# Trattato di RADIOATTIVITÀ - Libro I

di Madame P. Curie

# Translated by: GIANLUIGI TRIVIA (GTRIVIA@SCIENZAATSCUOLA.IT)



# INTRODUZIONE

Quest'opera contiene le lezioni che hanno costituito in questi ultimi anni il corso di Radioattività tenuto alla Sorbona. La redazione di queste lezioni è stata completata con alcuni sviluppi che non avevano inizialmente trovato posto.

La scoperta della radioattività è relativamente molto recente poiché risale soltanto al 1896, anno nel quale le proprietà radianti dell'uranio sono state messe in evidenza da Henri Becquerel. Tuttavia lo sviluppo di questa scienza è stato estremamente rapido, e tra i numerosi risultati ottenuti ve ne sono la cui portata generale è così grande che la Radioattività costituisce oggi un settore importante e indipendente delle scienze fisico-chimiche, con un campo suo proprio e che viene definito con particolare chiarezza.

Le conoscenze dei chimici e quelle dei fisici trovano nello studio della radioattività applicazioni di pari importanza. Se i metodi della Chimica analitica sono costantemente impiegati per l'estrazione delle sostanze radioattive dai loro minerali, diversi metodi di misura fisica, e in particolare l'elettrometria, sono di uso comune per lo studio di tali sostanze.

E particolarmente interessante sottolineare lo stretto legame esistente tra lo sviluppo rapido della radioattività e l'insieme dei risultati ottenuti in una serie di ricerche teoriche e sperimentali sulla natura dei fenomeni elettromagnetici, e sul passaggio della corrente elettrica nei gas. Queste ricerche, che hanno stabilito con grande precisione l'idea della struttura corpuscolare dell'elettricità, comprendono lo studio dei raggi catodici e dei raggi positivi, la scoperta e lo studio dei raggi Röntgen e lo studio degli ioni gassosi; esse hanno portato alla nozione dell'esistenza di particelle che portano cariche positive o negative, e che possono avere dimensioni confrontabili alle dimensioni atomiche o a dimensioni anche inferiori.

La teoria della ionizzazione che è stata introdotta per rendere conto dei caratteri della conducibilità elettrica nei gas è stata riconosciuta in grado di fornire una interpretazione della conducibilità acquisita da un gas sottoposto all'azione di un corpo radioattivo; questa teoria ha potuto essere applicata allo studio delle radiazioni emesse dalle sostanze radioattive, e costituisce da questo punto di vista uno strumento per ricerche più precise. Inoltre, i raggi dei corpi radioattivi presentano analogie di natura con i raggi catodici, i raggi positivi e i raggi Röntgen, e possono spesso essere studiati con metodi analoghi. Si può dire che la scoperta della radioattività è avvenuta in un'epoca nella quale il terreno era preparato per trarre profitto da tali scoperte e per valorizzarne la portata.

Strettamente connesso alla Fisica e alla Chimica, assumendo i metodi di lavoro di queste due scienze, la Radioattività ha loro apportato uno scambio di elementi di rinnovamento. Alla Chimica apporta un nuovo metodo per la scoperta, la separazione e lo studio degli elementi chimici, la conoscenza di un certo numero di nuovi elementi con proprietà assai curiose (in primo luogo il radio); infine, la nozione fondamentale sulla possibilità di trasformazioni atomiche nelle condizioni accessibili al controllo dell'esperienza. Alla Fisica, e soprattutto alle teorie corpuscolari moderne, apporta un insieme di fenomeni nuovi il cui studio è motivo di progresso per queste teorie; si può citare, per esempio, l'emissione di particelle che portano cariche elettriche e dotate di notevole velocità, e alle quali si può applicare, allo scopo di verificarle e svilupparle, le recenti teorie relative all'elettricità e alla materia.

Benché la Radioattività sia soprattutto in relazione con la Fisica e la Chimica, non resta tuttavia estranea ad altri settori scientifici, dove acquista una crescente importanza. I fenomeni radioattivi sono così vari, le loro manifestazioni così diverse e così estese nell'universo, che bisogna prenderle in considerazione nello studio delle scienze naturali, e in particolare nella Fisiologia e nella Terapia, nella Meteorologia e nella Geologia. Parecchi laboratori scientifici si dedicano attualmente allo studio della Radioattività; sono in via di formazione istituti per la centralizzazione di quantità importanti di radio, principale strumento di ricerca nel nuovo campo, e in virtù di questi sforzi l'importanza del settore è destinata ad aumentare ancora.

Ho pubblicato nel 1903 una piccola Opera intitolata: *Ricerche sulle sostanze radioattive*, nella quale è riassunto lo stato delle conoscenze in quel periodo. Nel 1905 apparve l'eccellente Trattato del professor Rutherford, che ha avuto una edizione più recente e più completa e che è stata di grande aiuto. Nella presente Opera ho cercato di dare una esposizione più

completa possibile dei fenomeni radioattivi allo stato attuale delle nostre conoscenze. Il piano del mio primo Libro è in parte stato conservato, ma l'Opera attuale presenta uno sviluppo assai maggiore, conformemente allo sviluppo avuto nel settore radioattività.

La radioattività è una nuova proprietà della materia che è stata osservata su certe sostanze. Nulla ci permette di affermare che questa sia una proprietà generale della materia, benché questa opinione non abbia *a priori* nulla di inverosimile e possa apparire naturale. I corpi radioattivi sono sorgenti di energia la cui liberazione si manifesta con diversi effetti: emissione di radiazione, di calore, di luce, di elettricità. Questa emissione di energia è essenzialmente legata all'atomo della sostanza; costituisce un fenomeno *atomico*; è inoltre *spontanea*. Queste due caratteristiche sono del tutto essenziali.

Conosciamo attualmente elementi debolmente radioattivi: l'uranio e il torio, e numerosi altri fortemente radioattivi: il radio, il polonio, l'attinio, il radio torio, l'ionio. Questi elementi si trovano in natura allo stato di diluizione estrema, e questo non è l'effetto del caso. Tra gli elementi fortemente radioattivi, solo il radio è stato isolato sotto forma di sale puro; nei minerali più ricchi, questo elemento si trova in proporzione di qualche decigrammo per tonnellata di minerale.

Le sostanze radioattive emettono raggi in grado di impressionare lastre sensibili, di eccitare la fosforescenza e di rendere conduttori di elettricità i gas, ma non subiscono né riflessione regolare, né rifrazione, né polarizzazione. Questi raggi presentano quindi analogie con i raggi catodici, i raggi positivi e i raggi Röntgen. Un esame attento ha dimostrato che l'irraggiamento degli elementi radioattivi si può dividere in tre gruppi  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$ , rispettivamente analoghi ai tre gruppi di raggi prima indicati e che sono generati con un'ampolla di Crookes. I raggi  $\beta$  sono costituiti da una emissione di elettroni negativi, e i raggi  $\alpha$  da una emissione di particelle cariche positivamente, mentre i raggi  $\gamma$  non sono carichi. L'emissione di raggi  $\alpha$  e di raggi  $\beta$ corrisponde ad una emissione spontanea di elettricità dagli elementi radioattivi. I raggi di questi elementi producono numerosi effetti di diverso tipo: effetti chimici, di cui il più importante è la decomposizione dell'acqua; effetti fisiologici come l'azione sull'epidermide e su altri tessuti, azione che è attualmente utilizzata per applicazioni mediche. Alcune sostanze radioattive sono spontaneamente luminose.

Gli elementi radioattivi sono fonti di calore. Il radio produce una emissione di calore di 118<sup>cal</sup> per grammo e per ora, e ciò senza che lo stato della sostanza di modifichi in modo osservabile per parecchi anni. Questo fatto estremamente significativo stabilisce una distinzione fondamentale tra il radio e gli elementi ordinari, e si trova in accordo con la concezione attuale che attribuisce la radioattività ad una trasformazione dell'atomo.

Le sostanze radioattive possono possedere una attività costante, almeno in apparenza, nei limiti delle nostre osservazioni: tali sono l'uranio, il torio, il radio, l'attinio. Per altre sostanze, per esempio il polonio, è stata osservata una lenta diminuzione di attività con il tempo. Infine si osservano fenomeni radioattivi di durata ancora molto più breve. Così il radio, il torio, l'attinio liberano in modo continuo gas radioattivi detti *emanazioni*, la cui attività spariva con il tempo, assai lentamente per l'emanazione del radio, molto rapidamente per le emanazioni del torio e dell'attinio. Queste stesse emanazioni producono sulle pareti che bagnano depositi attivi che scompaiono dopo qualche ora o qualche giorno; è il fenomeno della radioattività indotta. Infine si può, per mezzo di opportune reazioni chimiche, separare dall'uranio o dal torio sostanze radioattive che sono prodotte da questi elementi in modo continuo e la cui attività scompare progressivamente in qualche mese.

Tutti questi fenomeni possono essere spiegati in modo soddisfacente ammettendo la produzione e la distruzione de materia radioattiva secondo leggi perfettamente determinate.

Le proprietà radioattive sono, infatti, molto diverse; le diverse forme della radioattività effimera si distinguono tra loro per la natura dei raggi emessi dalla velocità della scomparsa. Si può ammettere che la produzione o la distruzione di una forma distinta di radioattività corrisponde alla produzione o alla distruzione di una sostanza chimicamente distinta, e poiché

la radioattività è un fenomeno atomico, si tratta di produzione e di distruzione di atomi. Questo modo di vedere costituisce una estensione delle idee sul carattere atomico della radioattività, idee che hanno condotto alla scoperta del radio. La teoria delle trasformazioni degli elementi radioattive che è stata sviluppata da MM. Rutherford e Soddy è ora generalmente adottata.

Secondo questa teoria non esistono sostanze radioattive invariabili, ma ognuna di esse subisce nel corso del tempo una distruzione progressione più o meno rapida. Una sostanza radioattiva chimicamente semplice si distrugge in modo che la velocità di distruzione è proporzionale alla quantità presente; di conseguenza, questa quantità diminuisce secondo una legge esponenziale semplice, caratterizzata da un coefficiente invariabile che dipende dalla natura della sostanza e può servire a definirla. Questi coefficienti, o *costanti radioattive*, sembrano indipendenti dalle condizioni sperimentali e suscettibili di costituire campioni di tempo. La distruzione di atomi è assimilata ad una esplosione durante la quale frammenti di atomo possono essere scagliati con o senza carica elettrica. I prodotti risultanti possono essere sia inattivi, sia dotati di radioattività, e in quest'ultimo caso l'atomo nuovo così formato non è esso stesso stabile, ma deve subire una nuova *disintegrazione* al termine di un tempo più o meno lungo.

Quando la distruzione di una forma di radioattività effimera avviene secondo una legge complessa, questa legge può sempre essere rappresentata come una successione di trasformazioni semplici in numero limitato. L'esperienza ha mostrato che in questo caso i diversi termini della serie possono essere considerati come rappresentanti sostanze radioattive semplici di cui certe hanno potuto essere separate.

Proseguendo l'analisi dei fenomeni radioattivi, si arriva a stabilire, a partire da una sostanza primaria, una serie di termini che succedono l'un l'altro nella serie delle trasformazioni radioattive. Si ottengono così famiglie di elementi collegati tra loro da una parentela che li riconduce ad una origine comune, ma perfettamente distinto; la famiglia dell'uranio, quella del torio, quella dell'attinio. Lo stesso radio non una sostanza primaria, ma deriva probabilmente dall'uranio. Si è portati a considerare l'esistenza di circa 30 elementi radioattivi di cui parecchi, in verità, non saranno probabilmente mai caratterizzati come tali, poiché hanno una vita troppo breve. Possono solo accumularsi in quantità apprezzabile gli elementi radioattivi, di cui vi è una produzione continua, e la cui velocità di distruzione a quantità data non è troppo grande. D'altra parte, l'intensità dei fenomeni radioattivi è proporzionale alla velocità di distruzione, e se si confrontano elementi ad analogo irraggiamento, e in quantità simile, gli elementi più fortemente radioattivi sono quelli che si distruggono più velocemente. Di conseguenza, le sostanze più fortemente radioattive sono quelle che si incontrano in natura in proporzione particolarmente piccola, ed è ciò che indica l'esperienza.

Tra i prodotti della distruzione dei corpi radioattivi, ve n'è uno particolarmente interessante: è il gas elio che è prodotto continuamente dal radio, dall'attinio, dal polonio, dall'uranio e dal torio. L'esperienza ha mostrato che gli atomi di elio emessi devono essere considerati come particelle  $\alpha$  che hanno perso la loro carica elettrica. D'altra parte, i raggi  $\alpha$  di diversi elementi radioattivi sembrano costituiti dalle stesse particelle materiali.

Ne risulta che l'atomo di elio forma, con tutta probabilità, uno dei costituenti di tutti o quasi tutti gli atomi radioattivi, e può essere, in generale, un costituente delle strutture atomiche. La scoperta della produzione di elio dal radio è dovuta a MM. Ramsay e Soddy e costituisce uno dei fatti più importanti nella storia della Radioattività.

Certe trasformazioni radioattive sono molto lente; tale è, per esempio, la distruzione dell'uranio e del torio. Gli effetti della trasformazione sono in questo casi insignificanti, anche dopo parecchi anni. Ma nei minerali radioattivi queste stesse trasformazioni si sino prodotto per tempi dell'ordine delle ere geologiche, e per questo motivo lo studio dei minerali permette di precisare i legami tra i corpi radioattivi. Inversamente, se è noto un tale legame, se ne può dedurre l'ordine di grandezza del tempo durante il quale è avvenuta la trasformazione in un minerale non alterato. Così, per l'accumulazione dell'elio nei minerali, si può provare a rendersi conto della loro età. Se fosse dimostrato che tutto il materiale è più o meno radioattivo, le proporzioni relative degli elementi nei minerali potrebbe essere studiata per mettere in evidenza relazioni di genesi tra questi elementi.

Per concludere questa breve presentazione del campo della radioattività, indicherò quanto grande è l'emissione di energia dai corpi radioattivi. Per il radio la cui velocità di distruzione è nota con una certa approssimazione (questa velocità è tale che la quantità di radio diviene la metà in circa 2000 anni), la distruzione di un grammo di materia consente l'emissione di una quantità di calore uguale a quella che risulta dalla combustione di 500 chilogrammi di carbone o di 70 chilogrammi di idrogeno. Se ne deve concludere che l'energia interna di un atomo è molto grande rispetto a quella che è messa in gioco quando gli atomi si combinano a formare molecole, e questo fatto è probabilmente di natura tale da spiegare l'indipendenza dei fenomeni radioattivi dalle condizioni sperimentali. Tra i tentativi fatti per influenzare questi fenomeni, nessuno ha sinora dato un esito positivo.

La radioattività risulta dalla distruzione di certi atomi, e questa distruzione ci appare come un fenomeno spontaneo. L'esperienza mostra che tutto avviene come se la probabilità di distruzione fosse, nello stesso istante, la stessa per tutti gli atomi di una stessa materia; è così che si interpreta la legge esponenziale della distruzione e gli scarti a partire da questa legge. Tuttavia, sembra inevitabile ammettere che la distruzione di un singolo atomo in un momento dato risulta da circostanze particolari che possono far intervenire la condizione di questo atomo e l'influenza di agenti esterni. La causa determinante dei fenomeni radioattivi rimane ancora sconosciuta.

