

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

da 2°,03 a 1°,13 con una escursione di 0°,90; il che vuol dire che le condizioni locali hanno più influenza per esso estremo.

I minori valori si hanno per le osservazioni di 9^h. Risulta evidente, adunque, come i minori decrementi si hanno colle osservazioni simultanee eseguite a 9^h.

Dal nostro esame se da una parte risultano chiariti i vari andamenti delle curve, apparisce chiaro come anche per piccole differenze di altezze di punti situati in posizione elevata sul suolo, il decremento termico calcolato dal Lugli si discosta poco dal valore che risulta dalle osservazioni medie dirette.

Chimica. — *Azioni chimiche del radio.* Nota di G. PELLINI e M. VACCARI, presentata dal Corrispondente R. NASINI (1).

In questa Nota noi descriviamo alcune esperienze eseguite allo scopo di iniziare uno studio di comparazione fra le azioni chimiche provocate dai raggi luminosi e da tutte le altre specie di raggi a noi noti, e quelle azioni che possono ottenersi con le radiazioni complesse emesse dal radio.

Noi conosciamo già una serie numerosa di azioni chimiche operate dal radio, ma ben poco di quello che è noto ci permette di mettere in evidenza la natura delle azioni chimiche che i raggi del radio possono favorire, e di stabilire in questo indirizzo l'identità loro coi raggi già precedentemente conosciuti.

Le principali azioni provocate dai raggi del radio si trovano raccolte nei noti libri di H. Becquerel, *Recherches sur une propriété nouvelle de la matière*, anno 1903, pag. 248; e di S. Curie, *Recherches sur les substances radioactives*, 1904, pag. 102. Riferiamo qui gli ultimi lavori comparsi su questo argomento.

W. B. Hardy e miss E. G. Willkock (2) hanno trovato che una soluzione di iodoformio in cloroformio, sotto l'azione della luce e dell'ossigeno disciolto, viene decomposta con ossidazione del iodoformio e liberazione dello iodio.

Questo metodo perciò costituisce un reattivo sensibilissimo per l'ossigeno. Le tre specie di raggi del radio hanno azione sopra il iodoformio, ed i raggi X posseggono pure tale potere.

H. I. H. Fenton (3) ha osservato che con 50 mgr. di bromuro di radio la velocità di decomposizione dell'acqua ossigenata viene raddoppiata.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Padova

(2) Zeit. für phys. Chemie, XLVII (1904), pag. 347.

(3) Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, V, 424.

Skinner (1), osserva la trasformazione del solfato mercurioso in una varietà bruna sotto l'azione del radio. La stessa alterazione si osserva coi raggi ultra-violetti dello spettro solare e dell'arco voltaico.

Le nostre ricerche vennero condotte con cinque milligrammi di bromuro di radio fornitici dalla ditta R. Sthamer di Hamburg, chiusi in una ampollina di vetro.

Per mettersi al sicuro dal fatto che le azioni da noi sperimentate non avessero ad essere provocate dalla debole radiazione luminosa del nostro preparato, come risulta dalle osservazioni di Berthelot (2), il quale notò la decomposizione dell'anidride iodica e dell'acido nitrico monoidrato solo con tubi non protetti dalla luce di fosforescenza, l'ampollina di vetro venne coperta completamente con una sottilissima lamina di alluminio ed il tutto chiuso in un tubo sottilissimo di vetro saldato alla lampada. In questo modo è evidente però come non si possa parlare di azione complessiva dei raggi del radio, essendo i raggi α completamente trattenuti dalla doppia parete di vetro e dalla lamina di alluminio, ed in parte trattenuti anche i raggi β , almeno i più deviabili.

