

sostanza pesata	AgCl pesato	Se pesato	BaSO <sub>4</sub> pesato	Cl %	Se %	S %
0.5144	0.8076	0.2230	0.6532	38.84	43.40	17.44
0.4832	0.7578	0.2091	0.6147	38.80	43.38	17.47

Teoricamente il composto da me preparato dovrebbe contenere: Cl = 38.92, S = 17.60, Se = 43.47 %.

Dalla determinazione della rifrazione molecolare in base ai valori dell'indice di rifrazione  $n_D^{20} = 1.7234$  e del peso specifico  $d_4^{20} = 2.1502$  risulta che a questo composto deve essere attribuita una formula identica ma isomera a quella già da me stabilita per il protoselenosolfocloruro e cioè la formula  $S = Se = Cl_2$ .

Questa formula è confermata dal comportamento del protosolfoselenocloruro rispetto alla piperidina. Facendo infatti gocciolare lentamente  $SSeCl_2$ , sciolto in etere anidro, in una soluzione eterea di piperidina ha ottenuto la monoselenopiperidina con separazione di zolfo. Non ostante la maggior stabilità da me riscontrata per il composto  $SSeCl_2$  rispetto a quella di  $SeSCl_2$ , non mi è stato possibile ottenere in nessun modo un composto con la piperidina contenente zolfo e selenio.

Nell'azione rispetto all'olio di ricino ed all'olio di colza, il protosolfoselenocloruro manifesta una energia minore di quella di  $SeSCl_2$  e paragonabile a quella del protocloruro di zolfo  $S_2Cl_2$ .

**Radioattività.** — *Alcune proprietà chimiche dell'elemento 43* <sup>(1)</sup>. Nota di C. PERRIER ed E. SEGRÈ, presentata <sup>(2)</sup> dal Socio N. PARRAVANO.

#### 1. — *Introduzione.*

Il prof. E. O. Lawrence ci ha regalato un pezzo di una lamina di molibdeno che faceva parte del cyclotron del Radiation Laboratory dell'Università di California (Berkeley) e che era stato bombardato con un intenso fascio di deutoni di 5 MV per alcuni mesi. Il molibdeno era stato contemporaneamente sottoposto anche ad irradiazione neutronica perchè nel cyclotron, come è noto, insieme ai deutoni sono sempre presenti neutroni.

La lastra di molibdeno presentava una forte attività proveniente prevalentemente da elettroni molto molli. La radioattività è complessa e deriva da almeno due sostanze (oltre una contaminazione di  $P^{32}$  di cui parleremo appresso) con vite medie dell'ordine di grandezza del mese.

(1) Lavoro eseguito negli Istituti di Fisica e Mineralogia della R. Università di Palermo.

(2) Nella seduta del 4 giugno 1937.

Sulla parte radioattiva di questa ricerca riferiremo più tardi quando le curve di decadimento saranno state seguite più a lungo.

La sostanza radioattiva era stata spedita da Berkeley il 17 dicembre 1936 e l'analisi cominciò il 30 gennaio 1937; pertanto tutte le sostanze a vita media relativamente breve ci sono sfuggite essendo già decadute all'inizio della ricerca.

Colle usuali reazioni nucleari provocate da deutoni e neutroni gli elementi radioattivi che si sarebbero potuti attendere nel Mo erano Zr, Nb, Mo, 43. Restava inoltre aperta la possibilità che nel Mo fossero contenute impurità, tuttavia il seguito del lavoro mostrerà come esse non possono avere avuto una parte importante nella formazione delle sostanze radioattive studiate. È però da osservare che nel corso dell'analisi abbiamo ancora riscontrato che vi era una forte attività dovuta a  $P^{32}$ . Questa circostanza che ci era sfuggita al principio ha complicato notevolmente l'inizio dell'analisi e ci si è palesata solo più tardi in base alle curve di decadimento e di assorbimento dei raggi  $\beta$  di alcuni precipitati. Essa è stata poi confermata chimicamente. Per circostanze che non ci sono note, sembra che tutte le sostanze bombardate nel cyclotron di Berkeley siano contaminate da notevoli quantità di  $P^{32}$  di apporto estraneo al metallo bombardato.

