

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

	I.	II.	III.
Densità anod. " . . .	$\frac{16.6 \text{ Amp.}}{1 \text{ dmq.}}$	$\frac{16.6 \text{ Amp.}}{1 \text{ dmq.}}$	$\frac{16.6 \text{ Amp.}}{1 \text{ dmq.}}$
Tensione agli elettrodi	5.6 — 6.1 Volt	5.6 Volt	5.7 Volt
Durata	6 ore	6 ore	6 ore
Rame deposto	gr. 14.1	gr. 13.7	gr. 14.4
Ampère-ora	11.9	11.5	12.1
Iposolfito trovato . .	gr. 3.664	gr. 1.936	gr. 6.118
" teorico	gr. 35.1	gr. 33.92	gr. 35.69
Rendimento	10.4 %	5.7 %	17.1 %

Mentre nelle due prime elettrolisi si trovò una forte quantità di solfuro all'anodo, non se ne trovò affatto nella III; quest'ultima diede anche il rendimento massimo in confronto di tutte le elettrolisi precedenti nelle quali si aggiungeva sempre un po' d'alcali nel liquido anodico: evidentemente è lo zolfo-ione che può reagire con l'idrato sodico, mentre non reagisce col carbonato che rende alcalina la soluzione di solfito.

Fisica. — *Ricerche su un nuovo elemento presentante i caratteri radioattivi del torio.* Nota di G. A. BLANC, presentata dal Corrispondente A. SELLA.

Al primo Congresso internazionale di Radiologia riunitosi a Liegi nel settembre scorso, venivano da me comunicati ⁽¹⁾ i risultati di ricerche proseguite per più di un anno allo scopo di determinare la natura delle sostanze radioattive contenute nei sedimenti formati dalle acque delle sorgenti termali di Echaillon e di Salins-Moutiers in Savoia, dei quali avevo avuto già campo di occuparmi in una precedente Nota ⁽²⁾.

Questi sedimenti presentavano a differenza di quelli sino allora studiati da vari fisici la particolarità di emettere un'emanazione simile a quella dei sali di torio e capace come quest'ultima di produrre un'attività indotta riducentesi a metà in circa undici ore, analogamente a ciò che si osserva nel caso dell'attività indotta del torio.

Nella suddetta Nota al Congresso di Liegi annunciavo di essere riuscito a separare dalla massa dei sedimenti stessi alcuni prodotti i quali pur pre-

⁽¹⁾ G. A. Blanc, *Sur la nature des substances radioactives contenues dans les sédiments d'Echaillon et de Salins-Moutiers.* Comptes-Rendus, 1^{er} Congrès intern. de Radiologie, Liège 1905.

⁽²⁾ Philosophical Magazine, gennaio 1905.

sentando dei caratteri radioattivi (costanti di disattivazione dell'emanazione e dell'attività indotta) simili a quelli del torio, erano dotati di un'attività e di un potere emanante assai superiori a quelli di un egual peso del sale torico corrispondente.

Tra gli altri descrivevo la separazione di una piccola quantità di idrati, in gran parte di ferro, i quali mostravansi dotati di un'attività e di un potere emanante varie centinaia di volte superiori a quelli di un egual peso di idrato di torio.

L'ipotesi di una separazione del prodotto noto sotto il nome di *torio X* da torio eventualmente contenuto nei sedimenti, era assolutamente da escludersi pel fatto che l'attività dei prodotti da me ottenuti, invece di diminuire col tempo, come il torio X, andava aumentando gradatamente sino a raggiungere un massimo, qualche settimana dopo la loro preparazione, massimo al quale si manteneva poi costante nel tempo.

