

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX
1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1923

Oltre la carbofosfide $\text{CO} \begin{matrix} \text{PH}^2 \\ \text{PH}^2 \end{matrix}$, ho tentato pure di ottenere la tiocarbofosfide, $\text{CS} \begin{matrix} \text{PH}^2 \\ \text{PH}^2 \end{matrix}$, e la tiocianfosfide, $\text{CN} \cdot \text{PH}^2$, ossia i prodotti corrispondenti della solfurea o tiocarbamide, $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}^2 \\ \text{NH}^2 \end{matrix}$ e della cianamide, $\text{CN} \cdot \text{NH}^2$, nei quali l'azoto aminico fosse sostituito dal fosforo. Ho fatto perciò reagire l'idrogeno fosforato gassoso sul tiofosgene e sull'ioduro di cianogeno ed ho ottenuto due sostanze cristalline, intorno alle quali mi riservo di fare, in seguito, una pubblicazione particolareggiata.

Mineralogia. — *Di una interessante scoria fayalitica cristallizzata* (¹). Nota di GIUSEPPINA BELLINZONA, presentata dal Corrispondente L. BRUGNATELLI (²).

La scoria, che forma argomento di questa Nota, venne donata a questo Istituto di Mineralogia da uno studente, il quale asserì di averla raccolta in val Trompia. In seguito ad alcune determinazioni preliminari essa fu classificata, benchè dubitativamente, come fayalite. Tempo fa, il prof. BrugnateLLi mi propose di studiare in particolar modo la scoria stessa, onde confermare o meno la primitiva determinazione. I risultati delle mie ricerche mi sembrano non privi di qualche interesse, perciò ritengo opportuno riassumerli in questa Nota.

La scoria si presenta come una massa di color bruno alla superficie, con lucentezza tendente alla sub-metallica e mostra, qua e là, fenomeni di iridescenza. Sulle fratture fresche, invece, ha colore giallo bruno olivastro e marcata lucentezza grassa. La struttura è distintamente lamellare e le lamelle presentano evidenti piani di sfaldatura. La massa è in parte bollosa ma presenta, anche, delle cavità irregolari tappezzate da numerosi cristalli, con facce generalmente incavate a tramoggia ma con spigoli netti. Questi cristalli sono d'ordinario riuniti, in gran numero, in associazioni perfettamente parallele. Hanno abito rombico e, a parte l'incavatura delle facce, rassomigliano perfettamente alla fig. 20, pag. 26 del vol. II del trattato dell'Hintze, figura che appunto rappresenta i cristalli di fayalite di una scoria. Ammesso

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Pavia, diretto dal prof. L. BrugnateLLi.

(²) Pervenuta all'Accademia il 14 settembre 1923.

che anche i nostri cristalli siano di fayalite, essi presenterebbero la combinazione $\{010\}$, $\{110\}$, $\{021\}$. Le direzioni di sfaldatura sono tre, normali tra loro e precisamente, una perfetta secondo $\{001\}$, un'altra, meno facile, secondo $\{010\}$ e la terza, evidente ma difficile, secondo $\{100\}$. È notevole la sfaldatura perfetta secondo $\{001\}$, la quale non è comune nella fayalite; a questo proposito, però, Hintze (loc. cit., pag. 24) dice: « I cristalli naturali sono distintamente sfaldabili secondo $\{010\}$ e meno facilmente secondo $\{100\}$, invece i cristalli delle scorie lo sono, in modo abbastanza perfetto, secondo $\{001\}$. Le misure seguenti, mettendo fuor di dubbio la natura fayalitica dei cristalli, confermano le precedenti deduzioni. Per le misure approfittai anche della sfaldatura secondo $\{001\}$.

	Valori osservati	n.	Limiti delle osservazioni	Valori calcolati (Penfield) (1)
(110):(110)	49,37	3	49, 7-49,26	49,15
(001):(021)	49,23	3	49, 5-49,49	49,12
(010):(021)	40,34	3	40,26-40,50	40,48

La durezza è di 6,5 circa ed il peso specifico mi risultò di 3,91; quest'ultimo valore è basso per la fayalite la cui densità è, in generale, alquanto superiore a 4, ma le osservazioni che riporterò più avanti daranno la spiegazione di tale divario. La scoria è magnetica; è, però, facile accorgersi che questa proprietà è dovuta ad intercalazioni nere costituite da magnetite. Piccole schegge fondono solo imperfettamente al cannello; la polvere viene soltanto in parte attaccata dagli acidi con formazione di silice gelatinosa.

