

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

stanza 1,95 perchè si consideravano *i soli primi termini*. Se si tiene conto invece dei *termini superiori* ⁽¹⁾ — come è stato fatto dal prof. Charlier nelle equazioni che io ho integrato nella mia citata Nota — le *perturbazioni divengono quasi normali, e quindi insufficienti a dar ragione dell'esistenza del limite interno dell'anello asteroidico*.

5. Riepilogando noi giungiamo alla conclusione che le *particolarità dell'anello asteroidico* (limiti e lacune) non possono essere spiegate con la sola Meccanica Celeste ⁽²⁾ come per tanti anni si era creduto: esse sembrano dovute a cause cosmogoniche piuttosto che a perturbazioni meccaniche.

Mineralogia. — *Sui cristalli misti stereoisomeri nella serie clinozoisite-epitodo* ⁽³⁾. Nota IV del Corrispondente FERRUCCIO ZAMBONINI ⁽⁴⁾.

Se si verifica il caso *a* (sostituzione del solo alluminio legato all'ossidrile) avremo la serie *normale* di cristalli misti: se, al contrario, il ferro ferrico prende il posto *anche* di parte dell'alluminio indipendente dall'ossidrile si origineranno i cristalli misti che abbiamo chiamato anomali ⁽⁵⁾.

Si comprende anche facilmente come possano aversi dei cristalli misti con le proprietà ottiche di termini clinozoisitici, ma con un contenuto in ferro ferrico così elevato, che, se si trattasse della serie normale, sarebbe caratteristico di termini schiettamente epidotici. Tale è il caso dei cristalli di Monte Tovo con 5.1% Fe_2O_3 , della Goslerwand con 5.16% Fe_2O_3 , di Huntington, ecc.

In base a quanto abbiamo esposto, ci possiamo dare ragione del fenomeno, pensando che solo una piccola parte del ferro ferrico contenuto in

⁽¹⁾ Un esempio analogo, divenuto ormai classico, si ha nell'Accelerazione Secolare della luna. Tenendo conto dei soli primi termini (*Laplace*) l'accordo tra teoria ed osservazione sembrava perfetto; ma quando *Adams* volle considerare anche i termini superiori si notò subito un'importante divergenza, che sembra dovuta all'azione delle maree (*Delaunay*).

⁽²⁾ Sembra invece che il limite superiore dell'anello asteroidico che si trova presso *Thule* alla distanza 4,26 (escludendo il *Gruppo Troiano* che ha un'esistenza separata) si spieghi meccanicamente con le *curve limiti* di Hill. La teoria è però ancora dubbia, ed io mi propongo di esaminare in un'altra occasione questo punto importantissimo dell'astronomia asteroidica.

⁽³⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Torino.

⁽⁴⁾ Pervenuta all'Accademia il 16 agosto 1921.

⁽⁵⁾ Poichè il ferro ferrico è isomorfo al più alto grado con l'alluminio, si comprende bene come nello stesso giacimento possano trovarsi cristalli misti normali ed anomali, essendo, evidentemente, sufficienti variazioni di poco momento nelle condizioni di formazione, perchè sia favorita la sostituzione di uno o dell'altro tipo di atomi di alluminio della clinozoisite. Mi sembra perfino possibile che in uno stesso cristallo possano aversi parti normali e parti anomale.

quei cristalli sostituisca l'alluminio del gruppo Al(OH), mentre il resto rimpiazzerebbe l'alluminio indipendente dall'ossidrile. La struttura cristallina della clinozoisite risulterà lievemente modificata, perchè dei caratteristici gruppi Al(OH) ben pochi saranno stati sostituiti, e quanto agli altri atomi di alluminio, sui quali principalmente si esercita la sostituzione, essi sono assai più numerosi degli altri (precisamente il doppio), sicchè il loro posto può essere occupato dal ferro ferrico in proporzioni più considerevoli, senza che si determinino delle modificazioni profonde nelle proprietà fisiche dell'edificio cristallino.

