

Prof. O. DE FIORE  
DELLA R. UNIVERSITÀ DI NAPOLI

**Studi sull'esalazione vulcanica.**

**Nuove ricerche sui metodi d'analisi quantitative  
dei gas vulcanici.**

Durante tre campagne di ricerche geofisiche e geochemiche a Vulcano (Isole Eolie) mi sono occupato dello studio sperimentale dei metodi migliori di raccolta ed analisi dei gas vulcanici sul terreno. Ho studiate, là, le fumarole non primarie, cioè non emananti direttamente dalle lave, ma quelle ubicate sulle fratture dell'edificio. Ho già resi noti molti dei risultati ottenuti nelle campagne anzidette, (1-2) ma poichè non avevo ancora raggiunti quelli definiti ai quali desideravo giungere, ho eseguita una nuova campagna nel 1924, della quale espongo ora i risultati ai quali sono pervenuto circa i mezzi più acconci per i prelevamenti e le analisi dei gas sia sul terreno che in laboratorio. L'eruzione etnea del 1923 mi permise, inoltre, di studiare il problema della raccolta dalle lave incandescenti e da taluni tipi di bocche eruttive facilmente accessibili. Le ricerche sono state completate a Napoli.

Nelle pagine che seguono m'occuperò soltanto delle quistioni che riguardano gli strumenti di raccolta ed analisi.

I.

In linea generale le indagini sui gas vulcanici comprendono :

- 1) prelevamenti dalle lave incandescenti ;
- 2) prelevamenti da fumarole subaeree variamente ubicate ed a diverse temperature ;
- 3) prelevamenti da fumarole subacquee ;

4) prelevamenti di gas contenuti nelle acque, dolci o marine ;

5) metodi di analisi gasvolumetrici ;

6) metodi di analisi per via volumetrica.

Circa i prelevamenti, rimangono fermi i dispositivi essenziali, già descritti nel mio precedente studio. Nulla ho dovuto modificare nelle linee generali: soltanto, ho potuto studiare e costruire un dispositivo d'una generale applicabilità a qualsiasi tipo di fumarola.

Nello schema della fig. 1 è indicata la successione degli apparecchi destinati alla raccolta del gas ed al controllo della sua purezza. Ho già dimostrato come questa si raggiunga solo allorché è eliminato completamente l'ossigeno, il quale è sempre estraneo e dev'essere accuratamente eliminato prima del prelevamento definitivo del gas destinato all'analisi, tranne che in due casi: 1) in quello di gas contenuti nelle acque, coi quali si raccoglie sempre dell'ossigeno che bisogna detrarre col calcolo: 2) nel caso che si applichi il metodo di raccolta e d'analisi di cui nel capo III. Osservo, ancora una volta, che è inutile raccogliere un gas alterato da ossigeno per destinarlo alla conservazione ed all'analisi, dopo un tempo più o meno prolungato, perchè è inevitabile una serie di reazioni fra l'ossigeno ed i gas dello zolfo ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), specie in presenza di acqua, che conducono ineluttabilmente all'alterazione della miscela gassosa, alla composizione della quale difficilmente si può ritornare, anche coi più complicati calcoli stechiometrici. È necessario purificare, perciò, il gas prima della chiusura dei tubi di raccolta. Per tale scopo, si procede nel modo seguente, indicato dallo schema della figura 1.

Dopo la canalizzazione della fumarola, nella quale i tubi della sostanza che la natura della fumarola e la sua temperatura consigliano (ferro, bronzo, silice, vetro, etc.), segue l'apparecchio di condensazione ed essiccamento (schematizzato nella fig. 2); ad esso seguono, in serie od in derivazione, i tubi di raccolta, nel numero più conveniente (in generale due per le ordinarie ricerche); segue ulterior-

mente l'apparecchio per la determinazione dell'ossigeno ed infine l'aspiratore. Ho abbandonata l'applicazione di uno speciale tipo di apparecchio per la determinazione dell'ossigeno, già usato nelle ricerche precedenti, avendo visto che è molto meglio interpolare direttamente un apparecchio completo di analisi, del tipo di quello indicato nella fig. 2. Ho anche abbandonato il metodo di analisi per differenza, coll'uso di assorbenti solidi in tubi ad U, per i molteplici inconvenienti ai quali si va incontro, che possono essere solo eliminati con precauzioni infinite, che non sempre si possono usare sul terreno. Ho introdotto invece il metodo dell'aspiratore a potassa, il quale serve anche per la raccolta dei gas rari e di quelli non assorbibili dagli ordinari reattivi.

Ciò posto, si procede alla raccolta come segue. Messe in comunicazione le varie parti dell'intera serie degli apparecchi (dei quali ognuno funziona nei modi che dirò singolarmente in seguito), con l'avvertenza che le condutture, le chiusure, i rubinetti siano a tenuta perfetta d'aria, si fa funzionare l'aspiratore della fig. 4. Aprendo il rubinetto R e tenendo chiuso il rubinetto R', si abbassa la boccia di livello L. La solu-

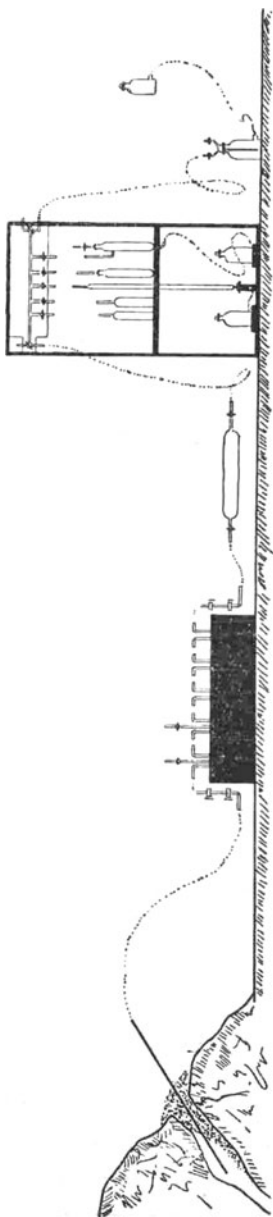


Fig. 1.

zione di potassa, fortemente concentrata, contenuta nell' aspiratore, si abbasserà in questo e la soluzione agirà in due modi: sia coll'abbassarsi del livello del liquido e perciò coll'azione di un ordinario aspiratore, sia coll'assorbimento dei gas acidi da parte della potassa a misura che essi gorgogliano in questa. L'effetto viene così moltiplicato. Si continua l'aspirazione fino a che l'aspiratore sia pieno di gas non assorbibili, fin poco sopra il livello della canna di gorgogliamento.

Allora si chiude il rubinetto R e si apre quello R', sollevando la boccia L. Si scaccia così il gas dall'aspiratore, portando la potassa fino al livello dei due rubinetti R, R'. È, anzi, buona pratica fare entrare qualche goccia di potassa nella condotta al disopra di R'. L'operazione si ripete fino a che, facendo opportunamente funzionare l'apparecchio apposito, si constati la scomparsa dell'ossigeno, o, meglio ancora, la costanza del residuo non assorbibile. Ciò perchè, dati i rapporti fra l'ossigeno e l'azoto dell'aria atmosferica, la totale scomparsa del primo non indica la fine effettiva del secondo. Inoltre, perchè la quantità effettiva di azoto contenuto nella miscela non è quella data dal solito rapporto  $O = 20.8 : : N = 79.2$ , perchè una certa quantità di ossigeno è consumata in fenomeni d'ossidazione, il che aumenta il tenore effettivo di azoto. È anche opportuno notare che è inutile iniziare i dosaggi dell'ossigeno molto presto: spesso il lavaggio degli apparecchi dura molto a lungo, specie se le condutture sono lunghe.

Un calcolo approssimativo della cubatura degli apparecchi e della velocità d'emissione della corrente gassosa, indica il numero di aspirazioni necessarie, ma, più che ogni altra cosa, la pratica è il vero indice dell'andamento del lavaggio.

La raccolta dei residui non assorbibili si opera quasi allo stesso modo, come dirò più oltre. (cfr. pag. 286).

Sono utili alcune indicazioni generali sugli accorgimenti da usare nel montaggio di questi apparecchi. I rubinetti e le chiusure a smeriglio, tranne alcuni casi speciali, vanno

spalmati di grasso denso : in mancanza di questo, si usi una pomata di grasso (lanolina) e talco o grasso e mercurio, bene impastati.

Come refrigerante si usi ghiaccio e sale ; ovunque ho potuto preparare la miscela : in fondo si riduce ad una quistione di trasporti, almeno pei vulcani italiani, e perciò di prezzo.

È utilissimo, se non necessario, refrigerare anche i tubi di raccolta. Con ciò si ottiene quanto segue : il gas viene raccolto a temperatura più bassa dell'ambiente e perciò si determina una costante alta pressione nel tubo, col ritorno alla temperatura normale ed è con ciò evitata una eventuale introduzione di aria dall'esterno, poichè, sempre a temperatura più alta di quella della miscela usata, il gas tenterà ad uscire dal tubo, impedendo conseguentemente l'ingresso dell'aria. Si raggiunge anche lo scopo di raccogliere quantità maggiore di gas, di quanto il tubo ne contenga a temperatura e pressioni normali.

