

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI
1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1924

Spettrografia. — *Applicazione dell'analisi spettrografica alla ricerca di elementi rari in materiali italiani.* Nota preliminare di C. PORLEZZA e A. DONATI, presentata dal Socio R. NASINI ⁽¹⁾.

Già in precedenti Note ⁽²⁾ uno di noi aveva riscontrato la grande utilità connessa all'applicazione di tal metodo di analisi, che, richiedendo solo un tempo relativamente breve, può dare in molti casi preziosi indizi e servire di controllo e completamento all'analisi ordinaria, specialmente per quel che riguarda la identificazione di certi elementi rari o poco comuni che non danno altrimenti reazioni caratteristiche, o che sono presenti solo in piccola quantità.

Dalle ricerche allora esposte, inizialmente intraprese per consiglio del prof. Nasini, sono risultati anche alcuni fatti e alcune modificazioni del metodo originale di Urbain che qui riassumiamo:

1°) oltre a servirsi essenzialmente della parte violetta ed ultravioletta dello spettro d'arco, alla quale Urbain limita esclusivamente l'esame, può essere di grande utilità, specialmente in alcuni casi, di studiare lo spettro anche nella regione estendentesi verso il rosso, usando uno spettrografo che in questa regione dia una dispersione sufficiente;

2°) come in casi particolari era stato fatto da Urbain, e come nel citato lavoro è stato mediante esempi dimostrato, l'analisi globale pura e semplice del materiale in esame andrebbe completata in due modi: *a*) con l'esame spettrografico dei precipitati ottenuti nei singoli gruppi analitici e del residuo insolubile, eliminando se occorre la silice; *b*) con l'esame spettrografico di precipitati o residui ottenuti nel frazionamento dei precipitati dei singoli gruppi, nel caso specialmente in cui sia riuscito non abbastanza netto il risultato della ricerca precedente.

Le ricerche che sono oggetto della presente Nota hanno avuto essenzialmente lo scopo di estendere l'indagine spettrografica ad altri materiali naturali italiani, principalmente rocce, per individuare possibilmente elementi che per la loro natura o quantità possono sfuggire, specie se presenti in

⁽¹⁾ Presentata nella seduta del 13 gennaio 1924.

⁽²⁾ C. Porlezza, *Analisi spettrografiche di minerali e rocce in relazione alla presenza di elementi rari*, Pisa, Tip. Mariotti, 1921; Id., *Lo spettro d'arco del silicio in relazione all'analisi spettrografica*, Rend. Acc. Lincei, vol. XXXIII, 1° sem. 1924, pag. 193.

tracce; nello stesso tempo si desiderava stabilire, possibilmente, la presenza di elementi finora non risultati presenti in materiali italiani.

Pur riserbando di continuare e di completare queste ricerche e di darne al più presto una esposizione dettagliata e definitiva, desideriamo mettere in rilievo lo scopo del nostro lavoro ed alcuni dei risultati a cui siamo giunti, sembrandoci che essi possano offrire qualche interesse non solo per i casi particolari da noi considerati, i quali più specialmente si riferiscono a rocce, ma anche nel caso di minerali ben definiti; da un punto di vista più generale riteniamo poi che cosiffatti studi possano anche portare un contributo al modo di presentarsi dei vari elementi nello spettro d'arco.

Sotto questo aspetto le presenti ricerche si riconnettono ad altre che abbiamo in corso e in parte già ultimate, riguardanti gli studi sulla identificabilità e sensibilità spettrografica degli elementi col metodo dello spettro d'arco, analogamente a quanto han fatto Hartley, Pollock e Leonard e ultimamente De Gramont per lo spettro di scintilla; in queste ultime indagini abbiamo variato, oltre alle concentrazioni, anche la natura delle altre sostanze presenti, in modo da poterci riferire alle vere e proprie analisi spettrografiche.

Così crediamo di poter anche giungere, per quanto riguarda l'identificabilità, a poter stabilire in quali casi il metodo spettrografico, usufruendo dello spettro d'arco darà risultati più proficui, ottenendo utili indicazioni sul modo più conveniente di applicare tale metodo.

Speriamo anzi di poter trarre dalle ricerche sulla sensibilità spettrografica di ciascun elemento dei dati di riferimento di notevole importanza per poter anche apprezzare, sia pure in via di larga approssimazione, come può in parte farsi del resto anche per l'analisi qualitativa ordinaria, la quantità di ciascun elemento trovato.

