

**Mineralogia.** — « *Mercallite* » nuovo minerale fra i prodotti dell'attività fumarolica vesuviana del 1933<sup>(1)</sup>. Nota di G. CAROBBI presentata<sup>(2)</sup> dal Socio F. MILLOSEVICH.

Le fenditure incandescenti e stridenti delle lave del maggio-giugno 1933 ed in particolare di quelle del fontanile lavico apertosi il 3 giugno alla base sud del conetto eruttivo nel fondo del cratere vesuviano<sup>(3)</sup>, erano ricche di miscugli salini assai interessanti dal punto di vista mineralogico. Le ricerche eseguite in questo istituto hanno infatti permesso di identificare, nelle miscele a cloruri alcalini, la polialite e la glauberite<sup>(4)</sup>, minerali nuovi per il Vesuvio, nonché cristalli di allumogeno. Fra i prodotti di ferro che imbevevano i blocchi a cloruri e solfati alcalini è stato poi trovato il solfato ferroso esaidrato che sarebbe una specie mineralogica nuova<sup>(5)</sup>. Sono anche abbondanti le aftitaliti cuprifere, che stiamo studiando. Notevole è l'assenza di acido borico e di fluoborati<sup>(6)</sup>.

In special modo la mia attenzione è stata attirata da una stalattite di colore cilestrino, lunga circa 15 cm., raccolta dopo la pioggia<sup>(7)</sup> sulle lave del fontanile del 3 giugno 1933. Essa conteneva i seguenti ioni: HSO 4', SO 4'', K·, Na·, Ca·, Al·· e tracce di rame al quale era dovuto il colore.

La presenza di bisolfati alcalini, per quanto io so, non era mai stata segnalata fra i minerali vesuviani.

In natura si trova un solo minerale contenente bisolfati: la misenite rinvenuta da Arcangelo Scacchi<sup>(8)</sup> (sotto forma di croste costituite da fasci

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

(2) Nella seduta del 3 marzo 1935.

(3) Le lave scaturite dal fontanile apertosi il 3 giugno 1933 alla base sud del conetto eruttivo nel cratere vesuviano, dopo aver notevolmente elevato la parte orientale del fondo craterico, si sono riversate dall'orlo N. E. del cratere in Valle dell'Inferno e verso la fine di novembre cominciarono a discendere verso Terzigno. Secondo calcoli di Malladra alla fine del 1933 il fontanile aveva già dato circa 13 milioni di metri cubi di lava che sul suo percorso ha formato caverne, cunicoli e voccolilli.

(4) « *Annali del R. Osservatorio Vesuviano* », ser. 4<sup>a</sup>, vol. 3<sup>o</sup>, p. 73 (1934).

(5) « *Annali del R. Osservatorio Vesuviano* », ser. 4<sup>a</sup>, vol. 3<sup>o</sup>, p. 83 (1934).

(6) Per i fluoborati, vedi: G. CAROBBI, *Sulla presenza di un nuovo minerale fra i prodotti dell'attività fumarolica del Vesuvio*. « *Periodico di Mineralogia* », vol. 4<sup>o</sup>, p. 3. (1933).

(7) Dal prof. A. MALLADRA, direttore del R. Osservatorio Vesuviano, che qui vivamente ringrazio.

(8) *Memorie geologiche sulla Campania*. III. « *Rend. R. Accad. delle Scienze di Napoli* », 1839, fasc. 4<sup>o</sup>, p. 322.

di sottilissimi cristalli fibrosi) nella grotta dello zolfo a Capo Miseno presso Napoli e studiata da Zambonini<sup>(1)</sup> che la ritenne monoclina e le assegnò la formula:  $K_2SO_4 \cdot 6KHSO_4$ .

Si tratta cioè di cristalli identici a quelli del corrispondente composto artificiale monoclinico preparati da Wyruboff<sup>(2)</sup> e poi da Stortenbeker<sup>(3)</sup> che per primo dimostrò che essi, effettivamente, avevano la formula del sale doppio fra solfato neutro e solfato acido e non corrispondevano ad una fase monoclina del bisolfato potassico come aveva pensato Marignac.

