

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

Considerons maintenant ce développement bien connu (1)

$$(28) \quad J^\nu(\alpha x) = \alpha^\nu \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(\nu+2s)\Gamma(\nu+s)}{s!\Gamma(\nu+1)} \cdot F(\nu+s, -s, \nu+1, \alpha^2) J^{\nu+2s}(x)$$

applicabile pour des valeurs finies quelconques de x et α , la formule (17) donnera immédiatement la formule analogue:

$$(29) \quad J^\nu(\sqrt{\alpha x}) J^\nu(\sqrt{-\alpha x}) = \alpha^\nu \cdot \sum_{s=0}^{s=\infty} \frac{(\nu+2s)\Gamma(\nu+s)}{s!\Gamma(\nu+1)} \cdot F(\nu+s, -s, \nu+1, \alpha^2) J^{\nu+2s}(\sqrt{x}) J^{\nu+2s}(\sqrt{-x}),$$

qui est valable où l'est (28).

Pour accentuer la flexibilité extrêmement grande des fonctions cylindriques nous avons à citer encore ces développements particuliers

$$(30) \quad 1 = \sum_{s=0}^{s=\infty} \varepsilon_s J^{\nu+2s}(x) = \sum_{s=0}^{s=\infty} \varepsilon_s (J^s(x))^2 = \sum_{s=0}^{s=\infty} \varepsilon_s J^s(x) J^s(ix),$$

où nous avons posé pour abrégier $\varepsilon_0 = 1$; $\varepsilon_s = 2$ pour $s \geq 1$. Les deux dernières de ces formules (30) sont des conséquences immédiates de la première, comme le montrent clairement la formule intégrale (17) et une formule analogue que j'ai développée dans une Note qui paraîtra dans le Journal de Crelle.

Fisica. — *Separazione quantitativa del radiotorio dai fanghi di Echaillon e Salins Moutier* (2) Nota di O. ANGELUCCI, presentata dal Corrispondente A. SELLA.

Fin dai primi studi di Blanc (3) *Sui costituenti radioattivi dei sedimenti di Echaillon e Salins Moutiers* veniva dimostrata chiaramente la stretta analogia che la nuova sostanza radioattiva ha col torio. Era dunque di grande interesse poterne avere a disposizione una certa quantità per completarne lo studio fisico, e per stabilire, ove fosse possibile, oltre al peso atomico, qualche tipo di combinazione che permettesse di classificare il nuovo elemento nel sistema di Mendelejeff.

Contemporaneamente a Blanc, Hahn (4) aveva intrapreso questo studio, e dalle misure eseguite da Sackur (5) e da altri, riuscì a stabilire la so-

(1) Loc. cit. p. 275.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università di Roma.

(3) Phil. Mag., gennaio 1905; Comptes Rendus 1^{er}. Congrès Radiologie, Liège, 1906; Rendic. Acc. Lincei, XIV, 2^o sem. pag. 322; XV, 1^o sem. pagg. 328, 349.

(4) Z. ph. Ch. 51, 717.

(5) Ber. 38, 1756.

miglianza delle proprietà radioattive di esso con quelle dei sali di torio, ed appunto per questo lo chiamò *radiotorio*.

Chimicamente crede che appartenga al gruppo dell'ammoniaca; ma a me sembra ancora prematuro un giudizio in proposito, perchè sebbene questo elemento precipiti quantitativamente con ammoniaca, precipita quantitativamente anche insieme al solfato ed al carbonato di calcio ed ha l'ossalato insolubile; quindi potrebbe con maggior probabilità appartenere al gruppo del carbonato ammonico. Ed è anche da osservare che il precipitato che si ottiene con l'ammoniaca, può darsi che sia costituito non dall'idrato, ma dal carbonato formantesi per azione dell'anidride carbonica dell'aria.