In questa Nota preliminare riassumiamo intanto i risultati ottenuti dall'applicazione di tale metodo d'indagine analitica allo studio di alcuni materiali italiani che hanno avuto e che hanno attualmente anche per noi uno speciale interesse.

Alcune ricerche sono state eseguite da noi in collaborazione: analisi del tufo di Fiuggi, analisi della terra di Capri, analisi del granito di Castel d'Oria. Altre ricerche su campioni di lave dello Stromboli e di granito ha eseguite il dott. Donati da solo. Le fotografie son state prese tutte nella regione dello spettro compresa fra 4800 e 3850 Angström circa, poichè in questo momento siamo privi di uno spettrografo a quarzo, del quale speriamo però di poter disporre tra breve.

Tufo di Fiuggi. — Questo tufo così interessante dal punto di vista della sua radioattività ed anche perchè costituisce la principale roccia mineralizzatrice dell'acqua di Fiuggi, è già stato ripetutamente studiato. Ne fu eseguita una analisi qualitativa e quantitativa dal prof. F. Ageno, che già lo trovò costituito da numerosi elementi (rame, ferro, alluminio, titanio, man-

ganese, uranio, vanadio, calcio, bario, magnesio, sodio, potassio, litio, silice, acido fosforico, acido solforico, acido carbonico).

Fu contemporaneamente oggetto di studio da parte dei proff. R. Nasini e M. G. Levi per quel che riguarda la notevole radioattività e la possibilità di una concentrazione da esso di materiali radioattivi.

In seguito uno di noi si dedicò al dosamento dell'uranio e dei gas in esso contenuti e poi in collaborazione con L. Sicardi riprese lo studio della concentrazione delle sostanze radioattive in esso contenute.

Recentemente eseguendo l'analisi spettrografica globale abbiamo potuto identificare in parte gli elementi riconoscibili dell'analisi spettrografica col metodo dello spettro d'arco, fra quelli trovati già dal prof. Ageno e precisamente: ferro, alluminio, titanio, manganese, vanadio, calcio, bario, magnesio, potassio, silicio.

Il rame, l'uranio non han date righe perchè contenuti solo in tracce, e anche perchè la loro sensibilità nella zona studiata non è molto elevata; per il rame va tenuto conto anche dal fatto che tracce ne contengono anche i carboni da noi impiegati.

Il sodio ed il litio non si son potuti identificare, perchè presentano righe sfumate e che cadono in una zona che, nella fotografia in parola, presenta un fondo continuo di discreta intensità.

Tuttavia da questa prima analisi abbiamo potuto dedurre la presenza anche dello stronzio e del cromo non trovati nella analisi qualitativa per via umida.

Abbiamo quindi iniziato il frazionamento del tufo nel modo che esponiamo succintamente: facendo digerire il tufo con acido cloridrico a bagno maria abbiamo separato dapprima il residuo insolubile. L'analisi spettrografica di questo ha permesso di trovare lo zirconio; tale elemento fu anzi concentrato dal residuo in modo da ottenere una fotografia assai ricca delle sue linee caratteristiche.

Dalla soluzione cloridrica del tufo si è fatto dapprima separare la grande quantità di ferro presente per mezzo dell'ebullizione in presenza di acetato ammonico; contemporaneamente son risultati eliminati anche il titanio e in parte anche la silice con un po' di alluminio.

Dopo aver eliminato l'acido acetico ed i sali ammoniacali siamo passati alla precipitazione del secondo gruppo; esso è risultato insolubile in solfuro sodico, e l'analisi spettrografica, in esso ha accertata la presenza del piombo.

Il precipitato del terzo gruppo poi si è dimostrato assai ricco di terre rare: infatti abbiamo trovate molte linee del cerio e del lantanio ed anche le linee più caratteristiche dello scandio, del neodimio, dell'ittrio e dell'itterbio; esso conteneva poi oltre all'alluminio anche del cromo (già comparso con alcune righe anche nell'analisi globale), e tracce di altri elementi, rimasti come impurezze, dei gruppi successivi (manganese, calcio, bario, stronzio).

Nel precipitato del quarto gruppo abbiamo identificato il cobalto previa eliminazione del manganese e per via umida anche il nichel il quale però non aveva dato righe sufficienti per l'identificazione.