Il  $P^{32}$  ricavato dal Mo e da altri metalli delle pareti del cyclotron è stato impiegato come indicatore in alcune ricerche biologiche <sup>(1)</sup>.

Dal fatto che le due facce della lastra di Mo mostravano attività molto differenti, segue che l'attività deve essere stata provocata dal bombardamento di particelle fortemente frenate dal Mo e quindi cariche (deutoni).

## 2. — *Analisi.*

In una prima analisi abbiamo cercato principalmente di vedere se l'attività poteva essere attribuita al Nb. Circa 200 mgr. di Mo aventi un'attività di alcune migliaia delle nostre unità radioattive <sup>(2)</sup> (U. R.) sono stati sciolti in acqua regia e tirati a secco su b. m., previa aggiunta di 5 mgr di Re allo stato di  $HReO_4$ , ripresi con KOH e addizionati di poco niobato potassico. L'aggiunta del Re come quella successiva del Mn è dovuta al fatto che non avendo un isotopo stabile dell'elemento 43 e non conoscendone esattamente le reazioni analitiche, occorre la presenza di elementi il più possibilmente simili ad esso per proteggerlo nelle precipitazioni. Come tali naturalmente si presentano il Mn ed il Re che lo precedono e che lo seguono nella stessa colonna del sistema periodico. Vedremo comunque che l'analogia col Re è molto più stretta di quella col Mn come è d'altra parte prevedibile <sup>(3)</sup>.

(1) «Ricerca Scientifica», 81, 216, 1937.

(2) In queste unità la radioattività  $\beta$  e  $\gamma$  di 0,5 gr. di U vale circa 170 U. R.

(3) Ved., per es., I. e W. NODDACK, «Erg. der exakten Naturw.», 6, 333, 1927.

Il Mn è stato aggiunto come niobato di Mn preparato a parte mescolando ad una soluzione di solfato di Mn contenente  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  un piccolo eccesso di niobato potassico. Il niobato di Mn essendo poco solubile rimase in sospensione. Dopo la mescolanza essendosi verificata subito una tendenza all'annerimento del precipitato per evidente formazione di  $\text{MnO}_2$ , si aggiunsero poche gocce di  $\text{H}_2\text{O}_2$  onde assicurare la precipitazione completa del Mn e quindi fu fatta passare una corrente di  $\text{CO}_2$  per precipitare il Nb, possibilmente esente da Mo.

Il precipitato, molto attivo, venne fuso con carbonato e nitrato potassico. Il prodotto della fusione fu lisciviato ed il manganato ridotto con alcool. Questo trattamento, ripetuto un paio di volte, diede luogo ad un residuo di  $\text{MnO}_2$  inattivo.

Il prodotto della lisciviazione contenente Nb fu acidificato per precipitare il Nb come pentossido. Alla soluzione acida aggiungemmo 7 mgr. di sal di fosforo e 20 mgr. di nitrato di Zr. Il precipitato che contiene Nb, P e Zr è sempre molto attivo (oltre 1000 U. R.). Esso è stato successivamente fuso varie volte alternativamente con carbonato e idrato potassico e i prodotti di lisciviazione sono stati acidificati in modo da cercare di isolare il Nb. Le frazioni niobifere erano sempre attive, ma l'attività non pareva seguire quantitativamente il Nb e aveva i caratteri radioattivi del  $\text{P}^{32}$ . Alla fine, da una discreta quantità di Nb che aveva un'attività di 56 abbiamo preparato del metaniobato sodico cristallino, il quale è stato anche controllato per i suoi caratteri ottici cristallografici. Questo era completamente inattivo e dalle sue acque madri abbiamo precipitato quantitativamente l'attività del materiale di partenza come fosfato ammonico magnesiaco, anche questo controllato al microscopio polarizzatore. Resta così accertato che il Nb è inattivo.