L'analisi qualitativa mi rivelò la presenza di SiO_2 , FeO , Fe_2O_3 , minime tracce di Al_2O_3 e piccole quantità di MgO e CaO . È sorprendente l'assenza completa, o quasi, del manganese, il quale non manca quasi mai, sia nelle fayaliti naturali come in quelle delle scorie. Ne feci con ogni cura e ripetutamente la ricerca, scegliendo il materiale sia nella massa come tra i cristalli, ma, in ogni caso, la fusione con carbonato di sodio e nitro mostrò solo una indistinta colorazione grigio-verdastra. Anche la delicatissima reazione di Volhard, non diede che una colorazione violetta estremamente debole ed incerta. Questa assenza del manganese mette grandemente in dubbio che la scoria sia effettivamente un prodotto di alto forno della val Trompia, poichè, come è ben noto, le sideriti lombarde sono dal più al meno tutte manganesifere. Ben più notevoli sono i risultati della analisi quantitativa (I), che metto a confronto colla composizione teorica della fayalite (II).

(1) J. P. Iddings, *On the occurrence of fayalite in the lithophyses of obsidian and rhyolite in the Yellowstone National Park*. Amer. Journ. of Science, ser. 3^a, vol. XXX, 1885, pag. 58.

	(I)	(II)	(III)	(IV)
SiO ₂	34,97	29,43	36,80	35,13
FeO	59,45	70,57	63,20	64,87
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	3,36	—	—	—
MgO	1,10	—	—	—
CaO	0,46	—	—	—
	99,34	100,00	100,00	100,00

Il divario tra le prime due serie di valori, come si vede, è enorme. Considerando tutto il sesquiossido di ferro (più le tracce di alluminio) come appartenente alla magnetite e deducendo, quindi, la equivalente quantità

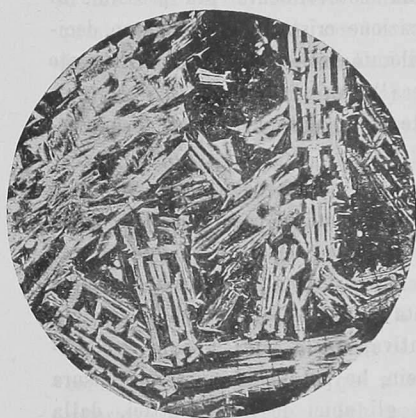


FIG. 1.

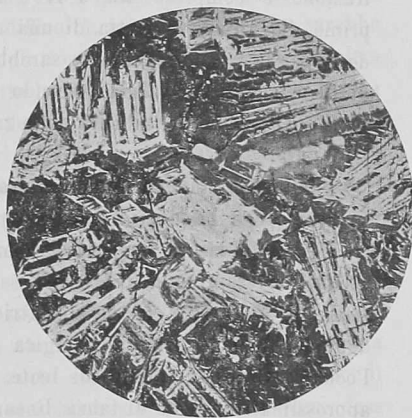


FIG. 2.

di ferroso e riportando, poi, tutto a cento; calcolando CaO e MgO assieme con FeO, i risultati della analisi (III) corrisponderebbero approssimativamente ad un silicato della formula Fe₃Si₂O₇, sale dell'acido diortosilicico, la cui composizione teorica è esposta in (IV). Ma poichè le misure sopraportate e le proprietà ottiche, che riferirò più avanti, pienamente concordano con quelle della fayalite, così siamo condotti ad ammettere che la scoria sia costituita non dal diortosilicato ma dall'ortosilicato Fe₂SiO₄, con una percentuale di silice libera facile a calcolarsi. Infatti combinando tutto il FeO colla quantità di SiO₂ necessaria per costituire la fayalite rimane 9,60 % di silice libera.

