

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *Nuovi studi sui gas dei soffioni boraciferi di Larderello* (<sup>1</sup>). Nota di C. PORLEZZA e G. NORZI, presentata dal Socio R. NASINI.

In una Nota precedente (<sup>2</sup>) abbiamo già avuto occasione di esporre alcune ricerche da noi eseguite, in rapporto all'emanazione radioattiva, sul gas di Larderello; in tale Nota abbiamo altresì accennato ai lavori anteriori eseguiti dai professori Nasini, Anderlini, Levi, Salvadori su tale interessante gas. Di questi ultimi va specialmente citata, per quanto riguarda le ricerche attuali da noi intraprese, la prima Memoria sulle emanazioni terrestri italiane (<sup>3</sup>), nella quale del gas in discorso venne fatto uno studio analitico e spettroscopico, che, dati i mezzi d'indagine allora a disposizione, è assai completo. Però non era ancora stato trovato il metodo di Dewar per la separazione dei gas nobili, nè, per allora, poterono detti autori eseguire studi con apparecchi a grande dispersione; dati i risultati a cui i citati autori erano giunti e che avremo occasione di rammentare nel corso di questa Nota, per consiglio del prof. Nasini intraprendemmo un nuovo studio di detto gas usando i metodi di ricerca più esatti, oggi conosciuti.

Rammentiamo che tale gas contiene, tra anidride carbonica ed idrogeno solforato, circa il 94 % di gas assorbibili dalla potassa; e che, quindi, anche quantità relativamente grandi di gas portate in laboratorio, forniscono una quantità di residuo abbastanza piccola. Abbiamo quindi operato l'assorbimento di essi gas sul posto, facendo passare il gas attraverso grandi colonne contenenti soluzione concentrata di potassa e raccogliendolo in un grande gassometro; naturalmente, siccome il gas esce misto a vapore, tra la presa di questo e le colonne si è interposto un serpentino per la condensazione del vapore ed un separatore per lo scarico dell'acqua prodotta. Si riuscì in questo modo a portare in laboratorio più di 200 litri di gas contenenti meno dell'1 % di anidride carbonica; il gas era chiuso in damigiane il cui riempimento venne effettuato per spostamento d'acqua.

Da analisi preliminari e da successive più esatte da noi eseguite, risulta che il gas non è gran che differente, per composizione, da quello esaminato

(<sup>1</sup>) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

(<sup>2</sup>) Questi Rendiconti, vol. XX, I sem., pag. 932 (1911).

(<sup>3</sup>) R. Nasini, F. Anderlini, R. Salvadori, Gazz. Chim. It., vol. XXVIII, I, pag. 100.

dagli autori citati; uniamo qui sotto i numeri da noi trovati e, per confronto, quelli riportati nella Memoria menzionata:

	Nasini, Anderlini e Salvadori	Porlezza e Norzi
Anidride carbonica . . . . .	92,0	92,2
Idrogeno solforato . . . . .	2,0	2,0
Metano . . . . .	1,9	1,78
Idrogeno . . . . .	2,4	2,45
Ossigeno . . . . .	0,2	0,18
Residuo . . . . .	1,5	1,39
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

*Ottenimento dei gas rari.* — L'eliminazione dell'idrogeno e del metano venne operata nel solito modo, cioè facendo passare ripetutamente il residuo di gas inerti su ossido di rame rovente. Quanto all'eliminazione dell'azoto, avendo dovuto più volte preparare il residuo di gas nobili, si seguirono diversi metodi: prima il metodo comune col magnesio o col miscuglio Maquenne ( $Mg + CaO$ ); poi il metodo descritto da F. Henrich<sup>(1)</sup>, consistente nel far scintillare il gas con ossigeno facendo formare l'arco ad azoto: una circolazione di potassa assorbe l'ipozotide formantesi man mano. Benchè questo metodo sia abbastanza rapido, pure non ci è riuscito ottenere con esso buonissimi risultati, causa la mancanza di corrente alternata<sup>(2)</sup>; abbiamo quindi trovato preferibile l'assorbimento con tornitura di calcio metallico, metodo già usato da Henrich stesso e da Guntz e Bastett<sup>(3)</sup> per preparare l'argo.

La purificazione finale, allo scopo di togliere le ultime tracce d'azoto rimaste, venne eseguita servendosi di uno dei metodi anzidetti, ma operando a piccola pressione ed estraendo man mano il gas con una pompa a mercurio. In queste condizioni era possibile accertarsi che si estraeva gas senza azoto; bastava mettere (come si è fatto) un tubo di Geissler fra il tubo contenente il calcio e la pompa, ed osservare collo spettroscopio, per accertarsi se il gas che si estraeva era puro o no; ad ogni modo, dopo il Geissler era saldato un robinetto a pozzetto di mercurio, in modo da poter isolare l'apparecchio ove il gas non si fosse manifestato convenientemente puro.