Potremo, perciò, dire che nei cristalli misti anomali della serie clinozoisite-epidoto le proprietà « clinozoisitiche » ⁽¹⁾ saranno tanto più accentuate, quanto minore sarà la quantità di alluminio unita all'ossidrile che viene sostituita dal ferro ferrico ⁽²⁾.

(1) Per « proprietà clinozoisitiche » intendo appunto il carattere ottico positivo, la birifrangenza debole, gli indici di rifrazione più bassi che nei termini epidotici e pistazitici; n_p nell'angolo ottuso β , ecc. Poichè i cristalli di Monte Tovo con 5,1% Fe_2O_3 possiedono per n_m un valore inferiore a quello della clinozoisite senza ferro e $2V_{n_p} = 99^\circ 35'$ sembra lecito ammettere che l'effetto sulle proprietà ottiche della sostituzione dell'alluminio indipendente dall'ossidrile, è l'opposto di quello determinato dalla sostituzione nei gruppi Al(OH). Ed invero, nei cristalli misti anomali di Huntington, di Monte Tovo, di Camp-Ras ecc. i valori degli indici principali di rifrazione sono inferiori a quelli della clinozoisite tipica (pur presentando per $2V_{n_p}$ dei valori molto più vicini a 90° dei cristalli di Monte Tovo), mentre nella serie normali di cristalli misti gli indici di rifrazione crescono rapidamente col tenore in ferro ferrico.

(2) Da molti si ritiene, che, dopo i recenti lavori sulla struttura dei cristalli, il concetto di molecola abbia perduto ogni valore per le sostanze allo stato cristallino. In realtà, è stato dimostrato che i legami che tengono uniti gli atomi nei reticoli spaziali cristallini sono della stessa natura delle valenze chimiche. Mi limiterò a rammentare i lavori del Padoa, pubblicati nei Rendiconti di questa Accademia nel 1918 e nel 1919, e quelli importantissimi di K. Fajans e von Steiger (Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. 1920, LIII, 643 e 666), i quali, indipendentemente da Padoa, hanno mostrato che l'energia dei legami atomici nel diamante e nella grafite è dello stesso ordine di grandezza di quella che si ha negli idrocarburi rispettivamente della serie alifatica e dell'aromatica. Del resto, che i legami atomici della molecola chimica debbano restare conservati allo stato cristallino, risulta senz'altro dal fatto che in molti casi, nei quali i fenomeni non sono turbati da polimerizzazione o da altre cause, il colore che si ha in soluzione liquida, diluita, rimane conservato allo stato solido. Basterà ricordare il cloruro cromatico verde e quello violetto, numerosi idrati che hanno colorazione caratteristica in soluzione ed allo stato cristallino, solido, le soluzioni di jodio nel benzolo e nel cicloesano, studiate da Bruni e da Amadori, che sono rosee sia allo stato liquido, che al solido, le soluzioni di nitrosobenzolo in nitrobenzolo, pure esaminate dal Bruni, che conservano un colore verde azzurro brillante nelle soluzioni liquide e nelle solide. Abbiamo, poi, i molteplici esempi di sali con anione colorato, che presentano, sempre che non vi sieno cause perturbatrici, lo stesso colore in soluzione ed allo stato cristallino. Una distinzione fra gli atomi di alluminio che nella formula della clinozoisite appaiono oppure no legati all'ossidrile appare, perciò, giustificata anche negli edifici cristallini del minerale.

Le cose sono, del resto, rese ancora più complicate dalla possibilità di un altro fenomeno. In recenti ricerche di grandissima importanza sia teorica, che pratica, il Tammann (1) ha mostrato che la distribuzione dei componenti di un cristallo misto può essere, limitandoci a considerare i casi estremi e senza entrare in dettagli non consentiti dallo spazio del quale posso disporre, *uniforme o normale*, come egli la chiama, ovvero *irregolare*. A seconda che si verifica l'una o l'altra di queste due distribuzioni nel reticolo spaziale, otterremo, a parità di composizione chimica, due cristalli misti, che possiamo ben dire con Tammann stereoisomeri, e che avranno proprietà anche molto diverse, come lo stesso Tammann ha potuto dimostrare non solo per i cristalli misti di alcuni metalli, ma anche per quelli di certe coppie di sali. È da notare che i cristalli misti stereoisomeri di Tammann si differenziano da quelli studiati nella serie clinzoisite-epidoto, per il fatto fondamentale che, mentre nei primi si ha una diversa sostituzione di atomi dello stesso elemento e con uguale funzione chimica (2), nei secondi la sostituzione si esplica ancora su atomi dello stesso elemento (l'alluminio), ma con diversa funzione (legati ovvero no all'ossidrile) (3). Nei casi studiati da Tammann si ha una stereoisomeria puramente cristallina: nei cristalli misti della serie clinzoisite-epidoto si ha, invece, a che fare con una stereoisomeria chimica e cristallina nello stesso tempo.