Lo studio delle sezioni sottili riesce, a questo proposito, oltremodo interessante. Le figure qui annesse, meglio di qualsiasi descrizione, danno una giusta idea della struttura della scoria. Noi vediamo, innanzi tutto, cristalli frequentemente con sviluppo scheletrico di fayalite purissima. Ognuno di

questi cristalli è circondato come da una aureola costituita, anch'essa, da fayalite perfettamente isorientata colla prima ma intimamente commista ad una massa polverulenta o fioccosa, di color biancastro, che non può che rappresentare l'eccesso di silice riscontrato nell'analisi. Di ciò mi sono accertata trattando la polvere, dapprima, con acido cloridrico, per scomporre la fayalite, e poi, dopo ripetuti lavaggi, trattando con una soluzione di carbonato di sodio. Ottenni così un residuo essenzialmente costituito da pura silice. Purtroppo, nè coll'esame delle sezioni sottili, nè con quello della silice isolata, non mi fu possibile stabilire di quale delle modificazioni di SiO_2 si tratti. A fortissimo ingrandimento pare di poter scorgere una struttura lamellare. La sola sicura determinazione, che potei fare, è che l'indice di rifrazione è compreso tra 1,47 e 1,48, ma notevolmente più prossimo al primo. Se quindi si tratta di una modificazione cristallina dovremmo decidere per la tridimite, ciò che sarebbe avvalorato anche dal fatto che il punto di fusione della fayalite, (secondo Doelter⁽¹⁾), tra 1055° e 1075° è compreso nel campo di stabilità della tridimite. Le plaghe nere sono di magnetite pura.

Le proprietà ottiche della fayalite, che ho potuto determinare, sono le seguenti: con la misura degli angoli piani e con la considerazione delle tracce di sfaldatura ho potuto stabilire la orientazione delle singole lamine cristalline esaminate, e così ho osservato che il piano degli assi ottici è parallelo a $\{001\}$, che la bisettrice acuta è normale a $\{010\}$ ⁽²⁾, che la doppia rifrazione è molto energica e negativa, che $\rho > v$. Per mezzo dell'oculare Czapsky, munito di lente di Klein, ho potuto eseguire una misura approssimativa della distanza lineare tra gli apici degli assi ottici, dalla quale misura, per mezzo della costante di Mallard, previamente determinata, ho calcolato $2E_\alpha = 132^\circ 18'$ ed assumendo $n_m = 1,8642$, valore dato da Penfield e Forbes per la fayalite di Rockport⁽³⁾, risulta $2V_\alpha = 58^\circ 46'$ valore prossimo a quello dato da Michel-Lévy e Lacroix⁽⁴⁾: $2V_\alpha = 55^\circ$ circa. Il potere rifrangente è fortemente superiore a quello di una soluzione di zolfo in ioduro di metilene (1,78 circa).

(¹) C. Doelter, *Handbuch der Mineralchemie*, vol. I, pag. 660.

(²) A differenza degli altri autori (per es. S. L. Penfield and E. H. Forbes, *Fayalite from Rockport* ecc. Journ. of Science, ser. 4^a, vol. I, 1886, pag. 129; T. Söllner, *Ueber Fayalit von der Insel Pantelleria*. Zeitschr. für Kryst. u. Miner., vol. 49, 1911, pag. 138; Michel-Lévy et A. Lacroix, *Les Minéraux des Roches*. Paris, 1888, pag. 248 ecc.). Dana nel suo: *System of Mineralogy*, 6^a edizione, 1892, pag. 456, dà la bisettrice acuta come normale a $\{100\}$. Non devono infatti mancare casi nei quali questa indicazione sia esatta; per es. nella *Mineralogia Vesuviana*, pag. 237, Zambonini dice che Lacroix determinò tale orientazione della bis. acuta nei cristalli di fayalite della lava del 1631.

(³) Loc. cit., pag. 131.

(⁴) Loc. cit., pag. 248.

