

DoTT. F. STELLA STARRABBA
DELLA R. UNIVERSITÀ DI CATANIA

Sul clorammonio di alcune fumarole della lava etnea del 1923.

(con 11 fig. nel testo).

Le fumarole con persistente produzione di clorammonio si presentarono numerose nella porzione inferiore della colata lavica del giugno-luglio 1923, nelle vicinanze di Linguaglossa. Gli estremi lembi della colata medesima hanno offerto circostanze particolarmente favorevoli al prodursi di belle sublimazioni di questo cloruro ed esso, sino all'ultima mia visita (maggio 1925), continuava a depositarsi intorno ad alcune fumarole che conservavano una temperatura sufficientemente alta. Fra queste, sia per l'abbondanza dei depositi di clorammonio e per la bellezza degli esemplari, sia per l'attività regolare ed a lenta decrescenza dell'esalazione, sono da segnalare le fumarole del piano di Pallamelata e, specialmente, quella ben nota, a gas combustibili (1), prossima alla strada di Cerro. Quest'ultima faceva parte d'una serie di fumarole a cloruro d'ammonio, allineate lungo il margine orientale della colata lavica, per una lunghezza di qualche centinaio di metri. Mentre parecchie di esse ebbero vita effimera e si estinsero nell'estate stessa del 1923, altre ancora sino al maggio 1925 erano in sensibile attività.

Da questo gruppo di fumarole, oggetto di diverse mie visite, ebbi cura di prelevare a riprese (durante gli anni 1924 e 1925) campioni di vari prodotti solidi, costituiti principalmente da clorammonio. Gli esemplari del clorammonio si lasciano dividere in due serie: quelli prelevati sino all'estate del 1924, da una parte; quelli raccolti nella

(1) G. PLATANIA — L'attività dell'Etna nei primi anni del secolo XX
Bull. volcanologique — Année 1924, p. 23.

primavera del 1925, dall'altra ; questi ultimi provengono solo dall'ambito della fumarola a gas combustibili (1).

La prima serie di campioni è costituita da croste e druse di cristalli in tutti gli stadi del loro sviluppo ; essi hanno costantemente od abito piramidale od icositetraedrico ; prevalgono le forme scheletriche, dendritiche ; i cristalli irregolarmente sviluppati, con facce striate, a gradinata etc. ; meno frequenti sono quelli con sviluppo regolare. Quando maggiore è l'irregolarità di sviluppo, si osservano i cristalli intorbidarsi e prendere l'aspetto bianco niveo ; essi, però, si mantengono di modeste dimensioni. Quando, poi, domina una certa regolarità nell'accrescimento, i cristalli possono presentarsi diafani e raggiungere la limpidezza più tersa. Questi ultimi ebbero a formarsi attorno a fumarole tranquille, a lenta estinzione.

I campioni della seconda serie sono caratterizzati, invece, da cristalli di dimensioni un po' maggiori dei precedenti ; offrono spesso alla vista, dominanti sulle altre, le facce del cubo che manca fra i cristalli della serie precedente. Gl'individui sono di solido limpidi, incolori, oppure colorati in tutte le gradazioni del giallo : dal paglierino chiaro al giallo vinato più intenso. È notevole la variabilità d'aspetto e d'abito del clorammonio di questi campioni che, a pochi millimetri di distanza, possono presentare cristalli col cubo, regolarmente sviluppato e predominante, o coll'icositetraedro deltoide ; cristalli che, per irregolare sviluppo, assumono aspetto trigonale ; geminati che affettano la simmetria della classe diesagonale bipyramidale. Mentre, poi, nei cristalli degli esemplari della prima serie si notano le tracce d'un rapido accrescimento, e frequenti forme scheletriche, quelli della seconda serie sembrano testimoniare l'azione regressiva di solventi. Essa si manifesta colla frequente perdita del contorno dei cristalli, che va dall'arrotondamento degli spigoli e vertici sino ad uno stadio in cui i primitivi individui sono ridotti

(1) In essa, però, nel maggio 1925, non si osservava più il fenomeno della combustione spontanea dei gas.

a nuclei, limitati da superfici curve; tali nuclei conservano spesso la limpidezza originaria dei cristalli di clorammonio e sono impiantati sulla drusa a mezzo di peduncoli della stessa sostanza.