*Analisi spettroscopica dei gas rari.* — Questa parte delle ricerche venne eseguita basandosi sul noto metodo di Dewar, e per prima cosa si operò il frazionamento dei gas nobili, separando la parte assorbita dal carbone alla temperatura dell'aria liquida da quella che rimaneva libera: a tale scopo si fece passare il residuo ottenuto dopo eliminazione dell'azoto,

(1) Zeit. f. Elektroch., vol. 15, pag. 749 (1909).

(2) Noi abbiamo usato un interruttore Wehnelt.

(3) Bull. soc. chim. [3] 35, 404 (1909).

attraverso serbatoi contenenti carbone di noce di cocco e immersi nell'aria liquida; naturalmente, il carbone veniva prima fortemente scaldato nel vuoto, al fine di eliminare i gas occlusi.

Dopo questo trattamento la parte che rimaneva libera veniva estratta e raccolta in una buretta: la frazione che rimaneva occlusa veniva poi di nuovo liberata riscaldando il carbone, la si estraeva e si raccoglieva a parte.

Col gas di queste due frazioni vennero preparati diversi Geissler, e gli spettri da questi forniti furono studiati sia allo spettroscopio, sia con spettrografo a prismi e a reticolo.

Dalle numerose osservazioni e fotografie eseguite risultò che la parte più leggera (non assorbita dal carbone) è costituita da elio puro senza traccia di neo o di altri gas; la parte più pesante invece (assorbita dal carbone) si dimostrò costituita da argo, anche usando la scarica con condensatori.

Per quanto dunque si riferisce alla presenza dell'argo e dell'elio nel gas in esame, restano confermate le ricerche di Nasini, Anderlini e Salvadori, esposte nel già citato lavoro. A questo proposito dobbiamo osservare che le righe  $\lambda = 534, 533, 532$  rimarcate dai predetti autori <sup>(1)</sup>, non compaiono sulle nostre lastre, benchè alla loro identificazione si siano specialmente rivolte le nostre ricerche; forse esse appartengono al secondo spettro dell'idrogeno, il primo spettro del quale era fornito dai tubi di Geissler sottoposti all'osservazione; forse ancora tali linee, essendo assai deboli, sfuggono allo studio fatto con grandi dispersioni. Quanto alla presenza di altri gas rari, possiamo dire che non abbiamo avuto alcun indizio della presenza di neo; per ciò che concerne il cripto e lo xeno noi abbiamo sottoposto il residuo di gas pesanti (assorbiti dal carbone alla temperatura dell'aria liquida) al trattamento con carbone a  $-75^\circ$  ( $\text{CO}_2$  solida ed etere) ed abbiamo esaminato spettroscopicamente il gas assorbito con questo mezzo; tale esame non ci ha rivelato nulla di nuovo oltre l'argo. Poichè però secondo i lavori di Ch. Moureu il cripto e lo xeno si devono ritenere presenti in tutte le emanazioni terrestri, ci proponiamo di ritornare in seguito su questo punto usando il metodo di Moureu, cioè facendo operare l'assorbimento dal carbone a  $-23^\circ$  (cloruro di metile bollente).

*Determinazione del contenuto in elio.* — Dalla Memoria più volte citata risulta come l'elio sia contenuto, rispetto all'argo, nella proporzione del 33 %. Siccome però tale dato è riferito unicamente alla visibilità della  $D_3 = 5875$  dell'elio nel miscuglio (come abbiamo notato, non esisteva allora il metodo di Dewar) secondo i dati di Collie e Ramsay <sup>(2)</sup>, abbiamo

<sup>(1)</sup> Tali righe erano infatti collegate ad una eventuale presenza del coronio ( $\lambda = 5303,26$ ) nel gas in istudio.

<sup>(2)</sup> Proc. Roy. Soc., 59, pp. 257-270 (1896).

creduto opportuno eseguire una determinazione più esatta; a tale scopo siamo partiti dal miscuglio di argo (completamente purificato nel modo detto) e lo abbiamo sottoposto al trattamento con carbone e aria liquida estraendo e raccogliendo il gas non assorbito; anche qui un tubo di Geissler interposto tra l'apparecchio e la pompa permetteva di riscontrare la purezza dell'elio estratto. Ridotte le letture a 0°, 760 mm. e allo stato secco, si è avuto che 15 cm.<sup>3</sup> di miscuglio hanno fornito 5,8 cm. di elio, da cui risulta che detto miscuglio conteneva il 39 % circa di elio. Sebbene questo numero discordi alquanto da quello sopra riportato, dobbiamo ricordare che nel lavoro citato viene asserito che l'elio si trova nella proporzione del 33 % almeno.

