

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

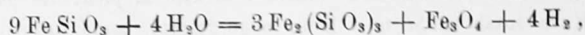
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Vulcanologia. — *Ricerche sulle esalazioni dell'Etna* ⁽¹⁾.
Nota II di G. PONTE, presentata dal Corrisp. GIOV. DI-STEFANO ⁽²⁾.

Le importanti considerazioni del Brun sulla anidrit  delle esalazioni vulcaniche primarie sono state accolte favorevolmente dalla maggior parte degli studiosi, tanto pi  che ricerche fisico-chimiche, fatte su una serie di minerali, ne hanno gi  dato per via indiretta una conferma.

La induzione del Gautier, che silicati ferrosi come l'olivina, l'augite e l'orneblenda, si ossiderebbero formando magnetite secondo la formola



non pu  invocarsi in sostegno dell'ipotesi della presenza di considerevole quantit  di vapor d'acqua disciolto nel magma. Vero   che il fenomeno della opacizzazione dell'orneblenda   frequentissimo nelle rocce basaltiche e sembra avvenga in un periodo della cristallizzazione della roccia in cui questo minerale nel magma non ha ancora acquistato una certa stabilit , tanto che ne   ridisciolto per la formazione di augite; ma   ancora in discussione ⁽³⁾ se tale instabilit  avvenga per un processo chimico o fisico. Il Preuner ⁽⁴⁾ ha dimostrato sperimentalmente che i composti ferrosi non sono facilmente ossidati dall'acqua ad elevata temperatura; quindi non   il caso di immaginare delle reazioni, che ancora non hanno avuto alcun riscontro, quando indagini pi  immediate portano a conclusioni contrarie.

E. Suess ⁽⁵⁾, ribadendo la « teoria delle emanazioni » dello Tschermak ⁽⁶⁾, sostenne che il vapor d'acqua riscontrato nei vulcani si formi nelle alte regioni del camino eruttivo appena l'idrogeno, che accompagna le altre esalazioni del magma, si combina con l'ossigeno dell'aria, e venne alla conclusione che « la quantit  di acque freatiche (vadoses Wasser) tendono ad aumentare con il sopraggiungere continuo di acque di nuova formazione » (juvenile Wasser).

L'illustre geologo sostenne ancora che il vapor d'acqua esalante dai vulcani non   tutto proveniente dall'ossigeno assorbito dalla combustione

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia e vulcanologia di Catania.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 9 ottobre 1914.

⁽³⁾ Fr. Becke, T. M. P. M. 16, 1897, pag. 327.

⁽⁴⁾ G. Preuner, *Das Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff u. Wasserdampf*. Zeitschr. f. phys. Chemie, 47, 1904, pag. 385.

⁽⁵⁾ E. Suess, *Ueber hei e Quellen; Verhandlungen der gesellschaft deutscher Naturforscher u. Aerzte*. Leipzig, 1902.

⁽⁶⁾ Tschermak, *Ueber den Vulkanismus als kosmische Erscheinung*, Sitzungsber. d. k. k. Akademie d. Wissenschaften, Wien, 75 Bd., I Abt. 1877.

dell'idrogeno, ma una buona parte proviene dalle acque freatiche che arrivano alla isogeoterma di evaporazione. Così anche il Suess ammetteva che una gran parte del vapor d'acqua esalante dai vulcani sia dovuto ad un fenomeno epigenetico; e se egli non ha parlato di anidrità del magma, d'altro canto lo ha implicitamente ammesso dicendo che l'acqua si forma per la combustione dell'idrogeno, esalazione primaria del magma, in contatto con l'ossigeno dell'aria.

