

M. BALCONI.

### Esperienze di attacco su silicati di alluminio.

Le ricerche strutturali hanno rivelato le diverse funzionalità che l' $Al^{+++}$  può assumere nei silicati a causa del suo raggio di combinazione ( $0,57 \text{ \AA}$ ), che gli permette volta a volta o di sostituire il silicio nei tetraedri  $SiO_4^{---}$ , o di entrare come metallo nei vuoti lasciati dagli impacchettamenti tetraedrici anionici.

Su consiglio del prof. Panichi, direttore di questo Istituto, ho voluto vedere se non fosse possibile riconoscere tale diversa funzionalità strutturale dell' $Al^{+++}$  attaccando con  $CO_2$  in soluzione acquosa le due modificazioni del silicato di alluminio  $Al_2SiO_5$ : sillimanite e cianite.

Questi due minerali si prestano bene sia per la semplicità della formula, cui corrisponde una grande semplicità di determinazione analitica quantitativa, sia per le loro caratteristiche strutturali.

Lo studio röntgenografico più recente ha infatti rivelato che nella sillimanite (1) sei atomi di O circondano ottaedricamente una metà dell' $Al^{+++}$ , il quale quindi possiede carattere metallico, mentre l'altra metà dell' $Al^{+++}$  è circondata tetraedricamente da quattro atomi di  $O^{--}$ , analogamente a quanto avviene per il  $Si^{++++}$ , e perciò ha funzione anionica.

Nel caso della cianite (2) invece tutto l' $Al^{+++}$  ha carattere metallico.

Un confronto fra i risultati dell'attacco dei due minerali ci dovrebbe quindi permettere di riconoscere una eventuale differenza di comportamento dei due tipi di  $Al^{+++}$ .

(1) HEY and TAYLOR, «Zeit. Krist.», B. 80, pag. 428.

(2) HEY and TAYLOR, loc. cit.

Per un attacco che permetta di differenziare l'Al anionico dal cationico, si presta bene l'anidride carbonica per la sua debole energia, la quale dovrebbe più facilmente permettere all'Al di mantenere rispetto ad essa il suo carattere anfotero, carattere che, naturalmente, esso tende a perdere in presenza di attaccanti più forti.

Alla semplicità di formula fa purtroppo riscontro una debolissima solubilità dei minerali in questione, i quali sono tra i silicati meno attaccabili anche da  $H_2F_2$ .

Le differenze di solubilità fra  $Si^{++++}$  e  $Al^{+++}$ , sulle quali ci dobbiamo basare per il riconoscimento del diverso comportamento chimico delle due qualità di alluminio, risultano perciò molto piccole in valore assoluto, ma non possono, a parer mio, infirmare il valore indicativo delle esperienze compiute, poichè in esse l'attacco ha avuto un andamento nettamente univoco.

#### *Esperienze di attacco sulla sillimanite.*

In queste esperienze è stato impiegato un campione di sillimanite di Orissa (India), leggermente impura per ferro (3,23 %  $Fe_2O_3$ ), il quale è facilmente asportabile per il suo carattere di deposito superficiale su e fra le fibrille del minerale.

Dopo la eliminazione del ferro ed essiccamento a  $110^{\circ}C$  l'analisi diede i seguenti risultati:

$$\begin{aligned} Al_2O_3 &= 62,92 \% \\ SiO_2 &= 37,07 \% \end{aligned}$$

dai quali si calcola il rapporto:

$$\frac{Al_2O_3}{SiO_2} = 1,696, \text{ in ottimo accordo con}$$

il valore calcolato per  $Al_2SiO_5$  (1,697).

Si è voluto dapprima esaminare il comportamento della sillimanite, finissimamente polverizzata, in contatto costante

con la soluzione di attacco, analogamente a quanto era stato fatto in altre esperienze dello stesso tipo (1).

A questo scopo si è trattata la sillimanite oltre che con  $H_2O$  satura di  $CO_2$  ( $p_{CO_2} = 1$  atm.), con  $HCl$  1 : 1 e  $H_2SO_4$  1 : 1 seguendo l'andamento dell'attacco, in condizioni diverse di temperatura e di agitazione della massa, nel tempo.