Le ricerche che sotto espongo hanno accertata la presenza, nel miscuglio costituente la stalattite vesuviana, di cristalli del composto rombico  $KHSO_4$  che deve quindi considerarsi come una nuova specie minerale per la quale propongo il nome di « *mercallite* » per ricordare l'illustre Direttore del Reale Osservatorio Vesuviano prof. Giuseppe Merccalli<sup>(4)</sup> ben noto studioso dei terremoti e di tutte le manifestazioni dei vulcani italiani ed in particolare del Vesuvio.

I risultati dell'analisi quantitativa del miscuglio salino costituente la stalattite in esame sono i seguenti:

	°/o	Rapporti molecolari
HSO <sub>4</sub> '	65.68	0.676
SO <sub>4</sub> ''	4.25	0.044
K·	21.99	0.562
Na·	3.67	0.159
Cu·	0.77	0.012
Ca·	0.25	0.006
Al·	0.12	0.004
H <sub>2</sub> Osu CaCl <sub>2</sub> <sup>(5)</sup>	1.81	
H <sub>2</sub> Oa 110°	0.64	
Residuo ins. in H <sub>2</sub> O	0.57	
Somma	99.75	

La miscela per riscaldamento fonde e poi svolge anidride solforica, comportamento caratteristico dei bisolfati.

(1) *Su alcuni minerali della grotta dello zolfo a Miseno.* « Rend. R. Accad. Scienze di Napoli », fasc. 12°, dicembre 1907.

(2) « Bull. Soc. Française Min. », vol. 7, 5 (1884); « Z. für Krystall. », vol. 11, 200.

(3) « Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas », vol. 21, 403 (1903).

(4) Nacque a Milano il 21 maggio 1850 e morì tragicamente a Napoli, vittima di un incendio, la notte dal 18 al 19 marzo 1914. Per maggiori notizie vedi: « Annali R. Osservatorio Vesuviano », ser. 3°, vol. 1 (1924).

(5) Occorre ricordare che il materiale è stato raccolto dopo la pioggia e, perciò, è ricco di acqua (che non è legata ai sali che costituiscono il miscuglio).

L'analisi è stata eseguita con i soliti metodi, cioè, il sodio è stato separato del potassio con acido cloroplatinico, il rame è stato dosato come solfuro; l'anione solforico totale è stato dosato come solfato di bario e poi con soda N/10 è stato determinato, volumetricamente, l'anione  $\text{HSO}_4'$ . Queste due determinazioni sono state ripetute varie volte ed hanno dato valori assolutamente concordanti. Come appare dai rapporti molecolari la somma dei cationi è eguale alla somma degli anioni.

Il miscuglio è costituito in prevalenza da bisolfato potassico; deve però anche essere presente bisolfato sodico ed inoltre piccole quantità (6-7 %) di solfato neutro di sodio o di potassio (con ogni probabilità almeno in parte legato al bisolfato sotto forma di misenite).



Fig. 1.

La quantità di solfato neutro presente (anche nel caso che fosse tutto  $\text{K}_2\text{SO}_4$  e che il sodio si trovasse come bisolfato) non è sufficiente per trasformare in misenite tutto il bisolfato potassico; quindi, dall'analisi, *risulta in modo sicuro* che deve essere presente il composto  $\text{KHSO}_4$  isolato.

Le ricerche microscopiche hanno confermato nettamente questo risultato. È stato infatti possibile identificare moltissimi cristallini tabulari fortemente birifrangenti biassici, otticamente positivi, riferibili al composto  $\text{KHSO}_4$ .

Detti cristallini non hanno quasi mai contorni cristallograficamente definiti in accordo col fatto che la stalattite in esame, costituita da composti solubilissimi in acqua, era stata raccolta dopo la pioggia che l'aveva in parte disciolta. Le loro dimensioni (misurate con l'oculare micrometrico ed un millimetro diviso in 100 parti) sono comprese fra 0.01 e 0.04 mm. Le fotografie (1) delle figure 1-2 riproducono uno dei migliori di tali cristalli associato a molti altri.

(1) Sono state eseguite al microscopio con la macchina Leica di Leitz a forte ingrandimento (obiettivo 6) e sono state poi ingrandite nello stamparle. La 1 è stata fatta a nicol paralleli, la 2 a nicol incrociati.