Fossette di soluzione sono ben pronunziate sulle facce del cubo. L'azione dissolvente è presumibile che sia stata esercitata da una fase liquida, transitoria, costituita da soluzioni acquose, più o meno pure e concentrate, di cloruro d'ammonio. L'acqua potrebbe ripetere la sua origine dalla pioggia, capace (nel caso di abbassamento della temperatura dell'apparato fumarolico esteriore) di raggiungere in qualche punto le croste di clorammonio. Potrebbe attribuirsi, altrimenti, al vapor d'acqua esalante dalle fumarole stesse, venuto a condensarsi sulle croste di clorammonio fin là dove l'azione refrigerante dell'ambiente esterno, da un canto, e le correnti di gas fumarolici, caldi, dall'altro, determinavano condizioni d'equilibrio tali da rendersi possibile l'esistenza di soluzioni acquose di cloruro d'ammonio.

Gli esemplari della prima serie mostrano spesso sui loro cristalli l'esacisottaedro $\{321\}$ collo sviluppo oloedrico che compete alla fase α del cloruro d'ammonio. Assoluto predominio ha, però, l'icositetraedro deltoide $\{211\}$; poco frequente e poco sviluppato il rombododecaedro. Da un esame condotto su 39 cristalli non si è notato alcun indizio delle facce del cubo (frequenti nei campioni della seconda serie) nè dell'ottaedro. Invece, la $\{211\}$ è presente in tutti e di solito molto sviluppata. Se sola, gl'individui possono presentare sviluppo regolare, di modelli. Le facce di $\{211\}$, qualche volta piane e splendenti, in genere, si mostrano striate e la striatura decorre parallela all'asse di simmetria di ciascuna faccia deltoide. Una tale striatura è dovuta alla combinazione oscillatoria fra una faccia dell'icositetraedro $\{211\}$ e una coppia di facce, con quella tautozonali, dell'esacisottaedro $\{321\}$. Su d'una data faccia d'icositetraedro, al goniometro a riflessione, s'indi-

viduano bene le due serie di strie che riflettono simultaneamente e corrispondono a faccette lineari di $\{321\}$ o dei due corrispondenti plagioedri, destro e sinistro, insieme presenti.

Di solito, quando alla $\{211\}$ si associa la $\{321\}$, questa offre solo facce di piccole dimensioni e, se i cristalli hanno

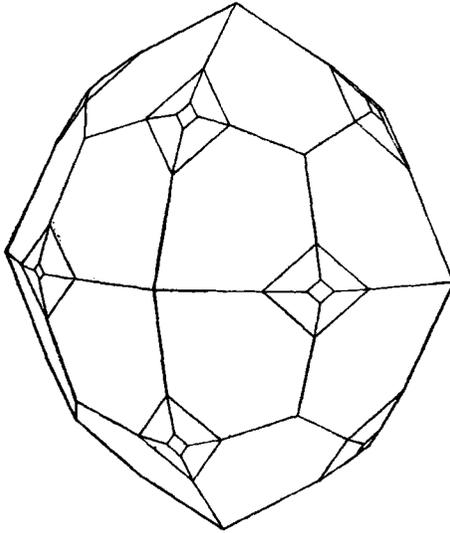


Fig. 1 — Combinazione di $\{211\}$, $\{321\}$ e $\{110\}$.

sviluppo isometrico, l'abito icositetraedrico viene conservato, con leggiera smussatura dei vertici rombici (v. fig. 1).

