

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1922

stillazione e l'ascensione loro prosegua tuttora, ciò che potrebbe anche essere soggetto di sperimento. Essi per gl'incessanti movimenti che si manifestano in rocce così eterogenee, per migrazione, penetrano nei calcari e nelle rocce neogeniche sovrastanti, e riempiono le fenditure anche capillari fino a che, se queste arrivino a contatto della superficie, si svuotano e si esauriscono.

Non conteso che gl'idrocarburi abbiano in altre regioni origini differenti; ma la geologia mi consiglia di credere che in Italia sia prevalente e forse pure unica l'origine animale.

Superficiale è l'origine del Metano nelle paludi e tale è quella degl'idrocarburi dagli strati anche arenacei, coperti da materiale impermeabile nei nostri stagni littorali recenti ed antichi alternativamente occupati da acque salse, salmastre e dolci. Così può forse verificarsi da molti strati Pliocenici (Montearioso, Montespertoli, Asciano in Toscana). Idrocarburo si sviluppa dalle marne alquanto bituminose a Paternò in Sicilia per lenta distillazione derivata dall'alto gradiente termico a contatto con le lave Etnee. Tracce di Petrolio, dicesi, e tracce d'idrocarburi si svolgono da alcuni Lagoni boraciferi di Toscana per distillazione o meglio per dissoluzione chimica di calcari o d'altre rocce alquanto bituminose traversate, e per simili cause, non già per sintesi interna, tracce d'idrocarburi si svolgono talora, nei nostri vulcani, negli ultimi periodi che chiudono le eruzioni; poichè nei primi, calienti, si verificherebbe la loro dissociazione.

L'attribuire ai detti Idrocarburi una origine sintetica interna, profonda, ha condotto lo Stato a promettere premi, inefficaci, per coloro che approfondassero i pozzi al di là di certe profondità, indipendentemente da altre considerazioni tecniche dedotte da altre regioni petroleifere, non applicabili alle nostre. L'esperienza insegnerà. Da ciò vedesi una volta di più come la scienza regoli, o debba regolare la pratica e deducesi la necessità di giungere in proposito a studi più precisi e bene ordinati.

Mineralogia. — *L'isomorfismo dell'albite con l'anortite*. Nota I del Corrisp. FERRUCCIO ZAMBONINI (1).

Le ricerche termiche di Day e Allen (2), prima, e quelle, poi, ancora più complete di N. L. Bowen (3) hanno dimostrato in modo definitivo che le fasi tricline dei due composti $\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$ e $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$ possiedono una miscibilità completa allo stato solido. Si è tolto così, una volta per sempre, ogni valore ai dubbj che, a varie riprese, erano stati avanzati in-

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

(2) *The isomorphism and thermal properties of the feldspars*. Washington, 1905.

(3) *Die Schmelzerscheinungen bei den Plagioklas-Feldspaten*. Zeitsch. anorg. Chemie 1913, LXXXII, 288.

torno alla reale validità della teoria di Tschermak, la quale considerava, appunto, i plagioclasti come una serie continua di cristalli misti, formati dai due componenti albite ed anortite.

Rimane, però, sempre il fatto che i due composti $\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$ e $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$ possiedono delle formule chimiche ben diverse, sicchè il loro isomorfismo, indiscutibile, si differenzia assai da quello delle coppie tipiche di sostanze isomorfe, le quali rispondono allo stesso tipo di formola chimica. La differenza, anzi, è così netta, che studiosi di grande valore, come W. C. Brögger ⁽¹⁾, e, più tardi, A. Arzruni ⁽²⁾, ritennero opportuno considerare i plagioclasti non come miscele isomorfe, ma, invece, come « miscele morfotropiche », costituite, cioè, da sostanze « chimicamente affini, ma diversamente composte » (Arzruni).

Non va, però, taciuto, che la distinzione, proposta da Arzruni, dei cristalli misti in miscele isomorfe propriamente dette ed in miscele morfotropiche, non appare, al giorno d'oggi, giustificata in alcuna guisa, e fu, del resto, criticata già al suo apparire da studiosi distinti dell'isomorfismo, quali il Retgers ⁽³⁾. Invero, è divenuto sempre più considerevole il numero delle sostanze che, pur presentando miscibilità completa, o, almeno, assai estesa allo stato solido, possiedono formule chimiche notevolmente diverse, sia per il numero, che per la natura degli atomi in esse presenti. Sotto questo punto di vista, il caso dell'albite e dell'anortite è ancora relativamente semplice, perchè le formule di quei due minerali sono formate dallo stesso numero di atomi, e pure uguale è, nei due casi, la somma delle valenze. Quest'ultimo fatto è interessante, perchè, come è noto, in una memoria assai importante, Th. Hiortdahl ⁽⁴⁾ ha appunto osservato come, in certi casi, esistano intime relazioni cristallografiche fra sostanze che non hanno lo stesso tipo di formula chimica, ma, però, uguale somma delle valenze (s'intende principali).