In questo Libro l'esposizione dei fenomeni della radioattività propriamente detti è stata preceduta dalla teoria degli ioni gassosi, e da un riassunto delle conoscenze principali sui raggi catodici, sui raggi positivi, sui raggi Röntgen e sulle proprietà delle particelle elettriche in movimento. Queste conoscenze sono indispensabili a questo studio. Un Capitolo è poi stato dedicato alla descrizione dei metodi di misura. Dopo la dettagliata descrizione della preparazione delle sostanze radioattive, viene lo studio delle emanazioni radioattive emesse dai corpi radioattivi. Le sostanze radioattive sono poi classificate per famiglie, con lo studio, per ognuna di esse, dell'insieme delle proprietà e dalla natura delle trasformazioni radioattive.

### CAPITOLO 1

## IONI ED ELETTRONI

#### 1.1. Conducibilità dei gas. Ioni gassosi, Corrente di saturazione.

Gli elementi radioattivi emettono raggi che sono analoghi a quelli prodotti in un tubo di Crookes. Questi raggi, attraversando i gas, gli trasferiscono una certa conducibilità elettrica, e questa è una proprietà fondamentale che ha reso i maggiori servigi nello studio della radioattività. La conducibilità elettrica ottenuta nei gas dall'azione dei corpi radioattivi è dello stesso tipo di quella provocata dai raggi Röntgen. Quest'ultima era già stata studiata prima della scoperta delle sostanze radioattive, e si è potuto introdurre una teoria che è stata direttamente applicata allo studio della radioattività. Questa teoria si collega a quella della conduzione degli elettroliti.

Si sa che, in base alle teorie generalmente ammesse di Hittorf e di ArrhEnius, la corrente elettrica negli elettroliti è una corrente di convezione, cioè una corrente dovuta al trasporto di carica elettrica mediante particelle materiali denominate *ioni*. Gli ioni sono i frammenti che risultano dalla dissociazione di una molecola di elettrolita; essi trasportano una carica elettrica positiva o negativa e si spostano nel liquido sotto l'azione di un campo elettrico; questo spostamento avviene in un mezzo che offre una resistenza proporzionale alla velocità, la velocità dello spostamento è proporzionale alla forza agente e, di conseguenza, al campo elettrico. Gli ioni sono: da una parte, l'atomo di idrogeno e del metallo, o il radicale metallico che portano una carica positiva; dall'altra parte, il radicale acido che porta una carica negativa. Essi si formano nei liquidi per effetto della dissociazione elettrolitica e sono suscettibili di ricombinarsi per formare una molecola neutra. La proporzione di molecole dissociate dipende dall'equilibrio tra la velocità di formazione e quella di ricombinazione. Quando il campo è stabilito, gli ioni si spostano verso gli elettrodi dove si liberano depositando la loro carica elettrica.

Un gas sottoposto all'azione dei raggi Röntgen possiede una certa conducibilità elettrica. Se viene creato un campo elettrico nel gas, si stabilisce una corrente elettrica, e questa corrente può essere misurata per mezzo di un opportuno dispositivo. Si spiega molto bene la natura della conducibilità dovuta ai raggi, ammettendo che anche in questi casi è una corrente di convezione, e si dà il nome di *ioni* ai portatori che servono al trasporto dell'elettricità. Si ammette che, per effetto dei raggi, certe molecole del gas sono decomposte in modo che ognuna di esse dia luogo a due ioni che portano cariche uguali e segni contrari; in questa condizione il gas è *ionizzato*. Due ioni di segno contrario si attraggono mutuamente e tendono ad avvicinarsi per riformare una molecola neutra; questo fenomeno prende il nome di ricombinazione. Gli ioni partecipano all'agitazione termica del gas che le contiene, e se in un certo volume la loro distribuzione non è uniforme, ne deriva una *diffusione* di ioni, cioè uno spostamento nel senso della diminuzione di concentrazione. Le pareti conduttrici presenti nel gas sono in generale una causa determinante della diffusione; queste pareti hanno in effetti la proprietà di assorbire gli ioni in virtù dell'attrazione che si stabilisce tra la parete conduttrice e una particella carica. Quando un gas ionizzato attraversa un tubo metallico lungo e stretto, una grossa parte di ioni contenuta nel gas può essere ceduto alla parete. Se il gas attraversa un tampone di cotone, gli ioni sono completamente assorbiti dal tampone. Un gas ionizzato e lasciato a se stesso può quindi essere privato dei suoi ioni, sia a causa della loro ricombinazione, sia per la loro diffusione verso le pareti.

Se in un gas ionizzato si stabilisce un campo elettrico, gli ioni si mettono in moto lungo le linee di campo: gli ioni positivi si spostano nel senso del campo, gli ioni negativi in senso inverso. Si ammette che la velocità di spostamento è, come nel caso degli elettroliti, proporzionale al campo, e si chiama *mobilità* di uno ione la velocità che assume in un campo unitario.

Il campo è di solito stabilito tra due elettrodi che sono immersi nel gas ionizzato, e tra i quali è prodotta una differenza di potenziale. In presenza del campo gli ioni possono essere due le cause di movimento: la forza elettrica dovuta al campo e la tendenza alla diffusione risultante dalla differenza di concentrazione; sono pure sottoposti alla loro reciproca attrazione che può determinare la ricombinazione. Quando il campo è sufficientemente intenso, può avvenire che il suo effetto sia del tutto predominante, e che si possa ammettere che tutti gli ioni sono portati verso gli elettrodi senza che vi sia ricombinazione o assorbimento per diffusione. Ogni elettrodo raccoglierà allora per un certo tempo tutti gli ioni di segno contrario al proprio che saranno stati prodotti nel gas per lo stesso tempo. È evidente, da ciò, che se in un volume gassoso il numero di ioni generati per unità di tempo rimane costante, si potrà assegnare, alla corrente che si può far passare attraverso questo volume gassoso, un valore massimo che non potrà essere superato per qualunque intensità del campo. Questa corrente limite è detta corrente di saturazione; è raggiunta quando tutti gli ioni generati nel gas sono praticamente utilizzati per il trasporto della corrente. L'esperienza mostra che la corrente di saturazione può essere raggiunta per un gas ionizzato dai raggi Röntgen, o dai raggi di una sostanza radioattiva, ma che non può essere avvicinata nel caso della conduzione elettrolitica.

Il numero di ioni generati dalla radiazione in ogni unità di volume di gas dipende dal modo in cui i raggi sono utilizzati. Supponiamo, per esempio, che si tratti di ionizzare il gas posto tra i due piatti paralleli di un condensatore. Si potrà inviare nel gas un fascio di raggi Röntgen paralleli ai piatti in modo che non li tocchino. Se l'estensione del condensatore non è molto grande, l'effetto dei raggi rimarrà costante lungo il loro percorso tra i piatti, e si avrà allora nel volume gassoso utilizzato una *ionizzazione uniforme*, cioè tale che in ogni istante il numero di ioni prodotto per unità di volume sia costante in tutto il volume. Se, inoltre, l'azione dei raggi si mantiene costante per un certo tempo, si avrà durante questo intervallo una ionizzazione *costante e uniforme* nel volume considerato.

Quando i raggi provengono da una sostanza radioattiva, la ionizzazione non è, in generale, uniforme nel gas che circonda questa sostanza; si constata che essa è più energica nelle immediate vicinanze della sostanza e che diminuendo con la distanza.

E così, che un piatto ricoperto da uno strato di ossido di uranio produce una densità di ionizzazione che decresce rapidamente quando ci si allontana dal piatto. Si dice allora che i raggi emessi dalla sostanza sono poco penetranti e possono essere facilmente assorbiti dal gas. Lo stesso risultato è ottenuto quando i raggi Röntgen, invece di passare tra i piatti metallici di un condensatore, agiscono sul gas dopo aver attraversato i piatti. Il metallo svolge allora il ruolo di un piatto radioattivo; determina una emissione di raggi molto meno penetranti dei raggi Röntgen e detti *raggi secondari* di questi ultimi.

In certi casi è possibile ottenere, mediante l'azione di una sostanza radioattiva, una ionizzazione assai uniforme in un dato volume gassoso.

Ecco quanto ci insegna l'esperienza sul modo in cui varia la corrente in un gas ionizzato da una radiazione, quando si fa variare il campo elettrico nella regione occupata dal gas.



Possiamo, per esempio, considerare il gas compreso tra i due piatti  $A \in B$  di un condensatore (fig. 1), tra i quali si stabilisce una differenza di potenziale; il gas è reso conduttore sia da un

fascio di raggi Röntgen che penetra tra i piatti, sia dai raggi emessi da una sostanza radioattiva posta su uno dei piatti. Si può immaginare che il gas si trova in un recipiente metallico nel quale penetra un elettrodo isolato (fig. 2), e che è ionizzato dai raggi provenienti da una sostanza radioattiva posta nel recipiente o sotto il suo fondo.



Se la ionizzazione non varia col tempo, e se è quasi uniforme nel volume gassoso, la relazione tra la corrente i e la differenza di potenziale V che si mantiene tra gli elettrodi è rappresentata da una curva la cui forma generale è presentata nella figura 3.



La corrente cresce dapprima proporzionalmente alla differenza di potenziale, cioè secondo la legge di Ohm applicabile agli elettroliti; ma quando la differenza di potenziale aumenta, la corrente aumenta sempre meno e tende ad un valore costante I che è quello della corrente di saturazione. Esistono quindi due costanti capaci di caratterizzare la conducibilità del gas: la conduttanza iniziale per i campi deboli e la corrente di saturazione ottenuta nei campi forti. Abbiamo dapprima supposto, in ciò che precede, che si tratta di un gas a pressione atmosferica, e che l'intensità della ionizzazione è dell'ordine di quelle che si ottengono solitamente con i raggi Röntgen; in questo caso la corrente di saturazione può essere ottenuta per differenze di potenziale inferiori a quelle per la quale avviene la scarica distruttiva tra gli elettrodi. Si vedrà in seguito che nei gas a pressione ridotta la conduzione elettrica può assumere una caratteristica diversa.

# 1.2. Equazioni fondamentali. Ionizzazione uniforme. Produzione e ricombinazione.

Esaminiamo ora come si può trattare con il calcolo tipi diversi di problemi che si presentano nello studio della conducibilità dei gas.

Indichiamo con  $n_1 e n_2$  le rispettive concentrazioni degli ioni positivi e negativi, e con e la carica di uno ione, che supporremo la stessa per gli ioni delle due specie. Indichiamo con N il numero di ioni positivi o negativi generati nell'unità di tempo nell'unità di volume del gas. Le quantità  $N, n_1, n_2$  sono funzioni del tempo e possono variare da un punto all'altro del volume gassoso. Il numero totale Q degli ioni di ogni specie formata nell'unità di tempo nel volume v è

$$Q = \int N dv$$

essendo l'integrale esteso al volume v. Supponiamo che il volume gassoso v sia compreso in un recipiente metallico nel quale penetra un elettrodo isolato, e che tra questo elettrodo e il recipiente si stabilisca una differenza di potenziale; si produce una corrente che aumenta con la differenza di potenziale. Tuttavia, se Q rimane costante, è evidente che l'intensità della corrente non potrà superare quella che si ottiene quando tutti gli ioni prodotti saranno raccolti dagli elettrodi. La corrente di saturazione varrà quindi

$$I = Qe$$

e se la produzione è uniforme nel volume v, si avrà anche

$$I = Nve$$

Quando un gas in cui vi è una certa ionizzazione è stata lasciato a se stesso senza essere sottoposto ad un campo elettrico, la ionizzazione scompare spontaneamente a causa della ricombinazione degli ioni di segno contrario, originandosi questa ricombinazione in seguito agli urti dovuti alla mutua attrazione. Il numero di urti nell'unità di volume nell'unità di tempo, è proporzionale al prodotto delle concentrazioni dei due tipi di ioni. La variazione di questa concentrazione in funzione del tempo t a causa della ricombinazione è quindi espressa dalle seguenti equazioni:

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = -\alpha n_1 n_2$$

essendo  $\alpha$  un coefficiente positivo, indipendente da  $n_1$  e  $n_2$  così come dal tempo, è detto coefficiente di ricombinazione.

Si vede che se all'origine la relazione  $n_1 = n_2$  era verificata, lo resterà costantemente, cioè che le concentrazioni degli ioni dei due tipi resteranno sempre uguali se lo sono stati in un dato momento. È proprio il caso di una ionizzazione prodotta in un gas che è stato sottoposto all'azione dei raggi Röntgen per un tempo limitato. Sia allora  $n_0$  la concentrazione iniziale comune dei due ioni, che supporremo uniforme in un dato volume, e n la concentrazione al tempo t. Si avrà

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$$
$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = \alpha t$$
$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 \alpha t}$$

e integrando

La concentrazione diminuisce in funzione del tempo secondo una legge iperbolica rappresentata dalla figura 4.



Se la causa della produzione di ioni agisce in modo continuo e se il numero di ioni prodotto per unità di tempo e unità di volume è costante e uguale a N, la concentrazione di ioni varia in funzione del tempo, a partire dal momento in cui la sorgente di ioni inizia ad agire, secondo la legge seguente:

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = N - \alpha n_1 n_2$$

L'uguaglianza di concentrazione dei due ioni si manterrà se lo era già all'origine dei tempi, ed è questo il caso di un gas inizialmente non ionizzato e soggetto all'azione di una radiazione come i raggi Röntgen o i raggi di una sostanza radioattiva. Si potrà dunque porre

$$n_1 = n_2 = n$$

e si avrà

$$\frac{dn}{dt} = N - \alpha n^2$$

Questa relazione mostra che n andrà aumentando finché si avrà

$$\frac{dn}{dt} = 0$$
  $n = \sqrt{\frac{N}{\alpha}}$ 

Questo valore di n è un valore di regime, poiché la produzione degli ioni compensa esattamente la perdita per ricombinazione. Il valore di regime non è raggiunto teoricamente che dopo un tempo infinito. L'equazione si può scrivere

$$\frac{dn}{1 - \frac{\alpha}{N}n^2} = Ndt$$

da cui, integrando e ricordando che per t = 0, n = 0,

$$\log \frac{1 + n\sqrt{\frac{\alpha}{N}}}{1 - n\sqrt{\frac{\alpha}{N}}} = 2\sqrt{\alpha N}t$$

$$n = \sqrt{\frac{N}{\alpha}} \frac{e^{2\sqrt{\alpha Nt}} - 1}{e^{2\sqrt{\alpha Nt}} + 1}$$

Si ha quindi

$$n=\sqrt{\frac{N}{\alpha}}$$

per  $t = \infty$ .

Si può sottolineare inoltre che la stessa frazione del valore limite sarà ottenuta quando  $t\sqrt{\alpha N}$  avrà lo stesso valore, cioè per un tempo t che varia in ragione inversa di  $\sqrt{\alpha N}$ . Di conseguenza, per arrivare a regime servirà un tempo tanto più lungo quanto è la più debole

# la produzione di ioni. Per ionizzazioni molto deboli, il tempo necessario per il raggiungimento del regime permanente può essere molto significativo, ma per ionizzazioni forti questo tempo è molto breve.