In casi meno frequenti le facce di $\{321\}$ possono assumere uno sviluppo sensibilissimo (v. fig. 2) uguagliando, quasi, quello di $\{211\}$.

A queste due forme si accompagna, con minore frequenza, la $\{110\}$ che rimane subordinata alle altre.

In alcuni campioni la quasi totalità degli individui è distinta da un irregolare sviluppo dell'icositetraedro, per allungamento secondo uno degli assi quaternari di simmetria. Quando quest'allungamento è poco pronunziato, i cristalli assumono l'aspetto della proiezione della fig. 2,

nella quale l'asse di maggiore sviluppo è normale al piano del disegno. Quando è più pronunziato, i cristalli assumono abito piramidale e simulano la simmetria della classe ditetragonale bipiramidale ; le facce meno inclinate rispetto all'asse d'allungamento offrono maggiore estensione (v. fig. 3 e fig. 4), mentre quelle molto inclinate sono ridotte tanto da divenire, spesso, affatto invisibili. Anche

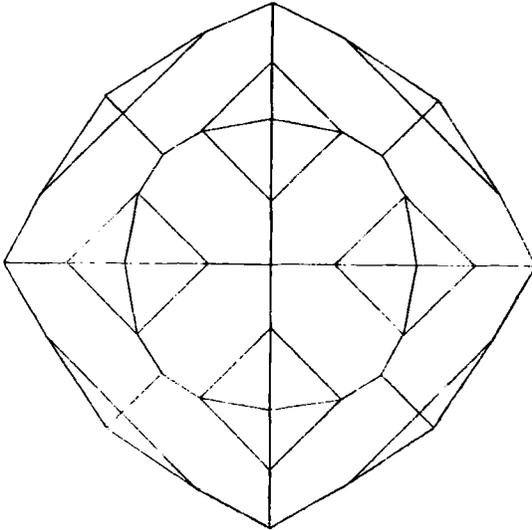


Fig. 2. — Combinazione di $\{211\}$ e $\{321\}$.

in questi casi è comunissima la striatura da combinazione oscillatoria tra una faccia dell'icositetraedro e una coppia di facce dell'esacisottaedro.

L'identificazione delle tre forme osservate in questa serie si basa sulle seguenti misure :

	mis.	calc.	n.º spigoli	limiti delle misure
(211) : (112)	60°6'	60°	5	59°48' — 60°16'
(211) : (110)	30 3	30	4	29 59 - 30 7
(321) : (211)	10 52½	10°53'33"	14	10 26 — 11 26
(321) : (110)	19 3	19 6 27	9	18 40 — 19 17
(321) : (321)	31 3	31 0 10	1	—
(321) : (231)	38 7	38 12 48	1	—

Il clorammonio della seconda serie di campioni, nel quale frequentemente si mostra (ed anche prevale) la $\{100\}$ offre molto spesso individui distinti da tendenza all'allungamento, secondo uno degli assi di simmetria ternaria, così da assumere il noto aspetto trigonale, illustrato da F. SLAVIK (3) sul clorammonio vesuviano. Si può affermare che questa foggia soppianta in questi esemplari quella