Finchè si ammetteva che nei reticolati bravaisiani i singoli punti materiali rappresentassero i centri di gravità delle molecole (o di gruppi di molecole), e che nei cristalli misti avvenisse la sostituzione molecola a molecola (o gruppo di molecole a gruppo di molecole), la miscibilità completa allo stato solido dell'albite e dell'anortite si spiegava facilmente. I due componenti puri presentavano, infatti, caratteri cristallografici e di coesione vicinissimi, e, poichè i loro volumi molecolari erano praticamente pressochè identici, si comprendeva senz'altro come in un edificio cristallino

⁽¹⁾ *Die silurischen Etagen 2 und 3 im Kristianiagebiet und auf Eker*. Kristiania 1882, pag. 302. Cfr. anche *Zeitsch. für Kryst.* 1885, X, 498.

⁽²⁾ *Physikalische Chemie der Krystalle* 1893, 166-167, 188 etc.

⁽³⁾ *Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus*. *Zeitsch. phys. Chemie* 1894, XIV, 40.

⁽⁴⁾ *Krystallform der Erdalkali-Molybdate. Die morphotropen Reihen des Scheelit*. *Zeitsch. für Kryst.* 1887, XII, 416.

dell'uno si potessero sostituire le molecole esistenti con quelle dell'altro, senza determinare perturbazioni notevoli.

Non si spiegava, naturalmente, perchè i due composti, con formule così diverse ed appartenenti, anzi, a due diversi tipi di silicati, presentassero forma cristallina vicinissima. I tentativi di spiegazione avanzati sono numerosi, ma, in gran parte almeno, poco felici. Quelli di Streng, infatti, riferiti in tutti i trattati, non fanno altro, come ebbe giustamente a rimarcare l'Arzruni, che rimettere in onore il sepolto isomorfismo polimero di Scheerer. Tschermak ⁽¹⁾ osservò che alluminio e silicio hanno peso atomico molto vicino, il che potrebbe spiegare la sostituzione scambievole dei loro atomi, analogamente a quanto accade per l'azoto ed il carbonio nel caso della calcite e del nitrato di sodio. Naturalmente, questa ragione non poteva invocarsi per il calcio ed il sodio, che hanno peso atomico molto diverso. Tschermak si tolse d'impaccio col seguente periodo, non troppo chiaro, almeno per me: « Da das Natrium einwerthig, das Calcium zweiwerthig erscheint, so kann diese Isomorphie immer nur bei solchen Verbindungen stattfinden, welche in qualitativer Beziehung ungleichartig sind ». In tempi più recenti, Th. V. Barker ⁽²⁾ ha pensato che la differenza in composizione dell'albite e dell'anortite sia della stessa natura di quella che si manifesta nei composti $\text{Cu Ti F}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu Nb OF}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu WO}_2 \text{ F}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ma, a vero dire, non mi sembra che il confronto sia opportuno. Infatti, mentre i composti indicati, come ha mostrato il Werner, si possono mettere in relazione fra loro mediante la teoria dei numeri di coordinazione, non si può fare altrettanto con l'albite e l'anortite ⁽³⁾. I. Langmuir ⁽⁴⁾, poi, fa dipendere l'isomorfismo di questi due minerali dal fatto che essi contengono lo stesso numero di atomi e di elettroni utili. Anche questa spiegazione, per quanto contenga, come vedremo, una parte della verità, non soddisfa a pieno, perchè non mancano davvero esempî di composti che rispondono alle condizioni indicate, ma che, ciò non ostante, non soltanto non sono isomorfi, ma non presentano nemmeno relazioni cristallografiche notevoli. In realtà, noi dobbiamo limitarci a constatare con Groth ⁽⁵⁾, che nel passaggio dall'albite all'anortite un gruppo Na Si viene sostituito da un gruppo Ca Al, con uguale somma delle valenze principali.

⁽¹⁾ *Ueber die Isomorphie der rhomboëdrischen Carbonate und des Natriumsalpers.* Tschermak's min. petr. Mitt. 1882, IV, 119.