## 1.3. Azione del campo elettrico

Il problema più complesso dell'azione simultanea di una causa di produzione di ioni, della loro ricombinazione e di un campo elettrico, prende la sua forma più semplice se si considera il caso di un gas ionizzato compreso tra due piatti paralleli  $A \in B$ , nella regione in cui il campo è normale ai piatti (fig. 5). Supporremo inoltre che la ionizzazione mantenga lo stesso valore alla stessa distanza dalle armature, come avviene per la parte centrale del condensatore quando uno dei piatti B è ricoperto da uno strato uniforme di sostanza radioattiva.



Consideriamo la direzione Ox normale ai piatti, e prendiamo come verso positivo quello del campo elettrico diretto da B ad A. Le quantità  $N, n_1 \in n_2$  sono funzioni di  $x \in del tempo.$  Per una fascia compresa tra le distanze  $x \in x + dx$  del piatto B e avente una base unitaria, si può scrivere che l'aumento del numero di ioni durante il tempo dt risulta dal numero di ioni Ndxdtche è stato prodotto nella fascia, dal numero  $\alpha n_1 n_2 dxdt$  di ioni che si sono ricombinati, e da un certo numero di ioni che è entrato da una della facce normali al campo, mentre un numero diverso di ioni è uscito dalla faccia opposta. Siano  $u_1 \in u_2$  le velocità degli ioni nel campo h che può variare con x. Se si indicano con  $k_1 \in k_2$  le mobilità, si ha

$$u_1 = k_1 h \qquad u_2 = k_2 h$$

e i numeri di ioni positivi che attraversano l'unità di superficie normale al campo, alle distanze  $x \in x + dx$  del piatto B, sono per unità di tempo

$$n_1k_1h \quad e \quad n_1k_1h + k_1\frac{\partial}{\partial x}(n_1h)\,dx$$

Il numero di ioni negativi che attraversano queste stesse superfici nel verso opposto sono per unità di tempo

$$n_2k_2h \quad e \quad n_2k_2h + k_2\frac{\partial}{\partial x}(n_2h)\,dx$$

L'eccesso del numero di ioni che entrano nella striscia rispetto a quelli che escono è quindi uguale a

$$-k_1\frac{\partial}{\partial x}(n_1h)\,dx$$

per gli ioni negativi e a

$$-k_2\frac{\partial}{\partial x}(n_2h)\,dx$$

per gli ioni negativi per unità di tempo. Si potranno quindi scrivere le equazioni seguenti:

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_1 dx) = N dx - \alpha n_1 n_2 dx - k_1 \frac{\partial}{\partial x}(n_1 h) dx$$
$$\frac{\partial}{\partial t}(n_2 dx) = N dx - \alpha n_1 n_2 dx + k_2 \frac{\partial}{\partial x}(n_2 h) dx$$

o ancora

(1.3.1) 
$$\begin{cases} \frac{\partial n_1}{\partial t} = N - \alpha n_1 n_2 - k_1 \frac{\partial}{\partial x} (n_1 h) \\ \frac{\partial n_1}{\partial t} = N - \alpha n_1 n_2 + k_2 \frac{\partial}{\partial x} (n_2 h) \end{cases}$$

In queste equazioni  $n_1, n_2 \in h$  sono funzioni di  $x \in di t$ . Le equazioni, tuttavia, non sono complete. Le si stabilisce senza tener conto del moto di diffusione degli ioni, che si produce a causa dell'effetto assorbente delle piastre, e delle ineguaglianze di concentrazione che risultano da questo effetto così come del passaggio della corrente. Essendo poco importante il moto di diffusione rispetto a quello dovuto all'azione dei campi elettrici solitamente impiegati, questa approssimazione è permessa con i condensatori a piatti usuali.

Alle equazioni precedenti si può aggiungere quella che lega la variazione del campo elettrico h alla presenza di cariche libere nel mezzo.

Questa equazione ben nota è la seguente:

$$\frac{\partial h_x}{\partial x} + \frac{\partial h_y}{\partial y} + \frac{\partial h_z}{\partial z} = 4\pi\rho$$

dove  $h_x$ ,  $h_y$ ,  $h_z$  sono le componenti del campo elettrico lungo gli assi coordinati e  $\rho$  la densità di carica nel punto considerato. Questa densità è data qui dall'eccesso della carica positiva  $n_1e$ , da ioni positivi compresi nell'unità di volume, sulla carica  $n_2e$  degli ioni negativi. Il campo varia d'altronde solo nella direzione x. Si avrà quindi

(1.3.2) 
$$\frac{\partial h_x}{\partial x} = 4\pi e \left( n_1 - n_2 \right)$$

equazione che, unita alle equazioni 1.3.1, permette in principio di determinare le funzioni  $n_1, n_2$ e h. Se queste funzioni fossero note, la densità *i* della corrente che attraversa l'elemento di superficie considerato potrebbe essere calcolata. Questa corrente infatti è trasportata in parte dagli ioni positivi, in parte dagli ioni negativi, e si ha

$$(1.3.3) i = eh(k_1n_1 + k_2n_2)$$

La relazione 1.3.3 permette di calcolare i in funzione della differenza di potenziale V tra le piastre, si ha infatti

$$V = \int_0^d h dx$$

se d è la distanza tra le armature.

Il problema è in generale difficile da risolvere, poiché il campo h e le concentrazioni di ioni  $n_1 e n_2$  non hanno una distribuzione uniforme tra le piastre e non la conservano nemmeno se lo era inizialmente, e se la produzione N è costante e uniforme. Si produce un effetto, in virtù del passaggio di corrente, una accumulazione di ioni di un dato segno nelle vicinanze del piatto che li respinge. Di conseguenza, si forma un eccesso di carica positiva nelle vicinanze del catodo ed un eccesso di carica negativa nei pressi dell'anodo. Ne deriva una deformazione del campo, che non rimane più uniforme, ma assume vicino agli elettrodi valori maggiore rispetto alle parti intermedie.

Il problema è semplificato se ci si limita a considerare la condizione di regime che si ottiene quando  $\frac{\partial n_1}{\partial t}$  e  $\frac{\partial n_2}{\partial t}$  si annullano. Le equazioni 1.3.1 diventano allora

$$N - \alpha n_1 n_2 - k_1 \frac{d}{dx} (n_1 h) = 0$$
$$N - \alpha n_1 n_2 - k_2 \frac{d}{dx} (n_2 h) = 0$$

da cui risulta che

$$\frac{d}{dx}\left(k_1n_1h + k_2n_2h\right) = 0$$

e riportandosi all'equazione 1.3.3 se ne deduce  $\frac{di}{dx} = 0$ .

Pertanto, quando si stabilisce la condizione di regime, l'intensità di corrente è la stessa attraverso ogni sezione tra le piastre, ma non è tanta quanta l'accumulazione delle cariche nel gas che non ha raggiunta la condizione di regime.

Il problema della distribuzione del regime non è stato ancora del tutto risolto, anche nel caso di una produzione N costante e uniforme, che per il caso particolare in cui le mobilità degli ioni sono uguali, cioè dove  $k_1 = k_2$ . La soluzione è dovuta al professor J. J. Thomson<sup>1</sup>. Il calcolo non sarà riprodotto in questo Libro. Si può dimostrare che la relazione tra la densità della corrente i e la differenza di potenziale è del tipo

$$Ai^2 + Bi = V$$

tanto che la corrente non è vicina alla corrente di saturazione. La curva i = f(V) ha quindi la forma rappresentata in figura 3, salvo per le differenze di potenziale vicine a quelle richieste per la saturazione. Questo tipo di curva corrisponde bene all'esperienza quando la produzione di ioni è approssimativamente uniforme nel volume tra le piastre, e quando le mobilità degli ioni non sono molto diverse. Queste condizioni possono essere realizzate con i raggi Röntgen; esse possono anche essere approssimativamente ottenute con una sostanza radioattiva. Anche nel caso in cui la piastra B è ricoperta da uno strato di sostanza radioattiva come l'ossido di uranio, e l'ionizzazione va diminuendo a partire dall'armatura B a quella A, si trova tuttavia, quando la distanza tra le armature non è troppo grande, che la curva i = f(V) assume una forma come nella figura 3. Vedremo che si possono tuttavia curve di tipo diverso esagerando la variazione di ionizzazione nel volume gassoso.

#### 1.4. Distribuzione del potenziale e del campo elettrico

Così come ho già fatto notare, la distribuzione del potenziale tra le piastre non rimane uniforme al momento del passaggio della corrente, essendo il campo più intenso nelle vicinanze delle armature che nelle regioni intermedie. Questa distribuzione è stata oggetto di studi sperimentali da MM. Child e Zeleny<sup>2</sup>. Le curve che rappresentano l'intensità del campo in funzione della distanza a partire dal piatto positivo sono riprodotte nelle figure 6. La figura 6a si riferisce al caso in cui le mobilità degli ioni sono le stesse; la figura 6b si riferisce al caso in cui la mobilità dell'ione negativo è molto più grande di quella dello ione positivo, come quella arriva nella conduzione delle fiamme.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Conduction of Electricity through gases.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>ZELENY, Phil. Mag., 1898. - CHILD, Wied. Ann., 1898.



Fig. 6 b.



Quando il campo è debole, il passaggio di corrente non tocca notevolmente la concentrazione degli ioni nel volume gassoso. Questa concentrazione si può allora supporre uguale come in assenza di campo. Se per esempio il gas subisce l'azione di una causa di produzione di ioni uniforme, la concentrazione di ioni alla condizione di regime sarà

$$n=\sqrt{rac{N}{lpha}}$$

essendo N la produzione per unità di volume e di tempo, e  $\alpha$  il coefficiente di ricombinazione. La densità di corrente è allora data dalla relazione

$$i = eh\sqrt{\frac{N}{\alpha}}(k_1 + k_2)$$

mentre la densità della corrente di saturazione ha il valore

$$I = Nde$$

se dè la distanza tra le armature.

Si può notare che per i campi deboli la corrente varia con il campo secondo la legge di Ohm, così come negli elettroliti. Se in prima approssimazione si considera il campo come uniforme, si avrà, indicando con V la differenza di potenziale tra le piastre e con d la loro distanza,

$$i = e \frac{V}{d} \sqrt{\frac{N}{\alpha}} (k_1 + k_2)$$
$$\frac{i}{I} = \frac{V}{d^2} \frac{1}{\sqrt{N\alpha}} (k_1 + k_2)$$

Per un valore di V assegnato, il rapporto  $\frac{i}{I}$  è tanto più piccolo quanto più la distanza tra le armature è grande, quanto più la produzione di ioni è intensa e quanto più la loro mobilità è piccola. Tutte condizioni uguali d'altronde, è tanto più difficile ottenere la corrente di saturazione quanto la ionizzazione è più intensa. Ciò ci permette di considerare la conduzione negli elettroliti, ai quali la legge di Ohm rimane sempre applicabile, come rappresentativa della parte iniziale della curva (fig. 3) relativa alla conduzione dei gas. In un elettrolita la ionizzazione è assai più intensa che in un gas, e la mobilità degli ioni è assai più debole. È per questo motivo che, anche in campi intensi, non si vede apparire alcuna indicazione di una corrente di saturazione.

#### 1.5. Ionizzazione superficiale

La asimmetria più importante nella distribuzione degli ioni nel volume gassoso compreso tra le armature, è ottenuta quando si suppone che la produzione di ioni avvenga in uno strato gassoso molto sottile a contatto con uno dei piatti. La conduzione avviene in questo caso per ioni di un solo segno; gli ioni la cui carica è di segno contrario a quella del piatto nelle cui vicinanze avviene la produzione, sono in effetti immediatamente assorbiti da questo piatto e non partecipano al trasporto di corrente attraverso il gas. Questo forma di ionizzazione potrebbe essere ottenuta con un fascio sottile di raggi Röntgen passanti contro uno dei piatti. Lo stesso fenomeno avviene se il piatto emette ioni che non hanno una velocità iniziale significativa e trasportano una carica dello stesso segno di quella del piatto, così come avviene per una lamina di zinco carica negativamente e illuminata da luce ultravioletta. Le equazioni relative a questo problema sono più semplici, poiché non si deve tener conto della ricombinazione degli ioni all'interno del gas.

Supponiamo dapprima che la produzione di ioni abbia luogo a contatto con il piatto positivo B. La conduzione si farà solo tramite gli ioni positivi e le equazioni 1.3.2 e 1.3.3 divengono

$$i = n_1 k_1 e h$$
  $\frac{dh}{dx} = 4\pi n_1 e$ 

Se la produzione di ioni avviene a contatto con il piatto negativo, si avrà

$$i = n_2 k_2 eh$$
  $\frac{dh}{dx} = -4\pi n_2 e$ 

Di conseguenza, nel primo caso si avrà

$$\frac{4\pi i}{k_1} = h\frac{dh}{dx} \qquad \frac{4\pi i x}{k_1} = \frac{h^2 - h_0^2}{\alpha}$$

se  $h_0$  è il valore del campo per x = 0.

Si vede che h cresce con x, e se la ionizzazione è molto forte nelle vicinanze del piatto B, può avvenire che il campo si annulli per x = 0; si avrà allora

$$h^2 = \frac{8\pi i x}{k_1} \qquad h = \sqrt{\frac{8\pi i x}{k_1}}$$

Indichiamo con V la differenza di potenziale tra le armature la cui distanza è d:

$$V = \int_0^d h dx = \frac{2}{3} \left(\frac{8\pi i}{k_1}\right)^{\frac{1}{2}} d^{\frac{3}{2}}$$
$$V^2 = \frac{32}{9} \frac{\pi i}{k_1} d^2$$
$$i = \frac{9}{32} \frac{k_1}{d^2 \pi} V^2$$

Si ottiene un risultato analogo supponendo che la produzione di ioni avvenga a contatto del piatto negativo e che il campo si annulli su questo piatto, cioè per x = d. In questo calcolo non si è tenuto conto della diffusione degli ioni verso il piatto vicino al quale si sono formati, e questa approssimazione non è in generale legittima nel caso attuale, poiché il ruolo della diffusione è molto più importante qui che nel caso della ionizzazione in volume. Si può tuttavia utilizzare il calcolo approssimato, quando il numero degli ioni estratti dal campo è assai poco importante rispetto al numero degli ioni prodotti.

Si vede che la legge che lega la corrente alla differenza di potenziale quando questa è bassa, non è qui la stessa del caso con ionizzazione uniforme. La corrente aumenta proporzionalmente a  $V^2$ , e inoltre il suo valore dipende dalla mobilità degli ioni utilizzati, di modo che l'intensità della corrente dipende dal verso del campo, e ciò non si potrebbe avere per una produzione uniforme di ioni nel volume gassoso.

La parte iniziale della curva i = f(V) prende la forma della figura 7.



La continuazione della curva con linea tratteggiata corrisponde alle differenze di potenziale maggiori per le quali il campo non si annulla più vicino al piatto sul quale avviene la produzione, e per le quali si tende ad avvicinarsi alla corrente di saturazione. Questa corrente si ottiene in assenza di perdita di ioni né per ricombinazione, né per diffusione; ha lo stesso valore qualunque sia il verso del campo, salvo il caso in cui viene prodotto un solo tipo di ioni, come per una lamina di zinco illuminata, e dove di conseguenza la conduzione può avvenire per un solo verso del campo.