Riassumendo, col sussidio dell'analisi spettrografica abbiamo potuto identificare nel tufo di Fiuggi i seguenti elementi prima sfuggiti all'analisi ordinaria: cobalto, nichel, piombo, cromo, stronzio, zirconio, ittrio, itterbio, cerio, lantanio, scandio, neodimio.

Terra di Capri. — La terra di Capri era stata oggetto di studio per la sua rilevante radioattività: in seguito a ricerche di F. Giesel (¹), questi poté ottenere da 60 chilogrammi di terra coltivabile (dal precipitato di solfato di bario ottenuto in soluzione cloridrica per concentrare una parte del radio) una piccola quantità di ossalati di terre rare del gruppo del cerio, in cui l'autore stesso aveva riconosciuta la presenza del didimio (nel lavoro è detto semplicemente: « forti linee del didimio »). Così anche per la terra di Capri volemmo tentare una ricerca più vasta degli elementi meno comuni. Il campione della terra adoperata ora stato ad uno di noi gentilmente fornito dal dott. Cuomo e prelevato nella stessa località, dove anche Giesel aveva raccolto il suo.

Il metodo di concentrazione fu analogo a quello già usato per il tufo di Fiuggi e fu eseguito su circa 25 grammi di sostanza.

Si poté identificare nel residuo insolubile accanto alla silice il titanio e per selezionamento rilevare anche la presenza dello zirconio sebbene in piccolissima quantità.

Il precipitato del secondo gruppo conteneva piombo e rame. Nel terzo gruppo, dopo eliminato il ferro, titanio, ecc., furono riscontrati ancora l'ittrio, l'itterbio, il cerio, il lantanio ed anche il neodimio, mentre lo scandio non dette una reazione tale da poter essere identificato con sicurezza. Risultarono presenti inoltre il manganese, cobalto, cromo, bario, stronzio, calcio. Il litio fu ricercato e trovato coll'osservazione spettroscopica oculare.

Complessivamente dalla analisi della terra di Capri si sono avuti i seguenti elementi: piombo, rame, ferro, titanio, alluminio, zirconio, silicio, ittrio, itterbio, cerio, lantanio, neodimio, cobalto, manganese, vanadio, cromo, bario, stronzio, calcio, magnesio, potassio, sodio, litio.

Granito di Castel d'Oria. — Il granito roseo di Castel d'Oria è anche esso sensibilmente radioattivo. Già il Serra aveva da esso separata la biotite ed aveva trovato che questa conteneva uranio.

Per quanto tale dato non potesse da uno di noi, con L. Sicardi, venire confermato, pure era stata riconfermata la radioattività di tale roccia ed era stata anche eseguita una concentrazione delle sostanze radioattive in esse contenute. Per quello che riguarda le presenti ricerche, una piccola porzione

(¹) Berichte, 38, I, pag. 132 (1915).

di granito sottoposta all'analisi spettrografica globale ha dato come risultato la presenza dei seguenti elementi: manganese, stronzio, titanio, calcio, bario, ferro, vanadio, cromo, potassio, alluminio e inoltre indizio della presenza dello scandio, dell'ittrio e dell'itterbio; pur avendo a disposizione piccola quantità di campione fu tentata anche in questo caso una concentrazione.

Da una fotografia ottenuta dal residuo insolubile in acidi, dopo eliminazione della silice con acido fluoridrico, si identificarono le righe del manganese, titanio, stronzio, calcio, bario, ittrio, itterbio, assai deboli però per i due ultimi elementi citati.

Da una seconda fotografia ottenuta dal precipitato del terzo gruppo, dopo eliminato il ferro ed il titanio, si ebbero le righe del cromo, manganese, alluminio, titanio, stronzio, calcio, bario, ittrio, itterbio, scandio. Così i primi risultati avuti relativamente alle terre rare venivano completamente controllati.