⁽²⁾ *Studies in Chemical Crystallography.* Part I. Trans. Chem. Soc. 1912, CI, 2484.

⁽³⁾ Le formule « coordinative » di Jakob $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{Na}}^{\text{Al}}$ e $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{Ca}}^{\text{Al}}$ non fanno certo risaltare una qualche somiglianza fra albite ed anortite.

⁽⁴⁾ *Isomorphism, Isosterism and Covalence.* Journ. Am. Chem. Soc. 1919, XLI, 1543.

⁽⁵⁾ *Chemische Krystallographie*, II, 275.

Ora, poichè nel 1916 Vegard e Schjelderup ⁽¹⁾, hanno verificato, con le loro belle ricerche sui cristalli misti di KCl e di KBr, la geniale intuizione di Groth, in base alla quale nei cristalli misti deve aversi una sostituzione di natura atomica, ne segue che nei cristalli misti di albite e di anortite non può parlarsi di un gruppo di atomi che ne rimpiazza un altro, ma, invece, di un atomo di alluminio che prende il posto di uno di silicio, di un atomo di calcio che si sostituisce ad uno di sodio. Il Niggli ⁽²⁾ pensa, anzi, che l'alluminio possa sostituirsi al silicio anche in altri silicati. Si tratta, certamente, di fatti che non rientrano nelle ordinarie sostituzioni isomorfe di elementi vicarianti, perchè, in tal caso, un atomo di calcio dovrebbe prendere il posto di due di sodio, come si verifica in tanti minerali. È possibile darci una spiegazione plausibile di queste singolari sostituzioni atomo ad atomo di elementi con valenza differente?

Io credo che si possa dare una risposta affermativa, tenendo conto delle recenti ricerche importantissime di W. L. Bragg ⁽³⁾ sulla distribuzione degli atomi nei cristalli, in base alle quali egli ha potuto calcolare il diametro atomico ⁽⁴⁾ di vari elementi.

Secondo Bragg, il diametro atomico del silicio è 2.35 Å., mentre quello dell'alluminio è 2.70 Å.: la differenza, come si può vedere dalla tabella del Bragg, è dello stesso ordine di grandezza di quelle che si hanno fra atomi sicuramente vicarianti. Si comprende, pertanto, come nella struttura cristallina dell'albite si possa sostituire un atomo di silicio con uno di alluminio senza determinare modificazioni considerevoli.

Ancora più favorevoli sono le condizioni nel caso del sodio e del calcio, perchè i diametri atomici di questi due elementi, sempre secondo Bragg, sono rispettivamente 3.55 e 3.40 Å. Notevole è anche il fatto, che il minore diametro atomico del calcio rispetto al sodio compensa in buona parte la differenza fra il diametro atomico dell'alluminio e quello del silicio. In complesso, il passaggio dall'albite all'anortite avviene con una differenza, nella somma dei diametri atomici, di soli 0.2 Å., che è praticamente trascurabile, se si tiene conto che si tratta di un complesso di ben tredici atomi.

⁽¹⁾ *Die Konstitution der Mischkristalle*. Phys. Zeitsch. 1917, XVIII. 93. Nuove esperienze sono state fatte conoscere recentemente dal Vegard: *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumbfüllung der Atome*. Zeitsch. für Phys. 1921, V, 17.

⁽²⁾ *Lehrbuch der Mineralogie*, pag. 379. Per porre in evidenza che si può passare da albite ad anortite sostituendo ad un atomo di silicio e di sodio della prima rispettivamente uno di alluminio e di calcio, Niggli scrive come segue le formule di Jacob: $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_2]_{\text{Na}}^{\text{Al}}$ e $[\text{SiO}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{AlO}_2]_{\text{Ca}}^{\text{Al}}$.

⁽³⁾ *The arrangement of Atoms in Crystals*. Phil. Mag. 1920 (6^a) XL, 169.

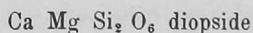
⁽⁴⁾ Il diametro della sfera rappresentante un atomo è chiamato dal Bragg, per brevità, il diametro dell'atomo, ed è espresso in unità Ångström.