Dalla coppia di facce secondo le quali i cristallini sono appiattiti esce normalmente la normale ottica. Col metodo della linea di Becke è stato, quindi, possibile determinare due indici di rifrazione principali. Abbiamo trovato, per  $\lambda = 550 \mu\mu$  <sup>(1)</sup>

$$\alpha = 1.445$$

$$\gamma = 1.491$$

dai quali si calcola  $\gamma - \alpha = 0.046$ . Per la determinazione di  $\gamma$  è stato usato un miscuglio di essenza di lavanda e cannella, per quella di  $\alpha$  un miscuglio di alcool etilico anidro e toluolo. Alcuni frammenti di cristalli dai quali usciva quasi normalmente un asse ottico hanno permesso di ac-



Fig. 2.

certare che  $\beta$  è assai vicino a 1.460 e quindi di *confermare, indirettamente*, che dai cristalli precedentemente descritti esce veramente una normale ottica (e non eventualmente una bisettrice di un angolo molto ottuso degli assi ottici) e che quindi sono stati sicuramente determinati gli indici  $\gamma$  e  $\alpha$ . — Il peso specifico, determinato col metodo della sospensione, usando un miscuglio di ioduro di metilene e toluolo, è risultato eguale a

$$2.307 - 2.310 \quad \text{a } 15^\circ$$

Con il tavolino di Federow, riportando sul reticolo di Wulff la posizione dei due piani dell'indicatrice e la proiezione di un asse ottico, è stato possibile misurare l'angolo degli assi ottici e nello stesso tempo confermare il carattere ottico positivo. Si è avuto:

$$2V_\gamma = 56^\circ$$

Questi dati, uniti a quelli dell'analisi chimica, permettono di identificare i cristallini in esame con quelli del composto rombico  $\text{KHSO}_4$  che,

(1) Filtro «Lifa» a luce solare.

come risulta dalle ricerche da me eseguite e che espongo qui sotto, ha le stesse proprietà ottiche dei cristalli sopra descritti.

*Ricerche sul bisolfato potassico artificiale.*

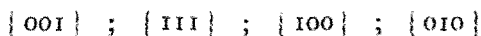
Il bisolfato potassico è stato misurato cristallograficamente da Marignac<sup>(1)</sup> e poi da Rammelsberg<sup>(2)</sup> e Tschermak<sup>(3)</sup>, esso è rombico bipiramidale<sup>(4)</sup>, otticamente positivo; il piano degli assi ottici è (001). I cristalli sono generalmente tabulari secondo la base e limitati da facce della bipiramide {111} e anche {113} e {121} nonchè dei prismi: {110}, {210}, {101} {102} e anche {011}, {021} sempre subordinati alle bipiramidi per l'estensione delle loro facce, il pinacoide {100} è stato trovato, con esili faccette, nei cristalli misurati da Marignac e da Rammelsberg.



Fig. 3.

Per accertare l'identità del composto naturale con il  $\text{KHSO}_4$  erano necessarie accurate determinazioni ottiche su cristalli artificiali di bisolfato potassico. Il prodotto che si trova in commercio contiene sempre  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; varie determinazioni di acidità hanno dato a me valori oscillanti intorno al 68% di  $\text{HSO}_4'$  (cioè il 95% di  $\text{KHSO}_4$ ) mentre il composto puro ne contiene il 74.01%.

Per cristallizzazione frazionata ho ottenuto un sale, assolutamente puro, che ha dato all'analisi: 70.35%  $\text{SO}_4''$  mentre dalla formula si calcola 70.54%. Esso è costituito da cristallini rombici tabulari secondo la base (fig. 3-4) nei quali si possono riconoscere le seguenti forme semplici:



(1) «Annales d. mines», vol. 9 (5), (1856).

(2) «Poggendorffs Ann. d. Phys.», vol. 97, 92 (1856).

(3) «Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien», vol. 43, 382 (1861); vedi anche: GROTH, *Chemische Krystallographie*, vol. II, p. 313, Leipzig, 1908.

(4) a: b: c: = 0.8609: 1: 1.9344 (Marignac).