Nel seguito di questa prima analisi le frazioni contenenti solo Zr sono risultate anch'esse inattive. Per confermare in ogni modo l'inattività dello Zr in una successiva analisi abbiamo sciolto il Mo attivo in acqua regia, aggiunto 7,5 mgr. di Re, 10 di nitrato di Zr e tirato a secco su b. m. Con poca ammoniaca si trasforma l'acido molibdico in molibdato ammonico e poi trattiamo il tutto con eccesso di  $\text{HNO}_3$ . Il precipitato costituito essenzialmente da fosfomolibdato di ammonio e da fosfato di zirconio è fortemente attivo; lo trattiamo con ammoniaca, ma il precipitato conserva sensibilmente la stessa attività, il che significa che poco fosforo è stato fissato come fosfomolibdato; questa frazione del fosforo attivo è recuperata come fosfato ammonico magnesiaco. Il residuo del trattamento con ammoniaca, che contiene il grosso del fosforo e dello Zr e che ha un'attività di circa 1500, è fuso con carbonato sodico, lisciviato, il residuo contenente lo Zr è nuovamente fuso con piro-solfato e riprecipitato con ammoniaca. Il precipitato di idrato di Zr risulta completamente inattivo, mentre nel filtrato, proveniente dalla fusione alcalina, recuperiamo quantitativamente l'attività sotto

forma di fosfato ammonico magnesiaco. Resta così esclusa anche la presenza di un isotopo attivo dello Zr.

Anche il Mo è inattivo, come è risultato da molte prove tra cui ricordiamo solo la seguente: dal molibdeno sciolto e addizionato di Re di P e di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  precipitiamo fosfomolibdato; questo è risolto in ammoniaca; separiamo il  $\text{P}^{32}$  attivo come fosfato ammonico magnesiaco e riprecipitiamo il Mo come solfuro inattivo.

Da tutte queste analisi risulta quindi escluso che l'attività sia dovuta a Nb, Zr, Mo. D'altra parte la radioattività del Mo irradiato ha caratteri radioattivi molto diversi da quelli del  $\text{P}^{32}$  che era però l'unica sostanza attiva trovata fino a questo punto. Restava da investigare, come dicemmo in principio, la possibilità della presenza di un isotopo radioattivo dell'elemento 43 (Masurio di I. e W. Noddack)<sup>(1)</sup>. Questo avrebbe dovuto essere ricercato nella frazione contenente il Re dato che non se ne era trovata traccia nel Mn.

Un indizio che l'attività dovesse essere contenuta in un composto ossigenato relativamente volatile, come è da prevedersi siano gli ossidi superiori del 43, si era avuto fin dalla prima analisi, perchè dalla soluzione ottenuta dopo la separazione del Nb, precipitammo in ambiente acido i solfuri; questi avevano un'attività che si ridusse a meno della metà per leggera calcinazione in bagno d'aria.

Comunque data la mancanza di un isotopo stabile del 43 e la estrema scarsità ed incertezza delle informazioni sulle sue proprietà chimiche, è apparso necessario e desiderabile un ulteriore più accurato studio che servisse nello stesso tempo a caratterizzare l'attività dal punto di vista chimico e possibilmente a fornire informazioni sulle proprietà chimiche dell'elemento 43.

Una notevole difficoltà per investigazioni quantitative su questa attività deriva dalla estrema mollezza della radiazione emessa, che è dimezzata da circa 1,5 mgr/cm<sup>2</sup> di Al. Inoltre la curva di assorbimento è ben lungi dall'essere esponenziale per cui è praticamente impossibile apportare correzioni attendibili per lo assorbimento dei raggi  $\beta$  da parte dei precipitati. Questa circostanza è aggravata dal fatto che parte dei precipitati, quando sono fini, come, per es., nel caso dei solfuri, si insinuano nei pori della carta con apparente diminuzione dell'attività. Finora non ci è stato possibile di disporre di mezzi filtranti più adatti.

### 3. — *Proprietà chimiche del 43.*

Il primo passo per lo studio chimico dell'attività è naturalmente la concentrazione della medesima colla minima possibile quantità di trascinato.

Il metodo più pratico che abbiamo trovato a questo scopo è quello di sciogliere il Mo attivo (circa 200 mgr.) in acqua regia, aggiungere da 2 a

(1) W., NODDACK, I. TACKE e O. BERG, «Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wiss.», 19, 400, 1925.