La concentrazione degli ioni nel caso della ionizzazione superficiale diminuisce costantemente a partire dalla regione di produzione fino al piatto opposto. Ne risulta che il campo va sempre aumentando quando ci si sposta così. Le curva che danno il valore del potenziale V in funzione della distanza dal piatto positivo sono riprodotte nelle figure 8. Si suppone che il piatto negativo si trova al potenziale della terra. La curva 8a si riferisce al caso in cui la produzione avviene sul piatto positivo, la curva 8b al caso sul piatto negativo. Si è supposto che il campo si annulla al piatto sul quale avviene la produzione.



Una curva della forma della figura 7 può essere ottenuta per mezzo di una sostanza radioattiva come il polonio quando si isola un fascio di raggi che sfiora una delle armature. Quando una sostanza radioattiva come l'uranio, che emette raggi molto assorbibili, è posta su uno dei piatti di un condensatore le cui armature sono molto distanti, le curve ottenute hanno una forma intermedia tra quelle della figura 3 e quelle della figura 7.

## 1.6. Misura del coefficiente di ricombinazione.

La teoria precedente suppone che sia possibile definire dei coefficienti come  $k_1, k_2 \in \alpha$  che giocano rispettivamente il ruolo di mobilità e di coefficiente di ricombinazione e che sono indipendenti dall'intensità della ionizzazione e dal campo elettrico che esiste nel gas, così come dal dispositivo sperimentale impiegato per misurarli. Possono tuttavia dipendere dalla pressione e dalla temperatura del gas; si pensa in effetti che tali condizioni possano modificare la facilità con la quale gli ioni si muovono all'interno del gas. Misure delle costanti  $k_1, k_2 \in \alpha$  effettuate con metodi molto diversi, forniscono una verifica della teoria che si può in modo più generale, considerare come soddisfacenti.

Ecco come si può misurare il coefficiente di ricombinazione degli ioni gassosi generati dai raggi Röntgen o dai raggi di una sostanza radioattiva.

Un tubo metallico T (fig. 9) è attraversato da una corrente di gas rapido; il gas che penetra nel tubo è secco e privo di polvere, avendo attraversato materiali disseccanti e filtri di cotone.



Nella regione O del tubo, il gas è sottoposto all'azione di una causa ionizzante; si può far attraversare il tubo da un fascio di raggi Röntgen parallelo alla sezione; in questo caso, bisogna che in questa regione la parete del tubo sia in alluminio che è il metallo più trasparente per i raggi. Si può porre nella regione O un materiale radioattivo come la polvere di ossido di uranio, mantenuto tra due sezioni del tubo da due tele metalliche contornate da tamponi di cotone di vetro, destinati ad impedire il trascinamento del materiale. Al di là della regione O si trovano posti parecchi elettrodi cilindrici simili, isolati dal tubo, e posti lungo il suo asse a distanza

uguale l'uno dall'altro. L'esperienza consiste nello stabilire tra uno degli elettrodi e il tubo un campo elettrico sufficientemente intenso, affinché tutti gli ioni contenuti nel gas che passa nella regione occupata da questo campo siano trascinati verso gli elettrodi, cioè che la corrente di saturazione dia ottenuta tra il tubo e l'elettrodo considerato; gli altri elettrodi sono mantenuti al potenziale del tubo. Si misura la corrente che passa tra il tubo e l'elettrodo isolato. Oltre questo il gas deve essere privo di ioni, e ciò si può verificare constatando che se si stabilisce un campo elettrico tra il tubo e uno degli elettrodi che seguono, non vi è alcun passaggio di corrente tra il tubo e questo elettrodo, essendo stati utilizzati tutti gli ioni nel campo elettrico dell'elettrodo precedente. Si otterrà con ciascuno degli elettrodi una corrente di saturazione tanto più debole quanto l'elettrodo è più lontano dalla regione O dove si formano gli ioni; infatti, per il tempo necessario affinché il gas arrivi nelle vicinanze dell'elettrodo isolato, gli ioni si ricombinano in parte, e la proporzione di quelli che hanno subito la ricombinazione è tanto maggiore quanto il percorso è più lungo. Se il tubo non è molto stretto, la perdita di ioni per diffusione verso le pareti può essere trascurata. Le concentrazioni in ioni positivi e negativi sono allora uguali in tutti i punti del tubo, e la corrente di saturazione misurata su ogni elettrodo è indipendente dal verso del campo. Per misurare una corrente si può, per esempio, collegare l'elettrodo ad un elettrometro, e portare il tubo ad un potenziale elevato collegandolo ad uno dei poli di una batteria con un grande numero di elementi e il cui altro polo è collegato a terra; l'elettrodo deve essere in questo caso preservato da un anello di guardia. Si troveranno nel Capitolo seguente indicazioni sui metodi elettrometrici di misura di correnti deboli di cui qui si tratta.

Indichiamo con  $n_A$  la concentrazione degli ioni nella sezione del tubo in cui si trova l'elettrodo A e con  $n_B$  la concentrazione nella regione occupata dall'elettrodo B. Si avrà, per la legge di ricombinazione,

(1.6.1) 
$$\frac{1}{n_B} - \frac{1}{n_A} = \alpha t$$

essendo  $\alpha$  il coefficiente di ricombinazione e t il tempo necessario per il passaggio di un gas da un elettrodo al successivo.

Se indichiamo con  $\Delta$  il flusso del gas, cioè il volume di gas che attraversa ogni sezione del tubo per unità di tempo, la corrente di saturazione  $I_A$  raccolta all'elettrodo A è data da

$$I_A = n_A e \Delta$$

essendo e la carica di uno ione.

Si ha quindi

$$\frac{1}{I_B} - \frac{1}{I_A} = \frac{\alpha}{e} \frac{t}{\Delta} = \frac{sd}{\Delta^2} \frac{\alpha}{e}$$

dove d è la distanza tra due elettrodi successivi e s la sezione del tubo.

Se quindi si è misurato il flusso  $\Delta$  e l'intensità di corrente  $I_A$  e  $I_B$  in valore assoluto, se ne potrà dedurre il valore del rapporto  $\frac{\alpha}{e}$ . si può così, senza eseguire misure assolute, verificare la legge di ricombinazione constatando che le correnti di saturazione, che sono ottenute per mezzo degli elettrodi e che sono proporzionali ai valori di *n* vicino a questi elettrodi, si mostrano conformi alla relazione 1.6.1. Il valore del rapporto  $\frac{\alpha}{e}$  è stato misurato con il metodo indicato, e anche con un metodo del tutto diverso<sup>3</sup>. Da queste determinazioni concordanti, i valori del rapporto  $\frac{\alpha}{e}$  per l'aria e per il gas carbonico sono pressoché uguali tra loro e uguali in unità elettrostatiche a 3400. Dalle misure recenti, il valore di *e* è circa  $4 \cdot 10^{-10}$  unità E.S, da cui si deduce per  $\alpha$  un valore vicino a  $10^{-8}$  unità E.S.

Quando il gas ionizzato non è privo di polvere, la ricombinazione risulta accelerata. Questo effetto deriva dalla diffusione degli ioni verso le particelle di polvere in sospensione nel gas. La differenza di potenziale necessaria per ottenere la corrente di saturazione risulta allora aumentata.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Rutherford, *Phil. Mag.*, 1897 e 1899. - Townsend, *Phil. Trans.* 1899. - Langevin, *ThÈse de doctorat*, Paris, 1902.

Il tempo necessario affinché la metà degli ioni presenti nel gas subisca la ricombinazione è  $t = \frac{1}{\alpha n}$ ; questo tempo varia in proporzione inversa alla concentrazione di ioni. Lo stesso vale per il tempo necessario affinché, a causa della ricombinazione, la ionizzazione si riduca a una frazione data del suo valore iniziale. La ricombinazione è quindi assai rapida per le ionizzazione intense, ed è per questo che la corrente di saturazione è difficile da ottenere.

#### 1.7. Misura delle mobilità

La misura delle mobilità degli ioni può essere effettuata con diversi metodi.

Uno di questi consiste nel confrontare la velocità acquisita dagli ioni di un segno in un campo elettrico alla velocità nota di una corrente gassosa. Ecco la descrizione di uno dei dispositivi utilizzati.



Un tubo cilindrico T (fig. 10) è attraversato da una corrente gassosa. Nella regione O del tubo, si ionizza il gas in un tratto compreso tra due sezioni rette. Nell'asse del tubo si trova collocato un elettrodo cilindrico diviso in due parti  $A \in B$  isolate tra loro. Si può stabilire un campo elettrico tra il tubo e l'elettrodo centrale, e si misura per diversi valori di questo campo la corrente che passa tra il tubo e l'elettrodo B.

Gli ioni formati nella regione O sono trasportati dalla corrente gassosa e assumono sempre più un movimento lungo le linee di campo, la cui direzione è radiale. Tra gli ioni che si dirigono verso l'elettrodo centrale, quelli che si formano nelle immediate vicinanze della parete del tubo subiscono il maggior spostamento assiale. Sia Ox la direzione di questo spostamento. Se il campo è diretto dal tubo verso l'elettrodo, quello raccoglie gli ioni positivi. Sia allora Vl'eccesso del potenziale del tubo su quello dell'elettrodo. Il campo h alla distanza r dall'asse vale

$$h = -\frac{V}{r\ln\frac{b}{a}}$$

essendo  $b \in a$  rispettivamente i raggi del tubo e dell'elettrodo.

Sia u la velocità del gas ad una distanza r dall'asse; è anche la velocità assiale dello ione trasportato. Si avrà quindi per lo ione positivo

$$\frac{dx}{dt} = u \qquad \frac{dr}{dt} = k_1 h = -\frac{k_1 V}{r \ln \frac{b}{a}}$$

Di conseguenza

$$\frac{dx}{dr} = \frac{ar\ln\frac{b}{a}}{k_1 V}$$

e lo spostamento assiale sul percorso totale tra il tubo e l'elettrodo è dato da

$$x = -\frac{\ln \frac{b}{a}}{k_1 V} \int\limits_{b}^{a} urdr$$

D'altra parte, il flusso del gas  $\Delta$  è dato dalla relazione

$$\Delta = \int_{b}^{a} a\pi u r dr$$

Di conseguenza,

$$x = \frac{\Delta \ln \frac{b}{a}}{a\pi k_1 V}$$

Se la differenza di potenziale V è stata scelta in modo tale che lo spostamento x sia precisamente uguale alla lunghezza l dell'elettrodo A, nessuno ione può raggiungere l'elettrodo B, e nessuna corrente passa tra questo elettrodo e il tubo; ma se si diminuisce un poco il valore V, si comincerà ad osservare tale corrente. Il valore limite  $V_1$  di V per il quale la corrente è ancora nulla è quindi tale che

$$l = \frac{\Delta \ln \frac{b}{a}}{a\pi k_1 V_1}$$

e se  $V_1$  è stato determinato sperimentalmente, se ne deduce

$$k_1 = \frac{\Delta \ln \frac{b}{a}}{a\pi l V_1}$$

Se il campo è diretto dall'elettrodo verso il tubo, l'elettrodo raccoglie ioni negativi; la mobilità di questi ultimi è data dalla formula

$$k_2 = \frac{\Delta \ln \frac{b}{a}}{a\pi k_1 V_2}$$

essendo  $V_2$  la differenza di potenziale limite tra l'elettrodo centrale e il tubo, per la quale l'elettrodo B non raccoglie più ioni negativi.

Si possono quindi determinare i valori di  $k_1 e k_2$ . Nel calcolo è stata trascurata la deformazione del campo a causa della presenza degli ioni. Si suppone anche che il bordo anteriore del tratto O del gas ionizzato si trovi molto ben determinato in una posizione vicina alla parete del tubo. Questa condizione è ottenuta approssimativamente con un fascio di raggi Rõntgen, che attraversano il tubo normalmente alla lunghezza attraverso una parete di alluminio che non produce una significativa emissione diffusa di raggi secondari. È ancora più facile realizzare l'esperienza impiegando raggi di polonio. Una lamina a forma di anello ricoperta di polonio in strato molto sottile invia nel tubo un fascio di raggi molto stretto limitato da opportune schermature (fig.11), e i raggi del polonio non producono alcuna emissione di raggi secondari in grado di ionizzare il gas, come si vedrà poi.



Ecco per gli ioni prodotti in diversi gas, i valori delle mobilità in *cm*:

	$\kappa_1$	$\kappa_2$
Aria secca	1,36	1,87
Aria umida	1,37	1,51
Gas carbonico secco	0,76	0,81
Gas carbonico umido	0,81	0,75
drogeno secco	6,70	7,95
drogeno umido	5,30	5,60

Risulta da queste misure che nell'aria secca la mobilità dello ione negativo è notevolmente superiore a quella dello ione positivo. Nell'aria umida le mobilità dei due ioni sono inferiori e più vicine tra loro che non nell'aria secca. I valori sopra sono relativi a gas a pressione atmosferica e a temperatura ambiente

Il metodo della corrente gassosa è un'applicazione facile, ma richiede un certo flusso di gas e rende difficile il suo essiccamento perfetto. Si possono utilizzare con vantaggio diversi metodi di misura che consistono nel determinare direttamente il tempo necessario affinché uno ione, contenuto in un gas a riposo e sottoposto all'azione di un campo elettrico, possa percorrere un cammino dato<sup>4</sup>.

Ecco la descrizione di uno dei metodi utilizzati<sup>5</sup>:

Una piastra A circondata da un anello di guardia è collegato ad un elettrometro; di fronte alla piastra si trova una tela metallica B parallela alla piastra A e posta alla distanza d da quest'ultima; dietro la tela B si trova una piastra C posta parallelamente a B e alla distanza d da essa. Si stabilisce tra B e C una differenza di potenziale costante, producendo un campo elettrico da C verso B, se si vuole misurare la mobilità degli ioni positivi. Tra B e A si crea un campo elettrico alternato di periodo T; durante un semi periodo, una differenza di potenziale V produce tra A e B un campo dello stesso verso di quello che esiste costantemente tra B e C; durante il semi periodo seguente, una differenza di potenziale V', uguale o superiore a V, produce un campo diretto in senso inverso al precedente.

Si producono ioni nel gas tra  $B \in C$  grazie ad uno stretto fascio di raggi Röntgen paralleli alle piastre; gli ioni positivi si dirigono verso la tela e la attraversano se il campo è diretto da B ad A, ma sono da essa fermati quando il campo è diretto nel verso contrario. Gli ioni che possono attraversare la tela si muovono tra  $B \in A$  con la velocità  $u_1 = k_1 \frac{V}{d}$ ; alcuni tra loro potranno raggiungere la piastra A se il tempo necessario a percorrere la distanza d è inferiore a  $\frac{T}{2}$ ; se quindi si fa crescere V progressivamente, l'elettrometro comincia a deviare di un valore  $V_0$  che è tale da avere

$$\frac{d}{u_1} = \frac{T}{2} \quad o \quad 2d^2 = Tk_1 V_0$$

Quando V cresce oltre il valore  $V_0$ , il numero di ioni raccolti dall'elettrometro cresce; la legge che descrive tale crescita data dall'esperienza è tale che se si porta in ascisse V e in ordinate l'intensità di corrente *i*, misurata con l'elettrometro, si ottiene una linea retta; l'intersezione tra questa retta e l'asse delle ascisse fornisce con precisione il valore di  $V_0$ , e se ne può dedurre la mobilità  $k_1$  con la relazione prima indicata.