Naturalmente, un atomo di alluminio può prendere il posto di uno di silicio non soltanto per la piccola differenza che esiste fra i diametri atomici dei due elementi, ma anche per il fatto che l'alluminio presenta col silicio delle relazioni interessanti. Esso è, infatti, un elemento spiccatamente anfotero, e può, quindi, assumere la funzione acida che spetta al silicio: inoltre, e ciò è assai importante, esso è uno dei due eterologhi del silicio stesso. A questo complesso di circostanze si deve la possibilità che ha l'alluminio di rimpiazzare il silicio in certi silicati, atomo ad atomo.

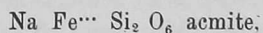
Il fatto, poi, che la sostituzione, nell'edificio cristallino dell'albite, di un atomo di alluminio ad uno di silicio è accompagnata da quella di un atomo di calcio ad uno di sodio, presenta, a mio modo di vedere, un interesse particolarissimo, perchè viene a costituire un valido appoggio alle idee di coloro che pensano debbano essere paragonabili alle valenze principali le forze che tengono uniti gli atomi negli edifici cristallini di molte sostanze. Ed invero, noi possiamo pensare, e si tratta di un ragionamento oltremodo spontaneo, che, quando nella struttura dell'albite, fermi restando gli otto atomi di ossigeno con le loro sedici valenze, noi poniamo un atomo di alluminio al posto di uno di silicio, necessariamente, perchè tutte le valenze dell'ossigeno sieno saturate, occorre che l'atomo di sodio venga sostituito da uno di un elemento bivalente, quale è il calcio.

Risulta, così, chiarita anche la regola di Hiortdahl. Nei composti nei quali hanno parte esclusiva od essenziale le valenze principali, perchè nel passaggio da un composto ad un altro mediante sostituzioni di atomi con valenze diverse la forma cristallina non subisca modificazioni profonde, dovrà rimanere inalterata la somma delle valenze, ed il numero degli atomi ⁽¹⁾ (o dei radicali).

Alla regola di Hiortdahl ubbidiscono, per esempio, i composti isomorfi



e



l'isomorfismo dei quali presenta notevoli analogie con quello dell'albite e dell'anortite. Si ha, infatti, anche in questa seconda coppia di composti, la sostituzione di un atomo di sodio ad uno di calcio, ed il posto del magnesio, bivalente, viene preso dal ferro trivalente, col che rimane costante la somma delle valenze. Ferro e magnesio hanno quasi esattamente, lo stesso diametro atomico (2.80 e 2.85 Å. rispettivamente).

⁽¹⁾ Occorrerà anche, naturalmente, che gli atomi che si sostituiscono presentino relazioni chimiche, strutturali, ecc., senza di che la regola non sarà verificata. La condizione che il numero degli atomi deve restare inalterato non era stata posta da Hiortdahl.

Anche nel caso dell'isogonismo notevole, rimarcato già da J. D. Dana nel 1854 ⁽¹⁾, esistente fra i minerali del gruppo olivina $R \cdot R \cdot SiO_4$ e la trifilite $Li \cdot Fe \cdot PO_4$, è verificata la regola di Hiortdahl. Si può ancora osservare che un atomo di ferro ferroso può rimpiazzarne senza difficoltà uno di magnesio, che litio e magnesio hanno diametri atomici molto vicini (3.0 e 2.85 Å risp.), e che, infine, il fosforo è uno dei due eterologhi del silicio ⁽²⁾. Si ha, forse, nell'isogonismo dell'olivina e della trifilite, un indizio intorno alla via da seguire nella interpretazione dei fosfato-vanadio- ed arseniosilicati.

Nella teoria della valenza detta dell'ottetto, proposta da Langmuir ⁽³⁾, l'equazione dell'ottetto è

$$e = 8n - 2p$$

nella quale e rappresenta il numero totale degli elettroni utili negli involucri di tutti gli atomi di una molecola. n il numero degli ottetti e p quello delle coppie di elettroni tenute in comune dagli ottetti stessi. Quando, come si verifica secondo Langmuir ⁽⁴⁾ nei silicati, $p = 0$, e soltanto l'ossigeno forma ottetti, la relazione $e = 8n$, nella quale n indica il numero degli atomi di ossigeno, diventa l'unica condizione di valenza che deve essere soddisfatta, sicchè due composti saranno isomorfi (come dice Langmuir), o presenteranno semplicemente relazioni cristallografiche (come ritengo più opportuno dire io), quando in essi si avrà lo stesso numero sia di atomi, che di elettroni utili $e = 8n$. Questa condizione di Langmuir è, evidentemente, identica alla regola di Hiortdahl, così come è stata da noi espressa ⁽⁵⁾. Le vedute di Hiortdahl vengono pertanto a ricevere una brillante conferma, ed appare chiaro che molto a torto Th. V. Barker ⁽⁶⁾ aveva affermato « One is forced to the conclusion that equality of valency summation has nothing to do with isomorphism ».

