

Mineralogia. — *Ralstonite e bisolfato sodico (matteuccite) fra i prodotti delle fumarole vesuviane.* Nota del Socio GUIDO CAROBBI e di CURZIO CIPRIANI, presentata (*) dal Socio G. CAROBBI.

I miscugli salini della grotta cunicolo formata dalle lave nel quadrante NE del fondo del cratere vesuviano nel dicembre 1933 contenevano dei bisolfati associati a fluoruri. Uno di noi stabilì l'esistenza in essi di mercurite, di bisolfato sodico e di un fluoruro di alluminio, magnesio e sodio (calcio) non separabile allo stato di purezza (1).

Adesso nuove ricerche su altri campioni delle stesse stalattiti (raccolti il 7 febbraio 1934) hanno permesso di identificare tale fluoruro con la ralstonite, minerale molto raro finora mai trovato al Vesuvio e neanche in Italia. Inoltre ulteriori indagini chimiche confermate dai fotogrammi delle polveri hanno convalidato l'esistenza nel prodotto vesuviano del bisolfato sodico monoidrato, nuovo minerale, per il quale si propone il nome di matteuccite per onorare la memoria di Vittorio Matteucci (2), il direttore dell'osservatorio vesuviano che seguì il grande incendio dell'aprile 1906 tenacemente attaccato alle sue ricerche nonostante i pericoli dell'eruzione.

Le stalattiti in esame, di circa 5-6 cm di lunghezza, erano costituite da tre strati successivi di sali, depositatisi in tempi diversi, che in parte si erano mescolati ed avevano reagito fra loro. Lo strato esterno (A) è una polvere grigio-verde facilmente separabile con una spazzola, la parte mediana (B) è di colore giallo e di maggiore consistenza, l'interno (C) è costituito da un miscuglio salino bianco e molto compatto.

Per l'analisi una porzione di ognuno degli strati veniva fusa con carbonato sodico; dalla soluzione acquosa del prodotto della fusione si separava la silice con carbonato ammonico, poi si precipitava il fluoro come CaF_2 ed infine il radicale solforico con cloruro di bario. Per la determinazione dei cationi nel residuo della soluzione acquosa del prodotto della fusione sono stati usati i soliti metodi. Gli alcali sono stati determinati su altre porzioni dei miscugli attaccate con HF ed H_2SO_4 . L'acidità è stata determinata titolando con potassa N/10.

L'acqua veniva pesata direttamente facendola assorbire da cloruro di calcio. La calcinazione del minerale veniva fatta in corrente di aria secca in un tubo di porcellana posto in un forno elettrico. I vapori acidi venivano tratti da un forte strato di ossido di bario racchiuso in reticelle di ottone;

(*) Nella seduta del 12 gennaio 1952.

(1) G. CAROBBI, *Fluoruro di alluminio, magnesio e calcio, bisolfato sodico, mercurite ed hieratite fra i prodotti dell'attività vesuviana del 1934.* «Atti della R. Accademia di scienze, lettere ed arti». Modena, Vol. I, serie V, 1936.

(2) VITTORIO MATTEUCCI nacque a Sinigaglia il 15 ottobre 1862 e morì all'osservatorio vesuviano il 16 luglio 1909.

per spostamento del forno elettrico lungo il tubo l'ossido di bario poteva poi essere nuovamente riscaldato dopo avvenuta la decomposizione del minerale. Il pH è stato determinato per via colorimetrica e anche potenziometrica (3). I risultati delle analisi sono riuniti nella seguente tabella.

TABELLA I.