Le lutature delle giunture tengono benissimo, fin verso 900°, con un'armatura fatta, dall'interno verso l'esterno, di gomma (sulla canna di vetro i cui estremi debbono combaciare), nastro isolante fortemente avvolto, silicato sodico spalmato alla superficie, o, meglio, mastice di silicato sodico e pomice finemente polverizzata.

Per tutte le altre avvertenze generali sul modo d'eseguire le condutture e manovrare gli apparecchi, rimando alle mie note precedenti. (1)

Circa i tubi da raccolta, ho trovato che non v'è da pensare, per ricerche serie, ai così detti tubi da saldare alla lampada sul terreno : almeno l'80 % di volte l'operazione non riesce e quand'anche riesca, vi sono ben poche probabilità che durante la saldatura non entri aria nei tubi. Le chiusure di gomma con tappo di vetro e paraffinatura, sono consigliabili in mancanza di meglio, però occorre una grande pratica del metodo e non è detto che a lungo andare non entri aria nei tubi. Un esempio chiaro è dato dal fatto che i residui gassosi raccolti nel 1921 a Vulcano, analizzati a Napoli nel 1924, (3) mentre al momento

della raccolta erano tutti assolutamente esenti da aria, al momento dell'analisi: alcuni erano ancora integri, altri erano invece già mescolati ad aria. Nel caso di residui gassosi destinati allo studio dei gas rari o dei gas non assorbibili (idrogeno, idrocarburi), ciò disturba poco, ma nel caso di miscele gassose a gas acidi dello zolfo, ciò conduce ad alterazioni sensibili delle miscele stesse. Il metodo migliore è quello dei tubi a rubinetti, che si chiudono sollecitamente e con facilità. Dopo la chiusura, i rubinetti si assicurano con nastro isolante, preventivamente riscaldato, perchè aderisca bene e indurisca, immobilizzando i rubinetti.

*L' apparecchio refrigerante ed essiccatore. Fig. 2.*

Le prime esperienze sono state eseguite, come risulta dal mio già citato studio, (1) con delle bottiglie di Wolff opportunamente disposte e mobili, ricollegate le une alle altre dai soliti giunti di gomma: tale dispositivo si presta egregiamente allo scopo, però risultano sul terreno, specie in condizioni disagiate, alcuni inconvenienti che non ne permettono l'uso generale per tutti i casi. Anzitutto è necessario troppo tempo per il collegamento dei vari pezzi fra di loro, e ciò occupa almeno 30-40 minuti in condizioni eccezionalmente favorevoli; in secondo luogo, essendo necessario lutare, con mastice, il tappo di gomma forato, contenente il tubo di vetro che pesca nella boccia, spesso, sotto l'azione dei liquidi acidi e sopra tutto di  $H_2SO_4$  ed  $HCl$  a caldo, il mastice non resiste per più di 20-25 ore: dopo di che è necessario procedere a nuove lutature.

Aggiungasi che il caricamento degli essiccatori a  $CaCl_2$  dev'essere fatto distruggendo i tappi: cosa lunga e noiosa. A Vulcano tutto ciò era possibile con relativa facilità, dato che possedevo un laboratorio ad hoc, appositamente installato: con tutto ciò le operazioni erano lunghe e laboriose. Inoltre, il grande numero di aperture rappresenta sempre un grave inconveniente, anche se ai tappi di

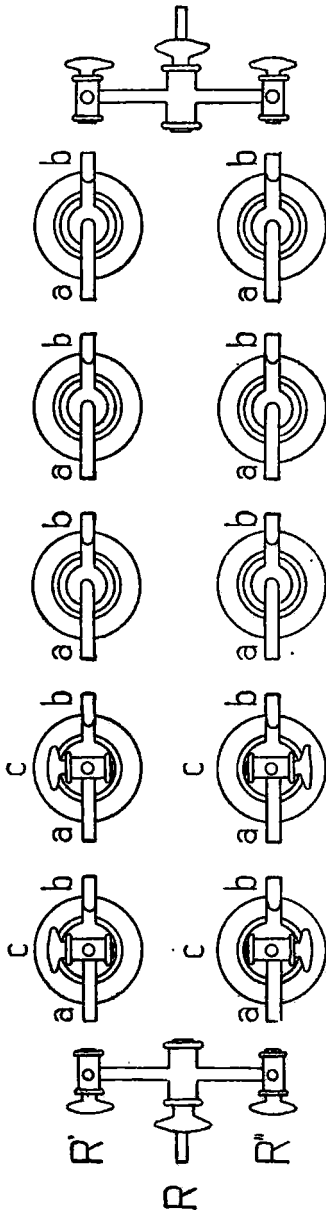
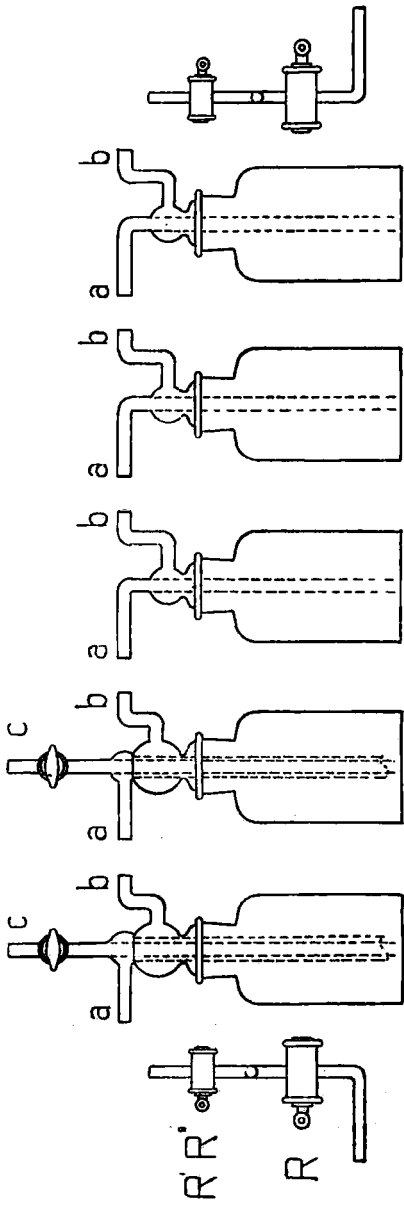


Fig. 2.

gomma si sostituiscono , come ho fatto talvolta , quelli smerigliati.

Ripetute esperienze m'hanno condotto ad un apparecchio d'uso generale e rapido che delinea nella figura 2. I requisiti fondamentali che si richiedono , sono i seguenti : rigidità dell'apparecchio, in modo che in realtà i vari pezzi costituiscano un complesso unico ; riduzione al minimo possibile delle aperture, caricamento automatico di alcune delle bocce della serie. Ho ottenuto tutto ciò come segue.

Le bocce sono in due serie, i cui elementi sono gli stessi nella successione da sinistra verso destra e cioè nel senso della corrente gassosa. I rubinetti R, R' R'', sono disposti in tal modo che al rubinetto R a 3 vie a T si ricollegli la conduttura del gas : ponendo tale rubinetto nella posizione  $\top$ ,  $\neg$ ,  $\vdash$ , rispettivamente si può mettere in comunicazione la conduttura con R' R'' e perciò con tutte le due serie di bocce ; con R' e con R'' e perciò con la serie sinistra o destra delle bocce. Ponendo il rubinetto in posizione  $\perp$ , si intercetta la comunicazione fra la conduttura e l'apparecchio. A rigor di termini si possono non costruire i rubinetti R', R'', i quali però sono di sicurezza. Essi sono, alla loro volta, riuniti con giunti di gomma alle bocce più prossime N° 1 e le varie bocce N° 1-5, N° 1'-5' sono allo stesso modo ricollegate in serie fra di loro.