È molto probabile che il genere di stereoisomeria cristallina studiato da Tammann abbia scarsa importanza nel gruppo epidoto. Infatti, il Tammann ha trovato che la distribuzione irregolare si verifica quando la formazione dei cristalli misti ha luogo rapidamente ed in condizioni tali da impedire trasposizioni degli atomi nel reticolo.

Ora, i cristalli di epidoto e di clinzoisite si sono certamente formati abbastanza lentamente, a temperatura relativamente alta per rendere possibili gli intensi fenomeni di metamorfismo, in seguito ai quali, appunto, quei cristalli si originarono, sicché è verosimile che in essi si abbia, per lo meno dominante, la distribuzione normale degli atomi. Ma la distribuzione irregolare dei gruppi Al(OH) divenuti Fe(OH) non può, però, escludersi, sicché in certi casi può darsi che ad essa debbano ascriversi, almeno in parte, le « anomalie » osservate nella serie clinzoisite-epidoto.

I risultati del presente lavoro tendono a diminuire la portata pratica delle relazioni trovate fra composizione chimica e proprietà fisiche (special-

(1) *Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung*. Leipzig 1919. (Anche *Zeitsch. für anorg. u. allg. Chemie* 1919, CVII).

(2) Così si verifica, per esempio, che nei cristalli misti stereoisomeri di NaCl e AgCl sono atomi di sodio di differente posizione nello spazio quelli che vengono sostituiti dall'argento, ma è evidente che tutti gli atomi di sodio del reticolo spaziale del cloro di sodio hanno lo stesso valore chimico.

(3) La diversità di funzione degli atomi di alluminio sostituiti può spiegare la forte differenza di colore che si osserva fra certi epidoti con composizione quasi identica.

mente ottiche) in certe serie di cristalli misti naturali. Il loro impiego, infatti, è necessariamente limitato ai cristalli misti « normali », mentre è evidente che, in molti casi, specialmente quando si tratta di microliti formati rapidamente, la distribuzione irregolare degli atomi studiata da Tamman appare assai verosimile. Ora, è da notare che nello studio microscopico delle rocce, si usa applicare senz'altro alla determinazione dei microliti, per esempio dei plagioclasti, i risultati dello studio dei grandi cristalli, magari delle geodi, originatisi in condizioni ben diverse, il che non appare, oggi, affatto giustificato, perchè, mentre questi ultimi possiedono molto probabilmente la struttura « normale », manca ogni certezza che altrettanto si verifichi sempre nei microliti.

Anche il tipo di stereoisomeria che abbiamo veduto verificarsi, secondo ogni probabilità, nei cristalli misti della serie clinzoisite-epidoto, è verosimilmente assai diffuso in natura. Intanto, esso può esistere nelle piemontiti e nelle ortiti (¹), nelle quali, anzi, le cose sono complicate dal fatto che l'alluminio può essere sostituito non soltanto dal ferro ferrico, ma anche dal manganese trivalente e dai metalli del gruppo del cerio, lasciando, così, scorgere la possibilità di svariati cristalli misti stereoisomeri con composizione centesimale identica. In generale, si può dire che il tipo in questione di stereoisomeria dei cristalli misti può riscontrarsi in tutti quei minerali nei quali un dato elemento possiede atomi con diversa funzione chimica. Un esempio eminente, che, per la sua importanza, mi propongo di trattare a parte, è dato dai complicati cristalli misti con elementi trivalenti, dei gruppi dei pirosseni e degli anfiboli. Tutti quei minerali, poi, che possono essere considerati come composti di un sale e di un alogenuro o di un idrato dello stesso metallo, si trovano nello stesso caso. Così, per esempio, nei minerali del gruppo humite, la formula dei quali si può scrivere $Mg_2 Si O_4 \cdot n Mg (F, OH)_2$, il magnesio può essere in parte rimpiazzato dal ferro e, molto subordinatamente, dal manganese. È chiaro che si avranno cristalli misti con proprietà diverse, a seconda che sarà sostituito il magnesio legato al fluoro (o all'ossidrile), ovvero l'altro. Un caso analogo si verifica nella elvina.