Rimaneva peraltro da considerare l'ipotesi che la forte attività dei prodotti da me estratti dai fanghi potesse essere dovuta a tracce di uno degli elementi radioattivi già noti. Ora la presenza di radio o di attinio (emanio) veniva esclusa in modo non dubbio dalle determinazioni fatte intorno alle leggi di disattivazione dell'emanazione e dell'attività indotta. Come è noto, la disattivazione delle emanazioni del radio e dell'attinio segue la legge esponenziale comune a tutti i processi radioattivi, riducendosi l'attività a metà rispettivamente in 4 giorni e in 3 secondi. Nel caso degli idrati estratti dai sedimenti, l'attività dell'emanazione si riduceva invece, come ho mostrato, di metà in circa un minuto primo, similmente a ciò che si verifica nel caso dell'emanazione torica.

Così pure l'attività indotta dai miei prodotti era di tipo torio spiccatissimo, riducendosi essa a metà in circa undici ore. È evidente peraltro che la presenza di radio o di attinio avrebbe certamente provocato una modificazione notevole nell'andamento di tale processo, vista la grande differenza esistente tra i tempi caratteristici (radio: 27 minuti primi; attinio: 40 minuti primi). Aggiungerò che in causa della tendenza che hanno i sali di radio allo stato solido di mantenere occlusa l'emanazione che essi vanno producendo, le verifiche suddette vennero anche eseguite coi prodotti allo stato di soluzione cloridrica. In quanto poi alla possibilità di attribuire la forte attività dei miei preparati a tracce di sostanze non producenti emanazione, come il polonio o radio-tellurio ed il radio-piombo, essa era da scartarsi, visto il loro forte potere emanante; il rapporto esistente tra l'attività diretta ed il potere emanante dei vari idrati da me ottenuti era, dopo raggiunto lo stato di equilibrio radioattivo, quello stesso riscontrato in esperienze di controllo per l'idrato di torio.

La conclusione da me tratta da questi fatti fu, come dissi al Congresso di Liegi, che i fanghi di Echaillon e di Salins-Moutiers contenevano un

nuovo corpo presentante caratteri radioattivi simili a quelli dei sali ordinari di torio, e che le proprietà radioattive mostrate da questi ultimi dovevano secondo ogni probabilità attribuirsi a tracce del nuovo elemento in essi contenute e da esse difficilmente separabili in causa di una grande analogia di caratteri chimici.

Al medesimo Congresso venne letta una Nota di Sir William Ramsay riferentesi ai risultati ottenuti nel Laboratorio di University College a Londra dal sig. O. Hahn; questi, tentando di estrarre il radio contenuto in residui di un minerale ricco di torio, detto torianite, aveva ottenuto dei prodotti i quali pur producendo un'emanazione simile a quella del torio, presentavano un'attività immensamente superiore a quella di un eguale peso di questo corpo, senza che si potesse attribuire tale attività alla presenza di radio o attinio. Questi risultati del sig. Hahn erano del resto stati preannunziati in una Nota preliminare sino dal maggio ⁽¹⁾, Nota nella quale esso emetteva l'opinione che i fenomeni da me osservati coi fanghi di Echaillon e di Salins-Moutiers, come pure altri dello stesso genere riportati dai sigg. Elster e Geitel ⁽²⁾ dovessero attribuirsi alla sostanza medesima contenuta nella torianite.

Ora, se si ricordano i lavori di Hoffmann e Zerban ⁽³⁾ i quali hanno dichiarato aver estratto dalla gadolinite del torio inattivo, si comprenderà come la questione della identità di questo nuovo elemento con l'ipotetico costituente radioattivo dei sali di torio mi sia sembrata di tale importanza, da richiedere una serie di esperienze accurate aventi per iscopo di stabilire colla maggior esattezza possibile i caratteri radioattivi di esso, confrontandoli volta per volta con quelli presentati nelle medesime condizioni degli ordinari sali di torio.

Durante il corso delle mie esperienze è comparso un lavoro del sig. Hahn nel quale sono riportati degli esperimenti in parte simili ai miei. Credo utile tuttavia riportare in dettaglio i risultati da me ottenuti, i quali oltre a confermare in modo definitivo l'identità dei fenomeni osservati da Hahn e da me, dimostrano in modo evidente che l'attività presentata dai sali di torio ordinari, finora creduta una proprietà dell'atomo di questo elemento, va invece attribuita alla presenza in essi di un nuovo elemento intensamente attivo, da essi molto difficilmente separabile in causa di una grande similitudine di proprietà chimiche.

