

# NOTE

MARCELLO CARAPEZZA

## ULTERIORE CONTRIBUTO ALLA CONOSCENZA DELL'AFITTALITE (\*)

Con il termine « aftitalite » Von Rath e Scacchi [1] indicarono un minerale rinvenuto nei giacimenti salini di Recalmuto e costituito dai solfati di sodio e di potassio. Sorse fin dai primi anni dalla scoperta il problema riguardante la sua costituzione ed il suo carattere cristallografico, cui si rivolse l'attenzione di tanti studiosi e l'applicazione di svariati metodi di ricerca.

Tale problema può essere prospettato nei termini essenziali attraverso le tre diverse ipotesi in cui si possono riassumere i risultati delle ricerche fin oggi effettuate:

1) che l'aftitalite sia un composto in cui i solfati di potassio e di sodio stiano nel rapporto 3 : 1. Il composto  $K_3Na(SO_4)_2$  potrebbe dare cristalli misti con il  $Na_2SO_4$ ;

2) che l'aftitalite sia un composto in cui però i due solfati costituenti siano nel rapporto 1 : 1. Anche in questo caso si riconosce al  $NaKSO_4$  la possibilità di formare cristalli misti contenenti fino al 73% di  $\alpha$ - $K_2SO_4$  e fino al 75% di  $\alpha$ - $Na_2SO_4$ ;

3) che l'aftitalite sia un cristallo misto costituito dalle modificazioni  $\alpha$  del  $Na_2SO_4$  e del  $K_2SO_4$  e cioè da quelle modificazioni che sono stabili a temperatura elevata.

Ho ritenuto pertanto utile prendere in esame le argomentazioni portate a sostegno d'ognuna di queste ipotesi e confrontarne, attraverso i dati obiettivi, la validità.

Ringrazio vivamente il Prof. A. Bellanca per avermi consigliato questo studio e per quei consigli di cui mi fu prodigo nel corso del mio lavoro.

\*  
\* \*

La prima delle ipotesi cui poc' anzi ho accennato è giustificata dal fatto che quasi tutte le aftitaliti naturali provenienti da de-

(\*) Lavoro eseguito con il contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

positi salini hanno dato all'analisi dei risultati assai prossimi alla formula  $K_3Na(SO_4)_2$ . Ciò spiega perchè essa sia stata accettata da un gran numero di investigatori da Bücking (1889) [2], fino a Winchell e Benoit (1951) [3].

Le ragioni che suffragano quest'ipotesi sono state esaminate e criticate da Perrier e Bellanca [4]. Essi osservarono che fra le analisi relative alle aftitaliti vulcaniche una gran parte conduceva alla formula  $NaKSO_4$  e una d'esse, eseguita da Washington [5] su purissimo materiale raccolto nel Kilauea, rivelava addirittura un contenuto di  $Na_2SO_4$  superiore a quello del  $K_2SO_4$ .

Un accurato studio del sistema binario  $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$  permise appunto di escludere la formazione del composto  $K_3Na(SO_4)_2$ . La miscela corrispondente a tale composizione presentava infatti un solo effetto termico imputabile allo smescolamento dei cristalli misti delle fasi  $\alpha$  dei due solfati con separazione di  $\beta$ - $K_2SO_4$  e di soluzioni solide di  $\alpha$ - $K_2SO_4$  nel composto  $NaKSO_4$ .

Lo studio del sistema conduceva all'affermazione dell'esistenza del composto con rapporto 1 : 1 dei due solfati e alla precisazione dei limiti di solubilità che essi rivelavano nel  $NaKSO_4$ . Tali limiti risultavano pari ad un contenuto del 75% di  $\alpha$ - $Na_2SO_4$  e del 73% di  $\alpha$ - $K_2SO_4$ .

Il fatto che le aftitaliti provenienti da depositi salini presentassero quasi costantemente una composizione molto vicina a  $K_3Na(SO_4)_2$  veniva giustificato dagli Autori già citati con la considerazione che il  $Na_2SO_4$ , per la facilità con cui dà composti idrati, determinasse una minore solubilità nell'aftitalite proveniente appunto da depositi salini rispetto a quella formatasi per origine vulcanica.

