SiO}_4)_3$ . Due ipotesi si contendono il campo intorno alla funzione dell'ossidrile, che Tschermak, Vernadskij ed altri vorrebbero legato al calcio, mentre Groth ritiene sia unito all'alluminio. Per quanto attraente sia la prima ipotesi, specialmente nella forma scelta dal Vernadskij (<sup>1</sup>), a me sembra che quella di Groth debba essere preferita senza esitazione. Se il ferro è legato all'ossidrile, appare plausibile il fatto ben noto che, in seguito all'eliminazione dell'acqua ad alta temperatura, il ferro ferrico dell'epidoto tende a passare a ferroso, mentre se l'ossidrile fosse legato al calcio, specialmente col tipo di formula proposto da Vernadskij, non apparirebbe ben chiaro perchè l'eliminazione dell'acqua dovesse influire in modo così particolare sul ferro.

La formula della clinozoisite può, per tanto, venire scritta così:



che la sostituzione del ferro ferrico all'alluminio può farsi in ben tre modi diversi: a) il ferro ferrico può sostituire soltanto l'alluminio legato all'ossidrile; b) può prendere solamente il posto dell'alluminio indipendente dall'ossidrile; c) finalmente, il ferro ferrico può sostituirsi sia all'uno, che all'altro. Supponiamo che nell'edificio cristallino di una clinozoisite pura venga sostituito tanto alluminio, che il cristallo misto risultante contenga, per esempio, 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A seconda che tutto questo ferro ferrico prenderà il posto, nella struttura cristallina, di alcuni degli atomi di alluminio legati all'ossidrile ovvero di alcuni degli altri, o, ancora, ne sostituirà sia dei primi, che dei secondi, è chiaro che noi otterremo *tre* diversi cristalli misti, differenti fra loro per la posizione che gli atomi di ferro occupano nell'edificio cristallino e, quindi, nello spazio: si tratta, in altre parole, di *cristalli misti stereoisomeri*. Le loro proprietà fisiche devono essere necessariamente differenti. Si spiega, così, come nella serie clinozoisite-epidoto possano aversi cristalli misti con composizione chimica praticamente identica, ma con proprietà ottiche notevolmente diverse.

(<sup>1</sup>) La formula dell'epidoto è scritta da Vernadskij  $3\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Corrisponde, perciò, ad uno di quei composti di un sale con un idrato, nel rapporto 3:1, dei quali il Werner ha mostrato l'importanza. Evidenti sarebbero le relazioni con l'anortite, il che presenta un interesse particolare, pensando che l'epidoto è uno dei frequenti prodotti di trasformazione dei plagioclasti. Il passaggio dall'anortite all'epidoto si spiega, però, facilmente anche con la formula di Groth.

Delle tre possibilità indicate di sostituzione del ferro ferrico all'alluminio della clinozoisite la *b*) è da escludersi. Infatti, per quanto si è detto, appare estremamente probabile che negli epidoti il ferro sia, almeno in parte, legato all'ossidrilico. Rimangono, perciò, le due possibilità *a*) e *c*). Ora, è suggestivo il fatto che, a sostituzione completa dell'alluminio del gruppo  $\text{Al}(\text{OH})$ , si giunge ad una formula  $\text{Ca}_2\text{Al}_2[\text{F}^{\ddot{e}}(\text{OH})](\text{SiO}_4)_3$ , la quale richiede 16.49 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ossia una quantità di ossido ferrico che corrisponde sensibilmente, od è di pochissimo inferiore, alle percentuali trovate nelle pistaziti più ferrifere finora studiate. E si tratta, come nel caso dei cristalli del Rauhbeerstein, presso Zöptau, di pistaziti « normali ». Sembra, perciò, che nella serie clinozoisite-epidoto sia soprattutto l'alluminio del gruppo  $\text{Al}(\text{OH})$  quello che viene sostituito dal ferro-ferrico, pur essendo, però, naturalmente, possibile anche una sostituzione del resto dell'alluminio, sostituzione che indubbiamente avviene nelle piemontiti e nelle ortiti, ma che sembra, a giudicare almeno dai dati esistenti, piuttosto limitata, nella maggior parte dei casi (<sup>1</sup>).

(<sup>1</sup>) Le tre formule  $\text{Ca}_2\text{Al}_2[\text{Ce}(\text{OH})](\text{SiO}_4)_3$  e le due analoghe con  $\text{F}^{\ddot{e}}(\text{OH})$  e  $\text{Mn}(\text{OH})$  richiedono rispettivamente 18, 21,1 e 21,15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nelle buone analisi di piemontiti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  non scende al disotto del 15-16% e sale anche a 22.52 e 22.07% (piemontiti di Otakisan (Giappone) e di Monterey-Station, nel Maryland). Nelle migliori analisi di ortiti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  di rado è inferiore al 15%, e non scende mai sotto all'8-9%. W. Eitel (*Die Grenzen der Mischkristallbildung in den Mineralien der Epidotgruppe I*, Neues Jahrbuch für Min. Geol. u. s. w. 1918, XLII Beil. Bd. 173), ha sostenuto recentemente che la concezione di Tschermak-Ludwig, secondo la quale i cristalli misti della serie clinozoisite-epidoto dovrebbero essere costituiti dai due composti  $\text{Ca}_2\text{Al}_3(\text{OH})(\text{SiO}_4)_3$  e  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}(\text{OH})(\text{SiO}_4)_3$ , è da considerarsi troppo ristretta, perchè, nella proiezione, alcuni dei punti rappresentativi delle analisi si allontanano dalla congiungente i due punti corrispondenti a quei due composti. Non mi è possibile il discutere qui il lavoro di Eitel: ad ogni modo, non è dubbio, che il composto fondamentale dell'epidoto è sempre  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{OH})(\text{SiO}_4)_3$ . Tutt'al più, alcune analisi fanno sorgere il dubbio che possano entrare, nella costituzione del minerale, piccole quantità di un qualche altro composto finora non definito; ma, anche ammesso che questo risultato sia per essere confermato da nuove ricerche, esso non tocca il presente lavoro, perchè i cristalli misti presi in esame rispondono perfettamente, entro i limiti delle incertezze delle analisi, alla formula generale di Ludwig.