Passo quindi a descrivere le mie esperienze, le quali sono state eseguite in parte coi prodotti da me estratti dai fanghi durante lo scorso anno, ed in parte con preparati assai più attivi che mi sono stati procurati dal

⁽¹⁾ Zeitschrift für Phys. Chem., 9 maggio 1905.

⁽²⁾ Physik. Zeitschr., 1 febbraio 1905.

⁽³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges., 1903, pag. 3093.

dott. Angelucci, col quale mi sto ora occupando dello studio del nuovo elemento.

Separazione del prodotto noto sotto il nome di torio X. — Nel 1902 Rutherford e Soddy, sperimentando con composti di torio, videro che era possibile, mediante una unica operazione chimica, separare da essi delle quantità piccolissime di materia dotate di un'attività immensamente superiore a quella di un egual peso di torio. Se, per esempio, da una soluzione di nitrato di torio si precipita questo corpo allo stato d'idrato mediante ammoniaca, e si evapora il liquido risultante dalla filtrazione, si osserva che gran parte dell'attività e quasi tutto il potere emanante appartengono al residuo di questa evaporazione, sebbene in esso non esistano tracce apprezzabili di torio, essendo esso in massima parte costituito da impurità contenute nel nitrato. Ripetendo più volte l'operazione suddetta, si ottengono dei residui sempre meno attivi, finchè si finisce coll'avere da una parte dell'idrato di torio il quale non produce più emanazione e la cui attività misurata dalla radiazione diretta è ridotta al 25 % del valore primitivo, e dall'altro dei residui, alle volte imponderabili, presentanti il 75 % dell'attività diretta e la totalità del potere emanante prima posseduti dal sale di torio.

Coll'andare del tempo tuttavia l'idrato *disemanato* va riacquistando le perdute proprietà, mentre contemporaneamente i residui del liquido filtrato si vanno disattivando.

Rutherford e Soddy interpretarono i fenomeni suddetti coll'ammettere, che una parte degli atomi del torio si vadano continuamente trasformando in atomi di un'altra specie di materia radioattiva alla quale essi diedero il nome di torio X. Questo prodotto di trasformazione è, a differenza del torio, solubile in ammoniaca. L'emanazione torica sarebbe poi alla sua volta un prodotto della disintegrazione dell'atomo di torio X. I due fenomeni, della disattivazione del torio X e della riattivazione del torio dal quale esso è stato separato, si possono rappresentare mediante due equazioni del solito tipo esponenziale, e cioè rispettivamente

$$I_t = I_0 e^{-\lambda t} \quad ; \quad I_t = I_0 (1 - e^{-\lambda t})$$

in cui I_t è l'attività ad un tempo t qualunque, I_0 l'attività ad un tempo che si sceglie per iniziale, e la base dei logaritmi ordinari e λ una costante caratteristica che ha lo stesso valore nei due casi. Le curve che rappresentano i due fenomeni, sono complementari l'una dell'altra, la somma delle attività del torio e del torio X mantenendosi sempre costante. Nei sali di torio in condizioni normali, vale a dire nei quali l'attività si mantiene sensibilmente costante, bisogna ammettere che la quantità di torio X formata in ogni istante compensi esattamente la quantità di quello già formato che si disintegra.