Così pure, nella complessa serie davyna-microsommitte, nella quale, come ho già notato nella mia *Mineralogia vesuviana*, sembra disperato il tentativo di trovare un nesso preciso fra la composizione chimica e le proprietà ottiche, i cristalli misti stereoisomeri devono essere molto frequenti. Prescindendo da ogni ipotesi, la formula di quei minerali si può scrivere, nel caso dei termini ipotetici puramente sodici, $Na_2 Al_2 Si_2 O_8 \cdot n Na_2 (CO_3, SO_4, Cl_2)$. Ma il sodio è sempre accompagnato dal calcio e, spessissimo, dal potassio, e questi elementi potranno sostituirsi sia al sodio dell'allu-

(¹) Può esistere, naturalmente, anche nella zoisite, della quale può spiegare quanto di poco chiaro rimane nelle proprietà ottiche, dopo il felice tentativo di Becke di porle in relazione col contenuto in ferro ferrico.

mosilicato, sia a quello unito a CO_3 , a SO_4 , a Cl ⁽¹⁾. Gli esempi potrebbero moltiplicarsi, ma mi limiterò ad accennare, in un altro gruppo di minerali, all'apatite. Il calcio dell'apatite può essere sostituito dallo stronzio, dal bario, dal piombo, ma non sarà, certo, indifferente, che la sostituzione avvenga nel calcio del fosfato od in quello dell'alogenuro.

Consideriamo la clorapatite pura $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$: la sostituzione parziale del piombo al calcio ci darà dei termini di passaggio alla piro-morfite, ma è evidente che due cristalli contenenti la stessa quantità di piombo, ma le formule dei quali debbano scriversi $3(\text{Ca}, \text{Pb})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ e $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ dovranno necessariamente possedere proprietà fisiche diverse ⁽²⁾.

Da quanto si è esposto nel presente lavoro risulta che la composizione chimica dei cristalli misti della serie clinozoisite-epidoto non può essere determinata sempre sicuramente in base alle proprietà ottiche, il che, di certo, costituisce un forte svantaggio dal punto di vista petrografico. Weinschenk ha proposto di chiamare clinozoisiti quei cristalli misti che si avvicinano per la loro composizione chimica alla zoisite rombica ⁽³⁾, che sono otticamente positivi e possiedono una rifrangenza ed una birifrazione più deboli degli epidoti propriamente detti. In essi si ha, poi, n_p nell'angolo ottuso β .

Siccome, ora, conosciamo con tutta certezza dei cristalli misti che possiedono tutti e tre i caratteri ottici indicati, ma non la composizione chimica richiesta da Weinschenk, essendo essi molto più ferriferi, ne segue che non è possibile riconoscere la clinozoisite di Weinschenk in base alle sole proprietà ottiche. Dal punto di vista pratico, occorre, perciò, modificare la definizione di Weinschenk, e chiamare « clinozoisiti » tutti i cristalli misti otticamente positivi, epidoti e pistaziti quelli negativi, senza preoccuparsi della loro composizione. Poichè è difficile determinare $2V$ nelle sezioni sottili, dato il suo valore elevato, per la diagnosi è molto importante la determinazione degli indici di rifrazione e dell'angolo che l'asse ottico emergente da (001) forma con la normale alla faccia. Se questo angolo supera i 35° nell'aria e n_m non sorpassa 1.72 si può essere, almeno per quanto se ne sa fin'oggi, quasi certi di avere a che fare con clinozoisiti, che possono essere, però, sia normali, sia anomali.