Le bocce N° 1-2 hanno la stessa forma e sono a 3 vie. La N° 1 è destinata alla condensazione delle acque fumaroliche ed è immersa in una vaschetta che contiene la soluzione refrigerante. La N° 2 contiene H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> (1° essiccatore), che bisogna escludere solo se nel gas si trovano idrocarburi assorbibili dall'acido solforico, il che, fin'ora, non mi è mai avvenuto. Le due bocce sono a caricamento automatico : ciò è indispensabile per le ragioni seguenti. Allorchè il gas è già puro ed intanto continua l'aumento di volume dell'acqua di condensazione nella boccia N° 1 e l'aumento di volume nella boccia ad H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nella boccia N° 2, aprire le bocce per toglierne il liquido e sostituirlo con altro, significa dover ripristinare la purezza del gas con un nuovo lavaggio degli apparecchi. Ciò è ovviato



col dispositivo seguente : la terza via *c*, chiusa a rubinetto e pescante fino al fondo della boccia viene ricollegata con una boccia sussidiaria di lavaggio ordinaria a 2 vie, del tipo di quelle N° 3-5 del disegno, in modo che *c* comunichi con la via *a* di questa, che pesca fino al fondo. La via *b*, è munita di tubo di gomma, serrato da un morsetto a vite. Allorquando si vuole scaricare una boccia N° 1 o N° 2, si apre il rubinetto *c*; si apre il morsetto a vite e si aspira : il liquido passa dalla boccia N° 1 o N° 2 alla boccia N° 1 bis, N° 2 bis, senza che una benchè minima quantità di aria possa penetrare nelle bocce N° 1-2. Quando il liquido è giunto poco al disopra del livello di pescaggio della via *c*, si arresta l'aspirazione, si chiude il rubinetto *c*, si serra il morsetto a vite, si stacca la giuntura di gomma collegando *c* con *a* e si può vuotare la boccia sussidiaria. Per ricaricare la boccia N° 2 con nuovo  $H_2SO_4$ , si procede inversamente. Cioè, caricata la boccia sussidiaria N° 2 bis, con  $H_2SO_4$ , soffiando leggermente dalla via *b* di questa, si fa risalire l'acido per tutta la gomma della via *a* e si ricollega rapidamente questa con *c*. Per evitare le minime introduzioni di aria, la via *c*, al disotto ed al disopra del rubinetto, dev'essere occupata dal liquido residuo dell'aspirazione precedente, fatta allo scopo di scaricare l'apparecchio. Stabilito il collegamento di *a* della boccia sussidiaria N° 2 bis e di *c* della boccia N° 2, si continua a soffiare in *c* della boccia sussidiaria per operare il trasporto del liquido, il quale viene molto semplificato chiudendo il rubinetto R della conduttura e facendo funzionare l'aspiratore a potassa all'estremo della serie degli apparecchi. Operando bene, l'ingresso dell'aria è completamente evitato. Circa l'impiego della boccia N° 2 è da osservare che è meglio usare  $H_2SO_4$  solo, anzichè pallottole di pomice imbevute di questo. Ho fatto numerose esperienze coll'uno o coll'altro metodo e sono giunto alle conclusioni seguenti. Se si dispone di bocce di grande capacità, si usino pallottole di pomice ed  $H_2SO_4$ ; per bocce di piccola capacità, acido solo. Le ragioni sono ovvie.

Le bocce N° 3-5 sono destinate : N° 3 boccia di sicurezza, vuotata per evitare passaggi dell'  $H_2SO_4$  nel  $CaCl_2$  e conseguente sviluppo di  $HCl$  ; N° 4-5 bocce a  $CaCl_2$ . Piuttosto che usare una grande boccia a  $CaCl_2$ , ho preferito usarne due piccole, essendo possibile escluderne una dalla serie, quando è esaurita e, d'altro canto, non essendo possibile ricaricarle automaticamente, come le altre. L'apparecchio è completato dalla serie di rubinetti R bis, R' bis, R'' bis, di costruzione e funzionamento analogo a quelli dell'altro estremo della serie.

Le bocce sono ricollegate fra di loro da giunti di gomma. Può darsi il caso, più frequente di quel che si creda, che sia necessario escludere qualcuna delle bocce della serie. Le esclusioni si operano come segue. Anzi tutto le due serie N° 1-5 e N° 1'-5' possono funzionare assieme od indipendentemente l'una dall'altra, usando opportunamente i rubinetti R, R', R'' così come ho detto in precedenza.

Tale dispositivo permette di avere una serie sempre pronta e non esaurita, se avvengono inconvenienti ed esaurimenti nell'altra serie. Le bocce sono ricollegate fra loro da giunti di gomma serrati da morsetti a molla od a vite. In taluni casi ho usati rubinetti con le branche della lunghezza intercedente fra  $b$  ed  $a$  di due successive bocce : la pratica dice quale sia il dispositivo migliore. In caso di bisogno si possono intercalare altre bocce ad  $H_2SO_4$  e  $CaCl_2$  fra il N° 5 ed i rubinetti R' bis, R'' bis, esternamente all'apparecchio ; ma dato il fatto del possibile ricaricamento automatico dell'apparecchio e la presenza di 4 bocce a  $CaCl_2$ , questo caso difficilmente si verifica.

Tutte le precauzioni ora descritte sono state dettate da lunghe esperienze sul terreno: citerò un solo caso per tutti. Dalle lave incandescenti a  $T = 960^\circ$  dell'Etna, nel 1923, ero costretto a scaricare circa 250  $cm^3$  di acqua ogni 30', cioè mezzo litro l'ora e pure con ciò, per l'economia di  $CaCl_2$  alla quale ero costretto e malgrado l'uso di abbondante neve, i gas pervenivano ancora molto umidi nei tubi di raccolta : ciò serva di indicazione ai sostenitori dell'anidrità dell'esalazione parossismale.

*L'apparecchio da analisi. Fig. 3.*

Nel mio studio già citato ho descritto e raffigurato l'apparecchio d'analisi usato come punto di partenza per le mie ricerche sperimentali a Vulcano nel 1921. D'allora in poi ho continuato le ricerche, cercando d'eliminare le difficoltà che mi si prospettavano con l'andare dell'esperienze e credo di essere giunto alla costruzione di un apparecchio universale d'analisi, distinto in due tipi differenti: da campo e da laboratorio.

Il principio fondamentale dell'apparecchio primitivo era quello della determinazione dei gas per assorbimento globale di quelli assorbibili (p. e.  $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ ) e per differenza tutti quelli che non fossero  $\text{CO}_2$ , assorbendoli, alla loro volta, con tubi ad assorbenti solidi, per cui, dopo avere determinato p. e. la somma di  $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ , assorbivo  $\text{H}_2\text{S}$  con  $\text{CuSO}_4$  e misuravo il residuo  $\text{CO}_2$ . La differenza indicava  $\text{H}_2\text{S}$ . Il metodo, che sembra facile, nella pratica è irto di difficoltà e solo precauzioni infinite possono condurre a risultati attendibili.

Ho cercato, successivamente, di sostituire alcuni degli assorbenti solidi con altri liquidi, ed ho fissata specialmente la mia attenzione sulla sol. di Hempel ( $\text{CuSO}_4$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) per l'assorbimento di  $\text{H}_2\text{S}$ . Ma le prove sperimentali eseguite a Vulcano sono state completamente negative. Ho usato sia il liquido preparato con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puro e  $\text{CuSO}_4$  anidro: nell'uno e nell'altro caso dopo l'assorbimento di  $\text{H}_2\text{S}$  (indicato dall'annerimento di  $\text{CuSO}_4$ ), lasciando il gas nella bolla d'assorbimento, dopo un tempo più o meno lungo, esso (e cioè  $\text{CO}_2$ ) veniva assorbito completamente. Non ho studiato in quelle condizioni, se colla sol. di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puro e  $\text{CuSO}_4$  anidro, vi fosse una eventuale restituzione di  $\text{CO}_2$  analogamente a come succede per  $\text{CO}$  assorbito dalle soluzioni ammoniacali di  $\text{CuCl}$ , perchè ciò non aveva interesse pel mio scopo: m'era sufficiente constatare che è impossibile stabilire il limite in cui finisce l'assorbimento di  $\text{H}_2\text{S}$  e comincia quello di  $\text{CO}_2$ .

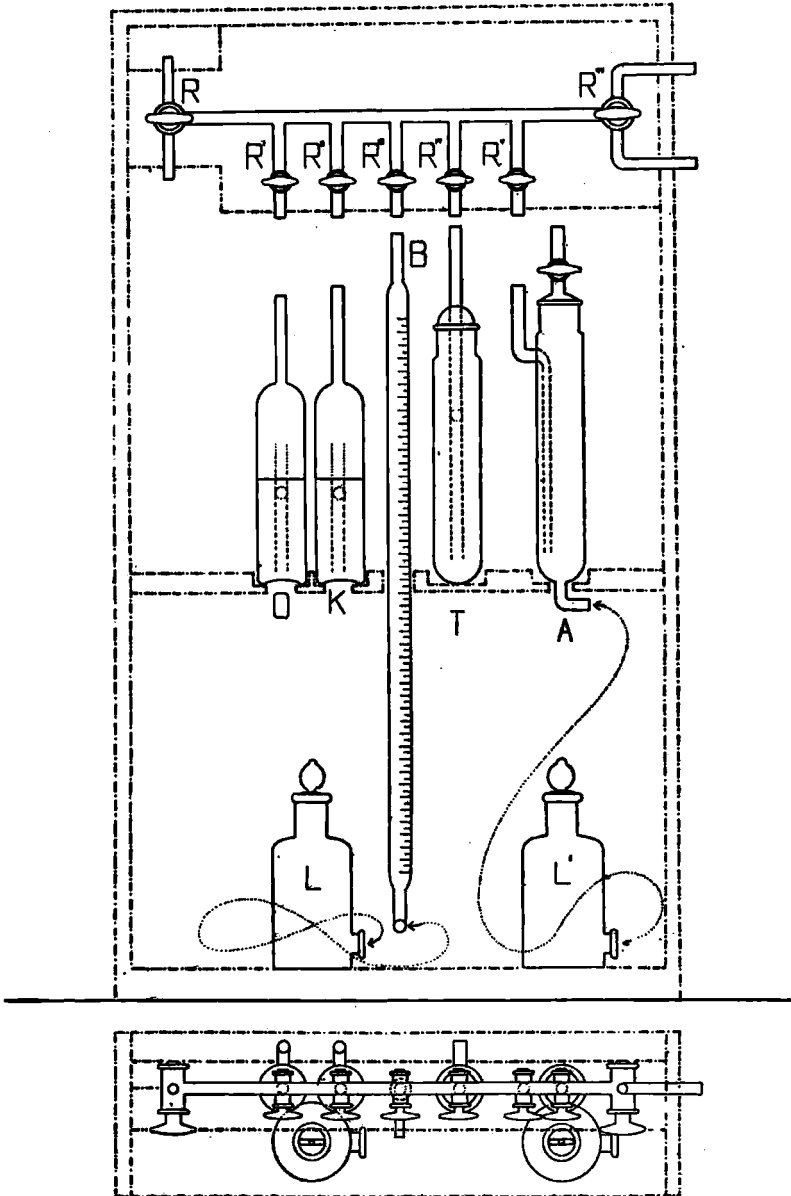


Fig. 3.