Ciò del resto si verifica anche per il  $CuSO_4$ . Come prova una esperienza di Minguzzi [6] esso non può entrare in soluzione solida nel reticolo dell'aftitalite qualora questa si formi da soluzione acquosa altro che con un contenuto massimo del 0,75%, mentre tale quantità può essere ben più ragguardevole qualora l'aftitalite si formi per via secca. Analisi condotte su materiale assai limpido e accuratamente scelto nell'Etna e nel Vesuvio hanno rivelato quantità di  $CuSO_4$  pari al 2,68% in un'analisi di Ponte [7], al 2,77% in un'analisi di Bianchini [8] e addirittura al 4,77% in un'analisi di Zambonini [9]. Ciò viene confermato dallo studio del sistema ternario  $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$ - $CuSO_4$  eseguito da Bellanca e Ca-

rapezza [10] ove il limite di solubilità viene precisato in un massimo pari al 5%.

Non credo quindi vi sia nulla da aggiungere alle argomentazioni di Perrier e Bellanca anche perchè nei lavori pubblicati successivamente al loro ed in cui si insiste sull'esistenza del composto  $K_3Na(SO_4)_2$ , non vi è alcuna nuova considerazione da cui possa arguirsi che esso sia veramente il costituente dell'afitalite. Frondel [11] riporta l'analisi di un'afitalite ammoniacale ritrovata nelle isole Guanape del Perù e propone la formula  $(K,Na)_3Na(SO_4)_2$ . Winchell e Benoit [l. c.] si limitano ad esaminare i dati ottici e quelli ottenuti dagli spettri di polvere su campioni provenienti dal Perù, dal Vesuvio e dal Searles Lake (California), sempre accettando la formula  $K_3Na(SO_4)_2$ .

Druzhinin [12] studia il sistema ternario  $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$ - $H_2O$  a 25° C ed osserva la formazione del composto  $K_3Na(SO_4)_2$  che può dare cristalli misti con il  $Na_2SO_4$  in un rapporto i cui limiti sarebbero  $K_2SO_4 : Na_2SO_4 = 2,44 : 3,00$ . Sulla base di queste ricerche anche Makarov [13] arriva logicamente alle stesse conclusioni.

Hilmy [14] studia infine la formazione dei cristalli di afitalite soluzioni acquose (oltre che da miscele fuse) alla temperatura di 70°, 50°, 35° e 20° C, analizzando i prodotti ottenuti e facendone gli spettri di polvere. Egli conclude che con la diminuzione della temperatura il rapporto in cui si hanno cristalli misti fra il  $K_2SO_4$  e il  $Na_2SO_4$  si va sempre più restringendo sino a diventare approssimativamente 3:1. Ciò può essere appunto una brillante conferma alle deduzioni di Perrier e Bellanca sulla difficoltà del  $Na_2SO_4$  a formare cristalli misti con il  $K_2SO_4$  per la sua tendenza a formare dei composti con l'acqua.

\*  
\* \*

Una nuova interpretazione sulla costituzione dell'afitalite è venuta invece recentemente da parte di Bredig [15], [16] e successivamente di Hilmy [l. c.]. Ritengono questi Autori che i solfati di sodio e di potassio non diano luogo alla formazione di alcun composto ma soltanto ad una larga serie di cristalli misti, che, formatisi ad alta temperatura, rimangano tali anche a temperatura bassa.

• Ciò era stato anzi affermato precedentemente da Scacchi [17]

e poi da Van't Hoff [18], ma in maniera puramente ipotetica, sconoscendosi ancora le diverse fasi polimorfe dei due solfati e le loro relazioni cristallografiche. Colpiva però la grande varietà di composizione in cui essi potevano trovarsi e proprio questo fece pensare a Van't Hoff che potesse esistere anche una fase trigonale per il  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ed il  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , oltre la fase rombica già conosciuta.

La possibilità che i due solfati conservassero delle relazioni di isomorfismo anche a bassa temperatura apparve a Bredig [l. c.] e ad Hilmy [l. c.] giustificata dai seguenti due fatti:

1)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$  danno ad alta temperatura cristalli misti in tutti i rapporti. Ciò fu messo in evidenza da Nacken [19] e successivamente confermato da Perrier e Bellanca [l. c.];

2) le forme  $\alpha$ , stabili a temperatura elevata, del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e del  $\text{K}_2\text{SO}_4$  posseggono una cella elementare appartenente al sistema trigonale. Trigonale è anche la cella del  $\text{NaKSO}_4$  e quella dei cristalli misti che si riscontrano a temperatura ambiente. Inoltre le dimensioni dei parametri reticolari relativi alle celle dei cristalli misti sono sempre intermedie rispetto a quelle dei due solfati che li comporrebbero.

