

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  $Al_2SiO_5$  (sillimanite, andalusite, cianite), la sillimanite è la forma più stabile ad alte temperature e gli studi sul sistema  $Al_2O_3 - SiO_2$  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  $Al_2SiO_5 + Al_2O_3$ .

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  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  e  $SiO_2$  (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.

Questi risultati furono confermati dagli stessi autori con esperienze di sintesi a secco e senza fondenti condotte alla temperatura di 1900°. In queste esperienze gli autori trovarono che si ottiene un unico prodotto cristallino con miscele di composizione  $3 \text{Al}_2\text{O}_3 - 2 \text{SiO}_2$ , mentre quando i due componenti si trovano in rapporti equimolecolari, o comunque l'allumina è contenuta in proporzioni inferiori a quelle sopra indicate, si ha contemporaneamente formazione di  $\text{SiO}_2$  cristallizzata sia come quarzo sia come tridimite.

Qualche tempo dopo gli stessi autori hanno trovato in natura, nelle rocce dell'isola di Mull, un minerale della composizione del prodotto sintetico  $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ , per il quale fu da loro proposto il nome di mullite.

Che la mullite sia la modificazione stabile ad alte temperature del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  è stato confermato dagli studi di A. B. Peck (1) e J. W. Greig (2), i quali trovarono che anche la cianite e l'andalusite si trasformano ad alte temperature in mullite e non in sillimanite come si ammetteva precedentemente. Gli intervalli di trasformazione sono fra 1100° e 1410° per la cianite, fra 1410° e 1530° per l'andalusite; la differenziazione fra sillimanite e mullite è molto difficile per la grande analogia delle proprietà morfologiche, ottiche (3) e strutturali (4); la sola analisi quantitativa ci

(1) A. B. PECK, « Am. Miner. » 9 (1924), pag. 183.

(2) J. W. GREIG, « Am. J. Science », 211 (1926), pag. 1.

(3) Proprietà dei prodotti puri (da BOWEN e GREIG, loc. cit.):

	Mullite $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	Sillimanite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
Sistema cristallino . . . . .	rombico	rombico
Angolo del prisma ( $110 \wedge \bar{1}\bar{1}0$ ) . . . . .	$89^\circ 13'$	$88^\circ 15'$
Sfaldatura . . . . .	(010)	(010)
Orientazione ottica . . . . .	$c = \gamma a = \alpha$	$c = \gamma a = \alpha$
Indici di rifrazione ( $^0$ ). . . . .	1,654	1,677
	1,642	1,657
Angolo A. O. 2 V . . . . .	$+ 45^\circ - 50^\circ$	$+ 25^\circ - 30^\circ$

---( $^0$ ) piccole impurità di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  nella mullite ne elevano gli indici di rifrazione a valori quasi identici a quelli della sillimanite.

(4) W. G. WYCKOFF, J. W. GREIG e N. L. BOWEN, « Am. J. Science », 211 (1926), pag. 459.

permette un sicuro riconoscimento differenziale. In base ai loro studi Bowen e Greig sono stati portati a domandarsi se nelle sintesi eseguite da parecchi autori, si sia ottenuto veramente della sillimanite, e non piuttosto della mullite. Infatti l'identificazione dei prodotti è avvenuta in base alle proprietà ottiche e alle caratteristiche morfologiche che non ci permettono di distinguere sicuramente fra sillimanite e mullite.

L'unica analisi dei prodotti sintetici, eseguita da Vernadsky, sembra confermare questa asserzione, in quanto egli ottenne un rapporto  $11 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{ SiO}_2$ , che da lui era stato interpretato come dovuto all'alterazione del prodotto in seguito all'attacco per l'isolamento dei cristalli, ma che in realtà si riavvicina molto a quello della mullite.

Nelle esperienze da me condotte, per rimanere nel campo di stabilità della sillimanite, sono ricorso all'impiego di fondenti, in modo da non superare temperature di  $1000^\circ$ . Per aumentare la velocità di formazione dei cristalli si è studiato l'impiego di catalizzatori in modo da poter ridurre la durata delle esperienze, nelle quali d'altra parte non mi sono curato di ottenere un rendimento elevato.

Nelle ricerche con fondenti è fondamentale la questione del raffreddamento delle masse portate a fusione. La condizione ottima di cristallizzazione del prodotto si ha infatti mantenendo il più a lungo possibile la massa di miscela a una temperatura immediatamente inferiore a quella di fusione, condizione nella quale le azioni di diffusione allo stato solido acquistano il loro massimo valore.