Analogamente ho studiato alcuni degli assorbenti liquidi indicati nel mio precedente studio (1) e precisamente quelli che non avevo ancora usati, ma credo inutile esporre i risultati, che in fondo hanno scarso interesse. Mi limito solo a dire che fui portato alla conclusione che era necessario modificare alcuni dei principî dell'apparecchio e la modificazione che risultò più utile fu quella di sostituire il vecchio e difficile metodo, con quello della titolazione. Cioè, determinata la scomparsa dell'ossigeno e raggiunta la purezza del gas, si determina la somma dei gas assorbibili da KOH; successivamente si titolano i gas titolabili, per mezzo di adatte soluzioni titolate contenute in apposito titolatore, nel quale si fanno gorgogliare delle quantità preventivamente misurate di gas; contrariamente a come si opera col metodo di Reich, col quale il gas gorgogliato nella sol. tit. si misura dopo. Spiegherò più oltre il perchè dell'innovazione. Tralasciando tutte le altre considerazioni e l'esposizione delle esperienze lunghe e laboriose che m'hanno condotto al risultato che considero finale, enuncierò i principî sui quali è basato l'apparecchio: 1) solidità, leggerezza, e rigidità relativa, tali da permettere il trasporto ovunque; 2) possibilità di analizzare qualsiasi miscela gassosa; 3) possibilità di eseguire qualsiasi determinazione per assorbimento, per titolazione, per combustione. Credo di aver risolti tutti questi quesiti coll'apparecchio delineato nella fig. 3 i cui pezzi sono stati costruiti da varie fabbriche italiane, dietro mie indicazioni e montati da me.

Tenendo presente che, nell'uso normale dell'apparecchio, la corrente gassosa procede da sinistra verso destra, esso è costruito in modo che la branca inferiore del rubinetto a T, R, sia ricollegata al tubo adduttore del gas (vedi fig. 1) il quale giunge in R già essiccato. La branca superiore R è destinata ad eventuali scarichi del gas o all'attacco di un aspiratore, nel caso che si voglia escludere l'intero apparecchio dalla serie del dispositivo della fig. 1.

Nel funzionamento dell'intera serie degli apparecchi, così come sono disposti nella fig. 1, l'aspiratore viene attaccato alla branca inferiore di R VI, anch'esso a T. Operato il lavaggio dell'apparecchio, facendo passare il gas in forti quantità attraverso il ponticello, azionando l'aspiratore collegato ad R VI, e posti in posizione di carica i due tubi da assorbimento O e K (contenenti il primo la sol. alcalina di pirogallolo ed il secondo una sol. al 50 % di KOH), si misura una certa quantità di gas colla buretta B e la si respinge prima in O (determinazione dell'ossigeno), poi, ad assorbimento finito dell'ossigeno, in K ed ivi si determina la somma dei gas acidi assorbiti. L'analisi definitiva, però, ha inizio solo allorché sia scomparso O dalla miscela gassosa ed il residuo non assorbibile sia il minimo costante per almeno tre determinazioni successive. Per l'analisi definitiva, la manovra procede esattamente come per la determinazione dell'ossigeno; osservando solo due precauzioni: la prima, che il gas deve passare dalla buretta al tubo K e viceversa due o tre volte, per essere sicuri di avere bene agitato il gas nelle condutture; la seconda che quando il residuo fisso è minimo, è bene misurare il volume di 6-8 burette di gas, successivamente respingendolo volta per volta nel tubo di assorbimento e determinando poi il residuo fisso globale di tutto il gas raccolto. Si diminuiscono così gli errori. Allorché sono stato in presenza di quantità di residui inferiori a 0.5 %, ho costantemente operato su 800-1000 cm<sup>3</sup> di gas, nel modo ora detto. Circa le parti dell'apparecchio ora detto, ricordo che i tubi di assorbimento sono del tipo D. F. già da me descritto; la buretta è 50 cm.<sup>3</sup>, molto lunga per avere maggiore precisione di lettura, con una scala ad intervalli ben distanziati. Determinata così la somma dei gas acidi assorbiti da KOH (=CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, HCl, nei casi più frequenti) ed il residuo fisso (N, H, CH<sub>4</sub> etc.; gas rari), rimane da stabilire la proporzione dei gas del primo gruppo, da un canto, e del secondo, dall'altro. La prima determinazione si opera come segue. Successivamente alla buretta si trova il titolatore costituito da un

cilindro di vetro della capacità di 100 cm.<sup>3</sup> circa, il quale è chiuso da un tappo smerigliato (il quale *mai* dev'essere ingrassato), traversato da un tubo di vetro che pesca al fondo del tubo e superiormente è ricollegato al rubinetto R IV. Lateralmente il tubo ha una via di scarico. Col metodo di Reich la titolazione si esegue facendo gorgogliare una certa quantità della miscela gassosa contenente il gas da titolare e misurando il volume del gas residuo in base alla quantità di acqua fluita da un aspiratore. Il volume dell'acqua fluita, più quello del gas titolato, dà il volume iniziale della miscela gassosa. Ora, a me sembra che se il metodo è buono per le analisi industriali, per le quali fu ideato, non è applicabile per le analisi di precisione e ciò per due ragioni. La prima, perchè la soluzione di jodo trattiene sempre, pel semplice fatto della presenza di acqua, delle quantità di CO<sub>2</sub> e perciò il vol. dell'acqua fluita dall'aspiratore sarà necessariamente minore di quello effettivo del gas usato. La seconda, perchè con quel metodo o non si calcola il volume del tubo che pesca nella sol. titolata, dal livello di questa fino alla chiavetta della conduttura che adduce il gas, ed allora s'introduce aria e non gas; oppure si è costretti alla noiosa calibratura del tubo. Queste, che possono essere cause minime d'errori in analisi tecniche, specie se si può disporre di alte quantità di gas (benchè ciò conduca all'uso di grandi quantità di sol. titolata od a forti concentrazioni di questa), divengono gravi nel nostro caso. Io credo d'aver evitato, almeno in parte, agli inconvenienti col dispositivo già accennato. Versata la soluzione titolata, in quantità misurata, nel cilindro T, esso viene chiuso e messo a posto. Si apre il rubinetto R IV e, soffiando dalla via laterale del cilindro T, si fa salire la sol. fin sotto la gomma di collegamento: così è già parzialmente eliminata una delle cause d'errore. Essendo il tubo capillare, il vol. residuo comincia a divenire trascurabile. Successivamente, misurato il gas nella buretta, lo si respinge, aprendo R III ed R IV, nel titolatore T. L'operazione si prosegue fino a che lo si ritenga necessario (scolorazione della sol. n/10 di J. fino al giallo-

bruno). Ciò fatto, si stacca il titolatore dal rubinetto R IV, si apre e si lava, colla spruzzetta, la canna attaccata al tappo smerigliato; indi si titola nel tubo T stesso.

Le soluzioni titolate da usare sono le solite  $n/10$ . L'eliminazione completa dell'errore dato dalla presenza di aria nel trattino superiore della condotta del rubinetto R IV si opera col calcolo del volume della condotta. È opportuno aggiungere che in tutte le determinazioni finora descritte, le condutture comprese fra i rubinetti R... R VI debbono essere piene, non del gas, ma del residuo inassorbibile del gas stesso: il che evita completamente la calibratura delle condutture stesse. Operata la titolazione di  $H_2S$ ,  $SO_2$  con sol. I  $n/10$ , e calcolata la quantità dell'uno o dell'altro esistente nella miscela esaminata, un semplice calcolo dà i volumi effettivi dei gas usati e le relative percentuali. Del caso dell'  $HCl$ , mi occuperò più oltre.

Rimane, infine, la raccolta dei residui inassorbibili, la cui percentuale è stata già determinata colla prima operazione descritta.

La raccolta di quantità sufficienti si opera sull'aspiratore A, modificazione del grande aspiratore che chiude la serie del dispositivo della fig. 1. La forma di questo, fissato all'apparecchio, differisce da quella dell'altro mobile, rimanendo però fisso il principio.