Per misurare la mobilità degli ioni negativi, si procede in modo analogo. I numeri ottenuti con questo metodo sono di poco differenti da quelli che si ottengono utilizzando il metodo della corrente gassosa.

Le esperienze fatte con ioni prodotti nel gas carbonico tra  $C \in B$ , ma che poi penetrano nello spazio di aria tra B ed A, hanno mostrato che la mobilità di questi ioni è esattamente la stessa che se fosse stata generata direttamente nell'aria. Questo risultato si spiega facilmente se si

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Rutherford. Proc. Camb. Phil. Soc., 1898. - Langevin, Comptes rendus, 1902. - J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Blanc, Soc. de Phys., 1908. Questo metodo è analogo a quello il cui principio è stato stabilito da M. Rutherford per la misura della mobilità degli ioni generati dall'azione della luce ultravioletta sullo zinco. (Rutherford, loc. cit.)

ammette, come si vedrà in seguito, che gli ioni sono formati da un raggruppamento di molecole del gas attorno a un centro carico; questo raggruppamento scambia costantemente molecole con il gas ambiente e si distrugge passando dal primo gas al secondo per riformarsi con le molecole di quest'ultimo.

E stata esaminata la variazione dei coefficienti  $k_1, k_2 \in \alpha$  con la pressione e la temperatura del gas. si può prevedere, in base alla teoria cinetica dei gas, che se gli ioni rimangono simili a loro stessi, la loro mobilità deve variare in proporzione inversa della pressione del gas. È in effetti questa legge di variazione che si osserva sia per gli ioni negativi prodotti dall'azione della luce ultravioletta su di una lamina di zinco sia per quelli prodotti dai raggi Röntgen. Tuttavia questa legge non vale più alle basse pressioni, e quando la pressione scende al di sotto di  $10^{mm}$ di mercurio, la mobilità dello ione negativo è maggiore di quanto previsto dalla legge, come se lo ione negativo subisse a queste deboli pressioni una diminuzione di volume.

La legge di variazione del coefficiente  $\alpha$  con la pressione è più complicata. Vicino alla pressione atmosferica, questo coefficiente per l'aria varia poco con la pressione, ma questo valore è una specie di massimo, e il coefficiente  $\alpha$  diminuisce quando la pressione aumenta o diminuisce a partire dalla pressione atmosferica.

L'azione dell'umidità sulla mobilità degli ioni, e in particolare su quella dello ione negativo, si può interpretare come un aumento di volume degli ioni in seguito ad una attrazione di molecole d'acqua da parte di queste particelle cariche.

Si può constatare che la mobilità degli ioni gassosi è molto superiore a quella degli ioni negli elettroliti. Quest'ultima è solo dell'ordine di  $1^{cm}$  per ora quando il campo è di 1V/cm.

#### 1.8. Condensazione del vapore d'acqua sugli ioni

Si è potuto misurare approssimativamente la carica di uno ione isolato per mezzo di esperienze molto ingegnose sulla condensazione del vapore d'acqua in presenza di queste particelle cariche.

In un recipiente che contiene acqua e aria a temperatura costante, il vapore d'acqua è saturante. Se il volume del gas aumenta bruscamente a causa di una espansione ottenuta per mezzo di un opportuno dispositivo, ne risulta un raffreddamento temporaneo del gas; il vapore d'acqua che è contenuto si trova allora super saturato e deve subire una condensazione parziale. La facilità di questa condensazione dipende essenzialmente dalla presenza nei gas di *centri di condensazione*, cioè di particelle che fungono da nuclei per la formazione di gocce. È così che nell'aria contenente polveri la condensazione avviene facilmente, quando una espansione è debole, e si manifesta con la presenza di nebbia. Se, al contrario, l'aria è priva di polvere, la condensazione all'interno del volume gassoso tramite una debole espansione, e non si vede apparire alcuna nebbia. Le polveri presenti nell'aria possono evidentemente facilitare la condensazione del vapore acqueo attirando le molecole di acqua per affinità chimica come sostanze igroscopiche. Ma anche indipendentemente dall'azione chimica, queste polveri agiscono come centri di condensazione rendendo possibile la formazione di una superficie liquida di piccola curvatura, mentre una goccia di dimensioni troppo piccole formata nel gas deve, così come ha mostrato Lord Kelvin, evaporare per azioni di capillarità.

La condensazione del vapore acqueo supersaturo può anche essere facilitato dalla presenza nel gas di cariche elettriche. Tutte le particelle cariche agiscono come centro di condensazione, poiché essa esercita sulle molecole di acqua una attrazione elettrostatica.

Lo studio delle condizioni di condensazione del vapore acqueo nell'aria priva di polvere allo stato neutro o allo stato ionizzato è stato fatto da M. C.-T. R. Wilson, che utilizza una apparecchiatura che permette di realizzare una espansione molto brusca e corrispondente a un aumento di volume in un rapporto  $\Delta$  noto e variabile a piacere.

Ecco quali sono i risultati di queste esperienze:

(1) Nell'aria non ionizzata, priva di polvere, non si produce condensazione per valori di  $\Delta$  inferiori a 1,25. Per valori di  $\Delta$  compresi tra 1,25 e 1,38, l'espansione determina la

formazione di alcune gocce; infine, se  $\Delta > 1,38$ , l'espansione determina la formazione di una nebbia opaca.

(2) Nell'aria contenente ioni prodotti dai raggi Röntgen o da una sostanza radioattiva, non si produce condensazione se  $\Delta < 1,25$  l'espansione determina la formazione di una nebbia tanto più opaca quanto la ionizzazione è più forte. I centri di condensazione sono gli ioni contenuti nel gas; si può, infatti, impedire la condensazione stabilendo nel gas un campo elettrico intenso che ha come effetto di trasportare gli ioni verso gli elettrodi mentre si formano. In assenza del campo la condensazione può essere provocata dall'espansione, un istante dopo la soppressione della causa ionizzante.

Gli ioni negativi condensano il vapore acqueo più facilmente degli ioni positivi. È così che l'espansione necessaria ad ottenere la condensazione sugli ioni negativi corrisponde a  $\Delta = 1,25$ , mentre gli ioni positivi iniziano a produrre la condensazione solo a partire dall'espansione che corrisponde a  $\Delta = 1,31$ .

La formazione di gocce poco numerose nell'aria priva di polvere e sottoposta, in assenza di tutta la causa ionizzante, a una espansione per la quale il rapporto  $\Delta$  è compreso tra 1,25 e 1,38, è attribuibile ad una debole ionizzazione spontanea dell'aria atmosferica, ionizzazione la cui realtà è stata messa fuori dubbio da numerose ricerche relative a questo scopo e di cui si tratterà più avanti.

L'esperienza seguente, dovuta a M. Wilson, mostra la differenza che esiste tra l'effetto di ioni positivi e quelli di ioni negativi.

Il contenitore nel quale si osserva la condensazione ha la forma rappresentata nella fig. 12. Questo contenitore è diviso in due parti simmetriche da una barriera che funge da elettrodo.



Uno stretto fascio di raggi Röntgen ionizza il gas nella regione compresa tra due piani paralleli all'elettrodo centrale e posto da una parte all'altra a distanze uguali. Due elettrodi simili e paralleli all'elettrodo centrale sono posti simmetricamente da una parte e dall'altra di quello; essi sono portati rispettivamente a potenziali +V e -V, mentre l'elettrodo centrale è collegato a terra. A causa di questa disposizione, il gas posto a destra dell'elettrodo centrale contiene solo ioni positivi, eccetto nelle vicinanze immediate di questo elettrodo; anche il gas posto alla sua sinistra contiene solo ioni negativi.

Si può regolare l'apparecchiatura in modo tale che la ionizzazione abbia uguale intensità nelle due parti, cosa che si ottiene quando le correnti di saturazione che si possono ottenere nei due condensatori sono le stesse. Si constata allora che il valore minimo di  $\Delta$  necessario affinché l'espansione sia accompagnata dalla formazione di nebbia, è uguale a 1,25 per il volume gassoso che contiene ioni negativi e 1,31 per il volume gassoso che contiene gli ioni positivi. Quando la condensazione è ottenuta da entrambe le parti, le nebbie hanno un aspetto simile. Se si determina la loro produzione soprattutto dopo l'arresto dei raggi, le si vede cadere, e si constata che cadono con la stessa velocità, ciò che prova che sono costituite da gocce che hanno pressoché lo stesso volume. Se si ammette che la quantità di acqua condensata sui due lati non è molto

diversa, ne deriva che gli ioni dei due segni sono presenti nel gas in numero confrontabile, e siccome si sono formati a partire da un gas originariamente non carico, le cariche degli ioni di segno contrario devono avere valori dello stesso ordine.

La velocità di regime v che assume una piccola sfera la cui densità è d e il cui raggio è r, in caduta libera all'interno di un gas il cui coefficiente di viscosità è  $\mu$ , è stata calcolata da Stokes. Si ha

$$v = \frac{2}{9} \frac{dga^2}{\mu}$$

Questa formula si può applicare alla caduta di piccole gocce che compongono la nebbia, e per le quali d = 1. Essa permette di calcolare il raggio a di una goccia, se tutte le gocce sono supposte uguali, e se è stata osservata la velocità di caduta v del loro insieme; il coefficiente  $\mu$  è noto per diversi gas.

#### 1.9. Carica degli ioni

Per misurare la carica di uno ione, M. J. J. Thomson ha ammesso che quando la ionizzazione non è molto alta e l'espansione ha un valore opportuno, tutti gli ioni fungono da centri di condensazione; il numero di gocce formate è allora uguale al numero di ioni presenti. Il gas era ionizzato sia con raggi Röntgen, sia con una sostanza radioattiva; era contenuto in un recipiente che racchiudeva due piastre parallele e orizzontali formanti un condensatore. Dopo l'arresto dei raggi, si produce l'espansione, si osserva la caldura della nebbia e se ne deduce il raggio di una goccia. Facendo alcune ipotesi sulle condizioni di espansione e condensazione, si può calcolare quale è la quantità di acqua che si deve condensare durante l'espansione; si può, di conseguenza, conoscere il numero di gocce formatesi. D'altra parte, è possibile misurare la carica totale portata dagli ioni. Per questo, operando con i raggi, si stabilisce un campo debole tra le piastre del condensatore, e si misura la corrente così ottenuta. La densità i di questa corrente è data dalla formula

$$i = \frac{neV}{l} \left( k_1 + k_2 \right)$$

dove n è la concentrazione in ioni di un tipo, e la carica di uno ione, V la differenza di potenziale tra le piastre, l la distanza tra le piastre,  $k_1 + k_2$  la somma delle mobilità degli ioni.

Se la differenza di potenziale V è piccola, si può ammettere che la concentrazione n di ioni positivi o negativi non è stata di molto modificata dal passaggio della corrente. La formula precedente permette allora di calcolare il prodotto ne, mentre si conosce il numero  $\alpha n$  di gocce formate. Si potrà poi calcolare il valore di e.

L'ultimo e miglior valore ottenuto da queste esperienze è

$$e = 3, 1 \cdot 10^{-10} u.e.s$$

Dalle esperienze di M. J. J. Thomson, la carica di uno ione sarà la stessa quando è prodotta dai raggi Röntgen, sia nell'aria sia nell'idrogeno.

La conoscenza della carica e può anche essere dedotta dall'osservazione della caduta della nebbia, formata sui soli ioni negativi, tra le due piastre parallele e orizzontali di un condensatore, sia in assenza di un campo elettrico, sia in presenza di un campo elettrico. Il rapporto tra le velocità di caduta  $v_1 \in v_2$  nei due casi è data dalla relazione

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{mg}{mg + eh}$$

dove m è la massa di una goccia e h il valore del campo la cui azione si aggiunge a quella del peso.

Questa relazione, unita alle due relazioni

$$m = \frac{4}{3}\pi a^2 \qquad v_1 = \frac{2}{9}\frac{ga^2}{\mu}$$

permette di calcolare il valore di e, senza far intervenire la massa di acqua condensata. La media dei valori ottenuti nell'aria è stata  $e = 3, 1 \cdot 10^{-10} u.e.s.$ .

In queste esperienze gli scarti tra le i valori ottenuti e il valore medio sono sempre relativamente grandi. Tuttavia il metodo è stato poi perfezionato da M. Millikan che ha sostituito l'osservazione della nebbia con quella di gocce isolate; il valore ottenuto è  $e = 4,65 \cdot 10^{-10} u.e.s.$ , e la precisione delle misure è valutata al 2%.

Le esperienze di condensazione del vapore acqueo sugli ioni gassosi hanno presentato un interesse molto grande. Esse hanno permesso, per la prima volta, di mettere chiaramente in evidenza la struttura discontinua dell'elettricità, e di osservare singolarmente gli effetti prodotti dalle cariche elettriche isolate.

Il valore della carica di uno ione negativo è una costante molto importante; vedremo, infatti, che questa carica rappresenta, allo stato delle conoscenze attuali, la più piccola quantità di elettricità che possa essere isolata, o *atomo di elettricità negativa*. Questa carica ha ricevuto il nome di *carica elementare*.

Un metodo molto preciso per il confronto tra le cariche degli ioni negli elettroliti e nei gas deriva dallo studio della mobilità e diffusione degli ioni gassosi.

### 1.10. Diffusione degli ioni

Quando la concentrazione in ioni non è uniforme in un dato volume, gli ioni sono sottoposti ad una forza che determina un moto di diffusione tendente a ristabilire l'uniformità nella concentrazione. Questo moto di diffusione può, per esempio, essere determinato dall'attrazione esercitata sugli ioni a distanze molto piccole da una parere conduttrice; una tale parete si comporta, per gli ioni, come una parete assorbente.

Gli ioni possono essere assimilati a particelle di un gas che si trovano mescolate in proporzione molto piccola al gas non ionizzato. La concentrazione degli ioni è infatti sempre piccola rispetto a quella delle molecole di gas non ionizzato. L'esperienza mostra che con le nostre attuali modalità operative, una concentrazione in ioni di  $10^9$  ioni di ciascun segno per centimetro cubo di gas deve essere considerata come eccezionalmente grande.

Secondo i dati della teoria cinetica, il numero di molecole in un centimetro cubo di gas, a temperatura e pressione normali, è circa  $3 \times 10^{19}$ ; il numero di molecole ionizzate è praticamente solo una piccola frazione del numero di molecole presenti.

Il coefficiente di diffusione degli ioni nel gas che li contiene è stato misurato da M. Townsend per diversi gas e con diverse cause ionizzanti, tra le altre per i gas ionizzati dai raggi Röntgen e dalle sostanze radioattive.