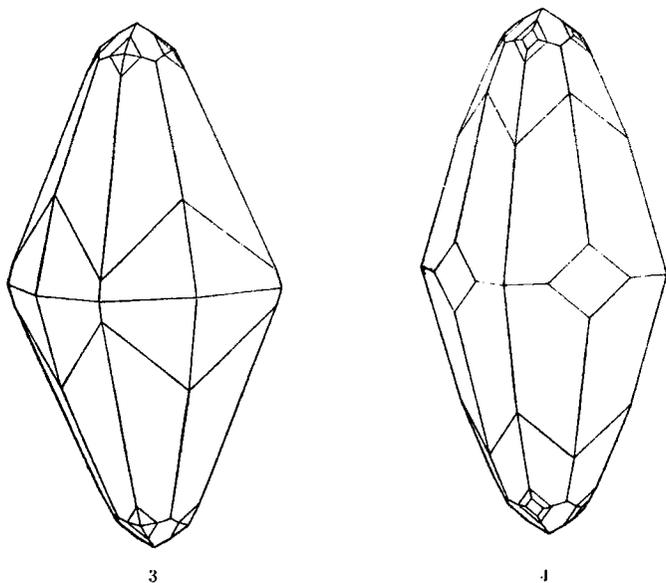


Fig. 3 — Combinazione di $\{211\}$ e $\{321\}$ con forte allungamento secondo un asse quaternario.

Fig. 4 — Combinazione di $\{211\}$, $\{321\}$ e $\{110\}$ con forte allungamento secondo un asse quaternario.

caratteristica per l'altra serie, distinta dall'allungamento nel senso di un asse quaternario. Essa è comunissima fra quei minuscoli individui, con abito prismatico, che tappezzano di solito le rientranze e le sinuosità delle croste saline del clorammonio giallo.

(3) F. SLAVIK — Über Salmiakkrystalle vom Vésuv a. d. J. 1906. — Bull. intern. de l'Académie des Sciences de Bohême 1907.

zazione (che si manifestano anche coll' intorbidamento di alcuni cristalli), tuttavia i cristalli stessi raggiungono dimensioni considerevoli (spigoli del cubo sino a mm. 5). Quando uno di tali cubi è impiantato su una delle sue facce, suole determinarsi l'abito tabulare (v. fig. 6); quando lo è su una faccia virtuale di $\{111\}$, si ha sviluppo isometrico; in generale, però, alla porzione esterna, limitata da

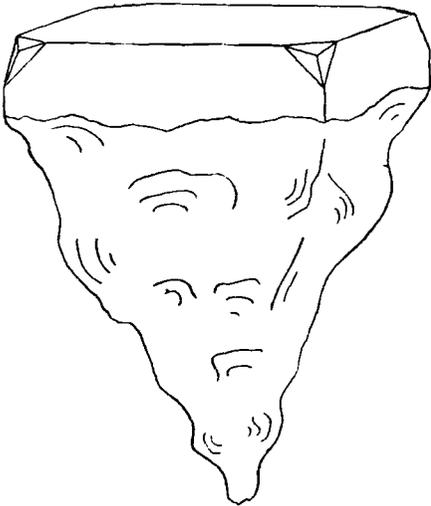


Fig. 6.

Combinazioni di $\{100\}$ e $\{211\}$.

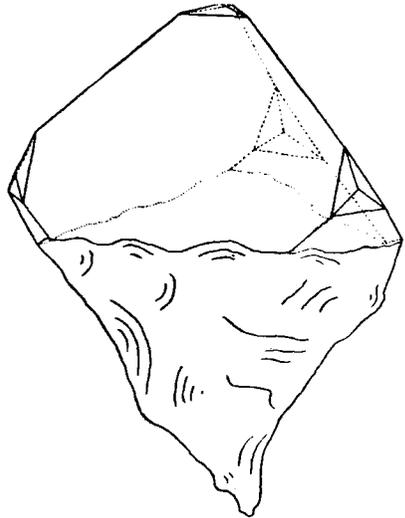


Fig. 7.

facce piane, fa riscontro una parte, rivolta verso la drusa, che è limitata da superficie irregolare, curva; mentre il tutto si attacca con un peduncolo alla crosta cristallina.