Il tubo laterale piegato a gomito, che pesca fino al fondo dell'apparecchio, si ricollega al rubinetto R V, col solito giunto a gomma. Si solleva la boccia di livello in modo che la sol. fortemente concentrata, di  $KOH$ , giunga al livello inferiore del rubinetto R V ed al disopra di quello R' V in modo da riempire il trattino di canna a questo sovrastante. Si chiude il rubinetto R' V, si apre R V e si abbassa la boccia di livello. I gas assorbibili sono tratti dalla sol.  $KOH$  ed i residui si raccolgono nel tubo. Finita l'operazione, si analizzano i gas combustibili collo stesso apparecchio o si raccolgono i residui per lo studio dei gas rari. Nel primo caso, si stacca il tubo laterale da R V e questo si ricollega con R' V; i gas si respingono nella buretta, dove se ne misura una certa quantità la



quale viene fatta passare nel combustore a filo di platino già descritto (1), il quale o si ricollega alla branca superiore di R VI o meglio al rubinetto R IV dal quale è stato distaccato il titolatore T. L'analisi procede nel modo che ho già indicato nel mio studio precedente. Se invece si devono raccogliere i gas, per l'analisi di quelli rari, al rubinetto R V si ricollega un tubo di gomma, congiunto ad un tubo da raccolta a rubinetti, ripieno di acqua e coll'estremo opposto collegato (anch'esso con tubo di gomma) ad un secondo recipiente pieno di acqua. Tutto il sistema dev'essere pieno di acqua, la quale deve giungere fino all'estremo del tubo da ricollegare con R V.

Si opera la congiunzione in modo che neppure una bolla d'aria rimanga nel sistema, il che si ottiene facilmente, opportunamente inclinando il tubo di raccolta. Poi, ponendo in quelle reciproche posizioni che la pratica consiglia, il tubo A contenente il gas e la sua boccia di livello, il tubo di raccolta pieno di acqua e la sua boccia di livello, si aprono tutti i rubinetti e si solleva la boccia di livello collegata al tubo A, abbassando l'altra: il gas si sposta da A, al tubo di raccolta, di cui si chiudono e fissano i rubinetti, ad operazione ultimata.

Benchè non abbia ancora detto alcunchè del nuovo metodo d'analisi per via volumetrica, da me studiato recentemente, credo opportuno notare che in taluni casi è necessario raccogliere i gas in una sol. pura di KOH, diluita, fino a quasi neutralizzazione della sol. L'operazione che ho eseguito, anche con metodi ed apparecchi più semplici del presente, dei quali dirò più tardi, si può eseguire anche con questo. La sol. di KOH si pone nel tubo T con qualche goccia di fenolftaleina. La canna laterale dell'aspiratore A si collega con la via di scarico laterale del tubo T, si apre il rubinetto R IV e si aspira: i gas gorgogliano nelle soluzione alcalina che fissa quelli assorbibili. L'operazione prosegue fino a debole colorazione della soluzione.

Invece di collegare A con la via laterale di T, si può anche fissare a questa un aspiratore completo del tipo di quello delineato nella fig. 1.

Di alcune altre applicazioni speciali di questo apparecchio universale dirò più oltre. Per ora è sufficiente avere descritto il suo funzionamento, rispetto ai vari casi che possono presentarsi nel corso delle esperienze.

## II.

Il sistema indicato per sommi capi nel paragrafo precedente pel prelevamento dei gas, con le variazioni necessarie caso per caso e che solo la pratica può suggerire, è utile solo per le fumarole subaeree o per il captamento di gas gorgoglianti delle acque. Per quelli contenuti nelle acque stesse, è necessario ricorrere ad altri artifici dei quali uno verte la raccolta delle acque da esaminare, l'altro lo sprigionamento del gas stesso da queste.

Il problema che credo sia quello da risolvere riguardo alle sorgenti di regioni vulcaniche, non è tanto l'analisi completa delle acque, quanto l'analisi dei gas disciolti e degli acidi liberi o combinati, trascurandone le basi. Chiarisco con un esempio. Scopo principale di una ricerca vulcanologica, in genere, è quello di stabilire quale influenza abbiano le esalazioni sulle acque marine e d'infiltrazione nella zona fumarolica o semplicemente riscaldata. Dai miei studi precedenti (2) risulta che a Vulcano le zone che si trovano in queste condizioni sono: per il mare, quella ad E dell'isola; per la terra, la pianura sabbiosa posta fra il cono attivo, Vulcanello e Lentia. In questa zona abbiamo, verso S E e S W, fumarole (Faraglione e Lentia); verso N E, sorgenti termali e fumarole sottomarine adiacenti (Porticello); in tutto il resto dell'istmo, pozzi più o meno caldi. Tutto il complesso dell'attività esalante e termica diminuisce gradualmente da S verso N e s'estende lungo la frattura che congiunge Vulcano, edif. F, con Vulcanello, edif. E: questa è la sola frattura ben delimitata che accuratissime indagini geologiche e sui fenomeni eruttivi m'hanno permesso di riconoscere sul terreno. Ora, le ricerche su questo complesso fumarolico, ad un certo punto portano alla necessità di conoscere la natura dell'influenza

che le esalazioni hanno sulle acque, e perciò, le diverse composizioni che le acque assumono sotto l'influenza dei gas eruttivi. Si debbono ricercare più precisamente HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> in soluzione od in combinazione. Ma data la natura del suolo profondamente alterato e spesso trasformato in un complesso terroso con alta percentuale di sali solubili (per lo più solfati), la ricerca delle basi diviene inutile o quasi. Ho elementi sufficienti per affermare che, in certi casi, le variazioni sono orarie: per esempio, nel caso del solfuro di ferro (che studiai nel 1916 e ritrovai nel 1921 e 1924) formantesi in mare, per azione dell'H<sub>2</sub>S, gorgogliante nelle acque, sui sali di ferro (solfati) disciolti sulla vicina costa del Faraglione di levante. Mentre le basi possono variare, rimangono relativamente fissi gli acidi o, per lo meno, le rispettive percentuali di alcuni acidi.

Partendo dal principio che è necessario determinare solo gli acidi combinati ed i gas disciolti nell'acqua, il problema è nettamente impostato ed ancora più chiaramente lo è se consideriamo che è necessario trovare dei metodi di facile applicazione sul terreno, rapidi e sicuri, dai quali sia rigorosamente esclusa la gravimetria.

Ciò posto, ho risolto il problema come segue.

Dirò a parte dei metodi volumetrici nella ricerca degli acidi combinati. Qui mi fermerò solo al problema dei gas, contenuti nelle acque. Il prelevamento dei campioni dai pozzi si esegue col metodo semplice dell'immersione di una bottiglia di cristallo, da un litro, nell'acqua; triplice lavaggio della medesima con la stessa (dopo il lavaggio preliminare con la miscela cromica ed acqua ed asciugamento); chiusura con tappo di sughero morbido, bollito a lungo in paraffina pura; legatura e paraffinatura.

Il prelevamento in mare a varie profondità richiede degli studi sul metodo da applicare e credo d'averlo risolto con la bottiglia raffigurata nella fig. 4 con la quale ho raccolto campioni fino a 25 m. avvertendo però che si può giungere fino a 50 m. Ho adottato tale apparecchio per escludere le costose bottiglie da scandaglio.

Una bottiglia di cristallo, quadrata, a pareti robuste, B, è chiusa in un'armatura metallica smontabile, la quale può essere inferiormente gravata da pani di piombo e superiormente è legata ad un cavo d'acciaio di 3 mm. La parte superiore dell'armatura porta un rubinetto ai metallo R, di cui la chiavetta è prolungata verso il lato che guarda il filo, tanto da essergli quasi rasente.

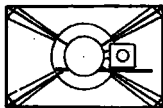
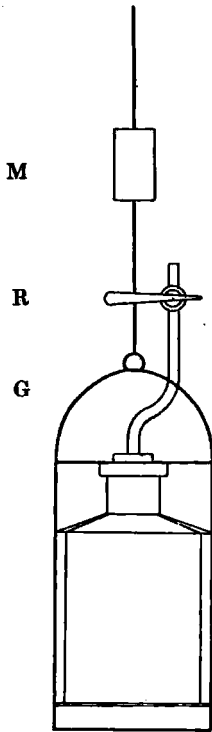


Fig. 4.

La parte superiore dell'armatura porta un rubinetto ai metallo R, di cui la chiavetta è prolungata verso il lato che guarda il filo, tanto da essergli quasi rasente. La branca inferiore del rubinetto è collegata, con un tubo di gomma G, al tappo di sughero forato nella bottiglia. Lanciando, lungo il filo, il messaggero M, di ferro, del peso conveniente, esso sposterà la chiavetta di R dalla posizione di chiusura, orizzontale, colla quale è stata immersa, portandola alla posizione verticale, di apertura. Ritirata la bottiglia così riempita, la si può vuotare o cambiare, cambiando il tappo e sostituendola con altra vuota.

Operati in un modo o in un altro i prelevamenti delle acque, è necessario procedere allo sviluppo dei gas. A rigor di termini molti di essi, allo stato di liberi, possono essere dosati per via volumetrica.