Questi due fatti non sarebbero certo in contraddizione con la ipotesi che esista il composto  $\text{NaKSO}_4$  e che questo sia in grado di dare cristalli misti sia con il  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  che con il  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Pre-scindendo da altri dati di cui vedremo l'importanza, essi si prestano però ad una interpretazione più semplice: quella di una formazione di cristalli misti a temperatura elevata che non subiscano alcun smescolamento, che non siano soggetti ad alcuna trasformazione e possano pertanto rimanere inalterati fino a temperatura ambiente.

Che una trasformazione avvenga, ciò è invece fuori di dubbio. Il raffreddamento dei cristalli misti avviene con un elevato effetto termico che raggiunge la massima temperatura a  $471^\circ\text{C}$  e proprio nella miscela corrispondente al  $\text{NaKSO}_4$ . Esso fu riscontrato da Nacken [l. c.], Jänecke [20], da Perrier e Bellanca [l. c.] e da Bredig [16]. La contraddizione evidente fra questo effetto termico e la mancanza di una variazione del reticolo cristallino fu rilevata dallo stesso Bredig [21]. Egli ritenne però che si potesse applicare al  $\text{NaKSO}_4$  lo stesso ragionamento con cui Kracek, Posnjak ed Henricks [22] giustificarono nel  $\text{NaNO}_3$  l'anormale aumento del

parametro  $c$ , rispetto alle altre dimensioni, nel passaggio dalla fase stabile ad alta temperatura a quella stabile a bassa temperatura. Quegli Autori dimostrarono infatti con misure del coefficiente di dilatazione, del calore specifico, e dell'intensità nelle riflessioni dei raggi X, che avviene una rotazione dell'anione  $\text{NO}_3$  attorno al suo asse trigonale. Trattando la questione da un punto di vista più generale ed applicandola alle modificazioni della boracite, della leucite e del solfato di sodio, Shōji [23] mostrò che quando si passa da una fase strutturale ad un'altra, una particolare direzione del primo reticolo cristallino diviene pure una direzione particolare del nuovo reticolo.

Bredig [21] pensò quindi che l'effetto termico presentato dal  $\text{NaKSO}_4$  fosse dovuto ad una trasformazione del 2° ordine: quella corrispondente al passaggio da oscillazione a rotazione dei gruppi  $\text{SO}_4$  attorno all'asse ternario, ferma restando la simmetria del reticolo.

Non si può fare a meno tuttavia di notare che tutte le trasformazioni superiori al 1° ordine sono sempre accompagnate da effetti termici così bassi da costituire una difficoltà sperimentale la possibilità di metterli in evidenza.

Ho voluto quindi accertarmi dell'entità dell'effetto termico che l'aftitalite presenta. Ho adoperato gr. 40 di sostanza comprendente quantità stechiometriche dei solfati di sodio e potassio nei rapporti di 1 : 1. Portatala a fusione registrai la curva di raffreddamento con il sistema fotografico in uso in questo laboratorio [24]. Conoscendo già la temperatura in cui l'arresto si sarebbe verificato, disposi le resistenze inserite sulla pila campione in maniera tale da azzerare il galvanometro per una forza elettromotrice di  $3030 \mu\text{V}$ , pari per la coppia Pt-Pt. Rh a  $471^\circ\text{C}$ .

L'arresto che ho potuto osservare è nettissimo ed ha la durata di 10'. Riscaldata nuovamente la massa fino a circa  $600^\circ\text{C}$  e dopo aver fatto oscillare la temperatura per parecchie ore fra  $450^\circ$  e  $500^\circ\text{C}$ , onde evitare la possibilità di falsi equilibri, la nuova curva di raffreddamento che ottenni risultò identica alla prima sia nella temperatura che nella durata.