Questi individui cubici impiantati su una faccia ideale di ottaedro (v. fig. 7) formano il primo termine di passaggio verso quell'interessante tipo costituito da cristalli con aspetto trigonale. Tale aspetto, già noto nel clorammonio vesuviano, come anche nei cristalli artificiali, diviene spiccatissimo in alcuni individui del clorammonio etneo del 1925, che presentano il solo icositetraedro $\{211\}$. In essi l'allungamento secondo un asse ternario è molto pronunziato, così da assumere abito decisamente prisma-

tico, a bastoncelli (v. fig. 8). Le sei faccette parallele all'asse d'allungamento prendono la funzione delle facce d'un prisma esagono; le sei più fortemente inclinate simulano le facce d'un romboedro; quelle intermedie, invece, di una scalenoedro. Quando l'allungamento è meno pronunziato, il cristallo presenta distintamente l'abito scalenoedrico.

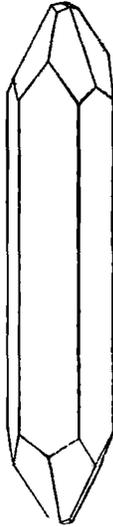


Fig. 8.

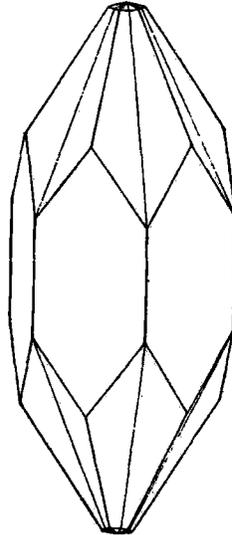


Fig. 9.

Fig. 8 — $\{211\}$ fortemente allungato secondo un asse ternario.

Fig. 9 — Geminato di individui icositetraedrici (gli spigoli rientranti sono disegnati a tratti più fini).

In uno di tali individui con abito prismatico il valore dello spigolo dell'apparente prisma esagono, come media di 6 misure oscillanti fra $59^{\circ}58'$ e $60^{\circ}4'$, è risultato uguale a $60^{\circ}1'$. Per l'identificazione di $\{211\}$ valgano i seguenti dati :

	mis.	calc.
$(2\bar{1}1) : (21\bar{1})$	$70^{\circ} 30'$	$70^{\circ} 31' 44''$
$(2\bar{1}\bar{1}) : (21\bar{1})$	$48 30$	$48 11 23$
$(1\bar{2}\bar{1}) : (21\bar{1})$	$33 47$	$33 33 34$

All'icositetraedro $\{211\}$ si associa, subordinatamente, il rombododecaedro.

Frequenti sono i geminati secondo la legge: « piano di geminazione una faccia dell'ottaedro ». La fig. 9 riproduce un caso di tale geminazione, in cui i due individui che offrono la sola $\{211\}$, l'uno e l'altro di eguali dimensioni e sviluppo, sono parzialmente compenetrati.

La fig. 10 riproduce, invece, il caso alquanto più complicato di due individui geminati secondo la medesima

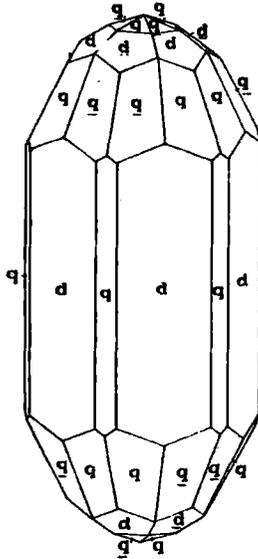


Fig. 10 — Geminato di due individui colla combinazione $\{211\}$, $\{110\}$

legge, compenetrati in modo da simulare un unico cristallo, colla simmetria pertinente alla classe diesagonale bipiramidale e con abito che ricorda, in qualche modo, i cristalli prismatici di berillo, privi di $\{001\}$. Gl'individui presentano la combinazione di $\{211\}$ e $\{110\}$. Le facce del prisma diesagonale sono date, alternativamente, da facce di $\{110\}$ (le più sviluppate nel disegno) e di $\{211\}$. L'apparente bipiramide diesagonale risulta da coppie di facce contigue d'icositetraedro, con spigolo di $93^{\circ} 33' \frac{1}{2}$, appartenenti ad un individuo, alternanti con coppie di

facce analoghe dell'altro. Faccette di rombododecaedro, alternativamente appartenenti ai due individui, costituiscono la biramide esagona meno ottusa; mentre l'altra consta delle faccette di $\{211\}$ più inclinate sull'asse ternario, dell'uno e dell'altro individuo, con disposizione alterna. Ma, generalmente, lo sviluppo dei due individui in geminazione non è perfettamente uguale: l'uno sporge in qualche modo sull'altro.