Sono fortemente birifrangenti come i cristalli naturali e otticamente positivi; il piano degli assi ottici è (001). Dalla base esce quindi, normalmente, la normale ottica. La traccia della bisettrice acuta fa un angolo di circa 50° con lo spigolo [001·111].

Col metodo dell'immersione, usando un miscuglio di essenza di lavanda e essenza di cannella, ho misurato:

$$\gamma = 1.491$$

e con un miscuglio di alcool etilico anidro e toluolo l'altro indice principale:

$$\alpha = 1.445 \quad \text{per } \lambda = 550 \mu\mu$$

indici di rifrazione identici a quelli del composto naturale.



Fig. 4.

Nel prodotto commerciale ho trovato una sezione normale alla bisettrice acuta dove ho potuto misurare con l'oculare micrometrico a filo mobile la distanza fra i punti di emergenza degli assi ottici, distanza che è risultata eguale a 388 divisioni dell'oculare. Conoscendo che una mica con angolo degli assi ottici di 72° dava invece 350 divisioni ho potuto calcolare:

$$2E = 81^{\circ}.25'$$

mentre le vecchie determinazioni davano  $2E = 81^{\circ}.20'$  (1). Se si accetta per  $\beta$  il valore 1.460 si ha:

$$2V_{\gamma} = 53^{\circ}$$

mentre per il composto naturale col tavolino di Federow è stato trovato  $2V_{\gamma} = 56^{\circ}$ . I valori si possono considerare in buono accordo se si pensa che il valore di  $\beta$  non è stato possibile di determinarlo esattamente per mancanza di sezioni opportunamente orientate.

(1) GROTH, *Chemische Krystallographie*, vol. II, p. 134. Leipzig, 1908.

Il bisolfato potassico del commercio contiene inoltre dei cristalli prismatici riuniti in fasci ma, talvolta, anche isolati, spesso leggermente tabulari secondo una coppia di facce della zona di allungamento. La fig. 5 dà un'idea di questi cristalli.

In alcuni di questi cristalli l'estinzione è quasi parallela alla direzione di allungamento<sup>(1)</sup> che è positiva; la traccia del piano degli assi ottici è normale alla direzione di allungamento. Dalla coppia di facce secondo la quale sono leggermente tabulari esce un asse ottico inclinato.



Fig. 5.

Col tavolino di Federow è stato possibile confermare che i cristalli sono otticamente positivi e misurare anche graficamente (riportando sul reticolo di Wulff due piani dell'indicatrice e la posizione dell'asse ottico) l'angolo degli assi ottici. Si è avuto:

$$2V_{\gamma} = 34^{\circ}$$

Nei cristalli ora descritti col metodo dell'immersione è stato trovato:

$$\gamma' = 1.468 \quad e \quad \alpha' = 1.462$$

in accordo con la debole birifrangenza dei cristalli così orientati. Tale debole birifrangenza ed il piccolo angolo degli assi ottici servono a distinguerli sicuramente dal bisolfato anche quando non si volesse tener conto dell'*habitus* nettamente diverso.

Non mancano individui sempre allungati ma con estinzione molto inclinata; la direzione di allungamento fa con la direzione di estinzione positiva un angolo di 15-20° e la birifrangenza è assai più forte.

Se si assume come asse delle *x* la direzione di allungamento i cristallini resulterebbero prismatici in tale direzione e terminati da faccette di

(1) Può darsi, specialmente per i preparati in balsamo, che l'estinzione sembri non esattamente parallela perchè la lamina dei minutissimi cristallini non è esattamente parallela al vetrino portaoggetti.

{ 110 }. Il piano degli assi ottici sarebbe normale a { 010 } e l'asse cristallografico  $y$  coinciderebbe con l'asse  $\alpha$  dell'indicatrice.

Ritengo che questi cristalli, che non ho potuto isolare in quantità sufficiente per l'analisi, siano quelli del composto  $K_2SO_4 \cdot 6KHSO_4$  corrispondente alla misenite studiata da Ferruccio Zambonini <sup>(1)</sup>.