Ma poichè non è possibile il dosaggio dell'azoto, è necessario lo sprigionamento dal liquido. I metodi finora adottati implicano l'uso di apparecchi delicati e fragili e quello del riscaldamento. Ora, io credo che, per acque così ricche di gas come quelle di zone vulcaniche intensamente attive,

i metodi in quistione siano poco applicabili, perchè possono avvenire delle decomposizioni e delle trasformazioni col riscaldamento. Inoltre, nelle ricerche sul terreno, meta fondamentale delle mie esperienze, non è sempre possibile applicare il riscaldamento voluto, senza incorrere nel pericolo di rotture.

Allora ho applicato il principio dello sviluppo dei gas nel vuoto, operando secondo lo schema che segue: sviluppo dei gas nel vuoto; raccolta a bassa pressione; riduzione alla pressione normale; travasamento nell'apparecchio di analisi.

Per lo sviluppo dei gas nel vuoto ho escogitato, dopo molte esperienze, l'apparecchio della fig. 5 del quale la parte essenziale è costituita dalla bottiglia B. Essa è chiusa a t. s. cavo, e perciò formante campana, prolungato in alto da due tubi a rubinetti R R'. Superiormente la bottiglia è collegata a destra con una buretta graduata, da gas, la quale inferiormente è terminata da un rubinetto R<sup>III</sup> a tre vie, caudato; superiormente da un rubinetto ordinario R<sup>IV</sup>. I collegamenti fra la boccia da sviluppo B, la buretta ordinaria M, e la buretta a gas G, si fanno riunendo con tratti brevissimi di gomma da vuoto i rubinetti R-R<sup>II</sup> ed R<sup>I</sup>-R<sup>III</sup> (coda del rubinetto). Ciò fatto, si riempie il sistema intero di mercurio, sollevando le bocce di livello L, L' in modo che il mercurio raggiunga e superi di poco il rubinetto R<sup>IV</sup> della buretta G.; riempia al completo la boccia B e le relative condutture e risalga nella buretta M fino al limite inferiore della scala. Ciò fatto, si chiude il rubinetto R<sup>III</sup> e si abbassa la boccia L, facendo discendere il mercurio fin sotto il rubinetto R<sup>I</sup>, che viene chiuso alla sua volta. Isolata così la boccia B dalla buretta a gas G, si ripristina il livello del mercurio fino al rubinetto R, esattamente, e nella buretta M si versa l'acqua da esaminare. Si apre il rubinetto R e si abbassa nuovamente il livello del mercurio, operando così l'introduzione di una certa quantità di acqua nella beccia B. Si può anche misurare l'acqua introdotta opportunamente graduando la boccia B e ricorrendo alla calibratura di

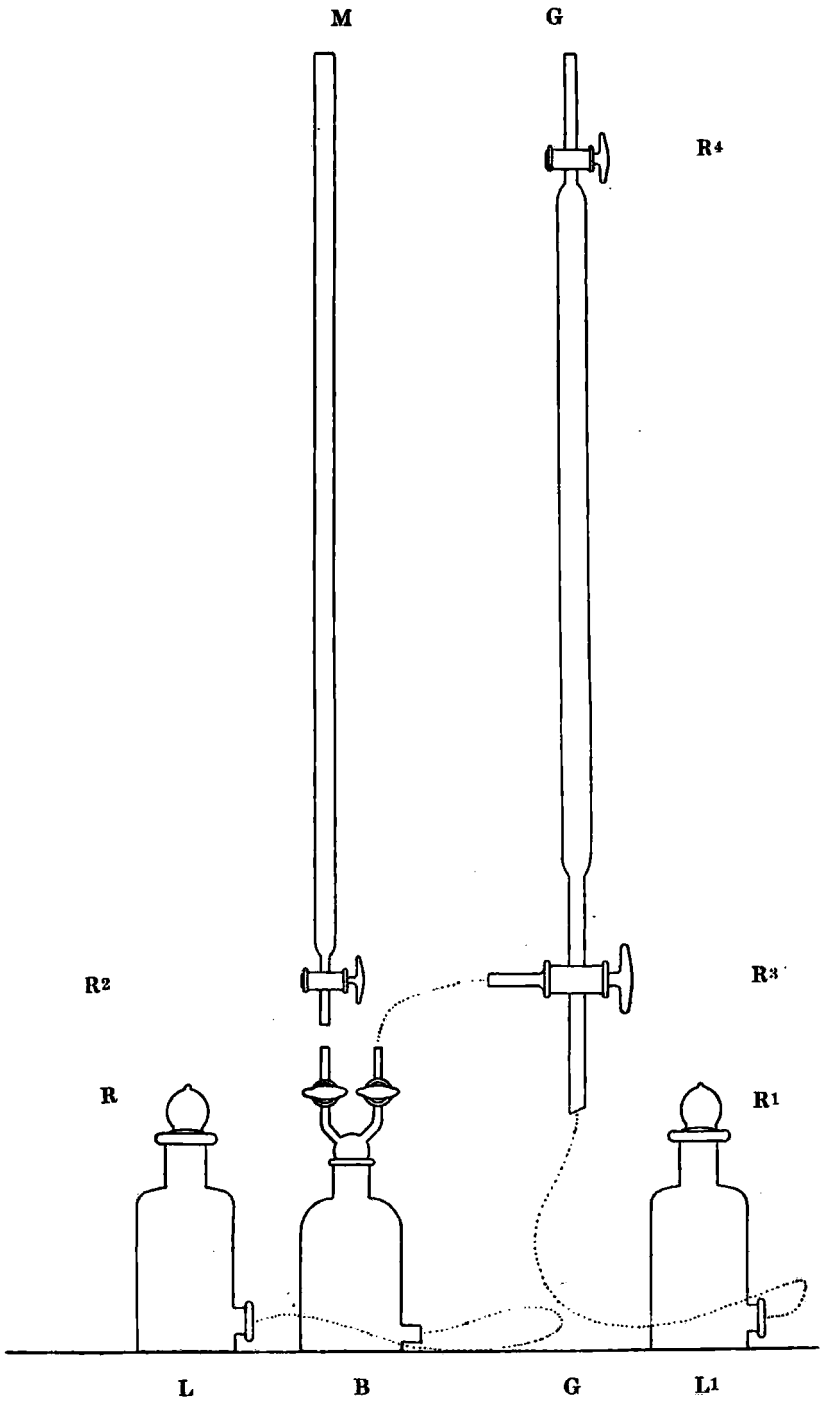


Fig. 5.

questa, p. es. per pesata. Allora è inutile la buretta da liquido M. Introdotta l'acqua, si chiude il rubinetto R e, per precauzione, si serra la gomma corrispondente con un morsetto a vite. Dopo di che si abbassa la boccia L gradualmente: si procede così alla degassificazione dell'acqua, che bisogna operare a poco a poco.

Allorquando una certa quantità di gas s'è raccolta sull'acqua, si abbassa la boccia di livello L', dopo aver messo in comunicazione questa con la buretta a gas, G, per mezzo del rubinetto a tre vie R<sup>III</sup>: si fa così il vuoto in G. Allora si pone in comunicazione questa buretta con la boccia B, girando prima il rubinetto R<sup>III</sup> e poi quello R<sup>I</sup>, tenendo sempre molto basse le bocce di livello L, L'. Il gas passa da B in G; stabilita la pressione uniforme nel sistema chiuso, si solleva rapidamente o lentamente, a seconda delle condizioni dell'esperienza (quantità del gas), la boccia L e si fa risalire il livello dell'acqua fin presso al rubinetto R<sup>I</sup>. Lo si chiude e si chiude R<sup>III</sup>. Si procede così ad una nuova degassificazione, ripetendo esattamente tutta la sudescritta operazione, mentre il gas già raccolto nella buretta G viene riportato a pressione normale, col mettere in comunicazione la boccia L' con la buretta G, aprendo il rubinetto R<sup>III</sup>, travasandolo in altra buretta e ripristinando il vuoto in G. La degassificazione è ultimata allorquando dalla superficie inferiore dell'acqua non si sviluppano più bollicine. L'operazione si agevola agitando lievemente il liquido. Nell'operazione finale di travaso del gas, bisogna scacciare quel poco che s'è fermato nella branca del tubo sotto il rubinetto R: o si tiene conto del suo volume e lo si lascia senza travasarlo, o s'inclina la boccia sul lato sinistro, spostando il gas con liquido.

Altre quantità di gas rimangono fra i rubinetti R<sup>I</sup> - R<sup>III</sup>, Le si respingono nella buretta G col modo seguente: chiusi tutti i rubinetti R'; R'', etc., si apre solo R e si solleva la boccia di livello L: l'acqua si fa effluire da B attraverso il rubinetto R e si fa in modo che il mercurio occupi tutta la boccia B, come all'inizio dell'esperienze. Allora soltanto

si aprono R<sup>I</sup> ed R<sup>III</sup> e si fa occupare del mercurio il tratto di conduttura intercedente. Dopo di che si chiude definitivamente R<sup>III</sup>.