Dapprima si provò l'efficacia del nostro preparato sperimentando sopra reazioni già osservate da altri. Esse furono quelle di H. Becquerel (3) sopra il liquido attinometrico ad ossalato mercurico e quello della azione ossidante già citata sulla soluzione di iodoformio in cloroformio. Il nostro preparato si mostrò efficacemente attivo, avendosi potuto constatare, sia la rapida separazione dello iodio dal iodoformio, sia la visibile formazione dopo 24 ore di calomelano per riduzione del cloruro mercurico in presenza di acido ossalico.

Durante le nostre ricerche ci si è presentata l'occasione di fare una osservazione assai interessante, che non crediamo, per quanto è a nostra conoscenza, sia stata fatta in precedenza da altri. Essa si riferisce alla colorazione assunta dal tubetto esterno di vetro entro cui era racchiusa l'ampollina pure di vetro contenente il bromuro di radio, ricoperta a sua volta dalla sottile lamina di alluminio. L'ampollina così ricoperta veniva immersa nelle soluzioni, di cui parleremo in appresso, in senso verticale e nello stesso tempo il sale di radio veniva a trovarsi sempre nella stessa posizione di fondo dell'ampollina.

La parete di fondo dell'ampollina dove si trovava il sale di radio era di spessore maggiore che non alle pareti laterali: inoltre la sottile lamina di alluminio era accartocciata sul fondo per modo da presentare uno spes-

(1) Proc. Camb. Phil. Soc. 42, 260.

(2) Comptes Rendus, 133, 659 (1901).

(3) Comptes Rendus, 133, 709 (1901).

sore triplo che non alle pareti. Lo spessore della lamina di alluminio era circa 0,05 millimetri.

I raggi del radio uscenti dall'ampollina andavano a colpire irregolarmente, cioè con densità differente, le pareti del tubo di vetro esterno, e per la disposizione descritta sopra, la superficie di massima densità evidentemente si viene a trovare nella zona circolare sulle pareti laterali dove si trova il radio, i cui raggi colpiscono la detta zona normalmente. Ebbene questa zona dopo circa tre mesi di posa, si manifestò intensamente colorata in violetto. La colorazione va gradatamente sfumando verso il fondo del tubo di vetro: la parete laterale superiore ad una breve distanza dalla zona colorata apparisce completamente incolore. La colorazione persiste anche dopo parecchie settimane, e venne osservata anche in un'altra prova.

Se noi consideriamo la natura e le proprietà delle diverse radiazioni del radio, e richiamiamo alla memoria l'analogia fra i fenomeni di fosforescenza e le colorazioni dei vetri nei tubi a fortissima rarefazione produttori di raggi Röntgen, e i fenomeni simili presentati dal radio, potremo comprendere quale specie di raggi hanno prodotto, almeno in parte predominante, la colorazione sopra descritta.

I raggi catodici identici ai raggi β del radio, come i raggi X ⁽¹⁾ a cui si riferiscono i raggi γ (raggi X di grande penetrazione) producono colorazioni permanenti nel vetro.

Per i *Kanalstrahlen* di Goldstein paragonabili ai raggi α è stato osservato dall'Arnold ⁽²⁾ che producono la luminescenza delle diverse sostanze e che il vetro colpito da essi luccica in rosso-giallastro: non è stata osservata una colorazione permanente. In ogni modo nel caso nostro non si può parlare affatto di raggi α essendo assorbiti completamente dalla prima parete di vetro, protetta anche dalla lamina di alluminio. Si tratterà perciò di raggi β e γ .

I sigg. Curie ⁽³⁾ che per i primi osservarono il fenomeno della colorazione del vetro sotto l'azione del radio in tubi di vetro non piombiferi, asseriscono che la tinta quasi nera al contatto del sale attivo, va diminuendo di intensità mano mano che penetra nella parete, fino ad apparire violetta. P. Villard ⁽⁴⁾ ha studiato lo stesso fenomeno nei tubi a vuoto. Lo spazio di fronte all'anticatodo era in parte ricoperto da una lamina di alluminio sottile. Egli potè constatare che là dove i raggi catodici e raggi X colpiscono insieme, il vetro si colora in nerastro, mentre che dove agiscono i soli raggi X, che hanno attraversato la lamina d'alluminio, il vetro si colora in

⁽¹⁾ Comptes Rendus, 129, p. 882.

