

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *Sul tufo radioattivo di Fiuggi - Gas occlusi - Contenuto in radio ed uranio* (1). Nota dei dottori C. PORLEZZA e G. NORZI, presentata dal Socio R. NASINI.

Questo studio si riconnette in certo modo a un altro, compiuto dai professori Nasini e Levi (2) sulle acque di Fiuggi; dalle esperienze di questi autori risulta non solo che le acque stesse sono fortemente radioattive, ma che lo è grandemente anche il tufo tra cui le acque stesse scaturiscono; anzi fu tentata una concentrazione del prodotto radioattivo contenuto nei tufi stessi. Si presentava quindi come assai interessante lo studio dei gas occlusi in essi tufi, nonchè del contenuto di questi in radio ed uranio, e noi lo eseguiamo su due campioni dovuti alla gentilezza del comm. Casalini, presidente della Società Fiuggi; di tali campioni, uno portava la indicazione: « Pozzolana presso lo Stabilimento », l'altro: « Pozzolana delle Cave »; diciamo subito che essi si manifestarono in tutto e per tutto quasi identici, onde noi, nei risultati che esporremo, non faremo distinzione fra l'uno e l'altro.

Gas occlusi nel tufo. — Per ciò che riguarda questa parte delle nostre ricerche potevamo scegliere tra due vie: o calcinare la roccia in tubi di porcellana o di acciaio come hanno fatto Strutt (3) ed altri, ma questo metodo l'abbiamo scartato perchè troppo sommario, non ottenendosi così che la metà circa del gas occluso; oppure potevamo ricorrere alla disaggregazione chimica della roccia. È di quest'ultimo processo che noi abbiamo usufruito ispirandoci al metodo seguito da Ramsay (4) e che consiste nel disgregare la roccia mediante acido solforico. L'apparecchio da noi usato è, con qualche modificazione, quello di Ramsay: in un pallone della capacità di circa 1 litro venivano posti circa 200 gr. di tufo grossolanamente triturato, e il pallone stesso veniva chiuso con un tappo a due fori, nell'uno dei quali passava il tubo dell'imbutto (munito di robinetto a pozzetto di mercurio) adduttore dell'acido solforico, nell'altro foro passava un tubo che congiungeva il pallone ad un altro palloncino più piccolo tenuto raffreddato collo scopo di trattenere il liquido che distillava; il tutto era collegato ad una pompa pneumatica a mercurio. Prima di cominciare l'operazione il tufo veniva stottoposto nel

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

(2) R. Nasini, M. G. Levi, *Studio chimico-fisico sulla sorgente di Fiuggi presso Anticoli di Campagna*. Gazz. Chim. Ital. 1908, I, 190.

(3) J. Strutt, *Helium et radioactivité dans les minéraux rares et communs*. Le Radium, 1908, 202.

(4) W. Ramsay, *Proceedings of the Roy. Soc.*, vol. 58, pag. 82.

pallone stesso al trattamento con anidride carbonica onde eliminare la massima parte dell'aria ad esso aderente.

Il procedimento consisteva nel fare dapprima il vuoto in tutto l'apparecchio, e nel lasciare poi entrare dall'imbuto acido solforico concentrato e previamente bollito; si scaldava in seguito il pallone a circa 200° in bagno d'olio e si raccoglievano i gas sviluppati in una buretta a gas ⁽¹⁾ estraendoli colla pompa. Il riscaldamento e l'estrazione del gas venivano prolungati fino a che si vedeva che nella buretta il gas non subiva più aumento.

Questo gas, composto prevalentemente da anidride carbonica, residuo inassorbibile e tracce di ossigeno ammontava a circa 25 cm.³ per ogni 200 gr. di tufo.

Passando all'analisi spettroscopica usufruimmo del metodo di Dewar (assorbimento con carbone alla temperatura dell'aria liquida) servendoci del seguente dispositivo: una buretta contenente il gas (già privato di CO₂ ed O) veniva congiunta con un tubo a calce sodata saldato ad un serbatoio contenente carbone di noce di cocco ed atto ad essere immerso nell'aria liquida; l'apparecchio terminava con un tubo di Geissler a elettrodi d'alluminio e il tutto era connesso ad una pompa a mercurio.

Si seguì il procedimento noto: fatto il vuoto nell'apparecchio e scaldato fortemente il serbatoio contenente il carbone, si introdusse il gas nell'apparecchio stesso, si immerse detto serbatoio nell'aria liquida e tanto lo si mantenne in questa finchè non accennò a scomparire nel Geissler lo spettro dell'azoto (apparso in principio); a questo punto onde essere sicuri che l'assorbimento per parte del carbone non fosse troppo spinto, si staccò, chiudendolo, il Geissler dall'apparecchio e si lasciò scintillare per circa un'ora affinché gli elettrodi assorbissero le ultime tracce d'azoto rimaste.

Lo spettro fornito dal Geissler venne poi studiato sia servendosi di un comune spettroscopio, sia facendo fotografie con uno spettrografo a reticolo; però si dovette accertare che le righe costituenti quello spettro erano tutte dell'idrogeno e mancavano completamente sia quelle dell'argo, sia quelle dell'elio.