Il resto dell'operazione non interessa descriverla, perchè è l'ordinaria analisi eseguita con l'apparecchio descritto nel cap. precedente o con quello del quale dirò nel seguente. Aggiungerò soltanto, che prima di costruire l'apparecchio ora descritto, ho fatte alcune esperienze con quello di von Slyte: esso non è applicabile alle nostre ricerche perchè è troppo piccola la quantità di acqua che si può esaminare (4 cm<sup>3</sup> che si possono, con addizioni, portare al massimo a 20): da che derivano dei forti errori dati dal calcolo.

### III.

Mentre l'apparecchio da analisi descritto nel cap. 1<sup>o</sup> è d'un tipo tale da poter essere trasportato con facilità e basato su una facile manualità, quello del quale dirò ora è essenzialmente da laboratorio ed è stato studiato più specialmente pel caso delle acque, dianzi prospettato. Poichè i principî sono gli stessi del precedente, me ne risparmio la descrizione completa, indicando solo le varianti. Esse sono le seguenti (fig. 6).

Anzitutto i rubinetti sono a vaschetta di mercurio, tranne gli estremi R, R VII dei quali R (che serve all'introduzione del gas ed allo scarico dei residui prima dell'inizio dell'analisi) è a tre vie a T; mentre R VII è a 3 vie ad  $\leftarrow$ . La disposizione delle bolle e della buretta da m ura è identica a quella dell'apparecchio della fig. 3 poichè si succedono, da sinistra verso destra, tubo a pirogallolo, tubo a potassa, buretta. A destra di questa è fissato l'apparecchio da assorbenti solidi. Seguono il titolatore e l'aspiratore, destinato, più che altro, alla raccolta dei residui di gas non assorbibili e rari.

Ho già accennato (pag. 281) come il liquido di Hempel per l'assorbimento di H<sub>2</sub>S non risponda affatto al suo scopo, almeno in presenza di CO<sub>2</sub>; d'altro canto è noto come sia



difficile assorbire separatamente HCl, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> in presenza gli uni degli altri con assorbenti solidi. Esistono una quantità di assorbenti liquidi specifici per ognuno d'essi, ma solo nel caso che siano isolati o con gas inerti. Invece, vi sono dei casi nei quali è possibile l'assorbimento con reattivi solidi ed io ho trattato la questione diffusamente nel mio già citato studio. Ho allora operato per differenza, usando gli assorbenti solidi in tubi ad U. Però, nuove esperienze m' hanno indotto ad adottare l'apparecchio della fig. 5 che consiste solo in un grosso tubo affilato ai due estremi, ricollegato inferiormente ad una boccia di livello L<sup>II</sup> e superiormente ad uno dei rubinetti dell'apparecchio da analisi, R<sup>IV</sup>. Il reattivo solido s'introduce nella bolla comprimendolo verso l'alto; poi si aggiunge il mercurio, sul quale il reattivo stesso galleggia. Sollevando la boccia L<sup>II</sup>, si spinge il reattivo, comprimendolo nella canna sovrastante la bolla, in modo da occupare tutto lo spazio di questa fin sotto il rubinetto R<sup>IV</sup>. Per l'assorbimento del gas, si abbassa L<sup>II</sup> aprendo R<sup>IV</sup>, ed esso passa nella bolla. Si richiude R<sup>V</sup>, e lo si apre solo ad assorbimento finito, per respingere il gas nella buretta. Bene operando, tutto il gas non assorbito viene respinto fuori: per questo è necessario polverizzare molto finemente il reattivo.

Per reattivi da usare rimando al mio citato studio.

Recentemente Allen e Day hanno descritto un apparecchio simile per principio, che riproduco nella fig. 7. L'inconveniente di questo è, a mio parere, rappresentato dal fatto che si tratta di un tubo d'assorbimento, mobile, da ricollegare volta per volta alla buretta da gas, cosa che ho voluto evitare per principio, per ridurre gli errori e le perdite e per non costruire un apparecchio con molti pezzi staccati. Infatti, gli Aa. sono costretti ad applicare un fattore di correzione ad ogni determinazione.

Le combustioni si operano coll'apparecchio della fig. 5 del citato studio <sup>4</sup>) il quale è costituito da un tubo di vetro infusibile nel quale è distesa una spirale di sottile filo di platino collegata a due estremi con fili di rame. Si fissa l'apparecchio (il quale è una modificazione del tubo da combustione in

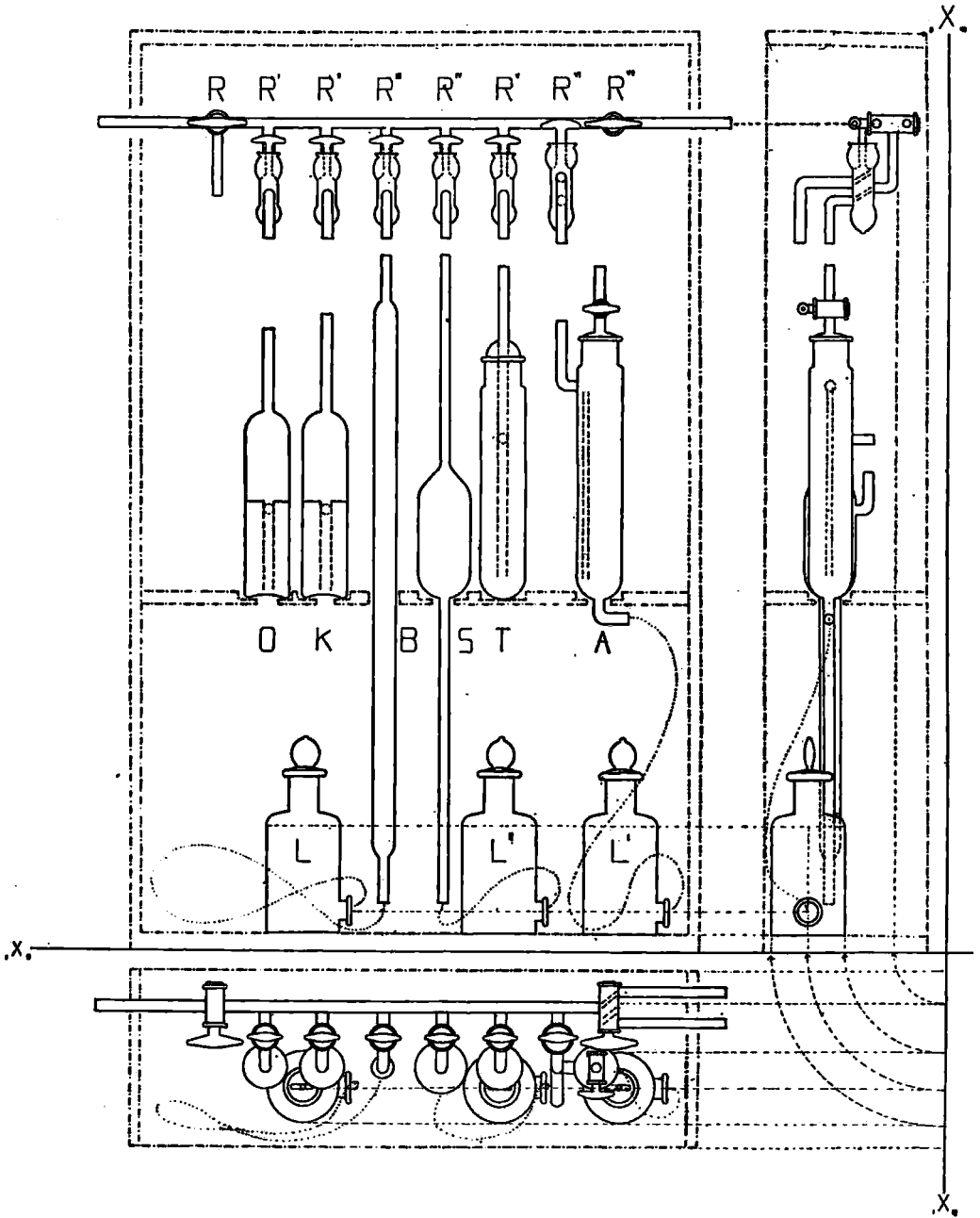


Fig. 6.

platino) al rubinetto R dell'aspiratore A nel quale si è sostituita la potassa con una sol. di NaCl in acqua distillata, disareata per ebollizione, se non si vuole usare il mercurio. I gas, che sono nella buretta B, da questa si respingono nell'aspiratore A, facendo passare attraverso il tubo

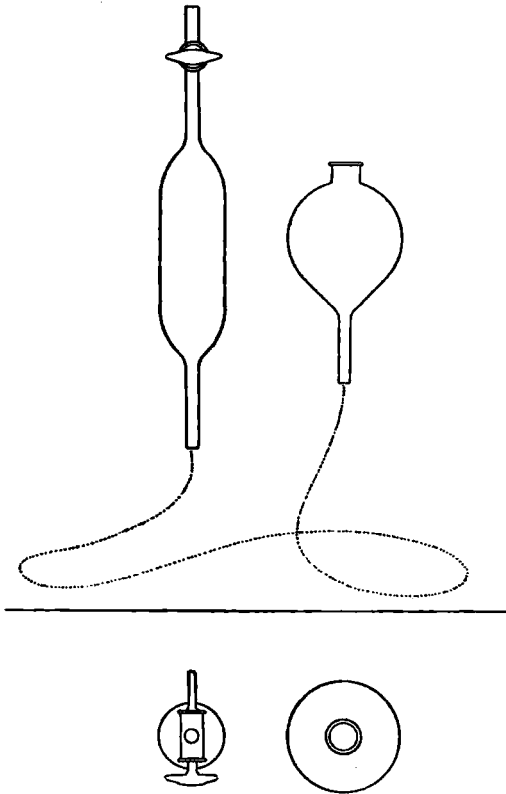


Fig. 7.

il cui filo di platino viene arroventato con accumulatore. Si fanno ripassare tre o quattro volte dalla buretta all'aspiratore e si cessa l'operazione solo allorchando il livello è costante in B. Si assorbe  $\text{CO}_2$  prodottosi:  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$  esistenti nella miscela iniziale si calcolano in base alle note formule. Nei gas di Vulcano non ho trovato nè idrogeno, nè idrocarburi.