Il Brun ha trovato nella teoria dello Tschermak e del Suess la via per venire direttamente alla anidrità del magma. In contrapposizione alla teoria del Brun si troverebbero le osservazioni recenti fatte dal Day, e dal Shepherd al Kilauea (¹). Questi autori, considerando dapprima il problema dal punto di vista teorico, non sono rimasti convinti degli argomenti portati dal Brun in sostegno della sua teoria. Le misure igrometriche del Brun, dicono essi, dovettero esser fatte in una atmosfera non satura per ottenere vicino alla nuvola vulcanica una quantità minima d'umidità uguale a quella dell'aria; ed inoltre la temperatura dei gas al momento dell'emissione non era lontana dai 1200°. Quest'ultimo punto ha fatto pensare, più che altro, come mai l'ossido di carbonio e l'idrogeno riscontrati fra i gas vulcanici (²) possano rimanere inerti a 1200° senza subire una immediata trasformazione, la quale dovrebbe incominciare nella colonna lavica ascendente quando la pressione diminuisce, e seguirsi fino al momento dello sprigionamento dei gas dalla soluzione viscosa.

Guidati da tali preconcetti, il Day e il Shepherd si sono azzardati ad avvicinarsi al fondo del cratere e a raccogliere direttamente i gas esalanti dalla lava liquida fuori del contatto con l'aria. Una fontana di lava elevantesi su uno dei bordi del lago di lava si era trasformata, per consolidazione successiva, in una specie di cupola. Dalle strette fessure che attraversavano le pareti della lava consolidata si potevano vedere durante la notte brillare delle fiamme bluastre, le quali indicavano: 1°) che esisteva un eccesso di pressione nell'interno della cupola; 2°) che i gas sfuggenti dalla lava liquida venivano in contatto coll'aria per la prima volta all'uscita dalla cupola.

In un momento favorevole venne inserito un tubo metallico in una delle fessure dietro le fiamme; questo tubo era rilegato, per mezzo di un altro di circa 7 m., ad una batteria di 20 tubi collettori, ciascuno della capacità di mezzo litro, ed in fine ad una pompa a pistone della capacità di litri 2,5 per colpo. Il calore enorme, che scottava i piedi, potè, appena permettere ai due vulcanologi di estrarre soltanto per 15 minuti i gas esa-

(¹) Day et Shepherd, *L'eau et les gaz magmatiques*, Compt. rend., 157, an. 1913, pp. 658-961.

(²) A. Gauthier, Comptes rendus, tom. 132, 1901, pag. 58; R. T. Chamberlin, *The gases in Rocks* (Publications of the Carnegie Institution of Washington, n. 106, 1908.

lanti dalla cupola. Analizzato il contenuto dei tubi, della capacità complessiva di 10 litri, fu riscontrata la presenza di 300 cm³ di H₂O, la quale teneva dei sali in soluzione. Eccone i risultati:

	Tubo n. 1	T. 2	T. 3	T. 8	T. 11	T. 17
CO ₂	23.8	58.0	39.8	62.3	59.2	73.9
CO	5.6	3.9	5.5	3.5	4.6	4.0
H ₂	7.2	6.7	?	7.5	7.0	10.2
N ₂	63.3	29.8	?	13.8	29.2	11.8
SO ₂	in soluz.	1.5	51.6	12.8	in soluz.	in soluz.
Gas rari	—	—	—	—	—	—
Idrocarburi	—	—	—	—	—	—

Il tubo n. 3, da quanto affermano gli autori, conteneva 50 cm³ d'acqua resa lattiginosa dallo zolfo libero; questa, filtrata, non diede, con il nitrato di argento acido, alcuna traccia di cloro, mentre i tubi nn. 1 e 2 ne contenevano una quantità considerevole; ciò non pertanto, tenendo presente che 1000 furono i litri di gas che passarono in 15 minuti per i tubi collettori della capacità complessiva di 10 litri, il tenore in cloro risultò inferiore a 0,02 %. Queste ricerche hanno confermato le induzioni fatte *a priori* ed hanno portato il Day ed il Shepherd alle seguenti conclusioni:

« 1°) Ad una temperatura superiore a 1000° i gas riscontrati nelle esalazioni non possono coesistere in equilibrio, ma entrano in reazione già nel magma lavico ascendente. Di più le reazioni (H₂ + SO₂, H₂ + CO), che avvengono, sviluppano una quantità di calore sufficiente a cambiare notevolmente la temperatura della massa fusa. Questa attività chimica dovrà raggiungere il suo massimo alla superficie al momento dello sprigionamento nell'atmosfera, e le proporzioni dei gas reagenti debbono variare in ogni bolla rompentesi sulla lava liquida; ciò è chiaramente dimostrato dalle variazioni nelle proporzioni relative dei diversi gas contenuti in ciascuno dei tubi che noi abbiamo studiato.