Il materiale di cui Hahn si servì per l'estrazione del radiotorio fu un campione di torianite del Ceylan acquistato da Sir William Ramsay, che venne lavorato nella fabbrica Tyrer e C^o di Londra e dal dott. Denison. Da k. 250 di minerale si ebbero 18 gr. di carbonati insolubili, da cui fu separato il radio col metodo di Giesel. Le acque madri furono trattate con idrogeno solforato, e nel liquido filtrato fu precipitato il radiotorio con ammoniaca.

La quantità estremamente piccola di materiale che io avevo a disposizione (circa 200 gr. di fango) rendevano impossibile l'applicazione del metodo adoperato nella lavorazione della torianite; e nemmeno potevo servirmi della cristallizzazione frazionata della parte di fango solubile in acido cloridrico, perchè la grande quantità di ferro presente penetrava nei cristalli che si formavano ed anche perchè parte della sostanza attiva veniva trascinata da essi. Anche gli altri metodi studiati da Hahn non erano applicabili, non solo perchè non permettevano una separazione quantitativa dell'elemento attivo, ma anche perchè non era con essi possibile isolarlo dal ferro.

Era perciò necessario di trovare un metodo nuovo che permettesse di separare una quantità infinitamente piccola di sostanza da un complesso di sali di cui una parte avevano molte proprietà chimiche comuni.

Una concentrazione di attività abbastanza considerevole era già stata ottenuta da Blanc precipitando con ammoniaca la soluzione cloridrica del fango. Da questo precipitato non era però possibile isolare la parte attiva dagli altri idrati (costituiti per la massima parte da ferro e manganese) con cui era mescolata; inoltre nel liquido ne rimaneva ancora una quantità rilevante.

Dopo una numerosa serie di tentativi diretti specialmente alla separazione del radiotorio dagli elementi che precipitano con ammoniaca, mi accorsi che precipitando il calcio allo stato di solfato dalla soluzione cloridrica del fango, la parte attiva veniva quasi totalmente asportata.

Lavando però con acqua il precipitato raccolto su di un filtro per eliminare i sali di ferro la parte attiva si discioglieva, e nel precipitato non ne rimanevano che piccole tracce. Sicchè anche questo metodo che sembrava dare così buoni risultati, non era praticabile; ciò non ostante rendeva possibile una concentrazione abbastanza forte della sostanza attiva.

Per questo, prima di abbandonarlo, volli provare se, profittando della solubilità del cloruro ferrico nell'alcool e dell'insolubilità del solfato di calcio nello stesso solvente, fosse possibile ottenere un precipitato contenente soltanto solfato di calcio e radiotorio.

Alla soluzione cloridrica del fango aggiunsi metà del suo volume di alcool e alcuni cm³ di acido solforico. Dopo poco tempo si incominciarono a formare dei cristallini di solfato di calcio, che il giorno seguente raccolsi filtrandoli alla pompa e lavandoli ripetutamente con alcool a 90 per liberarli di tutto il cloruro ferrico di cui erano impegnati. In questo modo riuscii ad ottenere un solfato di calcio la cui soluzione dava appena la reazione del ferro col solfocianato, e che, dalle misure fatte dal dott. Blanc, risultava contenere la totalità della sostanza attiva.

Con questo artificio così semplice mi era perciò possibile di isolare quantitativamente la parte attiva degli altri elementi contenuti nel fango, e, ciò che più interessava, da quelli che precipitano con ammoniacca.

Il solfato di calcio attivo così ottenuto lo discioglievo in acqua acidulata con acido cloridrico e aggiungendo ammoniacca alla soluzione, ottenevo un precipitato contenente tutta la parte attiva.

Di questo metodo di separazione ho fatto il seguente controllo: ho trattati gr. 100 di fango ben polverizzati e secchi con due litri circa di acido cloridrico concentrato, facendo digerire a leggero calore in modo da non disciogliere la silice (60-70) per tre giorni. Sul principio si notava un copioso schiumeggiamento dovuto all'anidride carbonica messa in libertà, ed un abbondante sviluppo di cloro prodotto dalla presenza di ossidi superiori di manganese. Terminata la reazione, diluii con acqua la soluzione cloridrica concentrata e raccolsi su di un filtro la parte rimasta indisciolta, costituita per la massima parte di silice, lavandola accuratamente.