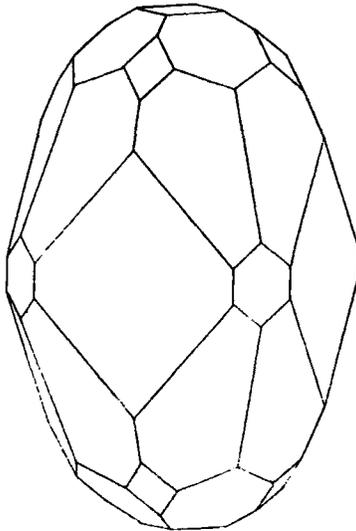


Fig. 11 — Aspetto tetragonale; combinazione di $\{100\}$, $\{211\}$, $\{110\}$.

Gli spigoli polari della biramide diesagonale offrono alternativamente i seguenti valori, che sono in sostanza identici ai valori calcolati:

	mis.	calc.	n.º spigoli	Limiti dei valori osservati
spigolo meno ottuso	33° 29 ½'	33° 33' 34"	5	33° 26' — 33° 33'
« più «	19 19	19 11 15	5	19 14 — 19 27

La fig. 11 riproduce un aspetto raro nel clorammonio delle fumarole in esame. È offerto da un individuo in cui, coll'icositetraedro $\{211\}$ e col rombododecaedro, si accom-

pagna anche il cubo. Ha abito debolmente bipiramidale, per un accentuato sviluppo secondo un asse quaternario e simula la simmetria della classe ditragonale bipyramidale. Esso ricorda quei cristalli delle fumarole vesuviane già descritti da F. SLAVIK (1), dati pure dalla combinazione di $\{211\}$, $\{100\}$ e $\{110\}$; mentre, però, nel clorammonio vesuviano la $\{110\}$ prevale sulla $\{100\}$, in questo etneo la $\{100\}$, dopo la $\{211\}$, è la dominante. Le tre forme esistenti vi furono identificate in base ai seguenti valori:

	mis.	calc.
(100) : (211)	35° 15'	35° 15' 52"
» : (21 $\bar{1}$)	35 15	»
» : (2 $\bar{1}$ 1)	35 15	»
« : (011)	90 5	90
($\bar{1}$ 00) : (011)	89 48	»

Anche quest'unico cristallo, come quelli con aspetto trigonale ed esagonale, proviene dalle cavità delle druse del clorammonio tappezzante i blocchi di lava della fumarola a gas combustibili. La lunghezza di quest'unico cristallo non è che di 2 mm. circa.

Non ho potuto fare un esame completo sul clorammonio giallo e sulle cause che determinano la sua colorazione. Tuttavia riferisco qui alcuni dati d'un certo interesse che ad esso si riferiscono.

I cristalli più intensamente colorati, sciolti in acqua (soluzioni abbastanza concentrate), danno un liquido assolutamente incolore. La soluzione trattata con solfocianuro potassico resta o debolmente rosea o del tutto incolore; con ferrocianuro potassico resta incolore. Bisogna escludere la presenza di quantità sensibili di Fe Cl₃.