Ora, come ho detto altrove, gli idrati attivi ottenuti dai fanghi mostrano dopo la loro preparazione un incremento di attività che perdura per un periodo di tempo più o meno lungo, e che può anch'essere di qualche settimana. Ciò mi condusse a tentare di ripetere l'esperienza di Rutherford e Soddy. A tale uopo un precipitato di idrati preparato alcune settimane prima e di attività tre mila volte superiore a quella di un ugual peso di torio, venne sciolto in acido cloridrico e riprecipitato con ammoniaca; dopo filtrazione, il liquido venne evaporato e calcinato per eliminare i sali di ammonio; il leggerissimo residuo così ottenuto venne quindi raccolto. L'operazione diede ottimi risultati; gl' idrati appena precipitati non mostravano più che il 25 o il 30 % della loro attività totale; in quanto al potere emanante, esso non si manifestava più se non in proporzioni minime. Il residuo dell'evaporazione del liquido filtrato mostrava invece una notevole attività ed emanava in modo rimarchevole. Dopo un breve periodo di comportamento irregolare, analogo a quello osservato da Rutherford e Soddy col torio, l'attività ed il potere emanante del residuo cominciarono a decrescere mentre contemporaneamente quelli degli idrati andavano aumentando.

Allo scopo di paragonare questi risultati con quelli che si ottengono operando col torio, alcuni grammi di sale di torio vennero precipitati con ammoniaca in condizioni, per quanto possibile, identiche.

Le misure della disattivazione dei residui dei liquidi filtrati sono riportate nelle seguenti tabelle:

Torio X estratto dal torio			Residuo evaporazione filtrato di Echaillon		
tempi in ore	Attività		tempi in ore	Attività	
	val. calc.	val. oss.		val. calc.	val. oss.
0.0	—	100.0	0.0	—	100.0
5.5	—	104.0	11.0	—	105.0
52.2	82.6	83.1	19.2	102.9	100.0
94.3	60.1	62.3	49.6	84.1	84.1
120.0	50.2	49.9	96.0	60.7	61.6
149.7	40.9	41.3	115.2	53.1	53.0
190.0	30.8	29.4	169.2	36.4	36.5
214.5	26.0	24.9	216.5	26.1	25.8
241.0	21.6	20.8	233.2	23.2	22.6

Da queste due serie di misure, avendo cura di eliminare i valori corrispondenti al periodo di irregolarità iniziale, sono stati calcolati col metodo dei minimi quadrati i valori delle costanti che compariscono nella equazione (1) della pagina 4, le quali sono risultate: pel torio, $\lambda = 0.00696$ e pei prodotti estratti dal fango, $\lambda = 0.0070$, assumendo per unità di tempo l'ora. Rutherford dà per la costante di disattivazione del suo torio X il valore $\lambda = 0.0072$.

In quanto poi alla riattivazione degli idrati, essa diede i risultati riportati qui appresso:

Idrato di torio			Idrati dai sedimenti		
tempi in ore	Attività		tempi in ore	Attività	
	val. calc.	val. oss.		val. calc.	val. oss.
0.0	—	20.8	0.0	—	22.4
18.5	—	29.4	5.9	—	23.9
41.0	—	43.5	21.6	—	31.3
66.5	52.0	55.5	48.0	42.0	45.4
87.5	64.0	64.9	77.2	58.5	62.5
105.8	73.1	76.9	100.0	70.5	71.4
130.5	83.5	83.3	148.0	90.3	90.0
154.8	89.1	89.3	175.4	98.5	98.5

I valori calcolati sono stati ottenuti applicando la formola 2 della pagina 4, e prendendo per λ i valori trovati nel caso del torio X.

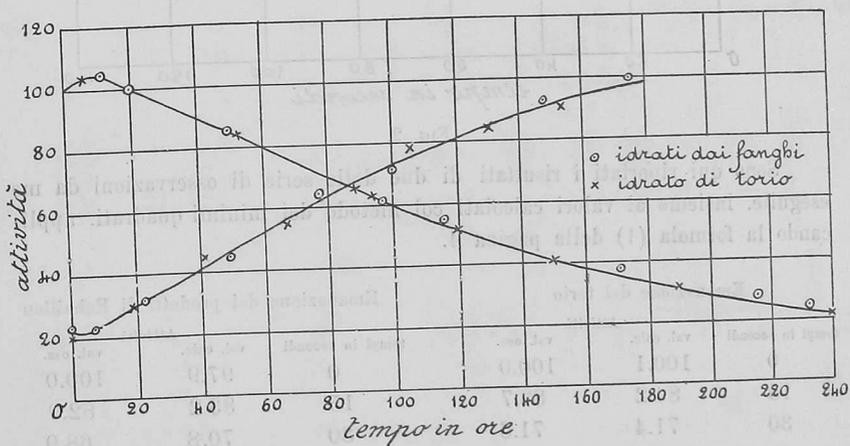


FIG. 1.