Poichè però risulta dalle ricerche di Collie e Ramsay ⁽²⁾ sui miscugli di elio e d'idrogeno, che affinché l'elio si manifesti occorre una piccola pressione e che l'elio stesso sia il 10 % almeno del miscuglio, noi, onde evitare il pericolo che l'idrogeno potesse mascherare completamente altri gas presenti, cercammo di togliere le cause della presenza di idrogeno nel gas usando Geissler senza elettrodi, curando oltremodo l'essiccamento, e inserendo nell'apparecchio che serviva all'esame ottico un piccolo tubo ad ossido di rame. Con apparecchi adatti a questo scopo si fecero parecchie esperienze

⁽¹⁾ Ramsay si serviva di un gassometro ad acqua.

⁽²⁾ Collie e Ramsay, Proc. Roy. Soc., 59, 257.

sul gas in esame, lasciando anche arrivare i tubi spettrali alla fluorescenza, permettendo cioè al carbone del serbatoio di esplicare tutta la sua azione, ma in nessun caso si ebbe indizio di elio; le ultime righe che restavano (appena visibili data la piccola pressione) erano quelle dell'idrogeno.

Infine, per decidere intorno alla presenza dell'elio si fece una prova più in grande. A diverse riprese (da 200 a 300 grammi per volta) si disgregò, nell'apparecchio accennato in principio, circa 1 kg. di tufo, si raccolse tutto il gas in una buretta e dopo avere eliminato O e CO₂, lo si sottopose al trattamento con aria liquida e carbone; benchè nel tubo spettrale la pressione si manifestasse ancora abbastanza piccola, si ottenne in questo caso evidente lo spettro dell'elio; evidentissime la riga gialla 5875,87 e la verde 5015,73.

Potrebbe a questo punto sorgere il dubbio che nelle ricerche precedenti non si fosse avuto indizio della presenza d'elio, perchè i nostri apparecchi non possedevano la sensibilità sufficiente per svelarne anche piccole quantità; a ciò possiamo però rispondere che alcuni degli apparecchi adoperati erano già stati usati per altre ricerche e si erano mostrati di grande sensibilità; di più due delle esperienze erano state fatte con un apparecchio costruito sul tipo di quello descritto dal prof. Piutti (¹), apparecchio che ci aveva permesso di osservare la D₃ dell'elio in circa 4,5 cm.³ d'aria; esso possedeva quindi una sensibilità abbastanza rilevante.

Si conclude dunque che nel tufo di Fiuggi, pur così radioattivo, l'elio ocluso si trova in piccolissima quantità; questo forse trova la sua spiegazione nel fatto che si tratta di una roccia porosa, facilmente disgregabile, sempre umida e quindi probabilmente lavata continuamente dall'acqua. La più gran parte dell'elio formatasi si libererebbe quindi facilmente; che del resto questo possa avvenire in molti casi è ammesso anche da Rutherford (²).

Contenuto in radio ed uranio del tufo. — Per determinare la quantità di radio fu usato il metodo di Strutt (³), il quale si fonda, come è noto, sulla misura della quantità d'emanazione fornita dalla roccia sciolta in opportuno solvente o disgregata e lasciata a sè per qualche tempo. Il metodo generale consigliato da Strutt è di prendere 50 gr. di roccia, disgregarli con carbonato sodico-potassico e fare due soluzioni della massa: l'una ottenuta trattando questa con acqua, l'altra sciogliendo in acido cloridrico il residuo di questa operazione. Nel nostro caso questo metodo si dimostrò di non comodo impiego e si seguì invece quest'altro: si fecero bollire 50 gr. di tufo con HCl concentrato, si filtrò la soluzione ottenuta e il residuo, costituito prevalentemente da silice, si sottopose al trattamento con acido fluoridrico; ciò che rimaneva da questa soluzione si sciolse in gran parte in acido solforico diluito. Non si curò molto la completa soluzione del residuo del trat-

(¹) A. Piutti, Gazz. Chim. Ital., vol. XL, 447.

(²) *Radioactive Transformations*. London 1906, pp. 188-189.

(³) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc., a. 1906, 472.

tamento con HCl perchè già dal citato lavoro dei professori Nasini e Levi risulta come tale residuo sia completamente radioinattivo. Le due soluzioni (cloridrica e solforica) vennero serbate in due palloni ben chiusi e lasciate a sè per circa 22 giorni, tempo più che sufficiente per ottenere praticamente il massimo d'emanazione.