#### IV.

Nel caso di fumarole ubicate in modo che l'accesso sia sicuro e che il lavoro sia facile, tutti gli apparecchi sudescritti sono di pratico uso. Ma non sempre è possibile il lavoro in tali condizioni ed allora ho studiato un mezzo più rapido, ma sicuro come i precedenti, basato sul seguente principio.

Si raccoglie il gas in una soluzione di potassa o di soda e da questa soluzione si determinano i gas assorbiti. La determinazione si può operare con facilità per via gravimetrica, ma poichè ho tenuto sempre presente il fatto d'escludere la gravimetria, per potere eseguire ovunque le determinazioni, ho dovuto studiare i varî metodi volumetrici applicabili e sono giunto ad uno col quale è possibile, fin' ora, la determinazione di HCl; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sotto forma di solfati); H<sub>2</sub>S (sotto forma di solfuri e solfidrati); CO<sub>2</sub> (sotto forma di carbonati). Gli ultimi tre metodi li ho ridotti a jodometria. Per non uscire dai limiti prefissi della nota presente, per ora voglio limitarmi alla sola descrizione del metodo di prelevamento dei campioni.

Premetto che con questo metodo è facile la determinazione dei gas acidi ed un po' meno quella dei loro rapporti con quelli residuali, non assorbiti dalla potassa. Se si vogliono determinare i primi, trascurando i residui azotici e combustibili, è sufficiente montare sulla fumarola la canalizzazione alla quale si attacca direttamente l'aspiratore della fig. 1 contenente una sol. concentrata di potassa commerciale, con cui si procede ad una prolungata, per quanto possibile, aspirazione, per il lavaggio delle condutture e per eliminare, quanto meglio si può, l'ossigeno del quale, con questo metodo, non si determina la scomparsa. Solo dopo un certo tempo si procede alla sostituzione dell'aspiratore, chiudendo la conduttura ed applicandone uno con una sol. diluita di potassa pura, alla quale si aggiungono alcune gocce di fenoltaleina. Poi si procede come per l'aspirazione ordinaria, fino a colorazione debolmente

rosea della soluzione e cioè fino a quasi sua neutralizzazione. Si hanno così due parti distinte : la sol. che contiene tutti i gas acidi (vedi sopra) ed il residuo costituito da aria, azoto dell'esalazione, gas rari ed eventualmente gas combustibili.

Se si vogliono determinare i gas acidi soltanto (HCl, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>) si raccoglie solo la soluzione. Se invece si vuol determinare il complesso, il residuo si raccoglie tutto e si travasa in un tubo da raccolta come ho indicato a pag. 287. Il liquido si conserva in bocce a tappo di gomma. Sulle due parti si procede alle ricerche analitiche necessarie.

Sul residuo gassoso si eseguono le seguenti determinazioni: O, N, gas rari, H, CH<sub>4</sub>. Siccome l'ossigeno non subisce variazioni nella miscela, poichè non v'è la presenza di gas ossidabili, si può applicare il calcolo, che dà l'aria. Il resto è residuo azotico dell'esalazione. Sulla sol. di KOH, si applicano le ricerche analitiche coi metodi ordinari o con quelli che descriverò a suo tempo.

Con un prelevamento così effettuato, è chiaro che noi abbiamo solo alcuni elementi per ricostruire la composizione centesimale del gas. Infatti, il rapporto fra tutto quanto non è assorbibile e quanto viene assorbito da KOH è possibile calcolarlo misurando il volume totale dei gas raccolti sulla potassa e riferendo poi ciò alla quantità di gas calcolati coll'analisi di aliquote del liquido e riferendo poi questi valori al vol. totale di liquido raccolto. Perciò è necessario che nulla vada perduto del liquido iniziale dell'assorbimento.

Ma ciò, pure dando risultati attendibili, non li dà perfettamente sicuri, non tanto per le perdite che possono essere ridotte al minimo e che in fondo sono insignificanti, date le grandi quantità di gas e liquido su cui si può operare, quanto perchè, non avendo modo di stabilire l'istante nel quale sparisce l'ossigeno, può esserne rimasto nelle condutture e questo reagisce in esse alterando la composizione della miscela. A questo inconveniente non si può ovviare che o applicando un apparecchio per la determi-

nazione della scomparsa dell'ossigeno, oppure usando addirittura l'apparecchio da analisi della fig. 3: ma allora si ricade nell'inconveniente dianzi accennato, pel quale mi sono prospettato il caso presente.

Faccio notare che col metodo ora descritto è inutile interporre i refrigeranti e gli essiccatori: soltanto si deve avere la precauzione, se si opera su esalazioni molto acquose, di non eccedere nella quantità di soluzione messa nell'aspiratore, perchè la soluzione aumenta rapidamente di volume per l'aggiunta dell'acqua dell'esalazione.

Io non ho trascurato, nella serie di esperienze che ho eseguite a Vulcano, di raccogliere simultaneamente i gas nei tubi di raccolta e sulla potassa. Ma allora, date le condizioni del terreno, ho preceduto a questa seconda raccolta, usando l'aspiratore a potassa A dell'apparecchio d'analisi, riempito di sol. di KOH pura e raccogliendo poi questa. Nel caso in cui sia possibile l'uso di tutto il dispositivo delineato nella fig. 1, questo è il metodo migliore, poichè è possibile determinare: la scomparsa dell'ossigeno e la quantità di residuo fisso, da cui si calcola poi, con sicurezza, la percentuale di tutti i componenti.

## V.

L'esposizione dei metodi studiati sarà seguita da quella dei risultati discussi delle esperienze operate a Vulcano, all'Etna ed a Napoli. Per ora mi limito a portare a conoscenza degli studiosi questi apparecchi, soprattutto per le ragioni seguenti. Malgrado che esistano già migliaia di analisi di gas vulcanici, eseguite da principio specie sui vulcani italiani, più recentemente su molti dei vulcani della Terra, noi non possiamo ancora risolvere neppure due dei quesiti fondamentali dell'esalazione vulcanica: quella del tenore in  $H_2O$  dell'esalazione parossismale e quella del variare delle percentuali dei gas acidi col variare della temperatura. Una delle ragioni principali di questa impossibilità di giungere ad una soluzione dei problemi è dovuta soprattutto all'inaccettabilità del 95 % delle ana-

lisi che possediamo, per una ragione o per un'altra. La principale è quella data dal fatto che i gas non sono stati raccolti esenti da aria e l'ossigeno è l'elemento fondamentale perturbatore nelle miscele di gas acidi. Un'altra è l'insicurezza e la diversità dei metodi di analisi fin'ora usati. Da ciò deriva che è necessario studiare dei metodi i quali permettano la raccolta dei gas puri ed un metodo unico, sicuro e rapido d'analisi, per uniformare le ricerche. In sott'ordine, date le difficoltà di indagine sul terreno, è necessario anche trovare metodi rapidi e sicuri di prelevamento dei campioni.

Ora, con gli apparecchi studiati e descritti, io credo d'avere contribuito alla soluzione dei tre problemi: prelevamento dei gas puri; prelevamento rapido nei casi difficili; metodi di analisi sicuri che vengano adottati con una certa uniformità. Spero che coloro che si occupano di queste ricerche vogliano studiare e suggerire utili modificazioni ai metodi ed agli apparecchi e vogliano eseguire anche delle ricerche sull'argomento.

R. ISTITUTO MINERALOGICO DI NAPOLI  
Ottobre 1925

- 
- (1) DE FIORE O. — Studi sull'esalazione vulcanica — I. Metodi di raccolta ed analisi quantitative dei gas sul terreno—Acireale (Orario delle Ferrovie) 1922 — 8°/54, 5 figg.
  - (2) DE FIORE O. — Studi sull'esalazione vulcanica — II. Le analisi di gas vulcanici dell'Italia dal 1855 al 1921 — Acireale (Orario delle ferrovie) 1922. 8°/ 39 XXXIII.
  - (3) PIUTTI A. e BOGGIO LERA E. — Sui gas nobili delle esalazioni vulcaniche — R. A. S. Napoli (3) XXX 92-99-1924.
  - (4) Cfr. nota 1; fig. 5.