⁽²⁾ Wied. Ann., t. LXI, p. 318 (1897).

⁽³⁾ M. et M^{me} Curie, Comptes Rendus, 129, p. 824 (1899).

⁽⁴⁾ Comptes Rendus, 129, p. 888-888 (1899).

violetto. Nel caso del radio, riportandosi a queste osservazioni, il colore nerastro della parete interna, sembrerebbe dovuto essenzialmente ai raggi β i più deviabili e meno penetranti. Nella parte esterna prevarrebbe l'azione dei raggi γ . Dunque noi, in sostanza, abbiamo ripetuto col radio quanto Villard ebbe a fare coi raggi catodici e Röntgen: la colorazione quindi del secondo tubetto, volendosi tenere stretti ai risultati delle esperienze degli autori sopra citati, dovrebbe essere prodotta dai soli raggi γ .

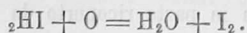
I raggi β meno deviabili e molto penetranti non hanno che una debole azione fisica e chimica, come venne osservato dal Becquerel⁽¹⁾ a proposito di alcune esperienze fotografiche. Nel caso nostro i raggi β che escono dal primo tubo di vetro e dalla lamina di alluminio, devono essere appunto i meno deviabili e quindi è poco probabile che una parte della colorazione sia dovuta ad essi.

Invece non possiamo dire altrettanto sull'azione che possono aver esercitato nella colorazione del vetro i raggi secondari originatisi in seguito all'azione assorbente della parete di vetro e della lamina di alluminio. Il Becquerel nel suo libro, già più volte citato, a pag. 164 dice: « Un petit tube de verre contenant du radium émet des rayons de toute déviabilité, « rayons dont une notable partie est un rayonnement secondaire excité dans « la verre du tube, et qui pourrait être partiellement arrêté par un second « tube de verre semblable au premier ». Non si può dunque escludere che all'azione predominante dei raggi γ sulla colorazione del secondo tubo di vetro si aggiunga anche l'azione di questi raggi secondari.

La diversità della colorazione sul fondo del tubo esterno e sulla parete laterale, vengono spiegate dalla variazione nella densità dei raggi in seguito all'assorbimento esercitato dalle pareti stesse, e la loro distribuzione sopra una superficie maggiore.

Fra le azioni chimiche provocate dalla luce e che tentavamo di provocare col radio, noi abbiamo studiato a preferenza quelle che sono più sensibili e che formano le comuni soluzioni o miscugli attinometrici.

1°. *Decomposizione dell'acido iodidrico.* — È noto come la soluzione acquosa di questo acido si decompone rapidamente secondo l'equazione



La decomposizione avviene anche allo scuro ed è accelerata dalla luce.

20 cmc. di una soluzione acquosa incolore di acido iodidrico al 40 % vennero posti in un piccolo cilindro di vetro a tappo smerigliato con immersovi il tubetto di sale di radio rivestito nel modo sopra descritto. Il cilindro di vetro avvolto in carta nera era posto in una scatola di cartone

(1) H. Becquerel, *Recherches sur une propriété nouvelle de la matière*, pag. 221.

internamente annerita ed a pareti robuste. Nella stessa camera ad una distanza di circa 3 metri venne posta una soluzione di confronto senza radio nelle identiche condizioni.

La temperatura era uguale nelle due soluzioni.

Dopo quattro giorni la soluzione esposta all'azione del radio era visibilmente più colorata della soluzione campione.

Vennero anche fatte misure quantitative allo scopo di conoscere quale fosse il rapporto fra la velocità di scomposizione dell'acido iodidrico solo e influenzato dal radio. Benchè i valori trovati siano poco concordanti fra loro, pure se si pone $= 1$ la velocità di scomposizione dell'acido iodidrico all'oscurità, essa diventa sotto l'azione del radio $= 1,10$ circa.