Ben diverso comportamento mostrarono invece le curve di raffreddamento di alcune altre miscele da me preparate sempre nella quantità globale di gr. 40 e contenenti percentuali varie dei due solfati. Più esattamente le miscele in cui il  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  era pre-

sente rispettivamente con il 30%, 35%, 40%, 45%, 55%, 60%, 65% e 70% rivelavano un cambiamento di pendenza della curva, che andava sempre più accentuandosi con l'avvicinarsi alle composizioni più prossime all'afitalite. Il tempo entro cui tale pen-

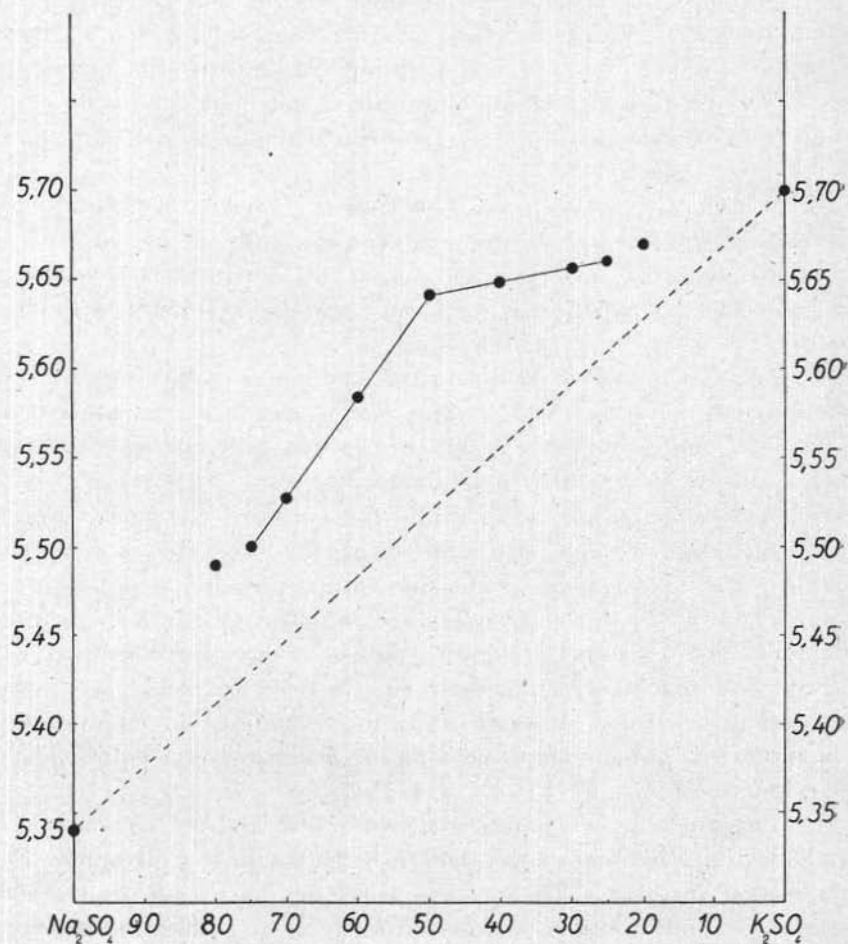


Fig. 1 — Valori di  $a_0$ .

denza veniva a determinarsi diminuiva regolarmente sia con l'aumentare, rispetto al NaKSO, del Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> che del K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nei due estremi delle miscele da me studiate esso fu di 3' in quella contenente il 30% di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e di 4'30" per quella che ne conteneva

il 70%. Tali risultati raggiunti riscaldando sempre una seconda volta la massa e confrontando poi le due registrazioni.

Una vera invarianza della temperatura osservai quindi solo con la miscela corrispondente alla composizione  $\text{NaKSO}_4$  e con un ar-