Le variazioni del rapporto  $Al_2O_3/SiO_2$  sono indicate nel grafico n. 1.

$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$

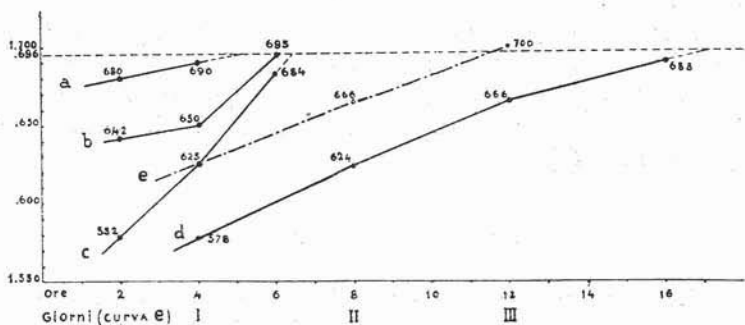


Fig. 1. — Esperienze d'attacco con massa agitata e liquido non rinnovato. a = con  $HCl$  1 : 1 a caldo; b = con  $HCl$  1 : 1 a freddo; c = con  $H_2SO_4$  1 : 1 a freddo; d = con acqua satura di  $CO_2$  a freddo; e = con  $HCl$  1 : 1 a freddo e senza agitazione.

Dalle curve si rileva in ogni caso come l'attacco sia inizialmente incongruente, sia pure di poco, e come questa incongruenza sia tanto maggiore quanto minore è la forza dell'attacco, la quale cresce coll'energia dell'agente attaccante, colla temperatura a cui si verifica l'attacco e coll'agitazione della massa polverizzata.

Analogamente a quanto si era notato nelle esperienze sulla dolomite, si riconosce anche in questo caso che col tempo il rapporto fra le solubilità dei componenti tende ad assumere valori sempre più vicini e quelli corrispondenti alla

(1) M. BALCONI e A. FERRARIO, *Azione dell'acqua ricca di  $CO_2$  sulla Dolomite*. « Periodico di Mineralogia », X, fasc. 3.

composizione della massa attaccata; la solubilità tende cioè a diventare congruente. La maggiore differenziazione si ebbe, come si era previsto, agendo con anidride carbonica e nelle prime ore di attacco.

Era naturale pensare che trattando la sillimanite con  $H_2O$  corrente satura di  $CO_2$  la differenza di solubilità fra  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  si sarebbe fatta più rilevante e che tale differenza dovesse essere anche funzione della velocità di passaggio dell' $H_2O$  poichè in tal modo si tende ad evitare il raggiungimento dell'equilibrio che porta alla congruenza della solubilità.

I risultati sperimentali, che, per ogni singola serie di esperienze, hanno confermato l'andamento costante e regolare dell'attacco in  $H_2O$  corrente, hanno pienamente provato l'esattezza di queste supposizioni come è dimostrato dal grafico n. 2 (1).

*Esperienze sulla cianite.*

Resta ancora da spiegare se il minore attacco dell' $Al^{++}$  rispetto al  $Si^{+++}$  nella sillimanite sia o no legato alla diversa funzionalità dell'elemento nel minerale.

Per una più esatta interpretazione dei risultati, si sono condotte esperienze analoghe sulla cianite, nella quale, come sin da principio si è fatto notare, tutto l' $Al$  ha carattere metallico.

Per questa esperienza si è usata una cianite che all'analisi ha dato i seguenti risultati:

$$\begin{aligned} Al_2O_3 &= 62,72 \% \\ SiO_2 &= 37,14 \% \end{aligned}$$

(1) *Dati di solubilità della sillimanite.*

HCl	1 : 1	caldo, agitato	. . . . .	gr. 0,1900/l	in	4	ore
HCl	1 : 1	freddo, »	. . . . .	» 0,1150/l	»	6	»
HCl	1 : 1	freddo, non agitato	. . . . .	» 0,0510/l	»	4	giorni
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 : 1	freddo, agitato	. . . . .	» 0,0840/l	»	6	ore
CO <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	fissa	. . . . .	. . . . .	» 0,0140/l	»	16	»

La cianite ha valori di solubilità del tutto analoghi.

dai quali si calcola il rapporto:

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = 1,688.$$

Questa volta l'attacco fu condotto solamente con  $\text{CO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  fissa e corrente con velocità diverse, nelle condizioni cioè che nel caso della sillimanite avevano indicato la massima differenza di comportamento tra i componenti.