Una intima associazione della fayalite colla silice come quella qui descritta, per quanto io sappia, non è stata ancora osservata ⁽¹⁾ e sembrami di notevole importanza. Per spiegarla ci si presentano, a mio avviso, quattro ipotesi e cioè: considerare la silice come semplicemente inclusa; ammettere uno smistamento, per raffreddamento, di una soluzione solida di SiO_2 in Fe_2SiO_4 ricordando le esperienze di Gorgeu ⁽²⁾; considerare la silice come isolatasi in seguito alla scomposizione della fayalite per ossidazione del Fe; considerare l'associazione come prodotto dell'eutectico $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{SiO}_2$. La terza di questa ipotesi non può assolutamente essere presa in considerazione, perchè nella scoria manca qualsiasi indizio di ossidazione. Anche le due prime non sono ammissibili, se non fosse altro, per la considerazione che la SiO_2 dovrebbe essere distribuita più o meno uniformemente in tutta la massa dei cristalli e non soltanto in una zona periferica. Non rimane quindi che l'ipotesi dell'eutectico; anche questa ipotesi, tuttavia, non è scevra di difficoltà, infatti un'eutectico sarebbe da aspettarsi non tra SiO_2 e Fe_2SiO_4 ma, piuttosto, tra SiO_2 e FeSiO_3 . Inoltre nella nostra scoria manca in modo assoluto la, così detta, struttura eutectica; la fayalite associata alla silice, come ho detto sopra, non rappresenta che una zona periferica rispetto ai cristalli puri, coi quali è perfettamente isorientata, tanto da rappresentare la continuazione della cristallizzazione dei medesimi. A questo proposito però il Vogt ⁽³⁾, dopo aver parlato della struttura eutectica, dice che in particolari condizioni uno degli elementi, che cristallizza nel punto eutectico, può dare un accrescimento con identica orientazione cristallografica coi cristalli dello stesso elemento già formatosi, risultandone una struttura diversa da quella che ordinariamente vien considerata come eutectica tipica. E qui afferma quanto segue, che credo opportuno di riportare testualmente: « Ich mache ausdrücklich darauf aufmerksam, dass das Fehlen von einer sogenannten eutektischen Strukturform, nicht als Argument gegen die Erstarrung einer eutektischen Mischung erhoben werden darf ». Non solo, ma in una nota della stessa pagina afferma che le osservazioni di Doelter in proposito sono « irreleitend ». Parmi che il Vogt, in base alla regola delle fasi, abbia ragione.

Purtroppo ci manca ancora qualsiasi dato sperimentale intorno al sistema FeO-SiO_2 . Non abbiamo quindi una guida per poter seguire, con giusta

⁽¹⁾ Pur troppo non potei leggere i classici lavori del Vogt sulle scorie, ne lessi però il sunto fatto dal Vogt medesimo in Doelter: *Handbuch der Mineralchemie*, vol. I, pp. 925-955. Non vi ha alcun cenno di associazioni analoga alla descritta, per cui ritengo che non ve ne sia nemmeno nei lavori originali.

⁽²⁾ A. Gorgeu, *Sur une pseudomorphose artificielle de la silice*. Bull. de la Soc. Min. de France, vol. VII, 1884, pag. 176.

⁽³⁾ J. H. L. Vogt, *Physikalisch-chemische Gesetze der Krystallisationsfolge in Eruptivgesteinen*. Tschermaks Miner. u. Petr. Mittheilungen, vol. 24, 1905, pag. 440.

cognizione di causa, i fenomeni osservati nella nostra scoria. Date però le strette relazioni che corrono tra i silicati di Fe'' e quelli di Mg , può tornare utile esaminare cosa ci dicono i lavori ed i diagrammi relativi al sistema $MgO-SiO_2$. Lasciando da parte il diagramma del Baur (1), che è puramente schematico, noi abbiamo accuratissime ricerche in proposito dal Bowen e dall'Andersen (2). Questi autori osservarono effettivamente un'eutectico comprendente la silice (cristobalite), ma non l'ortosilicato, bensì colla clinoenstatite e cioè con una delle quattro modificazioni monotrope e precisamente quella stabile, del metasilicato $MgSiO_3$ (3). Dal diagramma risulta tuttavia che la curva di cristallizzazione della clinoenstatite è estremamente breve e che il liquido di composizione $MgSiO_3$, solidificandosi, dapprima non deposita il metasilicato ma l'ortosilicato e cioè la forsterite; solo più tardi compare la clinoenstatite e l'eutectico: clinoenstatite-silice. Possiamo noi da questi dati ricavare qualche utile insegnamento per il nostro caso? A questo punto il mio pensiero corre ai saggi ammonimenti dello Zambonini (4) relativi alla applicazione dei risultati di laboratorio alla spiegazione dei fatti naturali, tra i quali possiamo pure considerare anche la formazione delle scorie nei processi metallurgici. Pur tuttavia sembrami non eccessivamente azzardato il pensare che la curva di cristallizzazione del metasilicato $FeSiO_3$ possa essere anche più breve di quella della clinoenstatite o possa anche mancare. Ad ammettere ciò si può essere condotti, non solo dalla formazione contemporanea di Fe_2SiO_4 ed SiO_2 indicata dalla scoria descritta, ma anche dalle osservazioni di Kittl (5), il quale mette particolarmente in luce la grande facilità e velocità di cristallizzazione di Fe_2SiO_4 , mentre trova che il metasilicato cristallizza assai difficilmente (6) e sempre accompagnato da vetro; ed anche da quanto si osserva in natura dove il metasilicato (pirossenico) $FeSiO_3$, è

(1) E. Baur, *Cosmografia chimica*. Milano, 1907, pag. 67.