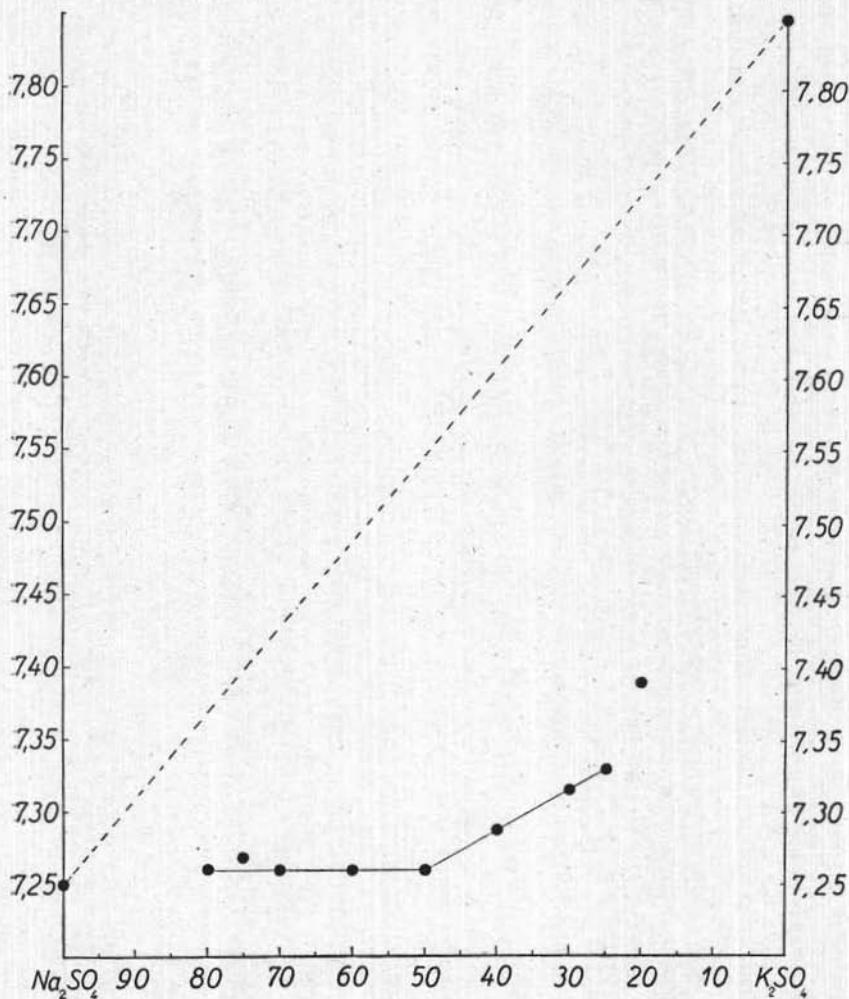


Fig. 2 — Valori di  $c_0$ .

resto veramente rilevante. Appare quindi poco probabile che non corrisponda ad esso alcun riassetamento del reticolo cristallino e che vada imputato alla semplice rotazione dei gruppi  $\text{SO}_4$ .

Alle stesse conclusioni di Bredig giunse anche Hilmy [l. c.] il quale, come già si disse, studiò il sistema binario  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ . I cristalli sui quali effettuò le ricerche provenivano sia da masse fuse che da soluzioni acquose. Sui campioni ottenuti determinò le