5 mgr. di  $\text{HReO}_4$ , tirare a secco a b. m. riprendere con ammoniaca, far passare una corrente di  $\text{H}_2\text{S}$ , aggiungere qualche mgr. di un sale di Mn, e lasciare in riposo per una notte. Precipita il solfuro di Mn che trascina una sostanza nera in piccola quantità costituita probabilmente da solfuro di Re o da un solfoperrenato<sup>(1)</sup>. Il precipitato contiene la massima parte dell'attività. Esso può essere liberato completamente dal Mn trattandolo con  $\text{HCl}$  diluito, e sen'ecessario, con  $\text{SO}_2$ , senza perdita di attività. Per controllo il Mn disciolto è riprecipitato con  $\text{H}_2\text{S}$  e risulta inattivo nonchè roseo carnicino.

Che la sostanza nera contenga Re è anche mostrato dal fatto che essa si scioglie molto facilmente in  $\text{H}_2\text{O}_2$  a freddo come il solfuro di Re e mostra altri caratteri del Re. Comunque per avere una idea della sua natura chimica abbiamo ripetuto nelle stesse condizioni la precipitazione di solfuro di Mn da una soluzione molibdica in assenza di Re e da una soluzione renica in assenza di Mo. Il solfuro di Mn della soluzione molibdica era roseo carnicino e non conteneva alcuna sostanza nera insolubile in acidi minerali, mentre quello proveniente dalla soluzione renica aveva gli stessi caratteri del precipitato di cui abbiamo parlato sopra.

Ulteriori precipitazioni di Mn dalla stessa soluzione solfurata di Mo attivo previa aggiunta di Re producono la solita separazione di sostanza nera però l'attività decresce rapidamente: per es. in tre separazioni successive da una stessa soluzione di Mo col metodo sopra indicato abbiamo ricavato attività di 1000, 20 e 0.

Risultati simili, ma con minore rendimento e meno netti si ebbero anche sostituendo il Mn con Zn.

Un altro metodo di concentrazione dell'attività è quello di calcinare l'anidride molibdica attiva in corrente di  $\text{O}_2$  previa aggiunta di renio, a  $550^\circ$  circa. Il Re volatilizza e trascina l'attività che può essere raccolta insieme al Re in soluzioni alcaline, e trasformata in solfuro<sup>(2)</sup>.

Raccolta l'attività con uno dei due metodi indicati sopra, si risciolge il solfuro di renio attivo in  $\text{H}_2\text{O}_2$  e si prepara una soluzione titolata rispetto all'attività, tirandone a secco a b. m. un cc. su un coperchio di crogiuolo.

Le soluzioni titolate contenevano come ordine di grandezza 0,05 mgr. di Re e 20 unità di attività per cc. e per il modo stesso di preparazione gli elementi si trovavano verosimilmente allo stato massimo normale di ossidazione.

Colle soluzioni titolate sopra indicate abbiamo eseguite alcune reazioni che passiamo ad esporre.

(1) Cfr W. FEIT citato a p. 57 del libro di I. e W. NODDACK, *Das Rhenium*, Lipsia, 1933.

(2) I. e W. NODDACK, «Erg. d. exakten Naturw.» 6, 333, 1927.

*Solfuri.* — Acidificando con acido cloridrico e facendo passare una corrente di  $H_2S$  si precipita l'attività in modo praticamente completo usando come trascinatori Re, Cu, Cd. Le precipitazioni sono state eseguite rispettivamente alle concentrazioni del 12 %, 4 % e 1 % di HCl.

Nel caso del Re trattando il precipitato attivo con polisolfuro ammonico, l'attività non varia. Essa si scioglie invece, come già detto, rapidamente, in  $H_2O_2$  insieme al solfuro di Re.