Infatti lo studio dell'isoterma a 18° del sistema  $K_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$  eseguito da Stortenbecker <sup>(2)</sup> ha messo in evidenza, oltre al bisolfato, i seguenti composti:

- 1)  $K_2SO_4 \cdot KHSO_4$
- 2)  $K_2SO_4 \cdot 6KHSO_4$
- 3)  $K_2SO_4 \cdot 3KHSO_4$

quest'ultimo metastabile. Gli stessi composti sono stati anche trovati nello studio dell'isoterma a 25° del sistema  $K_2O - SO_3 - H_2O$  insieme al bisolfato, al solfato ed ai composti più acidi:  $KHSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$  e  $KHS_2O_7$ . Uno studio più recente di Balajewa <sup>(3)</sup> ha confermato l'esistenza dei composti 1) 2) 3) sopra citati, che sono anche stati riscontrati nell'analisi termica del sistema  $K_2SO_4 - H_2SO_4$  (Kendall e London) <sup>(4)</sup>.

Il composto 1) è monoclino otticamente negativo; il 3) è rombico e solo il 2) è monoclino otticamente positivo perciò ritengo che sia il composto sopra descritto che accompagna il bisolfato artificiale.

#### *Ricerche sul minerale che accompagna la mercallite.*

Insieme ai cristallini tabulari di mercallite fortemente birifrangenti e che costituiscono la grande massa del miscuglio vesuviano in esame sono stati anche identificati dei rari cristallini assai meno birifrangenti con *habitus* prismatico allungati (fig. 6) e talvolta tabulari secondo una coppia di facce



Fig. 6.

(1) Loco citato.

(2) « Rec. Trav. Chim. des Pays Bas », vol. XXI, 399 (1902).

(3) « Trans. Inst. Pure chem. Reag. », vol. XI, 5 (1931).

(4) « Journ. Am. Chem. Soc. », vol. XLII, 2135 (1920).



della zona di allungamento sulle quali la direzione di estinzione positiva fa un angolo di circa  $28^\circ$  con la direzione di allungamento. In questi cristalli:  $\gamma' = 1.466$  e  $\alpha'$  poco minore; essi sono otticamente positivi. Assumendo la direzione di allungamento come asse delle  $x$  questa coppia di facce potrebbe essere  $\{010\}$ , il piano degli assi ottici è ad esse normale. Altri cristalli tabulari forse secondo due facce di prisma hanno un angolo della direzione positiva di estinzione con l'allungamento di circa  $16^\circ$ . Dai cristalli così orientati in luce convergente emerge un asse all'orlo del campo; i due indici sono poco minori di 1.466.

Non mancano cristalli con estinzione parallela o quasi all'allungamento<sup>(1)</sup>. Importante è la determinazione dell'angolo degli assi ottici che ho potuto fare col tavolino di Federow in un cristallino dove erano accessibili due piani dell'indicatrice ed un asse ottico. È stato confermato il carattere ottico positivo e si è avuto:

$$2V_\gamma = 33^\circ$$

Specialmente in base a questo ultimo dato ritengo che i cristallini in esame siano da identificarsi con la misenite che secondo Zambonini è costituita da cristalli monoclini allungati secondo  $x$  prismatici o tabulari secondo la base con sfaldatura parallela a  $\{010\}$  e piano degli assi ottici normale a  $\{010\}$ .

Larsen dà per gli indici di rifrazione della misenite  $\alpha = 1.475$   $\beta = 1.480$   $\gamma = 1.487$ , ma accetta la formula  $\text{KHSO}_4$ . Ora i cristalli di bisolfato potassico sono assolutamente e nettamente diversi dalla misenite che deve essere considerata un sale doppio come ha mostrato Zambonini<sup>(2)</sup>.

Tali indici non sono certamente quelli del bisolfato potassico; disgraziatamente non sono riuscito a procurarmi un campione del minerale di Zambonini per eseguire nuove determinazioni.

La misenite non era stata finora rinvenuta al Vesuvio. In base ai dati dell'analisi abbiamo visto che nel miscuglio potrebbe esserci al massimo il 7% di solfato neutro. L'analisi microscopica ha permesso di identificare solo qualche raro cristallino di misenite di circa 0.05 mm. di lunghezza sui quali è impossibile eseguire ricerche più dettagliate.

(1) Vedi nota 1 a p. 391.

(2) Loc. cit.