« 2°) Le esalazioni contengono incontestabilmente dell'acqua della quale si son raccolti 300 cm³ condensati nei tubi collettori ».

Siccome questi risultati e queste conclusioni sono in perfetta opposizione con la teoria del Brun, è necessario di considerarli nel giusto loro significato.

La grandezza delle bolle gassose nella lava è direttamente proporzionale alla viscosità di essa; se la lava è poco viscosa, cioè molto fluida, allora le bolle sono piccolissime. Quando le bolle di lava sono molto grandi, ciò significa che la temperatura della lava si è abbassata. Così le grosse bolle che si sprigionavano dalla cupola del Halemauuan durante le esperienze del Day dimostrano invece che la lava era poco fluida, e quindi la sua temperatura era relativamente bassa. Le fiamme bluastre viste brillare fra le pareti

della lava consolidata sono state viste anche sul fronte delle colate laviche dell' Etna, nei blocchi che si staccavano dalla massa di lava frammentaria, e tali blocchi non avevano nell'interno una bolla che contenesse dei gas. Il Day ed il Shepherd affermano che al primo colpo di stantuffo l'acqua incominciò a condensarsi nei tubi di vetro in quantità considerevole, e che l'azoto raccolto nei 20 tubi, della capacità complessiva di 10 litri, non contenendo dell'argo, gas presente nell'aria, non lasciava dubbio che il vapor d'acqua provenisse dal magma, cioè appartenesse alle esalazioni vulcaniche primarie. Ma se i detti vulcanologi già affermano che le proporzioni dei gas esalanti variavano in ogni bolla rompentesi sulla lava liquida, non è improbabile che durante i primi e rapidi colpi di stantuffo (26 colpi al minuto primo, che significano il passaggio di 66 litri di gas per i 20 tubi della capacità complessiva di 10 litri) la pressione dei gas esalanti dalla cupola sia variata; e durante una depressione, avvenuta nella medesima, sia penetrata nei tubi alquanto aria, il cui ossigeno, combinandosi con i gas combustibili, abbia prodotto quella considerevole quantità d'acqua riscontrata. Nell'ultimo momento poi, o perchè si rallentò il movimento della pompa, o perchè giusto il gas veniva fuori dalla bolla con eccessiva pressione, nei tubi si raccolsero soli gas primari esenti da qualsiasi traccia di argon.

Il Day ed il Shepherd dovrebbero ripetere l'esperienza avendo cura di far penetrare i gas nei tubi lentamente e stando accorti che in una eventuale interruzione delle esalazioni non vi sia la possibilità di raccogliere anche i gas dell'aria i quali, come si è visto, agiscono variamente, a seconda della temperatura della lava.

Finchè non si arriverà a poter raccogliere, fuori del contatto dell'aria, con un mezzo sicuro ed inconfutabile, i gas esalanti dal magma eruttivo, rimarrà discutibile la teoria del Brun. Certo, sinora, i fenomeni osservati e le esperienze fatte sono una bella prova in favore della teoria della anidrità del magma; ma occorrono ulteriori osservazioni fatte con oculatezza durante le eruzioni dei vulcani.

Il Wolff ⁽¹⁾ ha voluto affermare che in contraddizione alla legge del Brun si trovano le osservazioni fatte dal Fouqué ⁽²⁾ durante l'eruzione etnea del 1865, dalle quali risulta che le numerose fumarole alla più alta temperatura contengono vapor d'acqua. Ciò non è esatto perchè, il Fouqué, nella lettera che scrisse al Deville da Giarre il 10 marzo 1865, così si esprime parlando delle fumarole: « Vous les avez divisées en fumerolles sèches, « fumerolles acides, fumerolles alcalines et fumerolles carboniques.

« Les premières sont caractérisées par la présence du chlorure de sodium, et par l'absence de la vapeur d'eau et des vapeurs acides ou alcalines.

⁽¹⁾ F. von Wolff, *Der Vulkanismus*, I Band, 1914, pag. 567.