*Ossidazione e riduzione.* — Data la posizione del 43 nel sistema periodico, le reazioni di ossidazione e riduzione devono avere molta importanza nella chimica di questo elemento; i dati finora raccolti sono i seguenti. La soluzione titolata di attività è addizionata di una sale di Mn e trattata con  $HNO_3 + KClO_3$ . Precipita  $MnO_2$  che non trascina l'attività. Una soluzione di  $KMnO_4$  è mescolata con un po' di soluzione attiva lievemente alcalinizzata e ridotta con alcool. Il precipitato di biossido di Mn è inattivo. Anche mescolando l'attività a rutenato potassico e precipitando il Ru con alcool, non si raccoglie l'attività. Invece con Zn si precipita l'attività, da una soluzione acida per HCl, con buon rendimento.

*Volatilità.* — Data la posizione del 43 nel sistema periodico, si devono attendere composti facilmente volatili corrispondenti agli stati superiori di ossidazione. Un indizio di ciò si ebbe, come accennammo, fin dalla prima analisi. Inoltre i caratteri di volatilità sono analiticamente molto importanti per cui li abbiamo studiati con maggiore dettaglio. Essi dipendono naturalmente dallo stato di ossidazione dei composti. Noi abbiamo cercato, per quanto possibile di portarci nello stato di ossidazione più elevato.

In una serie di esperienze abbiamo tirato a secco a b. m. su coperchi di crogiuoli di porcellana un poco di soluzione attiva titolata e misurato l'attività del residuo. L'evaporazione, a b. m., anche ripetuta, non fa perdere affatto attività. Scaldando poi i coperchi, in un fornello, si trova che essa comincia a diminuire verso i  $400^\circ$  e a  $500^\circ$  sparisce rapidamente. In queste esperienze abbiamo cercato di volatilizzare anidridi prive di alcali, non sappiamo però se questa condizione sia stata effettivamente raggiunta, perchè i residui renici attivi contengono una piccola frazione di milligrammo di materia e quindi sarebbe bastata una traccia di una base a salificarli. Come controllo abbiamo volatilizzato la stessa soluzione attiva addizionata di soda. La temperatura di volatilizzazione è risultata di pochissimo superiore.

Come è noto il Re può essere separato quantitativamente dal Mo se una loro soluzione fortemente solforica (80 % di  $H_2SO_4$ ) è fatta attraversare a caldo (circa  $200^\circ$ ) da una corrente di HCl umido<sup>(1)</sup>. Cercammo di vedere se in queste condizioni l'attività restasse indietro oppure passasse

(1) W. GEILMANN e F. WEIBKE, «ZS. f. Anorg. Chemie», 199, 120, 1931.

insieme al Re. Abbiamo constatato che essa rimane sempre quantitativamente nel residuo. Così, per es., in un'esperienza abbiamo distillato una soluzione solforica contenente 200 U. R. di attività, 5 mgr. di Re e tracce di impurità probabilmente Mo, in corrente di HCl umido a 180° per circa un'ora e mezza. Sono passati 125 cc. di liquido. Dal distillato abbiamo precipitato mediante H<sub>2</sub>S tutto il renio e una traccia minima di attività. Nel residuo, mediante H<sub>2</sub>S abbiamo recuperato invece gran parte dell'attività insieme a tracce di impurità rimaste e completato poi la precipitazione dell'attività con aggiunta di Re.

Questa separazione dal Re è particolarmente importante poichè rappresenta l'unico modo finora trovato per separare l'attività e quindi, il 43 dal Re.

Abbiamo anche separato l'attività da una soluzione di rutenato potassico per mezzo di una distillazione in corrente di cloro secondo Debray e Joly<sup>(1)</sup>. Il rutenio distilla mentre l'attività si trova nel residuo.

Questa separazione dal rutenio, mentre ci fornisce una informazione sulla volatilità in corrente di cloro del 43, permette anche di escludere che l'attività possa attribuirsi a Ru, confermando il saggio indicato a proposito della ossidazione e riduzione.

Abbiamo già detto come la calcinazione in corrente di O<sub>2</sub> serva anche bene a separare l'attività dal Mo, benchè il metodo ai solfuri indicato precedentemente ci sembri preferibile.