I risultati indicano che sulla cianite l'attacco è sempre congruente e costante, indipendentemente dalle variazioni delle condizioni di attacco.

Nella cianite  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  si sciolgono sempre nei rapporti in cui si trovano nella massa del minerale come è indicato dalla curva superiore del grafico 2.

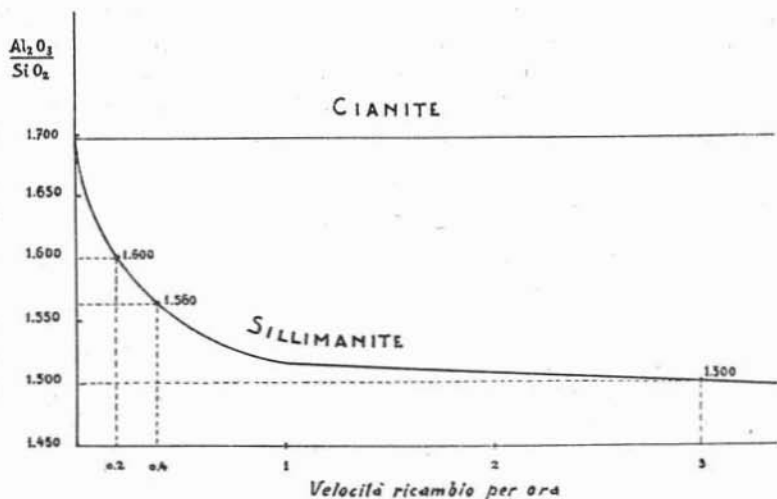


Fig. 2. — Attacco con acqua corrente satura di anidride carbonica, per diversa rapidità del ricambio.

Dal confronto dei risultati dell'attacco della sillimanite e della cianite sembra quindi apparire che la minore solubilità dell'Al nella sillimanite sia esclusivamente dovuta ad una minore attaccabilità iniziale dell'Al anionico in ambiente

acido, ambiente nel quale l'Al tende a sciogliersi come metallo, com'è stato sperimentalmente accertato nel caso della leucite da Krüger (1).

Pavia, Istituto di Mineralogia della R. Università.

M. BALCONI.

### Sintesi della sillimanite.

Dal momento che mi stavo occupando della sillimanite (2) mi sono interessato anche del problema della sintesi di questo minerale.

Infatti, malgrado le numerose esperienze in proposito, il problema non può ancora dirsi definitivamente risolto.

Delle tre modificazioni del silicato  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (sillimanite, andalusite, cianite), la sillimanite è la forma più stabile ad alte temperature e gli studi sul sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  di Shepherd, Rankin e Wright (3) avevano portato ad ammettere che il campo di esistenza della sillimanite si estendesse fino al punto di fusione della massa ( $1816^\circ$ ). Gli stessi autori però avevano trovato a  $1810^\circ$  un eutectico  $\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Bowen e Greig (4) nel 1924, riprendendo lo studio del sistema, hanno concluso invece che, contrariamente a quanto era stato affermato dai due precedenti autori, ad alta temperatura neppure la sillimanite è stabile; al di sopra dei  $1550^\circ$  la sillimanite si trasforma in una miscela di  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  (che corrisponde all'eutectico di Shepherd e Rankin) che fonde a  $1810^\circ$ .

(1) G. KRÜGER, « Chemie der Erde », B. 11, pag. 236.

(2) M. BALCONI, *Esperienze di attacco su silicati di alluminio*. « Rend. Soc. Min. It. », vol. 1, pag. 77.

(3) SHEPHERD, RANKIN, e WRIGHT, « Am. J. Science », 178 (1909), pag. 293.

(4) N. L. BOWEN, e J. W. GREIG, « J. Am. Cer. Soc. », 7 (1924), pag. 238.