	A	B	C
SiO ₂	2.46	1.18	tracce
TiO ₂	—	—	0,22
Fe ₂ O ₃	1.63	3.90	6.89
Al ₂ O ₃	1.80	23.36	21.79
CaO	0.32	6.49	4.32
MnO	—	—	0.06
MgO	0.18	5.12	4.44
CuO	0.27	—	—
Na ₂ O	9.08	5.50	6.39
K ₂ O	20.58	10.41	11.99
SO ₃	36.10	13.76	20.10
Cl	6.10	2.49	1.12
F	10.93	22.70	18.83
H ₂ O	16.29	15.08	11.84
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	105.74	109.99	107.99
O per F ₂ e Cl ₂	5.88	9.90	8.18
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99.86	100.09	99.81

Esprimendo l'analisi in ioni e l'acidità trovata in idrogenioni e detraendo dall'acqua gli ossidrili necessari per saturare i cationi del miscuglio salino si hanno i risultati riuniti nella tabella II.

L'esame microscopico della parte A, più esterna, ha mostrato l'esistenza nel miscuglio di cristalli minutissimi rombici positivi di mercallite. Col metodo dell'immersione sono stati determinati i due indici $\alpha = 1.445$ e $\gamma = 1.491$; col tavolino universale è stato misurato l'angolo degli assi ottici $2V_{\gamma} = 56^{\circ}$. Lo stesso minerale già trovato nei prodotti delle stesse fumarole da uno di noi (4) è stato identificato anche nei miscugli B e C.

Dettagliate ricerche microscopiche hanno permesso di constatare che oltre al bisolfato potassico sono presenti dei cristallini del bisolfato sodico monoidrato identificabili per il loro grande angolo degli assi ottici. Mentre

(3) Soluzione acquosa a 0.5 %.

(4) G. CAROBBI, « Mercallite », nuovo minerale fra i prodotti dell'attività fumarolica vesuviana del 1933. « Rend. R. Accademia dei Lincei », ser. 6^a, vol. 21, p. 385 (1935).

	%	R.M.	R.E.		%	R.M.	R.E.		%	R.M.	R.E.		
Si ⁺⁴	1.15	0.041	0.164	1.619	0.55	0.020	0.080	2.564	—	—	—	2.560	
Ti ⁺⁴	—	—	—		—	—	—		—	0.13	0.003		0.011
Fe ⁺³	1.14	0.020	0.060		2.73	0.049	0.147		4.82	0.086	0.259		
Al ⁺³	0.95	0.041	0.123		12.36	0.458	1.374		11.53	0.427	1.285		
Mn ⁺²	—	—	—		—	—	—		0.05	0.001	0.002		
Ca ⁺²	0.23	0.005	0.011		4.64	0.116	0.232		3.09	0.077	0.154		
Mg ⁺²	0.11	0.004	0.009		3.09	0.127	0.254		2.68	0.110	0.220		
Cu ⁺²	0.22	0.003	0.006		—	—	—		—	—	—		
Na ⁺	6.74	0.293	0.293		4.08	0.177	0.177		4.74	0.206	0.206		
K ⁺	17.08	0.437	0.437		8.64	0.221	0.221		9.95	0.254	0.254		
H ⁺	0.52	0.516	0.516	0.08 (s)	0.079	0.079	0.17 (s)	0.169	0.169				
Cl ⁻	6.10	0.172	0.172	1.649	2.49	0.070	0.070	2.564	1.12	0.032	0.032	2.560	
SO ₄ ⁻²	43.31	0.451	0.902		16.51	0.172	0.344		24.12	0.251	0.502		
F ⁻	10.93	0.575	0.575		22.70	1.195	1.195		18.83	0.991	0.991		
OH ⁻	—	—	—		16.24 (s)	0.955	0.955		17.53 (s)	1.031	1.031		
H ₂ O	11.65	0.647	—		5.73	0.318	—		1.03	0.057	—		
	100.13				99.84				99.79				
		pH = 1.40				pH = 1.95							

Nelle parti B e C una parte del ferro è allo stato ferroso.