(2) N. L. Bowen and Olaf Andersen, *The binary System: $MgSiO_3$* , Amer. Journ. of Science, ser. 4^a, vol. XXXVII, 1914, pp. 488 e 491-492; N. L. Bowen, *The ternary System: diopside-forsterite-silica* Amer. Journ. of Science, ser. 4^a, vol. XXXVIII, 1914, pag. 207; Olaf Andersen, *The System: Anorthite-Forsterite-Silica*. Ibid., vol. XXXIX, 1915, pag. 407.

(3) E. T. Allen, Fred. Eugene Wright, and J. K. Clement, *Minerals of the composition $MgSiO_3$: a case of tetramorphism*. Amer. Journ. of Science, ser. 4^a, vol. XXII, 1906, pag. 385.

(4) F. Zambonini, *Il tufo pipernoide della Campania e i suoi minerali*. Memorie per servire alla descrizione della Carta geologica d'Italia, vol. VII, pp. 53 e seg., Roma, 1910.

(5) C. Doelter, *Handbuch der Mineralchemie*, vol. I, pag. 693.

(6) Gorgeu che riprodusse facilmente la fayalite non riuscì a preparare il metasilicato $FeSiO_3$ (*Sur la production artificielle de la fayalite*. Bull. Soc. Min. de France, vol. VII, 2884, pag. 61).

conosciuto solo per le miscele isomorfe col corrispondente sale di magnesio. È ben vero che esiste anche il metasilicato (anfibolico) quasi puro nel minerale grünerite, ma questo minerale è di origine secondaria e secondo diversi autori, la sua natura chimica necessita di ulteriori studi.

Prima di chiudere il mio lavoro mi è grato ringraziare il prof. Brugnatelli per la assidua assistenza accordatami durante le mie ricerche, e soprattutto per avermi guidata nella interpretazioni dei fatti osservati.

Mineralogia. — *Il « Tessinerhabitus » di Koenigsberger nei quarzi di Val Leventina e di Val Devero* (1). Nota di ANGELO BIANCHI, pres. dal Corrisp. L. BRUGNATELLI (2).

Lo studio dei cristalli di quarzo della Val Devero (3) e le osservazioni sul loro caratteristico e frequente abito acuminato mi hanno richiamato alla mente le considerazioni di Koenigsberger sul tipo dei cristalli di quarzo del Canton Ticino, che egli definisce con la denominazione di « *Tessinerhabitus* », specificando, un po' troppo sinteticamente, che un tale abito è « caratterizzato dalla prevalenza del romboedro $\{30\bar{3}1\}$, o del $\{50\bar{5}3\}$, e dall'alternanza dei romboedri acuti col prisma, che determina l'assottigliarsi della parte prismatica del cristallo » (4).

Per questo ho creduto interessante poter fare direttamente delle osservazioni comparative fra cristalli di quarzo delle due regioni della Toce e del Ticino, per ricercare fin dove giunga una tale analogia di abito ad accordarsi con la corrispondenza litologica e tettonica affermata da illustri geologi come Schardt, Schmidt, Stella, Preiswerk ecc.

Ho quindi accolto con piacere l'opportuna offerta, gentilmente fattami dal prof. Brugnatelli, di studiare una serie di cristalli di quarzo da lui raccolti nelle cave di gneiss di fronte a Piotta, sulla sinistra del fiume Ticino (Valle Leventina). Cristalli ricchi di forme e che, già ad un primo esame superficiale, per l'aspetto e per alcune delle particolarità caratteristiche, sulle quali ho di proposito insistito anche nella descrizione dei quarzi di Val Devero, rivelano quelle analogie di abito ricercate.

Essi sono accompagnati generalmente da *muscovite* e *albite* e talvolta da *tormalina*; in alcune località anche da *calcite* e *clorite*. Più raramente vi si associano aghettini di *rutile* o qualche cristallino di *apatite* o di *fluorite*.

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

(2) Pervenuta all'Accademia il 18 agosto 1923.

(3) A. Bianchi, *Quarzo di Val Devero (Ossola)*, in *Memorie R. Accad. Lincei*, Roma, 1922, XIV, 58.

(4) J. Koenigsberger, *Ueber Alpine Minerallagerstätten*, Abhandl. Bayer. Akad. Wissensch., Monaco, 1919, B. XXVIII, 12°, parte III, pag. 45.