Da un cristallo limpido, di color giallo intenso, profit-

(1) F. SLAVIK l. c., pag. 4.

tando di due facce ben lisce e con buoni riflessi, e che formavano fra di loro uno spigolo di $48^{\circ} 4'$ (vero), col metodo della deviazione minima e per la luce del sodio, ho potuto determinare il valore dell'indice di rifrazione.

$$n = 1,6381 (\pm 0,0002).$$

Per un piccolo cristallo di clorammonio incolore, tratto da un esemplare della prima serie, collo stesso sistema si ottenne, invece:

$$n = 1,6387 (\pm 0,0003).$$

I valori ottenuti da GRAILICH (1) per la riga D di Fraunhofer, in due prismi di cloruro d'ammonio non ferrifero, sono:

$$n = 1,6418 \quad \text{e} \quad n = 1,6426$$

mentre per l'*Eisensalmiak* si ha:

$$n = 1,6439.$$

Dal confronto tra questi valori e quelli ottenuti per il clorammonio dell'Etna si rileva, anzitutto, che questi ultimi sono notevolmente più bassi rispetto a tutti quelli trovati da GRAILICH. Si rileva ancora che, mentre dai valori di GRAILICH l'indice dell'*Eisensalmiak* risulta alquanto più elevato di quello del cloruro d'ammonio non ferrifero, al contrario, per il clorammonio etneo la varietà gialla (che, dato il suo colore, potrebbe suporsi ferrifera) ha il suo indice di rifrazione quasi uguale (appena più basso) a quello della varietà incolore. Per tale carattere si conclude, perciò, che la colorazione gialla potrebbe non essere dovuta alla presenza di cloruro ferrico.

Il peso specifico, determinato accuratamente col metodo

(1) GRAILICH — Kryst. — opt. Untersuchungen, Wien 1858. — v. P. GROTH — Chemische Krystallographie, I Teil, Leipzig 1906, p. 184.

della sospensione, per la varietà gialla risulta uguale ad 1,529; per la varietà incolore, invece, a parità di condizioni risulta uguale ad 1,531. Ossia, la colorazione gialla del clorammonio di queste fumarole si accompagna con un percettibile abbassamento, oltre che del potere rifrangente, anche del peso specifico dei suoi cristalli, contrariamente a quanto dovrebbe aspettarsi ove in quello fosse presente del cloruro ferrico.

Il clorammonio giallo sublima senza lasciar residuo, ove si eccettuino tracce non rilevanti di sostanza bruna (carboniosa?). A. LACROIX (1) ha ammesso che la colorazione gialla del clorammonio delle fumarole vesuviane del 1906 dipenda, in alcuni casi, dalla presenza di prodotti idrocarbonati. Tenendo conto che sostanze idrocarbonate potevano essere presenti fra i gas combustibili emessi per molti mesi da questa fumarola a clorammonio giallo (2) e tenuto conto, ancora, del fatto che attorno ad essa, ma non nelle altre fumarole della serie, ho potuto notare cristalli colorati, può ritenersi probabile che la colorazione di questo clorammonio etneo dipenda appunto dal suo contenuto di prodotti idrocarbonati, come accadde in effetti per la varietà gialla, vesuviana, studiata da LACROIX. L'abbassamento del potere rifrangente e del peso specifico, notato per i cristalli colorati, andrebbe bene d'accordo con quest'ipotesi.

È stato determinato, infine, il valore dell'indice di rifrazione per un geminato dall'aspetto diesagonale, tratto da un esemplare della seconda serie. Il cristallo è limpido, quasi incolore ma piuttosto piccolo; tra una coppia di facce dell'apparente prisma esagono, formanti un prisma naturale di circa 120° , (60° valore vero), per la luce del sodio, si è ricavato con ogni possibile accuratezza:

$$n = 1,6378 (\pm 0,0002) (3).$$

(1) A. LACROIX — Les minéraux des fumarolles de l'éruption du Vésuve 1906. — Bull. soc. franc. de Minéralogie, vol. XXX, 1907, 260.

(2) G. PLATANIA — l. c.

(3) Tutte queste determinazioni furono eseguite a temperature oscillanti fra 32 e 35° C.