L'esperienza consisteva nel far passare il gas ionizzato in una serie di tubi stretti le cui pareti assorbono gli ioni per diffusione. Questi tubi sono montati all'interno di un tubo metallico più grande parallelamente all'asse di quest'ultimo e nella stessa parte della sua lunghezza. All'uscita dei tubi stretti, si misura la corrente di saturazione che si può ottenere tra il tubo largo e un elettrodo centrale posto lungo il suo asse. Questa misura può essere fatta osservando la carica che assume progressivamente l'elettrodo quando, dopo essere stato collegato a terra, si trova isolato e quando il tubo è portato ad un potenziale elevato positivo o negativo; si può in tal modo misurare separatamente il numero di ioni positivi o negativi che rimangono nel gas dopo il suo passaggio nella serie di tubi stretti. La perdita di ioni al momento di questo passaggio è dovuta quasi interamente alla diffusione verso le pareti; tuttavia si può anche tener conto della piccola parte di ioni che si sono ricombinati lungo la traiettoria.

Per stabilire la teoria matematica del problema, si considerano gli ioni di ogni specie come un gas contenuto in piccola proporzione nel gas non ionizzato, e trascinati con questo nel suo movimento assiale lungo il tubo stretto. Gli ioni possiedono inoltre, per l'azione assorbente delle pareti, un moto radiale verso di esse; questo moto segue le leggi della diffusione, cioè è tale per cui il numero q di ioni che attraversano nell'unità di tempo l'unità di superficie normale al raggio del tubo, sia proporzionale al gradiente della concentrazione in ioni in questo punto del tubo e nella direzione del raggio. Se quindi si indica con n la concentrazione in ioni, e con r la distanza calcolata lungo il raggio a partire dall'asse del tubo, si avrà

$$q = -D\frac{\partial n}{\partial r}$$

dove D è un coefficiente, indipendente da n e dalle coordinate, detto *coefficiente di diffusione*. Se si considera allora nel tubo un volume infinitamente piccolo, limitato da due sezioni rette e da due superfici cilindriche aventi come asse quello del tubo, si può scrivere che nelle condizioni di regime permanente il numero di ioni che entrano in questo volume è uguale a quello degli ioni che ne escono nello stesso tempo. Siano r e r + dr i raggi dei due cilindri; indichiamo con Ox la direzione assiale e con dx la distanza tra le due sezioni strette; sia infine u la velocità del gas alla distanza r dall'asse, velocità supposta costante nella direzione Ox. Il numero degli ioni di una specie che nell'unità di tempo attraversano nel verso di Ox le due sezioni sono rispettivamente uguali a

e a

e a

$$2\pi rudr\left(n+\frac{\partial n}{\partial x}dx\right)$$

 $2\pi rdr \cdot nu$ 

Il numero di ioni di un tipo che, nell'unità di tempo, attraversano nel verso del raggio i due elementi di superficie cilindrica sono rispettivamente uguali a

$$-2\pi r dx D \frac{\partial n}{\partial r}$$

$$-2\pi D dx \left[ r \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial n}{\partial r} \right) dr \right]$$

Si ha quindi la relazione

$$2\pi rnadr - 2\pi rD\frac{\partial n}{\partial r}dx = 2\pi ru\left(n + \frac{\partial n}{\partial x}dx\right)dr - 2\pi Ddx\left[r\frac{\partial n}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial n}{\partial r}\right)dr\right]$$

da cui l'equazione differenziale seguente:

$$ru\frac{\partial n}{\partial x} - D\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial n}{\partial r}\right) = 0$$

Si sa che, quando un gas fluisce per un tubo stretto, la sua velocità di regime u ad una distanza r dall'asse è tale che

$$u = \frac{2\triangle}{\pi a^4} \left( a^2 - r^2 \right)$$

se  $\Delta$  è flusso del gas in volume e *a* il raggio del tubo.

Di conseguenza, l'equazione assume la forma

$$r\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{\partial n}{\partial r} - \frac{2\triangle r}{\pi Da^4} \left(a^2 - r^2\right) \frac{\partial n}{\partial x} = 0$$

Questa equazione definisce n in funzione di r e di x, se le si aggiungono le condizioni ai limiti che sono tali che n si annulli per r = a per ogni x, e prenda all'origine del tubo per x = 0 un valore determinato  $n_0$  indipendente da r. La soluzione dell'equazione è ottenuta sotto forma di serie convergente; si può quindi conoscere il valore di n in ogni punto della sezione terminale del tubo per la quale x = l, se l è la lunghezza del tubo. Il numero di ioni Q che attraversa la sezione terminale si calcola poi dalla relazione

$$Q = \int_0^a 2\pi n u r dr$$

il rapporto R tra questo numero e quello degli ioni che attraversano la sezione all'origine del tubo è dato dalla formula approssimata seguente:

$$R = 4\left(0, 195e^{-3.63\frac{\pi/D}{\Delta}} + 0,024e^{-22.28\frac{\pi/D}{\Delta}} + \dots\right)$$

Questa formula permette di calcolare D quando si è misurato R, poiché  $l \in \Delta$  sono noti. Ecco i valori dei coefficienti di diffusione ottenuti per gli ioni prodotti nei diversi gas con i raggi Röntgen e con i raggi delle sostanze radioattive:

	Ioni(+)	Ioni $(-)$
Aria secca	0,028	0,043
Aria umida	0,032	0,035
Ossigeno secco	0,025	0,0396
Gas carbonico secco	0,023	0,026
Idrogeno secco	0,123	0,190

La velocità di diffusione dello ione negativo è in tutti i casi maggiori di quella dello ione positivo, e ciò è conforme all'osservazione che la mobilità dello ione negativo supera quella dello ione positivo. Da questa differenza nelle velocità di diffusione deriva che il gas, inizialmente non carico, possiede all'uscita del tubo stretto una piccola carica positiva; gli ioni negativi sono infatti stati ceduti alla parete in proporzione maggiore degli ioni positivi.

Quando il gas ionizzato diffonde attraverso un tampone di cotone, gli ioni sono assorbiti dal tampone, e il gas che sfugge ne è completamente privo. Un gas ionizzato introdotto nell'acqua cede anche al liquido tutti gli ioni che contiene.

I coefficienti di diffusione degli ioni sono più piccoli dei coefficienti di diffusione mutui dei gas; è così che il coefficiente di diffusione del gas carbonico in aria è uguale a 0,14. Si sa che il coefficiente di diffusione di un gas in un altro varia all'incirca in proporzione inversa della radice quadrata del peso molecolare; se questa legge fosse applicabile agli ioni, la loro massa molecolare corrisponderebbe a quella da 20 a 30 molecole di gas carbonico. Questo risultato indica che non solo gli ioni prodotti nei gas dai raggi Röntgen non possono essere frazioni di molecole, ma che sono piuttosto agglomerati di molecole. Si può tuttavia sottolineare che gli ioni essendo carichi, hanno un movimento ostacolato dall'attrazione che essi esercitano sulle molecole del gas, e che da ciò deriva una riduzione del loro coefficiente di diffusione.

Il coefficiente di diffusione degli ioni in un gas varia in proporzione inversa della pressione, come prevede la teoria della diffusione.

#### 1.11. Carica elementare

Le misure dei coefficienti di diffusione unite a quelle di mobilità hanno permesso di dedurre un risultato importante relativo alla carica degli ioni. Consideriamo un elemento di superficie s posto in una regione in cui la concentrazione degli ioni è n, normalmente alla direzione Oxdella riduzione di concentrazione massima in questo punto. Il numero di ioni che attraversano questo elemento nell'unità di tempo è

$$-sD\frac{\partial n}{\partial x}$$

di conseguenza la velocità è uguale a

$$-s\frac{D}{n}\frac{\partial n}{\partial x}$$

La forza che determina la diffusione è la variazione della pressione degli ioni quando si spostano nella direzione Ox. Se si indica con p questa pressione parziale, la differenza tra le pressione che si esercitano sulle due facce dell'elemento di volume avente l'elemento di superficie come base dx come altezza è uguale a

$$-\frac{\partial p}{\partial x}dx$$

e, su ogni ione contenuto nell'elemento di volume, la forza esercitata è uguale a

$$-\frac{1}{n}\frac{\partial p}{\partial x}$$

D'altra parte, una forza elettrica eh dovuta all'azione di un campo h sullo ione la cui carica è e, gli fornisce una velocità di regime kh. Se si ammette che le forze sono proporzionali alle velocità di regime, si trova

$$\frac{D\frac{\partial n}{\partial x}}{\frac{\partial p}{\partial x}} = \frac{kh}{eh}$$

Se gli ioni sono assimilabili alle molecole di un gas, la loro pressione è la stessa di quella di un gas a uguale concentrazione; si deve pertanto avere

 $\frac{n}{p} = \frac{N}{P}$ 

indicando con Nil numero di molecole di un gas contenute alla pressione atmosfericaPe alla temperatura ordinaria in  $1\,cm^2$  di gas.

Si trova

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{N}{P} \frac{\partial p}{\partial x}$$
  $e$   $Ne = P \frac{k}{D}$ 

Se si sviluppa il quoziente  $\frac{k}{D}$  per gli ioni negativi prodotti nei diversi gas, si trova che questi quozienti non sono molto diversi, poiché le misure non si riferiscono a gas a pressione e temperatura uguale, e l'eliminazione dell'umidità nel gas può non essere perfetta. Se si ammette che per gli ioni gassosi, come per quelli prodotti negli elettroliti, la carica è sempre un multiplo di una certa carica elementare, dobbiamo concludere che gli ioni gassosi negativi studiati hanno tutti la stessa carica e che non hanno diversa valenza come negli elettroliti.

Se si pone

$$P = 10^{6}$$

si trova per il valore del prodotto Ne:

Ione negativo nell'aria secca	$1,31 \cdot 10^{10}$	u.e.s
Ione negativo nell'ossigeno	$1,36 \cdot 10^{10}$	u.e.s
Ione negativo nell'idrogeno	$1,25 \cdot 10^{10}$	u.e.s

Indichiamo, d'altra parte, con e' la carica di un atomo di idrogeno nell'elettrolisi; la carica trasportata da  $1 \, cm^2$  di idrogeno alla pressione atmosferica e a 0° è rappresentata, come si sa, da

$$2Ne' = 96500 \times 3 \times 10^9 \times 0,0013 \times 0,069$$

cioè

 $2, 6 \cdot 10^{10} u.e.s$ 

Per  $1 cm^2$  di idrogeno alla pressione atmosferica e alla temperatura di 15° questa carica sarà un poco minore, e si avrà  $Ne' = 1,225 \cdot 10^{10} u.e.s.$  Si vede chela carica di uno ione negativo è molto vicina a quella che trasporta un atomo di idrogeno nell'elettrolisi.

Per gli ioni positivi, i quozienti  $\frac{k}{D}$  ottenuti indicano, in generale, una carica maggiore, ma che non raggiunge mai un valore doppio. I valori trovati per i prodotti Ne nell'aria e nell'idrogeno sono rispettivamente  $1,46 \cdot 10^{10}$  e  $1,63 \cdot 10^{10} u.e.s.$ 



Per eliminare le incertezze relative alla determinazione disgiunta dei coefficienti di mobilità e di diffusione, M. Townsend ha utilizzato un dispositivo sperimentale, il cui principio è il seguente: due piastre orizzontali  $A \in B$  sono poste parallelamente ad una distanza opportuna e in esse sono ritagliate delle aperture circolari, i cui centri sono sulla stessa verticale. Una tela metallica sottile chiude l'apertura superiore, e un disco D riempie quasi interamente l'apertura inferiore, rimanendo il tutto isolato dalla lastra A da un sottile strato d'aria. Al di sopra della lastra B si trova una lastra C parallela alle altre due. Si stabilisce un campo elettrico tra  $C \in B$  e un campo dello stesso verso tra  $B \,\mathrm{ed} A$ . Gli ioni sono prodotti nel volume d'aria compreso tra  $C \in B$ ; ioni di un solo segno attraversano la tela metallica e penetrano nel campo uniforme al di sotto di esso. Spostandosi sotto l'azione del campo h, si diffondono nello stesso tempo in una direzione laterale, in modo che alcuni tra loro sono raccolti dalla lastra D e gli altri dalla lastra anulare A. La proporzione di ioni raccolti dal disco D aumenta con l'intensità del campo h e può essere determinata con precisione. Il calcolo mostra che questa proporzione dipende solo dal prodotto Neh e che se ne può dedurre il valore del prodotto. Si trova con questo procedimento, per lo ione negativo nell'aria,

# $Ne = 1,23 \cdot 10^{10} u.e.s$

Di conseguenza è legittimo ammettere che *la carica dello ione negativo è uguale a quella di un atomo monovalente nell'elettrolisi*. Questa carica, essendo la più piccola tra quelle che sono state misurate, prende il nome di *carica elementare*.

Per gli ioni positivi, i risultati ottenuti dipendono dal dispositivo sperimentale. Gli ioni positivi possono essere tutti bivalenti, o anche monovalenti, o ancora in parte monovalenti e in parte bivalenti.

Il fatto che le cariche dello ione positivo e di quello negativo non sono necessariamente uguali, può portare una modifica nelle equazioni che descrivono la conducibilità elettrica dei gas. Queste modifiche possono essere fatte senza difficoltà quando tutti gli ioni hanno la stessa carica, ma quando non è così, i risultati divengono più complessi.

Si può pensare che la carica elementare determinata dai metodi di condensazione è, in generale, troppo piccola, poiché le goccioline evaporano cadendo e che, per questo motivo, la velocità media di caduta è inferiore a quella che corrisponde alla loro grandezza iniziale. M. Rutherford ha dedotto dalle sue esperienze sui raggi  $\alpha$  che il valore della carica elementare è uguale a  $4,65 \cdot 10^{-10} u.e.s.$  Questo valore è in buon accordo con il numero  $4,69 \cdot 10^{-10}$  dedotto da Planck dalla sua teoria dell'irraggiamento.

Infine le esperienze di M. Perrin sulle emulsioni colloidali permettono pure la determinazione della carica elementare per via indiretta, con buone condizioni di precisione. Il numero ricavato è

## $4,1\cdot 10^{-10}u.e.s$

È probabile che il valore di e sia superiore a  $4, 10 \cdot 10^{-10} u.e.s.$  In questa Opera adotterò il valore  $4, 7 \cdot 10^{-10} u.e.s$  che risulta dalle esperienze sui raggi  $\alpha$ .