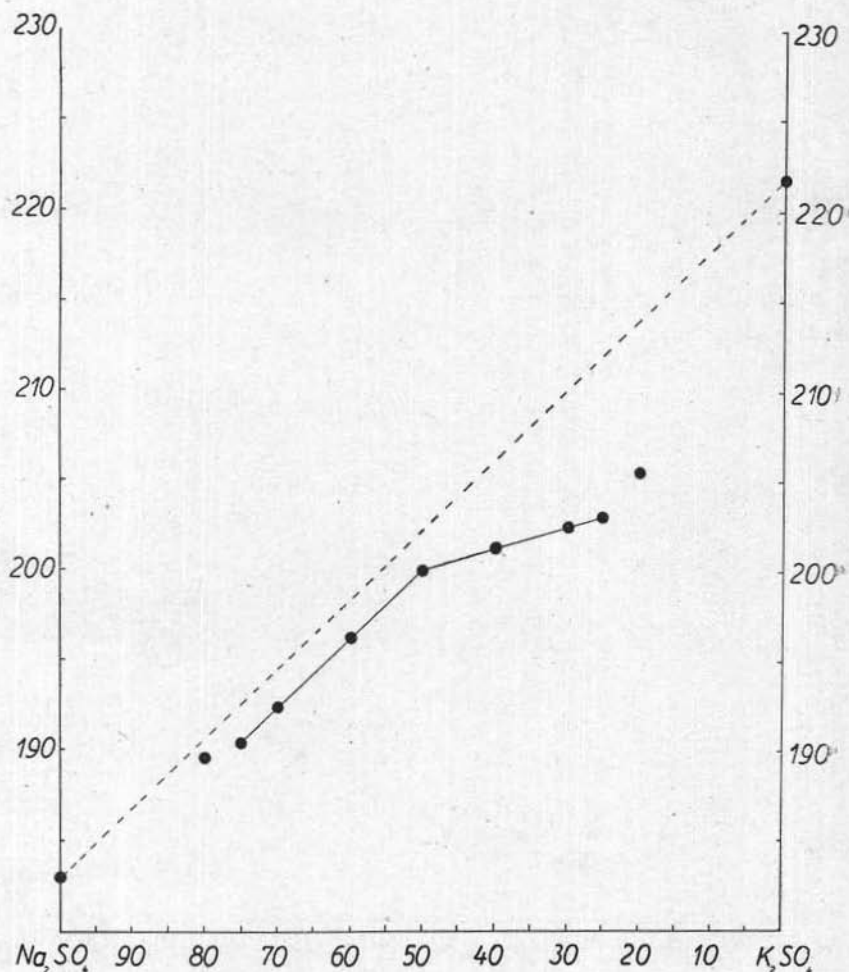


Fig. 3 — Valori dei volumi delle celle elementari.

costanti reticolari  $a_0$  e  $c_0$  a mezzo degli spettri di polveri, il peso specifico ed i valori degli indici di rifrazione principali.

Trascurerò di rilevare l'andamento relativo alla variazione del peso specifico e degli indici di rifrazione, giacchè, giacendo i valori



su una retta, esso giustifica sia l'ipotesi che vi sia un'interrotta serie di cristalli misti e sia quella secondo cui vi sia un composto intermedio che dia soluzioni solide con i suoi componenti. Questa ultima ipotesi è anzi maggiormente avvalorata dal fatto che Hilmy ha riscontrato essere l' $\alpha$ - $K_2SO_4$  uniassico e otticamente negativo contrariamente al  $NaKSO_4$  e ai cristalli misti che esso può dare, tutti uniassici, ma otticamente positivi. Sembrando assai strano che in una serie isomorfa possa verificarsi una così brusca variazione di una così indicativa proprietà fisica, bisognerebbe dedurre che l'isomorfismo si verifichi appunto fra  $NaKSO_4$  ed una determinata percentuale di  $Na_2SO_4$  e di  $K_2SO_4$ , anzichè fra questi due sali in tutti i rapporti.

Ancora più interessante si rivela l'andamento delle costanti reticolari le quali segnano un punto di discontinuità in corrispondenza alla composizione 1:1 di  $Na_2SO_4$  e  $K_2SO_4$ , come appare dai valori riportati da Hilmy [l. c.].

TABELLA A

	$Na_2SO_4$ in %	$K_2SO_4$ in %	$a_0$ in $\text{Å}^0$	$c_0$ in $\text{Å}^0$	Vol. in $\text{Å}^3$
1	100	0	5,39	7,25	182,41 <sup>(1)</sup>
2	80	20	5,44	7,25	185,81
3	75	25	5,52	7,25	191,31
4	70	30	5,55	7,26	193,66
5	60	40	5,60	7,26	197,17
6	50	50	5,643	7,259	200,18 <sup>(2)</sup>
7	40	60	5,65	7,28	201,26
8	30	70	5,66	7,31	202,80
9	25	75	5,66	7,37	204,47
10	20	80	5,69	7,43	208,33
11	0	100	5,71	7,85	221,65 <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Kracek e Ksanda [25].

<sup>(2)</sup> Bellanca [26].

<sup>(3)</sup> Bredig [15].

Per definire più sicuramente l'andamento delle costanti ho eseguito gli spettri di polvere su campioni ottenuti da miscele fuse dei due sali in varia concentrazione. I valori da me ottenuti insieme ai valori delle costanti reticolari delle fasi  $\alpha$  dei due sali ottenuti da Kracek e Ksanda [25] per il  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e da Bredig [15] per il  $\text{K}_2\text{SO}_4$  sono riportati nella Tabella A, in base alla quale sono state costruite le figure 1 e 2. Per una più completa interpretazione dei dati ho anche calcolato il volume delle celle elementari anch'esso riportato nella Tabella A e nella figura 3.