(5) Non deve meravigliare la coesistenza nel miscuglio di sali acidi (bisolfati) con sali basici (ralstonite). I bisolfati nello strato più interno (C) ed in quello intermedio (B) sono in piccola quantità e coesistono allo stato solido a temperatura ordinaria con la ralstonite. Nella titolazione a freddo della acidità il fluoruro di alluminio, magnesio e sodio non viene praticamente attaccato dalla soluzione diluita dei bisolfati. Nello strato esterno (A), dove predominano i bisolfati, il fluoruro basico è assente.

per la mercallite, col tavolino universale ed il reticolo di Wulf, si calcola $2V_{\gamma} = 56^{\circ}$, per il $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ artificiale del commercio noi abbiamo misurato $2V_{\gamma} = 86^{\circ}$ circa. Sui miscugli dei due bisolfati abbiamo constatato che la distinzione fra loro può essere basata sull'angolo degli assi ottici perchè gli indici del composto di sodio sono molto vicini a quelli del sale di potassio ⁽⁶⁾.

Del resto la presenza del bisolfato sodico sulla parte A della stalattite è dimostrata anche dai risultati delle analisi; infatti gli idrogenioni sono in quantità superiore a quella necessaria per trasformare in bisolfato tutto il potassio presente, nonostante siano presenti anche cloruri alcalini.

I bisolfati nella parte B e C sono accompagnati da un fluoruro in cristallini minutissimi monorifrangenti con $n = 1.440$. L'indice di rifrazione della ralstonite, cubica, oscilla secondo Winchell ⁽⁷⁾ fra 1.399 e 1.43, secondo Gordon $n = 1.399$ ⁽⁸⁾. L'indice di rifrazione varia naturalmente con la sostituzione isomorfa del fluoro con l'ossidrilico e con la quantità di alluminio presente e la sua determinazione non è certo sufficiente per la identificazione della ralstonite.

L'esame roentgenografico con spettrogrammi delle polveri ha però dimostrato in modo sicuro che nel miscuglio è presente la ralstonite ed ha confermato la presenza del $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Abbiamo infatti identificato le seguenti righe caratteristiche:

d	Int.	Ralstonite	Int. ⁽⁹⁾
5.59 Å	<i>ff</i>	5.71	100
2.99	<i>f</i>	2.99	80
2.82	<i>f</i>	2.86	70

e anche una riga $d = 3.47$ forte che interpretiamo come l'unione delle due caratteristiche del $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $d = 3.55$ e $d = 3.43$ ⁽¹⁰⁾ ambedue di intensità 100. Riteniamo di avere identificato anche la $d = 5.20$ di intensità 60 che appare debole nel nostro fotogramma. Comunque la presenza della matteucite nel miscuglio vesuviano è anche dimostrata dalle indagini chimiche e dalle ricerche microscopiche.

(6) Secondo A. N. WINCHELL (*The microscopic characters of artificial inorganic solid substance or artificial minerals*, New York 1931, p. 221): gli indici del bisolfato sodico menodrato (?) sono:

$$\alpha = 1.43 \quad \beta = 1.46 \quad \gamma = 1.47$$

ma da questi indici si calcola $2V_{\alpha} = 60^{\circ}$ cioè il cristallo risulta negativo. Non ci è stato possibile ottenere dei cristalli ben formati e orientabili in modo da potere determinare esattamente le proprietà ottiche in luce monocromatica. Queste indagini sul composto artificiale saranno però proseguite. Negli indici dati da Winchell e che sarebbero dovuti a Bolland (la citazione risulta però errata) basterebbe porre $\beta = 1.449$ fermi restando i valori di α e di γ per avere $2V_{\gamma} = 86^{\circ}$ e cioè cristalli positivi.

(7) A. N. WINCHELL, *Elements of optical mineralogy*, Parte II, 4^a ediz. New York 1951, p. 36.

(8) «Ac. Sc. Philadelphia», Not. Nat. N. II (1939).

(9) *X-Ray diffraction data cards*, pubblicato a cura della «Joint Committee on chemical analysis by X-ray diffraction methods». Philadelphia 1950. Scheda 3-0102.

(10) Stesse tabelle, scheda 1-0546.

Gli spettrogrammi delle polveri sono stati eseguiti con una camera di mm. 57.3 di diametro. La radiazione usata è stata la K_{α} del Cu; il tempo di posa è stato di ore 9.30' con 40 Kv.