### 1.12. Cause di produzione degli ioni e loro natura

Nel corso di questa esposizione ho in generale ammesso che si ottengono ioni della stessa natura impiegando per ionizzare il gas, sia i raggi Röntgen, sia i raggi di una sostanza radioattiva. L'identità degli ioni ottenuta in questi due casi è stata dimostrata dalla misura delle loro mobilità e dai loro coefficienti di diffusione (Rutherford, Zeleny e Townsend). Questi ioni, che abbiamo soprattutto considerato, sono stati chiamati *piccoli ioni* in opposizione agli ioni di dimensioni ben maggiori, che si possono pure formare nel gas a temperatura ordinaria. Come risulta da diverse ricerche, la formazione di piccoli ioni nei gas può avere luogo ancora in altri casi. Se, per esempio, si fa passare la scarica distruttiva sotto forma di un pennacchio tra un punto e un piano, la conduzione di elettricità attraverso il gas avviene per mezzo di ioni formatisi nelle vicinanze del punto, e questi ioni sono della stessa natura dei piccoli ioni definiti in precedenza. Analogamente, quando una lastra di zinco carica negativamente è illuminata da luce ultravioletta, si scarica progressivamente in virtù della *riduzione della sua elettricità negativa* che si ha nel campo elettrico della lastra, come se il gas che la circonda fosse debolmente conduttore. La conducibilità del gas è in questo caso *unilaterale*; essa avviene solo in presenza di una carica negativa sul corpo illuminato, mentre in presenza di una carica positiva il gas conserva la sua proprietà isolante. Lo studio di questo fenomeno ha mostrato che, sotto l'effetto della luce ultravioletta, si ha solo una formazione di ioni negativi a contatto della superficie illuminata; dopo essere stati emessi dalla placca, gli ioni sono da essa respinti, ed è in questo che consiste il meccanismo di scarica. La misura della mobilità di questi ioni negativi e del loro coefficiente di diffusione ha mostrato che gli ioni in questione sono gli stessi dei piccoli ioni creati nell'aria dai raggi Röntgen.

Si conosce, al contrario, un certo numero di casi di conduzione attraverso il gas a temperatura ordinaria, dove la conducibilità è ugualmente di natura ionica, ma nella quale gli ioni sono diversi da quelli che abbiamo trattato. È così che in presenza del fosforo bianco umido, l'aria diviene conduttrice; un elettroscopio carico si scarica quando si avvicina al suo pomello un frammento di questa sostanza. La conducibilità del gas in questo caso è dovuta alla presenza di particelle cariche la cui mobilità è circa 1000 volte più piccola di quella dei piccoli ioni. A causa della loro debole mobilità, queste particelle diffondono molto lentamente nel gas e non sono del tutto assorbite quando si fa passare gas attraverso un tampone di cotone o quando le si fa muovere nell'acqua. Ioni analoghi sono prodotti nei gas che si liberano in diverse reazioni chimiche o nell'elettrolisi.

Questi grossi ioni possiedono la proprietà di condensare il vapore acqueo saturante. A causa della loro piccola mobilità, è difficile ottenere con essi la corrente di saturazione, benché il loro coefficiente di ricombinazione sia molto minore di quello dei piccoli ioni.

Conviene anche segnalare il caso dei gas caldi o dei gas delle fiamme. Questi sono conduttori, e la loro conducibilità è dovuta ad una condizione di ionizzazione. La natura degli ioni dipende essenzialmente dalla temperatura del gas. Se è troppo alta, gli ioni hanno una mobilità molto grande, soprattutto quelli negativi la cui mobilità raggiunge  $1000 \, cm/s$ , essendo il campo elettrico misurato in *volt/cm*. Al contrario, se si studia il gas raffreddato, si trovano mobilità inferiori, le quali possono anche scendere al di sotto di quelle dei piccoli ioni.

I corpi incandescenti emettono nel vuoto ioni negativi molto mobili. Nei gas a pressione normale, emettono ioni positivi e negativi; questi ultimi predominano al crescere della temperatura. Le misure del rapporto tra la carica e la massa effettuate su questi ioni rendono probabile che la massa dello ione negativo è dell'ordine di  $\frac{1}{1000}$  di quella di un atomo di idrogeno, mentre quella dello ione positivo è dello stesso ordine di quella di un atomo.

Si può infine constatare che, se in un gas a pressione atmosferica una placca di zinco illuminata dalla luce ultravioletta e carica negativamente, emette piccoli ioni, questa stessa placca in un buon vuoto emette ioni negativi molto più piccoli e molto più mobili, la cui massa è dell'ordine di  $\frac{1}{1000}$  di quella di un atomo di idrogeno.

Le conclusioni generali che si possono trarre dai precedenti risultati sperimentali sono le seguenti: benché nei diversi casi di convezione elettrica gli ioni possano essere di dimensione e mobilità diverse, sembra tuttavia che lo ione negativo sia suscettibile di assumere dimensioni molti inferiori a quelle di un atomo, con una massa che non supera  $\frac{1}{1000}$  di quella di un atomo di idrogeno. Questa riduzione della dimensione avviene per lo ione negativo quando è ottenuto con un procedimento qualsiasi in un buon vuoto o ad una temperatura molto alta; è anche favorita dall'esistenza di un campo elettrico intenso nella regione in cui avviene la ionizzazione.

Si facilita quindi la produzione di questi corpuscoli negativi di dimensioni estremamente piccole realizzando le condizioni che tendono a porli in uno stato di moto violento o a impedire il loro urto con le molecole gassose. Quando queste condizioni non sono realizzate, vi è produzione di ioni negativi più grossi; si ammette allora che ognuno di questi ioni contiene come nucleo il corpuscolo estremamente piccolo o *elettrone* che si sarebbe formato nel vuoto, e che lo ione così come è osservato risulta da un raggruppamento materiale formatosi attorno a questo nucleo.

L'esperienza mostra che lo ione positivo non subisce una riduzione di dimensione così importante come quella per lo ione negativo. La sua massa, probabilmente superiore a quella di una molecola nel gas freddo a pressione atmosferica, diviene confrontabile con quella di un atomo nelle condizioni che favoriscono la dislocazione del raggruppamento. Si può quindi ammettere che il nucleo stesso di tale agglomerato è di dimensioni atomiche.

Perveniamo così all'ipotesi che segue dalla produzione di ioni a partire da una molecola:

Sotto l'azione di una radiazione o di certe altre cause, una molecola è scissa in due parti disuguali: un corpuscolo carico negativamente o elettrone e la parte restante carica positivamente. Questi due nuclei possono sia sussistere in questa condizione, se le condizioni lo permettono; sia circondarsi di un agglomerato materiale più o meno importante la cui formazione è dovuta all'attrazione elettrostatica esercitata dal nucleo. Nel caso di piccoli ioni ordinari, questi agglomerati sono verosimilmente composti da un piccolo numero di molecole non ionizzate di gas da cui i nuclei si sono originati. Nel caso di grossi ioni, la natura dell'agglomerato può essere più o meno complessa e non è ben nota.

L'esperienza indica che, ad una pressione di  $10^{mm}$  di mercurio, l'agglomerato formato attorno allo ione negativo comincia a subire la dislocazione.

L'elettrone o corpuscolo, la cui massa è inferiore a  $\frac{1}{1000}$  di quella di un atomo di idrogeno, svolge un ruolo molto importante nelle attuali teorie relative all'elettricità e alla materia. Rappresenta l'atomo di elettricità, cioè la più piccola quantità che possa essere isolata, e anche il più piccolo elemento materiale che conosciamo, facente parte della struttura di un atomo. La sua carica è uguale a circa  $4 \cdot 10^{-10} u.e.s$ , e il rapporto tra la carica e la massa è uguale a circa  $1.73 \cdot 10^7$  unità elettromagnetiche, così come si vedrà in seguito. La carica di uno ione negativo o positivo può rimanere uguale in valore assoluto a quella di un elettrone, per qualunque dimensione dell'agglomerato, ma esistono anche ioni la cui carica è maggiore.

#### 1.13. Teoria della ionizzazione per urto di ioni e scarica distruttiva

Abbiamo visto che in un gas a pressione atmosferica, ionizzato dai raggi Röntgen o da una sostanza radioattiva nello spazio compreso tra due elettrodi, la curva che rappresenta la relazione tra la corrente *i* che passa tra gli elettrodi e la differenza di potenziale *V* stabilita tra essi, assume un andamento caratterizzato principalmente dalla possibilità di ottenere una corrente di saturazione, cioè una corrente limite che non può più essere superata per valori crescenti di *V* fino alla produzione della scarica distruttiva. Tuttavia, quando si opera a pressione ridotta, la curva i = f(V) può presentare un diverso aspetto, come risulta dalle esperienze di Townsend.

Si constata in questo caso che per campi deboli la corrente cresce con minor velocità con la differenza di potenziale, indicando così una tendenza verso la saturazione; tuttavia, dopo che si è raggiunto un valore pressoché costante di *i*, o anche prima che ciò abbia luogo, la curva si rialza di nuovo, indicando che la corrente inizia ad aumentare rapidamente con la differenza di potenziale (fig. 14).



La spiegazione che è stata proposta da Townsend è la seguente: Gli ioni messi in movimento dall'azione del campo elettrico subiscono urti contro le molecole. La velocità, e di conseguenza l'energia cinetica di uno ione al momento dell'urto, è tanto più grande quanto più grande è il lavoro del campo elettrico per lo spostamento di uno ione lungo il suo libero cammino tra due urti successivi. Questo lavoro è in media uguale a eV, se e è la carica di uno ione e V la caduta di potenziale lungo un libero cammino medio di uno ione. Quando il valore di V è sufficientemente grande, l'energia cinetica dello ione al momento dell'urto può divenire tale che lo ione si comporta come un vero proiettile che, incontrando una molecola, può determinare la formazione di due nuovi ioni. Si dirà allora che vi è una *ionizzazione per urto degli ioni*. Si suppone che se uno ione origina la produzione di nuovi ioni, e in quantità tanto maggiore quanto il campo è più intenso, la corrente possa aumentare rapidamente con la differenza di potenziale. Il fenomeno della ionizzazione per urto è favorito con una pressione ridotta, a causa del maggiore cammino percorso; è allora più facile raggiungere durante tale percorso la caduta di potenziale sufficiente alla produzione del fenomeno. L'equazione che collega l'energia cinetica di uno ione al lavoro elettrico equivalente è

$$\frac{mv^2}{2} = eV$$

si deve tuttavia sottolineare che questa equazione è applicabile solo al caso in cui la velocità v non è molto grande. Si vedrà, infatti, che, per una particella elettrizzata in moto molto rapido, la massa è una funzione della velocità della particella, e le equazioni ordinarie della Meccanica non sono applicabili. La teoria mostra che la relazione precedente è molto esatta per le velocità che non superano  $\frac{1}{10}$  della velocità della luce.

Una differenza di potenziale minimo V sulla lunghezza del cammino libero di uno ione è necessaria al verificarsi del fenomeno. Questa differenza di potenziale è minore per lo ione negativo rispetto a quello positivo; lo ione negativo è quindi più efficace nelle produzione di ionizzazione per urto. Il valore minimo di V per lo ione negativo è di circa 25 volt. Dalla relazione

deriva che

V *m*<sup>+</sup>  
Ci si può quindi rendere conto che lo ione negativo in movimento molto rapido ha dimensioni  
molto piccole e si trova probabilmente ridotto ad un elettrone. Infatti, per un valore sufficiente  
del campo, tutti gli urti di uno ione contro le molecole incontrate sembrano efficaci; il numero  
di ioni di una specie formatisi per centimetro è, in questo caso, uguale al numero degli urti,  
cioè all'inverso del libero cammino medio dello ione. Si trova che nell'aria a pressione di 1<sup>*mm*</sup>  
di mercurio lo ione negativo può, per campi intensi, produrre al massimo 15 nuovi ioni per  
centimetro; se ne deduce per il cammino libero di uno ione negativo a questa pressione e in un  
campo elettrico intenso il valore di 
$$\frac{1}{10}$$
 di centimetro. Questo valore è circa dieci volte maggiore di  
quello del libero cammino medio di una molecola nelle stesse condizioni, e se ne può concludere  
che le dimensioni dello ione negativo, nelle condizioni indicate, sono molto piccole rispetto a  
quelle di una molecola. Se lo ione negativo è allora assimilabile ad un elettrone, il rapporto tra  
la carica e la massa è uguale a 1,7 · 10<sup>7</sup> u.E.M (vedere § 16); ne risulta che la velocità minima  
sufficiente per attribuirgli capacità ionizzante è uguale a

$$\sqrt{2 \times 1, 7 \times 10^7 \times 25 \times 10^8}$$

cioè circa  $\times 1, 7 \cdot 10^8 \, cm$ .

Questa velocità è precisamente dello stesso ordine di quella dei raggi catodici molto lenti e in grado di produrre la ionizzazione del gas; i raggi catodici sono pure loro elettroni in movimento.

Per campi al di sotto di un certo limite, gli ioni negativi funzionano solo come proiettili o raggi ionizzanti; per campi ancora più intensi, gli ioni positivi iniziano a svolgere lo stesso

$$\frac{mv^2}{2} = eV$$
$$v = \sqrt{\frac{2e}{V}}$$

ruolo. Infine, quando il campo assume un valore sufficiente, la produzione di nuovi ioni per urto rispetto a quelli già esistenti aumenta molto rapidamente, e arriva il momento in cui la corrente può essere mantenuta da questa sola causa senza l'aiuto di un irraggiamento esterno. Si è allora ottenuto la scarica distruttiva. Secondo questa teoria, la scarica distruttiva deve sempre essere innescata dalla presenza iniziale di qualche ione; si sa, d'altronde, che diverse cause possono determinare la produzione di questi ioni necessari all'inizio.

#### 1.14. Raggi catodici

Un metodo molto utile per ottenere informazioni sulle dimensioni di una particella carica consiste nel determinare per questa particella il rapporto tra la carica e la massa. Per questo si studiano i moti delle particelle in un campo elettrico e in un campo magnetico. Nei due casi, la particella carica è deviata dalla sua traiettoria iniziale, e la grandezza della deviazione dipende dal rapporto  $\frac{e}{m}$  tra la carica e la massa e dalla velocità v della particella.

Le prime esperienze di questo tipo sono relative ai raggi catodici. Quando si fa passare la scarica elettrica in un gas a pressione molto bassa, per esempio  $\frac{1}{1000}$  di millimetri di mercurio, contenuto in un tubo di vetro munito di due elettrodi, l'elettrodo negativo o catodo produce una emissione di raggi detti raggi catodici. Questi raggi partono normalmente dalla superficie del catodo e seguono nel gas una traiettoria rettilinea indicata a volte dalla fluorescenza del gas al suo passaggio. L'arrivo dei raggi sulla parete di vetro opposta al catodo è evidenziato dalla produzione di una fluorescenza, e se è interposto un ostacolo opaco ai raggi sulla traiettoria del fascio, esso crea un'ombra netta, la cui produzione dimostra la propagazione rettilinea dei raggi. I raggi catodici hanno una energia molto elevata; frapponendo un ostacolo essi possono aumentare la temperatura fino all'incandescenza e, nel caso del vetro, la fusione. Sono deviati dalla loro traiettoria rettilinea dall'azione di un campo elettrico o di un campo magnetico; questa deviazione avviene nello stesso modo di quella che si può prevedere assimilando un raggio catodico ad una particella materiale carica negativamente e emessa dal catodo con una velocità molto grande. Il fatto che i raggi catodici trasportano elettricità negativa è stato direttamente dimostrato dalle esperienze di M. Perrin. La teoria precedente sulla natura dei raggi catodici, per la prima volta enunciata da M. Crooke, è oggi generalmente adottata.

M. Lenard è riuscito ad osservare i raggi catodici all'esterno del tubo a scarica nel quale si producono, dirigendoli su una finestra in alluminio molto sottile, che faceva parte della parete del tubo. Se lo spessore dell'alluminio è solo di qualche millesimo di millimetro, i raggi possono attraversare la finestra e propagarsi al di là di quest'ultima conservando la loro carica. Non possono tuttavia propagarsi ad una distanza notevole se non penetrando all'uscita dalla finestra in una camera priva d'aria; nell'aria a pressione atmosferica sono subito assorbiti e possono superare solo una distanza da  $1^{mm}$  a  $2^{mm}$ . Ricevendo i raggi catodici in un gas, si può constatare che essi producono in questa una forte ionizzazione.