Mantenendo fissa la temperatura queste condizioni si raggiungono variando le quantità di fondenti impiegati.

Nelle esperienze si sono usate silice e allumina chimicamente pure e anidre, prese sempre in quantità equimolecolari. I componenti furono, prima del trattamento termico, finissimamente polverizzati e mescolati fra di loro e col fondente. Le quantità usate nelle singole esperienze variano tra i 2 e i 20 grammi per miscela.

In studi preliminari si è riconosciuto che fra i fondenti meglio si prestavano NaF e  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ .

NaF fu adoperato in proporzioni variabili dal 10 al 100 %, ottenendo le rese migliori col 60 %. Con quantità minori si ottenevano prodotti pulverulenti a cristallizzazione incipiente, mentre maggiori quantità diedero luogo a prodotti parzialmente e totalmente vetrosi.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  si impiegò per il suo più basso punto di fusione, in proporzioni dal 20 all'80 %, ottenendo le rese migliori con un'aggiunta del 50 % del fondente. L'effetto del borace appare più efficace sia nei riguardi della resa che della cristallizzazione dei prodotti ottenuti.

Come catalizzatore furono usati in prove preliminari CaO, ZnO, MgO; migliori risultati diede l'ossido di magnesio aggiunto in proporzioni tra il 2 e il 4 %. Per quantità superiori di MgO si ottengono prodotti che contengono magnesio.

In realtà l'effetto dell'MgO si è rivelato piuttosto nel senso di migliorare la cristallizzazione del prodotto ottenuto che in quello di aumentare il numero dei cristalli formati, quindi esso funziona oltre che da catalizzatore anche da cristallizzante.

Quanto al trattamento termico esso si effettuò riscaldando i crogioli contenenti le masse reagenti in un forno elettrico munito di regolatore automatico della temperatura a  $\pm 5^\circ$ .

La temperatura massima raggiunta fu di  $950^\circ$ . Questa temperatura fu mantenuta dalle 12 alle 50 ore. In seguito le masse furono raffreddate lentamente fin verso i  $750^\circ$  in un tempo variante da 50 a 100 ore, con arresti prolungati di 12-20 ore alla temperatura intermedia che esperienze preliminari avevano permesso di riconoscere come immediatamente inferiore alla temperatura di fusione della massa. Al di sotto di  $750^\circ$  il raffreddamento fu naturale, essendo presumibile che a questa temperatura la velocità di diffusione sia praticamente nulla.

Da un campione di 10 grammi di miscela che fu sottoposto nelle condizioni optimum di fondente e catalizzatore (50 %  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  e 4 % MgO) a un trattamento termico corrispondente al massimo di durata suaccennato, con arresto di 24 ore a  $850^\circ$ , si ottennero circa grammi 0,25 di prodotto cristallizzato.

Esso fu isolato dopo polverizzazione della massa col metodo dei liquidi pesanti, impiegando liquido di Thoulet avente densità 3,10 (sillimanite  $d = 3,20$ ). Su grammi 0,1180 di questo prodotto fu eseguita l'analisi quantitativa che diede i seguenti risultati:

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3 &= 63,55 \% \\ \text{SiO}_2 &= 36,94 \% \end{aligned}$$

da cui si ottiene un rapporto

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} = 1,720$$

in buon accordo con quello della sillimanite (1,697) e nettamente diverso da quello della mullite (2,547).

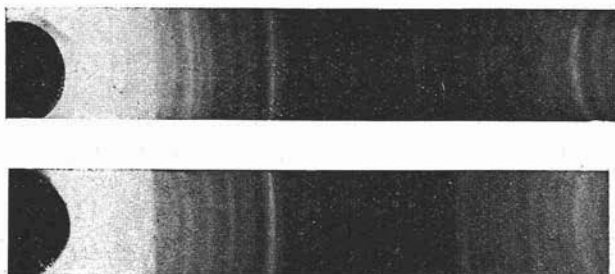


Fig. 1. — Fotogrammi delle polveri (rad. Cu):  
1. Sillimanite di Orissa (India).  
2. Sillimanite sintetica.

Anche l'esame ottico ha permesso di riconoscere le proprietà della sillimanite-mullite:

estinzione retta; segno positivo dell'allungamento; nette tracce di sfaldatura secondo (010); mentre il confronto con il fotogramma coi raggi X della polvere della sillimanite di Orissa ha confermato la diagnosi ottica e chimica (vedi figura).

Pavia, Istituto di Mineralogia della R. Università.