2°. *Decomposizione dei ioduri alcoolici.* — Una soluzione di ioduro di propile in cloroformio al 18 % ed una di ioduro di isopropile pure in cloroformio al 16 % si decompongono facilmente alla luce e lentamente sotto l'azione del radio: mentre una soluzione campione rimase inalterata per tutto il tempo dell'esperienza. La colorazione è ben distinta dopo circa 10 giorni. Quale influenza abbia l'ossigeno sopra questa decomposizione non è stato ancora provato. Dalle osservazioni di Tyndall (1) la luce solare e quella dell'arco voltaico provocherebbero la scomposizione indipendentemente dall'ossigeno.

3°. *Processo attinometrico di Niepce de St.-Victor* (2). — Una mescolanza di nitrato d'uranile e acido ossalico si decompone alla luce con sviluppo di anidride carbonica. Una soluzione al $\frac{1}{2}$ % di nitrato d'uranile mescolata con un ugual volume di una soluzione al 2 % di acido ossalico venne prima saturata alla luce di anidride carbonica e poi sottoposta all'azione del radio. Dopo due giorni, esito negativo.

4°. *Processo attinometrico del Roussin* (3). — Si sperimentò con una soluzione di 2 p. di nitroprussiato sodico, 2 p. di cloruro ferrico e 10 p. di acqua. Dovrebbe formarsi il bleu di Berlino. Dopo 7 giorni si ebbe esito negativo.

5°. *Attinometro a gas cloro-idrogeno di Bunsen e Roscoe* (4). — Abbiamo rivolto con cura speciale la nostra attenzione sopra il miscuglio cloro-idrogeno, data la sua estrema sensibilità alla luce e l'esattezza delle misure che si possono fare.

Ci siamo costruito un apparecchio identico a quello classico di Bunsen e Roscoe, con una sola modificazione al *vaso da insolazione*, perchè si potessero fare le misure col radio. La modificazione consiste nel dare al vaso

(1) Jahresb. 1868, pag. 108.

(2) Eder. Hand. d. Phot. (1891), pag. 370.

(3) Eder. Hand. d. Phot. (1891), pag. 382.

(4) Ostwald's Klassiker-Photochemische Untersuchungen von R. Bunsen und H. E. Roscoe, nn. 34-38.

da insolazione la forma di un piccolo recipiente di Dewar per conservare l'aria liquida. Nella provetta interna dove in un comune recipiente di Dewar si porrebbe l'aria liquida, si poneva invece il tubetto di radio. La parete di vetro separante il radio dal miscuglio gassoso aveva uno spessore di circa 0,3 mm. Per quanto si riferisce alla preparazione del miscuglio, abbiamo seguito le indicazioni date da Bunsen e Roscoe, e la saturazione dell'acqua venne continuata per quattro giorni con la corrente fornita da quattro grandi elementi Grénet. L'apparecchio si trovava in una camera perfettamente oscura.

Le esperienze vennero eseguite col tubo protetto dalla debole radiazione luminosa del radio e perciò in modo tale che i raggi dovevano attraversare tre pareti di vetro sottile ed una lamina di alluminio; poi venne levato il tubetto di vetro esterno, infine la lamina di alluminio, per modo che agiva anche la debolissima luce di fosforescenza.

L'esito di parecchie esperienze, dove l'azione del radio venne prolungata anche per 48 ore, fu completamente negativo.

Data la durata dell'esposizione non è più possibile parlare di un periodo di induzione: ci siamo inoltre assicurati dopo ogni esposizione all'azione del radio, che il miscuglio si trovava nelle condizioni di massima sensibilità. Infatti un debole raggio di luce diffusa penetrante nella camera era sufficiente perchè dopo qualche minuto il menisco nel capillare si avesse a muovere e percorrerlo completamente. Il miscuglio veniva rigenerato mediante una elettrolisi di qualche ora.