Anche questo valore, come i precedenti, si discosta notevolmente da quelli di GRAILICH, rimanendone sensibilmente più basso.

Dal punto di vista morfologico, per le forme che presenta, il clorammonio delle fumarole delle lave del 1923 non si allontana affatto nè da quello vesuviano nè dall'altro delle fumarole etnee dell'eruzione del 1910 (1). Tali forme sono le quattro comuni:

$$c = \{ 100 \} \quad d = \{ 110 \} \quad g = \{ 211 \} \quad x = \{ 321 \}$$

Per quest'ultima si nota di regola lo sviluppo oloedrico.

La $\{ 110 \}$ che DI FRANCO (1) nel 1910 riscontrò isolata, nel materiale che ho esaminato è presente solo in combinazione con altre forme ed in generale è subordinata a queste.

La $\{ 321 \}$ dimostra notevole frequenza nei cristalli di clorammonio degli esemplari della prima serie, raccolti nella primavera del 1924, quando le fumarole serbavano ancora una vivace attività; ma non comparisce più nelle sublimazioni della seconda serie o vi diviene eccezionale.

La $\{ 100 \}$ che non si notava nella fase iniziale dell'attività fumarolica, comparisce nelle sublimazioni del 1925 della fumarola a gas combustibili, mentre questa entra nella fase d'estinzione.

La $\{ 111 \}$ che si vuol dare per esistente nel clorammonio vesuviano e che ZAMBONINI (2) giustamente ha considerato molto dubbia, non si è osservata nè nel clorammonio delle fumarole etnee 1923-1925 nè in quello delle fumarole del 1910 (3). Se quest'assenza della $\{ 111 \}$ si vuole spiegare colla maggiore velocità d'accrescimento

(1) S. DI FRANCO — I minerali delle fumarole dell'eruzione etnea del 1910 — Atti Acc. Gioenia, s. 5, vol. IX, Catania 1916.

(2) F. ZAMBONINI — Mineralogia Vesuviana — Napoli 1910, pag. 38.

(3) S. DI FRANCO — l. c.

nelle direzioni delle normali alle sue facce, tale spiegazione sarebbe resa più plausibile, ove si tenga conto delle idee di VALETON (1), secondo il quale la maggior velocità di accrescimento per il cloruro d'ammonio è, appunto, normale ai piani di joni equivalenti, cioè alle facce dell'ottaedro.

Le combinazioni osservate sono :

$$\begin{array}{cccc} c & cq & cq d & \\ q & q d & q x & q d x \end{array}$$

In quest'elenco risalta una spiccata incompatibilità fra la *c* e la *x* a coesistere in una medesima combinazione.

I geminati secondo la legge « piano di geminazione una faccia dell'ottaedro » sono comuni nel clorammonio etneo, in opposto a quanto si conosce di altri giacimenti. DI FRANCO non ne fa menzione per il clorammonio dell'eruzione dell'Etna del 1910. SLAVIK, più esplicitamente, afferma di non averla osservata nel clorammonio vesuviano della lava del 1906.

Per quanto il clorammonio in genere e, quindi, anche quello delle fumarole etnee del 1923-1925, tenda fortemente allo sviluppo irregolare, pure, in quest'ultimo, i cristalli con aspetto trigonale ed esagonale sembrano limitarsi soltanto alla fase serotina della vita delle fumarole, in dipendenza da circostanze finora indeterminabili; da quelle stesse da cui, forse, dipende a sua volta la colorazione gialla dei cristalli (2).

Istituto di Geografia Fisica della R. Università — Catania.

(1) K. SPANGENBERG — Wachstumsgeschwindigkeitsmessungen am Kalialaun. I. — Zeitschrift für Kristallographie, 61, pag. 226.

(2) Devo alla cortesia del Prof. DE FIORE (che mi è gradito ringraziare) l'aver potuto esaminare una splendida serie di esemplari di clorammonio della stessa eruzione, da lui raccolti.