Queste misure della riattivazione degli idrati non furono potute proseguire al di là di un dato limite di tempo, essendochè l'attività acquistata dai prodotti rendeva molto difficili delle misure esatte coll'apparecchio sensibile da me adoperato. Esse bastano tuttavia a mostrare l'identità di comportamento del torio e del mio preparato. Le curve corrispondenti ai due fenomeni di disattivazione e di riattivazione sono rappresentate alla fig. 1.

Emanazione. — Benchè siano state già da me pubblicate delle misure fatte sulla velocità di disattivazione dell'emanazione generata dai preparati

estratti dai fanghi di Echaillon, credo utile riportare qui i risultati di esperienze da me fatte allo scopo di paragonare direttamente la legge di decremento dell'attività di quest'emanazione con quella corrispondente all'emanazione torica.

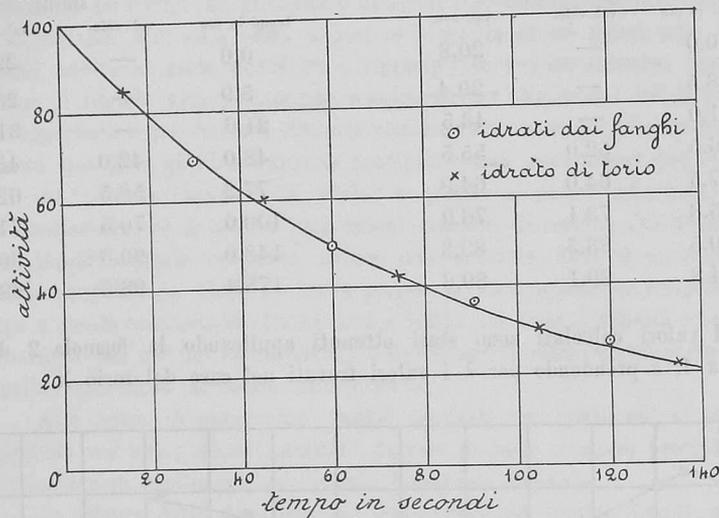


FIG. 2.

Sono qui riportati i risultati di due delle serie di osservazioni da me eseguite, insieme ai valori calcolati col metodo dei minimi quadrati, applicando la formola (1) della pagina 4.

Emanazione del torio			Emanazione dei prodotti di Echaillon		
tempi in secondi	Attività		tempi in secondi	Attività	
	val. calc.	val. oss.		val. calc.	val. oss.
0	100.1	100.0	0	97.9	100.0
15	84.2	83.7	15	83.2	82.9
30	71.4	71.6	30	70.8	68.9
45	59.6	60.1	45	60.1	58.1
60	50.6	50.7	60	51.2	50.0
75	42.2	42.5	75	43.5	43.2
90	35.8	36.1	90	37.0	36.5
105	29.9	29.9	105	31.5	31.1
120	25.3	25.4	120	26.7	26.3
135	21.2	21.6	135	22.8	23.2
150	17.9	17.8			

Nelle curve della fig. 2 sono segnati alternativamente un valore corrispondente alla prima di queste serie, ed un valore corrispondente alla

seconda. Per la costante ho trovato i valori seguenti, e cioè pel torio $\lambda = 0.0115$ e pel mio preparato $\lambda = 0.0108$. Che questi valori si possano considerare come concordanti, lo prova poi il fatto che in un'altra serie di misure eseguita col prodotto estratto dai fanghi ho trovato per la costante λ il valore 0.0120.

In una prossima Nota riferirò intorno ad altre esperienze le quali anch'esse dimostrano in modo indiscutibile l'identità dei caratteri radioattivi dei sali di torio con quelli presentati dal nuovo elemento.

V. C.