⁽¹⁾ *On the Homoeomorphism of Mineral Species of the Trimetric System*. Amer. Journ. Sc. 1854 (2^a) XVIII, 35.

⁽²⁾ Il volume molecolare dei due composti è praticamente identico. Assumendo per la trifilite il peso specifico = 3.55 e per la forsterite = 3.2, si hanno, rispettivamente, i valori di 44.4 e 44 per i volumi molecolari.

⁽³⁾ *The arrangement of electrons in atoms and molecules*. Journal Amer. Chem. Soc. 1919, XLI, 868.

⁽⁴⁾ *Isomorphism, Isosterism and Covalence*. Journal Amer. Chem. Soc. 1919, XLI, 1543.

⁽⁵⁾ Torno ad insistere sul fatto che la particolare natura degli atomi che si sostituiscono è di importanza essenziale perchè la regola di Hiortdahl sia verificata. L'isosterismo di Langmuir non è applicabile: infatti, Ca^{++} e Na^+ non sono isosteri, e ciò non ostante albite ed anortite sono isomorfi, mentre Na^+ e Mg^{++} sono isosteri, ma un'anortite di magnesio non esiste nemmeno.

⁽⁶⁾ *Studies in Chemical Crystallography*. Part. I. Trans. Chem. Soc. 1912, CI, 2484.

La regola di Hiortdahl non sarà verificata, invece, quando entrano in campo i numeri di coordinazione o le valenze secondarie. Così, per esempio, possiedono forma cristallina molto vicina i due composti $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_2 \text{F}_4$ e $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_2 \text{F}_5$, nei quali la somma delle valenze non è la stessa, e la sostituzione di un solo atomo di fluoro ad uno di ossigeno è resa possibile dal fatto che, in quei composti, sia l'ossigeno, che il fluoro, non occupano, con un loro atomo, che uno dei sei numeri di coordinazione del molibdeno. Non si hanno, poi, variazioni notevoli nella struttura cristallina, perchè fluoro ed ossigeno hanno diametro atomico quasi identico (1.35 e 1.30 Å rispettivamente).

La considerazione dei diametri atomici ci permette, mi sembra, anche di darci ragione facilmente del come mai la celsiana, che ha la composizione di una anortite di bario, non sia isomorfa con l'albite e l'anortite, ma cristallizzi, invece, nel sistema monoclinico e sia isomorfa con l'ortoclasio. La celsiana $\text{Ba Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$ si può supporre derivata sia dall'albite, che dall'ortoclasio, per sostituzione, in questi ultimi, di un atomo di silicio con uno di alluminio e di quello di sodio o di potassio con uno di bario. Ora, secondo i calcoli di Bragg, il diametro atomico del bario è 4.20 Å, mentre quelli del sodio e del potassio sono rispettivamente 3.55 e 4.15 Å. In altre parole, il bario ha quasi esattamente il diametro atomico del potassio, mentre diversifica molto dal sodio. Si comprende, allora, come nella struttura cristallina dell'ortoclasio possa sostituirsi un atomo di silicio con uno di alluminio e quello di potassio col bario, senza che la struttura stessa risulti modificata in modo notevole: come conseguenza di questo fatto, ortoclasio e celsiana presenteranno un'ampia miscibilità allo stato solido, la quale risulta chiara non soltanto dalle analisi eseguite sui cristalli misti naturali, ma anche dalle esperienze sintetiche di Dittler ⁽¹⁾. Invece, negli edifici cristallini triclini dell'albite la sostituzione del bario al sodio non potrà che essere limitata, ed i cristalli misti risultanti non potranno essere molto stabili. In realtà, plagioclasii bariferi sono rari e quelli ottenuti sinteticamente da Fouqué e Michel Lévy ⁽²⁾ non hanno le proprietà ottiche dei plagioclasii: anche il loro sistema cristallino è rimasto incerto, ma poichè una direzione di massima estinzione coincide costantemente con l'allungamento dei cristalli, è molto probabile che essi non fossero triclini.

⁽¹⁾ *Ueber das Verhalten des Orthoklas zu Andesin und Celsian etc.* Tschermak's min. petr. Mitt. 1911, XXX, 122.

⁽²⁾ *Synthèse des minéraux et des roches.* Paris, 1882, pag. 145.