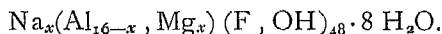
Abbiamo eseguito anche il fotogramma della matteuccite artificiale ed abbiamo constatato che effettivamente la riga da noi identificata è la più evidente del fotogramma.

Possiamo adesso cercare di ricostruire la formula della ralstonite vesuviana.

Secondo le vecchie analisi di J. Brandl e di Penfield e Harper la ralstonite avrebbe la formula: $(Mg, Na_2)Al_3(F, OH)_{11} \cdot 2 H_2O$. Il materiale analizzato proveniva da Ivigtut. I cristalli della stessa località studiati da A. Pabst⁽¹¹⁾ sono stati assegnati alla classe esacisottaedrica del sistema cubico, il gruppo spaziale è probabilmente O_h^7 e la formula dei cristalli di Pabst sarebbe: $Na_{2.8}(Al, Mg)_{16}(F, OH)_{48} \cdot 7 H_2O$.

R. B. Ferguson⁽¹²⁾ indagando su un cristallo ottaedrico di Ivigtut col metodo delle polveri ha confermato i risultati di Pabst (salvo lievi variazioni nelle dimensioni della cella) ed ha proposto di scrivere la formula: $Na_{16-x}(Al, Mg)_{16}(F, OH)_{48} \cdot 8-y H_2O$ con x circa eguale a 13 ed y a circa 1.

Successivamente il Pabst ha studiato una classificazione strutturale dei fluoaluminati⁽¹³⁾ e per la ralstonite usa la formula: $Na_x(Al_{2-x}, Mg_x)(F, OH)_6 \cdot H_2O$ che sembra essere la più esatta. Nella cella elementare sono contenute 8 delle sopracitate molecole pertanto si deve scrivere più completamente:



Per tentare il calcolo della formula della ralstonite vesuviana possiamo prendere in esame l'analisi della parte B che contiene la maggiore quantità di fluoro e quindi di ralstonite e la minore quantità di bisolfati.

Detraendo a mezzo dei rapporti equivalenti⁽¹⁴⁾ il bisolfato potassico ed il bisolfato sodico (tenendo conto che la somma dei bisolfati dovrà corrispondere all'H % e che il rapporto K/Na si può considerare eguale a quello dello strato esterno dove non c'è ralstonite cioè a circa 5.5 : 1) si ottiene:

(11) A. PABST, *Formula and structure of ralstonite*. «The Am. Mineralogist.», vol. 24, p. 566 (1939).

(12) R. B. FERGUSON, *Osservazioni on some aluminium fluorides minerals*. «The Am. Mineralogist», vol. 34, p. 383 (1949).

(13) A. PABST, *A structural classification of fluoaluminates*. «The Am. Mineralogist», vol. 35, p. 149 (1950).

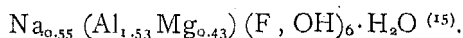
(14) Detratti:

	R.E.		R.E.		R.E.		R.E.
SO ₄	0.158	Cl	0.070	Ca	0.232	Si	0.080
H	0.079	SO ₄	0.186	F	0.232	OH	0.080
K	0.067	F	0.045				
Na	0.012	K	0.154				
		Fe	0.147				

I campioni, analizzati dopo trattamento con acqua per asportare la parte solubile lasciano un residuo con silice idrata. Dato il sistema di calcolo usato abbiamo considerato il Si legato agli ossidrili senza peraltro volere affermare che sia presente $Si(OH)_4$.

	R.E.	R.A.		
Al	1.374	0.458	} 0.585	1.96
Mg	0.254	0.127		
Na	0.165	0.165	0.165	0.55
F	0.918	0.918	} 1.793	6
OH	0.875	0.875		

e si ha quindi la formula:



Occorre notare che nei calcoli fatti potrebbe essere considerato non esatto solo il valore del rapporto K/Na ma un eventuale errore potrebbe modificare il rapporto equivalente del sodio al massimo di 0.01 ciò che influirebbe assai poco sulla formula.