La discontinuità che si osserva nelle curve delle costanti reticolari mostra che, in corrispondenza della concentrazione del 50%, si ha la formazione di un composto ben definito e che tale composto forma cristalli misti sia con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  che con  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Un caso analogo si presenta per l'ilmenite, costituita dai due ossidi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  nel rapporto 1 : 1. Infatti i due ossidi hanno analoghe dimensioni della cella e formano cristalli misti in tutti i rapporti: la dimensioni delle celle di tali cristalli misti sono intermedie fra quelle dei due ossidi e variano raggiungendo un massimo in corrispondenza della concentrazione  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Ti}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ , cioè quando si forma l'ilmenite  $\text{FeTiO}_3$ , [27], [23].

I dati roöntgenografici confermano quindi per l'aftitalite i risultati dell'analisi termica giacchè la loro migliore interpretazione può essere data solo supponendo che alla temperatura di  $471^\circ\text{C}$ , i cristalli misti di composizione 1 : 1 di  $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$  e di  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ , diano luogo alla formazione di un composto. Tale composto deve essere quindi ritenuto il vero costituente dell'aftitalite.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] G. VON RATH e A. SCACCHI - Neues Jahrb. f. Miner. (1875).
- [2] H. BÜCKING - Zeit. f. Krist. - 15, 561 (1889).
- [3] H. WINCHELL e R. J. BENOIT - Americ. Mineral. - 36, 950 (1951).
- [4] C. PERRIER e A. BELLANCA - Period. di Mineral. - 11, 163 (1940).
- [5] WASHINGTON e MERWIN - Americ. Mineral. - 6, 8 (1921).
- [6] C. MINGUZZI - Period. di Mineral. - 9, 359 (1938).
- [7] G. PONTE - Atti Accad. Gioenia -
- [8] G. BIANCHINI - Atti Soc. Sc. Nat. Napoli (1937).
- [9] F. ZAMBONINI - Boll. R. Com. Geol. Ital. - 48 (1921).
- [10] A. BELLANCA e M. CARAPEZZA - Period. di Miner. - 20, 271 (1951).

- [11] C. FRONDEL - *Americ. Mineral.* - 35, 596 (195).
- [12] I. G. DRUZHININ - *Bull. Akad. Sci. URSS; Ser. Chim.* pp. 1141-1166 (1938).
- [13] S. Z. MAKAROV - *Bull. Akad. Sci. URSS; Ser. Chim.* pp. 111-122 (1938).
- [14] M. E. HILMY - *Americ. Mineral.* - 38, 118 (1953).
- [15] M. A. BREDIG - *Jour. Amer. Chem. Soc.* - 63, 2503 (1941).
- [16] M. A. BREDIG - *Jour. Physic. Chem.* - 46, 747 (1942).
- [17] A. SCACCHI - *Atti R. Aead. Sc. Fis. e Nat. Napoli* - 6 (1873).
- [18] J. H. VAN'T HOFF - *Sitzber. Berl. Akad.* - 18, 359 (1903).
- [19] R. NACKEN - *Neues Jahrb. f. Miner.* - Abt. 24, 60 (1907).
- [20] E. JÄNECKE - *Zeit. f. Physik. Chem.* - 64, 343 (1908).
- [21] M. A. BREDIG - *Jour. Physic. Chem.* - 47, 587 (1943).
- [22] F. C. KRACEK, E. POSNIAK e S. B. HENDRICKS - *Jour. Am. Chem. Soc.* - 53, 1183 (1931).
- [23] H. SHÔJI - *Sc. Repts. Tôhoku Imp. Univ. First Ser.* - 26, 86 (1937).
- [24] C. PERRIER e A. BELLANCA - *Atti Accad. Lincei* - 26, II, 245 (1937).
- [25] F. C. KRACEK e C. J. KSANDA - *Jour. Physic. Chem.* - 34, 1741 (1930).
- [26] A. BELLANCA - *Period. di Mineral.* - 14, 67 (1943).
- [27] T. F. W. BARTH e E. POSNIAK - *Zeit. f. Kristall.* - 88, 265 (1934).
- [28] T. F. W. BARTH e E. POSNIAK - *Zeit. f. Kristall.* - 88, 271 (1934).