⁽²⁾ Fouqué, *Sur l'éruption de l'Etna, du 31 janvier 1865*. Comptes rendus, tome 60, 1865, pp. 551 e 552.

lines. Elles correspondent au *maximum* d'intensité volcanique. On le ren-
contre sur la lave encore incandescente. La seconde espèce de fumerolles
se reconnaît à l'acidité des vapeurs émises, et formées d'acide sulfureux,
d'acide chlorhydrique, de chlorures de fer, avec accompagnement d'une
grande quantité de vapeur d'eau. Les fumerolles de la troisième espèce
sont alcalines, et renferment les chlorhydrate et carbonate d'ammoniaque.
Enfin, les dernières contiennent principalement l'acide sulphydrique,
l'acide carbonique et même le gaz des marais ».

Piuttosto, in tale osservazione del Fouqué, si trova implicitamente la
conferma della anidrità nelle esalazioni magmatiche. La presenza del vapor
d'acqua nelle altre fumarole meno calde è poi una conferma della seconda
legge del Deville, che il Brun ha così espresso: « la constatazione della
temperatura è sufficiente a caratterizzare lo stato di un vulcano ». Su questo
ordine di idee il Fouqué così continua nella sua lettera: « Non seulement,
quand on s'éloigne du centre d'éruption, on rencontre les fumerolles dans
l'ordre précédemment indiqué, — ce que j'ai constaté par de nombreuses
analyses faites sur place, — mais encore sur une même coulée de lave
j'ai eu le bonheur de pouvoir montrer à M. Silvestri, qui me faisait
l'honneur de m'accompagner, au centre de la coulée, des fumerolles sèches,
plus près du bord, des fumerolles acides, et, tout à fait au bord, des
fumerolles alcalines. Dans toutes ces fumerolles, quelles qu'elles soient,
l'air atmosphérique qui accompagne les vapeurs est toujours dépouillé
d'une partie de son oxygène; il n'en contient plus généralement que 18
à 19 pour 100, et dans certaines fumerolles alcalines la proportion d'oxy-
gène peut encore s'abaisser au-dessous de ce chiffre ».

Ai risultati analitici dei gas esalanti dall'Etna, esposti nella Nota I,
i quali sono così evidenti da non lasciare alcun dubbio sulla anidrità
dei gas primarii del magma e sull'influenza dell'ossigeno dell'aria, si ag-
giunge una serie di ricerche, fatte per studiare più particolarmente questa
influenza dell'aria atmosferica sulla lava, che hanno permesso di ricavare
i seguenti risultati: Alcune fumarole delle ernzioni etnee del 1910 e 1911,
la cui temperatura oscillava dai 350 ai 720°, rimasero attive per molti
mesi nella parte centrale delle colate, e più precisamente ove, per la debole
pendenza del suolo, maggior quantità di lava si era accumulata. In seguito,
ad ogni precipitazione meteorica, che avveniva sulla lava, queste fumarole
esalavano abbondante vapor d'acqua, mentre durante il tempo asciutto erano
secche. I gas raccolti, durante il periodo in cui le fumarole erano secche,
introducendo tubi a vuoto a profondità ove la corrente era più forte, ana-
lizzati, hanno dato i seguenti risultati:

N ₂	80,56 p. c.
O ₂	17,84
H ₂ O	0,43
CO ₂	0,21
Gas rari	0,96

L'aria ambiente ha dato:

N ₂	77,75 p. c.
O ₂	20,68
H ₂ O	0,61
CO ₂	0,05
Gas rari	0,91

Queste analisi mostrano in modo evidente che i gas esalanti da queste fumarole sono gli stessi gas dell'aria che, passando per la lava rovente, perdono l'ossigeno trattenuto dagli elementi ossidabili della lava stessa.

Mauzelius ⁽¹⁾ ha riscontrato che i minerali, i quali contengono FeO, polverizzati in presenza dell'aria, subiscono una sensibile ossidazione, e sono stati fatti vari esperimenti per evitare l'ossidazione dei minerali durante la polverizzazione; Hillebrand ⁽²⁾ ha trovato che il basalto polverizzato nell'aria per 30 minuti, e dell'altro polverizzato sotto l'alcool per lo stesso tempo, danno una differenza da 5 a 12 centigrammi nella percentuale del FeO, e la differenza è tanto maggiore, quanto più dura la polverizzazione.