Per misurare la quantità d'emanazione prodotta, si usarono press'a poco il dispositivo e il procedimento di Strutt. Il pallone contenente la soluzione veniva stappato e attaccato il più rapidamente possibile (onde evitare perdite di emanazione) all'estremità inferiore di un refrigerante la cui estremità superiore era collegata con un gassometro munito di bilanciere e pieno di acqua bollita; il gassometro stesso poi, mediante un tubo laterale (munito di robinetto a pozzetto di mercurio) cui era saldato un tubo ad anidride fosforica, comunicava con la campana di un elettroscopio nella quale era stato fatto il vuoto. Fatta bollire per un'ora la soluzione, si sospendeva, alla fine di questo tempo, la circolazione dell'acqua nel refrigerante, in modo che il vapore emesso dalla soluzione scacciasse tutto il gas dal pallone nel gassometro. Ciò ottenuto, si chiudeva la comunicazione del refrigerante col gassometro e si mandava il gas, dopo raffreddamento, nella campana dell'elettroscopio; mediante aria si ristabiliva poi la pressione atmosferica nella campana stessa. Dopo un intervallo di due ore, onde permettere al deposito radioattivo di formarsi, si faceva la misura di dispersione.

Affinchè le misure fossero esatte, bisognava però prima campionare l'elettroscopio; a tale scopo ci servimmo di un campione di peclenda esistente in questo laboratorio. Servendosi del metodo di Patera⁽¹⁾, si determinò l'uranio contenuto nella peclenda e si trovò che essa contiene il 55 % di uranio metallico. Se ne pesarono allora gr. 0,01, si sciolsero in acido nitrico diluito, si pose la soluzione in un pallone ben chiuso e la si lasciò a sè per 20 ore; alla fine di questo tempo si determinò, operando nel modo e coll'apparecchio descritti, la radioattività del gas estratto dalla soluzione. Si ebbe all'elettroscopio una caduta di 250,3 volt-ora⁽²⁾ (dettratta la dispersione normale).

Assumiamo per quantità di radio collegata ad 1 gr. d'uranio nei minerali il numero gr. $7,4 \times 10^{-7}$ trovato da Rutherford e Boltwood⁽³⁾, adottato da Strutt e rimasto invariato anche dopo le esperienze di Soddy e Pirret⁽⁴⁾ che trovarono per la peclenda il solo 3 % di differenza. Con

⁽¹⁾ Classen. Ausgew. Meth. der Anal. Ch., I, 659.

⁽²⁾ Strutt esprime la caduta delle foglioline in numero di divisioni all'ora; siccome però la curva di campionatura del nostro elettroscopio non è una retta, vale a dire ad ogni divisione non corrisponde una caduta costante del potenziale, noi abbiamo preferito esprimere i nostri dati in numero di volt per ora.

⁽³⁾ Am. Journ. Sc., 1905, 35.

⁽⁴⁾ Phyl. Magazine [6] 20, 345-49.

tale valore e ricordando che, giusta la nostra analisi, nei 0,01 gr. di peccblenda pesati son contenuti 0,0055 gr. di uranio, si trova che a questa quantità erano associati gr. $4,07 \times 10^{-9}$ di radio. Ora, poichè nelle 20 ore in cui è stata lasciata a sè questa quantità di radio ha prodotto il 15,3 % circa della quantità di emanazione con la quale sarebbe stato in equilibrio radioattivo, sarà $250,3 \times \frac{100}{15,3} = 1636$ volt-ora la caduta di potenziale che si sarebbe avuta se la soluzione fosse stata lasciata a sè per un tempo infinito. Da qui si calcola in gr. $2,487 \times 10^{-12}$ la quantità di radio che produrrebbe al nostro elettroscopio la caduta di un volt all'ora.

Per le soluzioni cloridrica e solforica sono stati ottenuti i valori (de-tratta anche qui la dispersione normale):

Soluzione cloridrica . . .	95,4 volt-ora
Id. solforica . . .	5,1 volt-ora
Totale . . .	100,5 volt-ora

Si ha quindi una caduta di $\frac{100,5}{50} = 2,01$ volt-ora per 1 grammo di tufo. La quantità di radio contenuta in un grammo di tufo è quindi

$$2,01 \times 2,487 \times 10^{-12} = 5 \times 10^{-12}$$

grammi di radio, e questo contenuto è abbastanza rilevante se si pensa che una delle rocce più attive esaminate da Strutt, il granito del Capo, contiene: $7,15 \times 10^{-12}$ grammi di radio per grammo.

Volendo studiare in quale rapporto si trovavano nel tufo l'uranio e il radio, si cercò di fare una determinazione di uranio, operando ancora col metodo Patera, ma osservando le precauzioni suggerite da Borntträger⁽¹⁾. Secondo la nostra analisi, risulterebbe che in 250 grammi di tufo vi sono gr. 0,0019 di uranio, cioè $0,76 \times 10^{-5}$ gr. di uranio per grammo di roccia; dalla soprascritta qualità di radio si calcolerebbe invece $0,676 \times 10^{-5}$, e la relativa discordanza dei due numeri (trovato e calcolato) ammontante a circa l'11 % starebbe a indicare come la roccia sia assai antica, sebbene ancora non si sia raggiunto l'equilibrio radioattivo tra uranio e radio. Data la enorme difficoltà dell'analisi, non vogliamo però dare a quest'ultimo dato troppa importanza giacchè si tratta di quantità troppo piccola di fronte alla quantità di sostanza primitiva.

(¹) V. Classen, loc. cit.