Campioni di lava dello Stromboli. — Tre campioni di lava nera dello Stromboli, raccolti dal prof. Platania della università di Catania, ed inviati insieme a materiali eruttivi di altra specie al prof. Nasini, appunto per sottoporli all'analisi spettrografica, furono sottoposti a questa indagine e i tre spettrogrammi ottenuti furono confrontati fra loro. Sebbene i tre campioni presentassero colorazioni leggermente diverse, gli spettrogrammi non indicavano alcuna differenza qualitativa. Si limitarono quindi i trattamenti ad uno solo dei campioni per poter controllare ed eventualmente integrare i risultati forniti dall'analisi globale; questa aveva intanto permesso di identificare bario, cromo, potassio, stronzio, titanio, magnesio, silicio, calcio, alluminio, manganese e di intravedere la presenza dello scandio e dell'itterbio. Dall'analisi del 2° gruppo risultò la presenza di tracce di piombo; da quella del precipitato del 3° gruppo risultò confermata la presenza dello scandio e dell'itterbio; siccome anzi lo scandio risultava in quantità relativamente alta, fu tentata una seconda concentrazione per potere identificare di questo elemento il magg'or numero possibile di righe. Dall'insieme degli spettrogrammi ottenuti si può prevedere che tale lava contenga anche l'ittrio, sebbene la indagine spettrografica non abbia permesso di dedurne con sicurezza la presenza. Nel precipitato del 4° gruppo sono risultati presenti oltre al manganese, il cobalto e il nichel (quest'ultimo è risultato presente nell'analisi per via ordinaria). Per maggiore sicurezza, e questo vale anche per i materiali di cui è stato precedentemente parlato, è stato fatto anche il confronto con miscugli artificiali dei principali elementi riscontrati; in complesso in queste lave sono risultati presenti:

Mn, Sr, Ti, Ca, Fe, Ba, K, Al, Pb, Mg, V, Cr, Co, Ni, Sc, Yb, (Y).

Concludendo le ricerche ora esposte, pur avendo carattere preliminare e soprattutto provvisorio, inquantochè l'esame è stato forzatamente limitato ad una sola regione dello spettro, appaiono aver fornito risultati di un certo interesse, in ispecie riguardo allo scandio che, per quanto ci consta, è stato trovato in Italia solamente dal prof. Artini nell'esame della *bazzite* del granito di Baveno.

In successive Note esporremo i dettagli dell'indagine, che, ripetiamo, potrebbe integralmente applicarsi anche ai minerali, e speriamo di poter riferire anche sull'esame della parte ultravioletta.

Vulcanologia. — *I gas magmatici della lava dell'Etna raccolti col metodo dell'inalazione.* Nota di G. PONTE, presentata dal Socio MILLOSEVICH (1).

In una Nota pubblicata in questi Rendiconti nel maggio 1922 (2) descrissi un apparecchio, col quale mi ripromettevo di raccogliere i prodotti volatili e gassosi delle lave fluide, prima che essi venissero a contatto con gli agenti atmosferici.

Il procedimento consiste nell'inalare nella lava un gas inerte e nel ritornarlo a raccogliere con le esalazioni che esso trascina.

L'inalatore può anche servire ad introdurre una corrente d'aria, di vapor d'acqua o d'altro mezzo ossidante nella lava per studiare le reazioni che vengono provocate.

In seguito alle recenti osservazioni, che hanno permesso di stabilire un'azione nettamente riducente dei magma basici (3), è stata scartata l'antica ipotesi acquosa, cioè che le lave fluenti possano tenere in soluzione del vapor d'acqua; però nella serie delle ricerche sinora fatte mancavano esperimenti sul terreno e questi sono stati fatti nelle lave della recente eruzione dell'Etna.

La bocca eruttiva laterale sul fianco NE del cono terminale dell'Etna, attiva sin dal 1911, nel maggio scorso diede delle piccole colate, che mi permisero di compiere, in condizioni eccezionalmente favorevoli, le esperienze che vengo a pubblicare.

Il 15 maggio aiutato dal custode dell'Osservatorio Etneo, Alfio Barbagallo, e dalla guida Matteo Galvagna, potei avvicinarmi ad un rivoletto di lava, largo poco più di un metro, che sgorgava dal dorso squarciato di una

(1) Presentata nella seduta del 2 marzo 1924.

(2) G. Ponte, *Raccolta dei gas esalanti dalle lave fluide col metodo dell'inalazione.* Rend. Acc. Lincei, vol. XXXI, ser. 5^a, 1922, pag. 387.

(3) A. Brunn, *Magmas anhydres et magmas aqueux.* Bull. de la Soc. franç. de minéralogie, t. XXXVII, janvier, 1914.