⁽¹⁾ Ragionamenti analoghi possono farsi per il gruppo wernerite.

⁽²⁾ Così pure, io ho mostrato, alcuni anni or sono, che, preparando la clorapatite col metodo di Forchhammer, è possibile sostituire una piccola parte del calcio col sodio. È chiaro che quest'ultimo elemento può prendere il posto sia del calcio del fosfato, sia di quello legato al cloro, sia di tutti e due.

⁽³⁾ Weinschenk si riferiva alle zoisiti povere in ossido ferrico, come quelle da lui studiate, che ne contenevano 1.07 e 2.78 %. Sono, del resto, le zoisiti più comuni, perchè su 53 analisi raccolte da Eitel, in una quindicina soltanto Fe_2O_3 supera il 4%. E quasi tutte sono imperfette, perchè prive della determinazione del ferro ferroso: non poche sono molto antiche o di dubbia attendibilità.

Le varietà anomali si distinguono facilmente da quelle normali per il valore di n_m , spesso più basso di quello della clinozoisite pura, priva di ferro, e, in ogni caso, inferiore a quello deducibile dal valore trovato per 2V. Esse possiedono, inoltre, almeno in generale, una birifrangenza un po' più alta delle clinozoisiti normali (1). Infine, per lo meno nelle lamine non eccessivamente sottili, presentano, per lo più, estinzione completa anche in luce bianca, il che non si verifica, come è noto, nelle clinozoisiti tipiche (2).

MEMORIE E NOTE PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sulla risoluzione dell'equazioni algebriche mediante le funzioni ipergeometriche*. Nota di GIUSEPPE BELARDINELLI, presentata dal Socio S. PINCHERLE (3).

Le recenti Note del sig. Richard Birkeland pubblicate nei Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (4) sulla risoluzione dell'equazioni algebriche mediante le funzioni ipergeometriche, mi danno occasione di far notare come i suoi risultati siano contenuti in quelli indicati da tempo dal compianto prof. Capelli (5) e completati in una mia Memoria pubblicata recentemente negli Annali di Matematica (6). Il Capelli considera l'equazione algebrica generale:

$$(1) \quad \theta(y) = a_n y^n + a_{n-1} y^{n-1} + a_{n-2} y^{n-2} + \dots + a_1 y + a_0 = 0$$

e dà delle variazioni $p_0 p_1 \dots p_n$ rispettivamente ai coefficienti $a_0 a_1 \dots a_n$ ed

(1) Il trovarsi n_p nell'angolo ottuso β non può considerarsi come una caratteristica sicura della clinozoisite. Così, i cristalli di val Maigels con 5.79% Fe_2O_3 e $2V_{n_p} < 90^\circ$ presentano n_p nell'angolo ottuso β , secondo Grubenmann. Altrettanto accade per i cristalli dell'Inverness-shire, positivi per la luce del tallio, ma negativi per quella del sodio, e per quello del Monte Bianco studiato nel presente lavoro.

(2) È opportuno notare, che la possibilità di esistenza di cristalli misti stereoisomeri nella serie clinozoisite-epidoto è indipendente da qualunque interpretazione della formula bruta della clinozoisite. Poichè, infatti, in essa esistono tre atomi di alluminio (sei se si prende la formula doppia), si comprende senz'altro come il ferro ferrico possa sostituire, nell'edificio cristallino, atomi di alluminio in posizione diversa, dando luogo a cristalli misti stereoisomeri. Ammettendo la interpretazione di Groth della formula della clinozoisite la spiegazione dell'esistenza di cristalli misti stereoisomeri è resa più perspicua ed elegante.

(3) Presentata nella seduta del 2 maggio 1921.

(4) Tomo 171 (1920), pag. 778 e pag. 1370. Tomo 172 (1921), pag. 309.

(5) Rend. della R. Accad. Scienze fis. e matem. di Napoli, 1907.

(6) Annali di matematica, Tomo XXIX, Serie III (1920), pag. 251 e segg.