*Reattivi organici.* — Tra i vari reattivi organici provati si sono avuti ottimi risultati nella separazione dell'attività dal Mo col processo alla ossichinolina e nitron usato da Geilmann e Weibke<sup>(2)</sup> per la separazione del Re dal Mo. Inoltre abbiamo avuto buoni risultati precipitando il grosso del Mo con benzidina in presenza di Re ed estraendo come solfuro l'attività dal filtrato. Tuttavia questo metodo di separazione non è così sicuro come i precedenti.

Un precipitato di parrenato di Tl secondo Krauss e Steinfeld<sup>(3)</sup> da una soluzione attiva ha trascinato gran parte dell'attività.

*Elettrolisi.* — Siamo riusciti a preparare strati sottilissimi di 43 per deposito elettrolitico su Pt secondo Hölemann<sup>(4)</sup>. Tali strati verosimilmente metallici sono volatili per riscaldamento all'aria a circa 300° (cfr. p. 5).

Riassumendo da tutti i caratteri chimici sopra elencati è chiaro che l'attività del Mo da noi investigata deve attribuirsi all'elemento 43 poten-

(1) H. DEBRAY e H. JOLY, «C. R.», 106, 328, 1888.

(2) W. GEILMANN e F. WEIBKE, «ZS. f. Anorg. Chemie», 199, 347, 1931.

(3) F. KRAUSS e H. STEINFELD, «ZS. f. Anorg. Chemie», 197, 52, 1931.

(4) H. HÖLEMANN «ZS. f. Anorg. Chemie» 211, 195, 1933.

dosi escludere, come si riconosce facilmente, tutti gli altri elementi del sistema periodico.

Il 43 nel suo comportamento chimico si approssima molto al Re e anzi mostra le stesse reazioni a meno di quella della volatilità in corrente di HCl. Tuttavia non bisogna dimenticare che avendo usato il Re come trascinateur di quantità « imponderabili » di 43, alcune reazioni potrebbero forse essere diverse per quantità « ponderabili » dell'elemento studiato.

Ci sia permesso infine di ringraziare vivissimamente il prof. E. O. Lawrence e il Radiation Laboratory di Berkeley (California) che col prezioso dono del Mo attivo hanno reso possibile questa ricerca.

**Chimica** (Chimica-fisica). — *Sullo spettro di fiamma dell'europio e sopra la persistenza di tre righe di bassa eccitazione.* Nota<sup>(1)</sup> di G. PICCARDI, presentata<sup>(2)</sup> dal Corrisp. L. ROLLA.

In una precedente Nota<sup>(3)</sup> avevo esposto i risultati di alcune mie osservazioni sul comportamento delle righe dell'europio, che oggi riassumo brevemente così: In condizioni di bassa eccitazione, le righe più persistenti non sono le righe ultime  $\lambda 4205.03$  e  $\lambda 4129.72$  ma le righe  $\lambda 4661.89$ ,  $\lambda 4627.26$ ,  $\lambda 4594.07$ , le quali presentano caratteristiche particolari.

Le righe date come ultime in tutte le tabelle di costanti e di dati numerici, sono righe di bassa eccitazione dell'atomo ionizzato Eu. II; quelle considerate da me sono invece righe dell'atomo neutro Eu. I, ma di una eccitazione così bassa da dover esser considerate piuttosto come righe di fiamma che di arco.

Da molto tempo desideravo studiare quantitativamente la persistenza di queste righe, ma non possedendo europio puro, od almeno a concentrazione nota, avevo dovuto abbandonare l'idea. Recentemente il prof. Luigi Rolla, Direttore dell'Istituto di Chimica generale nella R. Università di Genova, al quale voglio esprimere qui la mia viva gratitudine, mi ha dato una certa quantità di europio purissimo, affinché io avessi la possibilità di studiare lo spettro di fiamma completo di questo elemento e di eseguire i saggi di persistenza desiderati.

#### LO SPETTRO DI FIAMMA DELL'EUROPIO.

Il dispositivo sperimentale che io ho adottato per ottenere lo spettro di fiamma dell'europio è quello stesso altre volte descritto<sup>(4)</sup>. Per la ripresa

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Firenze.

(2) Nella seduta del 4 giugno 1937.

(3) Questi « Rendiconti », (6), 17, 1092, 1933.

(4) Questi « Rendiconti », (6), 15, 83, 1932.