Il residuo di azoto, argo ed elio viene ad avere, con questo dato, la seguente composizione:

	Nasini, Anderlini, Salvadori	Porlezza e Norzi
Azoto . . . . .	97,00	97,10
Argo . . . . .	2,01	1,77
Elio . . . . .	0,99	1,13
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

E l'analisi completa del gas viene quindi ad essere rappresentata dai numeri seguenti:

Anidride carbonica . . . . .	92,2000
Idrogeno solforato . . . . .	2,0000
Metano . . . . .	1,7800
Idrogeno . . . . .	2,4500
Ossigeno . . . . .	0,1800
Azoto . . . . .	1,3500
Argo . . . . .	0,0245
Elio . . . . .	0,0155
	<hr/> 100,0000

*Contenuto in emanazione radioattiva.* — La determinazione di questa grandezza fu eseguita in modo analogo a quella già da noi esposta in una Nota precedente <sup>(1)</sup> riguardante il tufo radioattivo di Fiuggi. Per le presenti ricerche fu però usato un elettroscopio diverso da quello allora adoperato: e però abbiamo dovuto campionare anche questo. Esporremo brevemente i dati che ci hanno servito a ciò, riferendoci, per quanto riguarda il dettaglio dei calcoli, a quel nostro lavoro. Per la campionatura del nuovo elettroscopio, munito di campana da 9300 cm.<sup>3</sup>, si usarono gr. 0,0235 di peceblenda al 55 % di uranio metallico; la soluzione in acido nitrico di essa, lasciata

(<sup>1</sup>) Questi Rendiconti, vol. XX, I sem., pag. 935 (1911).

a sè per due giorni, ha dato (usando il procedimento di Strutt, già menzionato nella Nota citata) all'elettroscopio una dispersione di 430 volt-ora (detratta la dispersione normale); e siccome in questo tempo la frazione di emanazione prodotta ammonta a circa il 28 % di quella con cui la quantità di radio presente nella peceblenda pesata sarebbe stata in equilibrio radioattivo, risulta che, se detta soluzione fosse stata lasciata a sè per un tempo infinito, avrebbe dato all'elettroscopio una caduta di 1535.5 volt-ora.

D'altra parte, la quantità di radio collegata ai 0.0235 di peceblenda è (assumendo ancora che a 1 gr. di uranio nella peceblenda siano uniti  $7.4 \times 10^{-7}$  gr. di radio)  $9.546 \times 10^{-9}$  gr.; e siccome, secondo i dati di Rutherford (1), 1 gr. di radio sta in equilibrio radioattivo con 0.6 mm.<sup>3</sup> di emanazione, risulta che  $0,6 \times 9.546 \times 10^{-9} = 5,7276 \times 10^{-9}$  mm.<sup>3</sup> sarà la quantità di emanazione che dà nel nostro apparecchio la caduta di 1535,5 volt-ora. Allora, ricordando che nello stesso apparecchio il gas naturale dava una dispersione di 12000 volt-ora, ne viene che

$$\frac{12000 \times 5.7276 \times 10^{-9}}{1535.5} = 44.76 \times 10^{-9} \text{ mm.}^3$$

rappresenta la quantità di emanazione contenuta nei 9300 cm.<sup>3</sup> (quant'è la capacità della campana dell'elettroscopio) di gas esaminati; in un metro cubo di gas, tale quantità ammonta quindi a

$$44.76 \times 10^{-9} \times \frac{1000}{9.3} = 4.813 \times 10^{-7} \text{ mm.}^3 \text{ circa,}$$

che, ammesso il dato di Rutherford, starebbe in equilibrio radioattivo con  $\frac{4.813 \times 10^{-6}}{0.6} = 8.02 \times 10^{-6}$  gr. di radio.

A questo punto dobbiamo osservare che in una loro Nota i professori Nasini, Anderlini e Levi (2) trovano che la quantità di emanazione suddetta ammonta a  $1,5 \times 10^{-5}$  per m.<sup>3</sup> di gas; tale numero viene da essi dedotto per confronto colla radioattività di gas, e colla emanazione sviluppata da soluzioni di bromuro di radio puro.

La differenza, abbastanza grande, risiede però principalmente nel fatto che detti autori adottano il dato di Ramsay e Soddy (3), secondo il quale la quantità di emanazione prodotta da 1 gr. di radio è di  $3 \times 10^{-6}$  mm.<sup>3</sup> per secondo, mentre in oggi viene accettato il valore di Rutherford (4) che fissa in  $1.28 \times 10^{-6}$  mm.<sup>3</sup> per secondo l'ammontare della stessa quantità.

In altra Nota esporremo le deduzioni che si possono trarre dai numeri più sopra riportati ed in specie dal rapporto del contenuto in emanazione e di quello in elio del gas in istudio.

(1) P. Curie, *Traité de Radioactivité*, Paris 1910, vol. II, pag. 165.

(2) Questi Rendiconti, vol. XIV, 2° sem., pag. 70 (1905).

(3) Proc. Roy. Soc., vol. 73, pag. 346 (1904).

(4) Phil. May. XVI, 311 (1908).