Dalle ricerche fatte sulla lava etnea del 1911 ⁽³⁾ è risultato che non è soltanto la prolungata polverizzazione che ha influenza sul contenuto in FeO, ma anche la durata del riscaldamento in contatto con l'aria. Difatti, la lava molto porosa e superficiale diede, dietro l'analisi, una considerevole diminuzione nel contenuto di FeO rispetto alla lava compatta; e le fumarole calde, esalanti solo vapor d'acqua con reazione neutra, avevano tutt'intorno uno strato rossastro d'ossido di ferro, il quale dimostrava che il vapor d'acqua, in presenza dell'aria, agisce, sulla lava rovente, come energico ossidante.

I risultati di alcune esperienze fatte in laboratorio ne danno una più completa conferma.

Una determinata quantità di aria, della quale si conosceva esattamente la percentuale di ossigeno, era fatta passare in corrente continua, mediante l'apparecchio del prof. N. Pollie ⁽⁴⁾, in un tubo di vetro duro scaldato al rosso e contenente una quantità pesata di lava dell'Etna del 1910, ridotta in granuli. Un manometro ad aria libera segnava colle sue variazioni di livello la quantità di ossigeno che veniva assorbito dalla lava rovente. Due grammi di lava contenente il 6,50 % di FeO avevano in 11 ore

⁽¹⁾ R. Mauzelius, *Sveriges Geol. Undersökning, Arsbok*, I, n. 3, 1907.

⁽²⁾ W. F. Hillebrand, *Analyse d. Silikat- u. Karbonatgesteine*, Deut. Aus. Leipzig, 1910, pag. 160.

⁽³⁾ G. Ponte, *Studi sull'eruzione etnea del 1910*, Atti R. Accad. Lincei, vol. VIII, ser. 5^a, 1910, pag. 23.

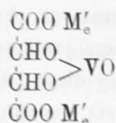
⁽⁴⁾ J. Chem. Soc., 1889, pag. 110.

assorbito il 4,4 % dell'aria contenuta nel tubo, cioè cm³ 22 di ossigeno. Dopo tali esperienze la lava, analizzata, più non conteneva tracce di FeO.

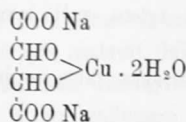
Ripetuta l'esperienza con solo ossigeno, la stessa percentuale di gas venne assorbita in circa 2 ore. A temperatura più bassa l'assorbimento fu notevolmente più lento. Resta quindi provato che la lava è tanto più ossidabile in presenza dell'ossigeno dell'aria, quanto più elevata è la sua temperatura, e che i fenomeni vulcanici determinano una notevole sottrazione di ossigeno dall'aria, sia per la combustione di alcuni gas magmatici, sia per l'ossidazione lenta della lava: nel primo caso si ha produzione di vapor d'acqua; nel secondo, sottrazione dell'umidità atmosferica, poichè gli elementi ossidati tendono ad idratarsi.

Chimica. — *Vanadilsalicilati* ⁽¹⁾. Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

In una Nota recente ⁽³⁾ ho descritto alcuni vanadiltartrati aventi la formula generale

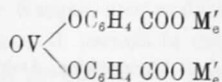


analoghi al cupritartrato di sodio



descritto da Bullnheimer e Seitz ⁽⁴⁾.

Siccome è noto che il rame bivalente può sostituire, oltre che l'idrogeno di ossidrili alcoolici, anche quello di ossidrili fenolici, mi è parso interessante di ricercare se tale proprietà fosse comune anche al radicale vanadile, e sono stato condotto a preparare una nuova serie di composti del vanadio, i vanadilsalicilati, che hanno la formula generale



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale dell'Università di Ferrara.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 17 ottobre 1914.

⁽³⁾ Rendic. Accad. Lincei (1914), II, 47.

⁽⁴⁾ Ber., 33, 17 (1900).