La parte indisciolta rappresentava il 15 % del fango.

Bollita con carbonato sodico si poté estrarre da questa qualche traccia di attività tipo radio.

Alla soluzione cloridrica convenientemente concentrata insieme alle acque di lavaggio, aggiunsi alcuni cm³ di acido solforico e circa 1/2 litro d'alcool, disturbando di quando in quando la cristallizzazione del solfato di calcio per ottenerlo in piccoli cristallini. Dopo un giorno raccolsi alla pompa il precipitato lavandolo diligentemente con alcool a 90, fino ad eliminare completamente il ferro.

Trattando questo solfato di calcio così purificato più volte con acqua acidulata con acido cloridrico, e precipitando le diverse soluzioni con ammoniacca, ottenni dei precipitati tenuissimi che contenevano appena tracce di ferro.

La sostanza attiva era quasi totalmente contenuta nei primi tre precipitati. Nel liquido insieme al solfato di calcio rimaneva disciolto il torio X

che si poteva estrarre insieme al carbonato di calce, precipitando con carbonato ammonico.

Questi risultati mi facevano sperare nella possibilità di estrarre dai sali di torio la sostanza attiva adoperando il metodo seguito per i fanghi. Dalle esperienze fatte in proposito, e non ancora condotte a termine, ho potuto però constatare che il solfato di calcio è solubile in una soluzione di cloruro o nitrato di torio con formazione di sali doppi che ora sto studiando e su cui spero di poter riferire tra non molto tempo. Anche il solfato di bario si comporta come quello di calcio: quello di stronzio avrà naturalmente la stesse proprietà.

Chimica. — *Sulle forme superiori di combinazione dell'argento* ⁽¹⁾. Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Berthélot ⁽²⁾, Sulc ⁽³⁾, Mulder ⁽⁴⁾ e Tanatar ⁽⁵⁾, cui dobbiamo le ricerche più accurate sulla composizione della sostanza che si deposita all'anodo in forma di cristalli neri, nell'elettrolisi delle soluzioni neutre di nitrato di argento, pure attribuendole formole diverse, concordano nell'ammettere che, appena formata, essa contenga più ossigeno del calcolato per Ag_2O_2 e che, soltanto in seguito, si trasformi, perdendo ossigeno, in Ag_3O_2 lentamente a temperatura ordinaria, più rapidamente a caldo o per ripetuti lavaggi con acqua. Questa riduzione spontanea che subisce il così detto perossido elettrolitico di argento, spiega perchè i primi ⁽⁶⁾ che ne determinarono la composizione, avendolo lavato ripetutamente con acqua per purificarlo, e seccato a lieve calore, ottennero dei risultati analitici in accordo colla formola Ag_2O_2 .

Secondo Berthélot e Tanatar il primo prodotto dell'ossidazione anodica dell'argento sarebbe l'ossido estremamente instabile Ag_3O_3 . Prescindendo ora dalle questioni se il composto anodico cristallizzi anidro e se il nitrato di argento che sempre lo accompagna faccia parte della sua molecola o sia, come ritiene Margrete Bose ⁽⁷⁾ intercluso quale sostanza estranea, è certo che l'ipotesi della formazione primaria di un ossido superiore a Ag_2O_2 è

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

⁽²⁾ C. R., 90 653 (1880).

⁽³⁾ Z. f. anorg. Ch., 12 89, 180 (1896), 24 305 (1900).

⁽⁴⁾ Rec. trav. chim. Pays.-Bas., 15 1, 236 (1896), 16 57 (1897), 17 129 (1898), 18 91 (1899), 19 115 (1900), 22 385, 405 (1903).

⁽⁵⁾ Z. f. anorg. Ch., 28 331 (1901).

⁽⁶⁾ Fischer J. prakt. Ch., 33 237 (1844); Mahla, Ann. d. Ch., 82 295 (1852).

⁽⁷⁾ Z. f. anorg. Ch., 44 237 (1905).