I rapporti equivalenti della precedente tabella portano alle seguenti percentuali: Al 12.35, Mg 3.09, Na 3.80, F 17.44, OH 14.88. Totale 51.56.

Trattando il miscuglio B con acqua bollente e lavando a fondo con acqua acidulata con acido acetico si ottiene un residuo che seccato a 110° (con che non si eliminano gli ossidril e neanche l'acqua di cristallizzazione della ralstonite) risulta essere il 56.04 % del miscuglio totale naturale. Questo residuo non è costituito da sola ralstonite ma contiene anche fluoruro ed, in parte, solfato di calcio nonchè solfati provenienti dalla reazione parziale fra bisolfati e fluoruri. L'analisi mostra che esso contiene ancora: SiO₂ 1.18, Al 11.53, Ca 2.12, Mg 2.45, Na 4.08, F 18.14, SO₄ 6.34, OH e H₂O (per differenza) 10.20. Totale 56.04. Specialmente la presenza nel residuo insolubile del 4.08 % Na (sodio di sali insolubili) convalida la formula calcolata per la quale si aveva Na % 3.80.

Le analisi conosciute della ralstonite sono le seguenti:

	I	II
Na	5.05	4.27
Mg	3.90	4.39
Al	23.06	24.25
F	57.68	39.91
H ₂ O	10.17	18.73
	<hr/>	<hr/>
	99.86	91.55

I. - Analisi di Brandl corretta da Penfield e Harper per le impurezze di thomsenolite;

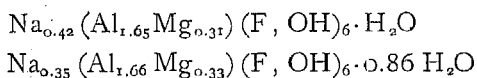
II. - Analisi di Penfield e Harper.

(15) Non è possibile calcolare l'acqua di cristallizzazione ma corrispondendo le righe dello spettrogramma delle polveri con quelle della ralstonite dobbiamo ammettere la presenza dell'acqua.

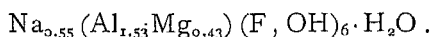
Esse danno i seguenti rapporti molecolari ed equivalenti calcolando gli idrili necessari per la neutralità del sale.

	R. M.	R. E.				
Na	0.219	0.219	} 3.104	0.186	0.186	} 3.244
Mg	0.160	0.320		0.180	0.361	
Al	0.855	2.565	} 3.104	0.899	2.697	} 3.245
F	3.036	3.036		2.101	2.101	
OH	0.068	0.068		1.144	1.144	
H ₂ O	0.530			0.468		

quindi si hanno le formule:



entre per la ralstonite vesuviana avevamo calcolato:



Sembra quindi di poter affermare che nella formula della ralstonite il dio è sempre in eccesso sul magnesio e che quindi bisogna prendere in considerazione anche l'eventualità di una loro molto parziale sostituzione isorfa nel reticolo. Noi sospettiamo anche che il sodio possa essere *parzialmente* sostituito dal calcio.

Delle tre parti A, B, C della stalattite in esame è stata anche eseguita analisi spettrografica semiquantitativa. Sono stati identificati i seguenti elementi:

	A	B	C
As	— 4 ⁽¹⁶⁾	— 4	— 5
B	ass	ass	tracce
Co	ass	— 5	ass
Cu	0.22 %	— 1	— 1
Mn	— 2	— 1	0.05 %
Pb	— 1	— 3	— 4
Sc	— 3	— 5	— 4
Sr	— 5	— 1	— 5
Ti	— 4	— 2	0.13 %
Tl	— 2	— 3	— 4
V	— 5	— 4	ass
W	ass	— 4	ass

Sono stati cercati con esito negativo nelle tre parti della stalattite:

g, Au, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Cr, Ga, Ge, Hg, In, Ir, La, Li, Mo, Nb, Ni, Os, Pd, Pt, Rb, Rh, Ru, Sb, Sm, Sn, Ta, Te, Th, Zn, Zr.

(16) —1 = circa 0.1 %; —2 = 0.01 %; —3 = 0.001 %; —4 = 0.0001 % ecc.