Le oscillazioni debolissime osservate nella posizione del menisco durante qualche esperienza sono di tale ordine di grandezza da rientrare benissimo negli errori inevitabili di esperienza.

Le poche ricerche eseguite dimostrano come non tutte le reazioni chimiche provocate dalla luce, anche le più sensibili, possano venire provocate dal radio: ed è qui opportuno rammentare l'osservazione del Becquerel come il radio non abbia azione netta sopra il ioduro d'argento, nè sopra certe carte fotografiche le quali sono pure sensibili all'azione della luce (1).

Si potrebbe osservare come in alcune reazioni da noi studiate, l'azione del radio abbia durato troppo poco: ma il tempo d'azione è però assai grande quando si consideri il tempo impiegato dalla luce per provocare una reazione visibile.

L'azione del radio in confronto a quella della luce e delle altre radiazioni conosciute potrebbe probabilmente essere la seguente: che, in generale, non determini altro che quelle reazioni che vengono provocate fortemente dai raggi ultra-violetti e Röntgen, come avviene dei fenomeni di fosforescenza: che cioè quelle sostanze il cui spettro di eccitazione è formato dai raggi lu-

(1) H. Becquerel, *Recherches ecc.*, pag. 248.

minosi non divengono fosforescenti sotto l'azione del radio: mentre quelle sostanze che si illuminano per mezzo dei raggi violetti ed ultra-violetti, o sotto l'influenza dei raggi di Röntgen, divengono generalmente luminose sotto l'influenza dei raggi del radio (1). Così può spiegarsi la facile formazione di calomelano dal liquido attinometrico del Becquerel, che serve più specialmente a valutare l'intensità dei raggi ultra-violetti (2) e che avviene anche coi raggi X (3) e la mancanza di azione sul miscuglio cloro-idrogeno sul quale l'intensità delle diverse regioni dello spettro solare va decrescendo rapidamente verso la regione dell'ultra-violetto (4), ed è pure noto come secondo Rzewuski i raggi Röntgen non abbiano azione sicura (5). E noi potremo dire, che date le condizioni della nostra esperienza, anche una parte dei raggi β non deve avere nessuna azione.

Un fatto rimarchevole ci sembra di poter rilevare nelle azioni del radio: quello di favorire i processi di ossidazione. Infatti i raggi del radio agiscono come ossidanti sui prodotti del radio stesso, poichè il cloruro di radio-bario sviluppa composti ossigenati del cloro: il bromuro sviluppa del bromo: la colorazione del vetro è dovuta ad una ossidazione dei sali di piombo e manganese: la scomposizione del iodoformio e dell'acido iodidrico sono pure fenomeni di ossidazione.

Chimica. — *La determinazione quantitativa del tellurio per elettrolisi.* Nota di GIOVANNI PELLINI, presentata dal Corrispondente R. NASINI (6).

In una Nota apparsa nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XII, 2° sem., serie 5ª, fasc. 8°, e più tardi nella Gazzetta Chimica del 1904, parte I, pag. 128, ho comunicato i risultati di una prima determinazione quantitativa del tellurio per via elettrolitica, allo scopo preciso ed evidente, come anche apparisce in fine di quella Nota, di studiare e perfezionare un metodo di analisi per la determinazione del peso atomico del tellurio. Lo studio venne continuato e fra breve tempo spero di poter comunicare i risultati completi delle mie ricerche. Se ora mi sono deciso a pubblicare questa seconda Nota, che riguarda i perfezionamenti apportati al metodo di

(1) H. Becquerel, *Recherches ecc.*, p. 117.

(2) Eder. Hand. d. Phot. 1891, p. 378.

(3) Wiedemann's Beiblätter, XX, p. 1016 (1896).

(4) Ostwald's Klassiker ecc., n. 38, p. 101.

(5) Wiedemann's Beiblätter, XX, p. 1016 (1896).

(6) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Padova.