#### 1.15. Azione di un campo magnetico e di un campo elettrico sui raggi catodici

La forza che si esercita in un campo magnetico uniforme di intensità H su una particella catodica in moto lungo una direzione normale al campo con una velocità v, è uguale a Hev, se e è la carica della particella. Questa forza è normale al piano che contiene la direzione della velocità e quella del campo; il suo verso è dato dalla regola di Ampère riguardante l'azione di un campo magnetico su una corrente elettrica.

Tramite un diaframma opportunamente disposto nel tubo produttore dei raggi catodici, è possibile delimitare un fascio stretto e pressoché cilindrico di questi raggi. Sia OA la direzione di propagazione di un tale fascio, e supponiamo che un campo magnetico uniforme di intensità H normale al piano della figura e diretto verso la parte dietro a questo piano (fig. 15) viene generato nella regione compresa tra  $O \in O'$  della traiettoria originaria del fascio.



La forza *Hev*, dovuta a questo campo, è compresa nel piano del disegno, e la traiettoria del fascio rimane in questo piano. Essendo la forza normale alla traiettoria, la velocità di una delle particelle cariche che formano il fascio rimane costante in modulo; se questa velocità non è troppo vicina alla velocità della luce, si possono applicare al moto della particella le equazioni della Meccanica, e se il vuoto è molto buono in modo che la presenza del gas non influenzi il moto del proiettile, si ottiene la relazione

$$\frac{mv^2}{R} = Hev$$

dove m è la massa della particella e R il raggio di curvatura della traiettoria. Poiché v è costante, lo è anche R; la particella descrive allora una traiettoria circolare, tangente in O alla direzione OA, e il cui raggio R è dato dalla relazione precedente.

Si può calcolare il valore dello spostamento laterale della particella, che corrisponde ad una lunghezza OO' = l del campo. Questo spostamento  $O'M = \delta$  è la deviazione magnetica; essa è collegata al raggio di curvatura R della traiettoria dalla relazione

$$\delta(2R-\delta) = l^2$$

Quando la deviazione è piccola, si può utilizzare la relazione approssimata

$$2R\delta = l^2$$

da cui

$$\delta = \frac{e}{mv} \frac{l^2}{2} H$$

Se la particella continua il proprio cammino al di fuori del campo magnetico, seguirà a partire dal punto M la tangente in M all'arco del cerchio OM. Sia A il punto in cui la direzione iniziale della particella interseca un piano normale a questa direzione; dopo la deviazione magnetica la particella interseca questo piano in B, e in questo caso AB = z è il valore della deviazione finale. Quando la deviazione è piccola, la tangente MB interseca la direzione OA in un punto N che è praticamente la metà di OO'. Si ha allora, indicando con D la distanza OA,

$$2RO'M = l^2$$

da cui

$$z = \frac{a\delta}{\rho} \left( D - \frac{l}{2} \right) = \left( D - \frac{l}{2} \right) \frac{leH}{mv}$$

Si può ricevere il fascio su uno schermo che diviene fluorescente per l'azione dei raggi e osservare su di esso lo spostamento della macchia luminosa che segna il punto di arrivo del fascio. Si può anche sostituire lo schermo con una lastra fotografica che viene impressionata dai raggi; si otterrà allora una traccia corrispondente alla direzione iniziale del fascio, e un'altra
corrispondente alla direzione del fascio deviato. Nei due casi si potrà misurare la deviazione e dedurne il valore dal prodotto  $\frac{e}{mv}$ , se H è noto.

In pratica, il metodo di misura descritto può essere modificato e perfezionato, anche se il principio rimane lo stesso.

Quando una particella elettrizzata si sposta con velocità v in un campo magnetico uniforme di intensità H, la cui direzione forma un angolo  $\alpha$  con la direzione della velocità iniziale della particella, è facile mostrare che la traiettoria diviene elicoidale, tangente nell'origine alla direzione della velocità iniziale, e arrotolata su un cilindro circolare retto di generatrici parallele al campo e di raggio uguale a  $R\sin\alpha$ , dove R è il raggio della circonferenza descritta dalla particella quando è lanciata con la stessa velocità perpendicolarmente al campo. La forza che si esercita sulla particella è infatti in tal caso uguale a  $Hev\sin\theta$ , dove  $\theta$  è l'angolo che forma la tangente alla traiettoria con la direzione del campo; questa forza è d'altra parte normale al piano che contiene le direzioni della velocità e del campo. Di conseguenza, la velocità v rimane costante in modulo, così come la sua componente  $v\cos\theta$  lungo la direzione del campo. Ne deriva che l'angolo  $\theta$  è costante e uguale ad  $\alpha$ , cioè che la traiettoria forma un angolo costante con la direzione del campo, e costituisce di conseguenza una elica arrotolata su un cilindro di generatrici parallele a questa direzione.

Su un piano normale al campo, la forza  $Hev \sin \theta$  si proietta in modulo, un una direzione perpendicolare a quella della proiezione della velocità, e, se si scrivono per il movimento in proiezione su questo piano le equazioni del moto, si trova

$$\frac{mv^2\sin^2\alpha}{\rho} = Hev\sin\alpha$$

dove $\rho$  è il raggio di curvatura della proiezione della trai<br/>ettoria. Questo raggio è costante e uguale a

$$\frac{mv}{He}\sin\alpha$$

Quando il campo magnetico non è uniforme, la forma delle traiettorie dei raggi è più complessa, ma la si può sempre prevedere assimilando i raggi ad una particella carica negativamente in moto rapido. La particella è allora considerata come equivalente in ogni punto della sua traiettoria ad un elemento di corrente di lunghezza l posto in questo punto lungo la tangente; l'intensità della corrente i è tale da avere il = ev, e il suo verso è opposto a quello del moto della particella, essendo questa carica negativamente, mentre sarebbe stato lo stesso del verso del moto nel caso di una carica positiva.

Quando una particella carica si trova in un campo elettrico di intensità h, essa è sottoposta ad una forza di modulo eh diretta lungo il campo se la carica e è positiva, e in senso opposto se è negativa. Se il campo è uniforme, la forza è costante, e se la velocità della particella non si avvicina troppo a quella della luce, si potranno applicare al moto le equazioni della Meccanica. Quando il vuoto è buono, non si deve tener conto della presenza del gas.



Siano allora OA la direzione iniziale del fascio (fig. 16), OO' la regione in cui vi è un campo elettrico di direzione opposta a OY; la deviazione avverrà lungo questa direzione. Se la deviazione rimane piccola, si può ammettere che la forza rimane normale alla traiettoria, e che la particella descrive con una velocità costante v l'arco OM di una parabola il cui vertice si trova in O; lo spostamento  $O'M = \delta'$  è uguale a  $\frac{\gamma t^2}{\alpha}$ , dove  $\gamma$  è l'accelerazione dovuta alla forza eh e t è il tempo necessario a percorrere l'arco OM. Si ha quindi

$$\gamma = \frac{eh}{m}$$
  $t = \frac{l}{v}$   $\zeta = \frac{eh}{2m}\frac{l^2}{v^2}$ 

Dopo aver lasciato la regione del campo elettrico, la particella prosegue lungo la tangente in M alla parabola; questa tangente interseca la linea OO' nel suo punto medio N. Se il fascio non deviato incontrasse in A un piano normale alla sua direzione, il fascio deviato incontrerà questo stesso piano in  $B \in AB = y$  sarà la deviazione elettrica. Si ha di conseguenza

$$y = \left(D - \frac{l}{2}\right)\frac{leh}{mv^2}$$

dove D è la distanza OD e l la lunghezza del campo. Se y è stato misurato, se ne può dedurre il valore del rapporto  $\frac{e}{mv^2}$  se h è noto.

Ecco un dispositivo che permette di fare una misura ravvicinata della deviazione magnetica e della deviazione elettrica.



La figura 17 rappresenta il tubo che produce i raggi. C è il catodo;  $P \in Q$  sono due diaframmi, il primo dei quali funge da anodo;  $M \in N$  sono le due armature di un condensatore tra le quali è possibile stabilire una differenza di potenziale elevata per creare il campo elettrico. Un campo magnetico normale al piano del foglio può essere creato nella regione OO' da due bobine parallele, poste simmetricamente da una parte e dall'altra del tubo, con i loro assi diretti lungo una stessa linea normale all'asse del tubo. Le deviazioni  $z \in y$  sono misurate su una scala posta nel tubo, e la traccia luminosa del fascio serve da indicatore. Si può ottenere l'inversione della deviazione invertendo il verso del campo.

Una semplice relazione esiste tra le deviazioni elettriche e magnetiche

$$\frac{z^2}{y} = \left(D - \frac{l}{2}\right) \frac{lH^2}{h} \frac{e}{m}$$

La conoscenza del rapporto  $\frac{z^2}{y}$  fornisce il valore di  $\frac{e}{m}$ .

Quando i due campi agiscono simultaneamente, si può regolare la loro intensità e il loro verso in modo tale che le due deviazioni si compensino e il fascio conservi la propria direzione iniziale. Quando questa condizione è realizzata, si ha  $\delta = \delta'$ , da cui  $v = \frac{h}{H}$ .

Si può stabilire ancora una terza relazione tra il rapporto  $\frac{e}{m}$  e la velocità v. Si ammette quindi che l'energia cinetica di una particella che forma un raggio catodico stata ad essa comunicata dall'azione del campo elettrico che esiste nel tubo generatore.

Questo campo è particolarmente intenso nelle immediate vicinanze del catodo. Nei dispositivi come quello della figura 17, il campo elettrico che fa muovere la particella è limitato ad una regione ristretta CP compresa tra gli elettrodi e non esiste più oltre il diaframma P; di conseguenza la velocità dei raggi si può considerare come costante nella regione nella quale sono sottoposti all'azione del campo magnetico o elettrico destinato a produrre la deviazione del fascio. Se si suppone che ogni particella parte dalla stessa superficie del catodo con una velocità nulla, e se la velocità v raggiunta alla fine non è troppo grande, (meno di  $\frac{1}{10}$  di quella della luce), si può scrivere la relazione

$$\frac{mv^2}{2} = eV$$

essendo V la differenza di potenziale tra gli elettrodi; tutti i raggi catodici hanno quindi la stessa velocità finale.

## 1.16. Misura del rapporto $\frac{e}{m}$ e della velocità per un elettrone in moto

La misura della deviazione magnetica e della deviazione elettrostatica di un fascio catodico, così come quella della differenza di potenziale tra gli elettrodi, ci fornisce tre relazioni tra il rapporto  $\frac{e}{m}$  e la velocità v per una particella catodica. Associando due di queste relazioni, possiamo determinare separatamente i valori di  $\frac{e}{m}$  e di v. Questa determinazione è stata l'oggetto di numerosi lavori che hanno portato a risultati importanti.

Le prime determinazioni sono dovute a M. J. J. Thomson che utilizzò la deviazione magnetica e la deviazione elettrostatica dei raggi. Il valore trovato per  $\frac{e}{m}$  fu  $0, 8 \cdot 10^6 u.e.m$ ; essa era praticamente la stessa nell'aria, nell'idrogeno e nell'anidride carbonica e si è mostrato indipendente dalla natura degli elettrodi e del grado di vuoto. La velocità corrispondente era dell'ordine di  $10^9 cm/s$ .

Si sa, d'altra parte, che nei fenomeni di elettrolisi una carica determinata accompagna una massa di materia conosciuta; il rapporto tra la carica e la massa per un elemento dipende dalla natura dell'elemento; il massimo di questo rapporto è raggiunto per l'idrogeno e si trova uguale a 9650, cioè circa  $10^4 \, u.e.m$ . Si vede quindi immediatamente che le particelle cariche che formano i raggi catodici sono molto diverse dagli ioni elettrolitici; sono caratterizzate da un rapporto  $\frac{e}{m}$  molto maggiore di questi ultimi e indipendente dalla natura del gas nel quale si produce la scarica.

Un analogo valore di  $\frac{e}{m}$  è stato osservato da M. Lenard per i raggi catodici che hanno attraversato una finestra di alluminio.

Misure più precise del rapporto  $\frac{e}{m}$  per i raggi catodici sono state eseguite da MM. Kaufmann e Simon che misurarono la deviazione magnetica e la differenza di potenziale tra gli elettrodi. Il metodo tiene conto del fatto che il campo magnetico non può essere uniforme lungo l'intera traiettoria del fascio. Il valore trovato per  $\frac{e}{m}$  è 1,685 · 10<sup>7</sup> u.e.m. Questo valore, più elevato rispetto a quello di MM. J. J. Thomson e Lenard, è stato confermato da M. Chassen che operò

#### 1.17. ELETTRONI

in condizioni molto semplici dal punto di vista teorico. I raggi catodici erano prodotti in una regione del campo magnetico uniforme ottenuto per mezzo di due solenoidi. Si impiegava un catodo la cui superficie aveva nella sua parte centrale una macchia circolare molto piccola di ossido di calce; quando un tale catodo è reso incandescente, esso emette una grande quantità di elettroni negativi. Di fronte al catodo si trovava una lastra di platino con un piccolo foro posto di fronte alla macchia di ossido, e che fungeva da anodo. Il catodo e l'anodo si trovavano ad una differenza di potenziale di 1000V, che erano posti ad una distanza di solo 1mm. Un fascio stretto di raggi catodici normali alla superficie dell'anodo passava allora per il foro in esso presente. In un campo magnetico uniforme normale alla direzione iniziale del fascio, quest'ultimo descriveva una traiettoria circolare e impressionava una lastra fotografica anulare posta sull'anodo. La distanza tra le due immagini ottenute per inversione del campo misura il doppio del diametro della circonferenza descritta. Il valore del rapporto  $\frac{e}{m}$  è dedotto dalla misura di questo diametro e dalla conoscenza della differenza di potenziale V che è servita a comunicare agli elettroni la loro velocità, essendo le formule impiegate

$$\frac{mv}{e} = RH \qquad \frac{mv^2}{2} = eV$$

Con un campo  $H = 56 \, gauss$ , si ottiene un diametro 2R uguale a circa  $37 \, cm$ . I risultati concordanti di numerose esperienze conducono al valore medio

$$\frac{e}{m} = 1,773 \cdot 10^7 \, u.e.m$$

essendo l'errore possibile valutato a qualche unità dell'ultima cifra.

Un tentativo di misura diretta della velocità dei raggi catodici confrontata con quella delle onde elettromagnetiche è stato fatto da M. Wiechert e ha portato ad un valore dello stesso ordine di quelli dei metodi precedenti.

### 1.17. Elettroni

Riassumendo, il rapporto  $\frac{e}{m}$ , per i raggi catodici che ottenuti facendo passare la scarica distruttiva attraverso un gas rarefatto, è circa 1800 volte più grande dello stesso rapporto relativo all'idrogeno sprigionato nell'elettrolisi. Sembra d'altronde molto probabile che la carica di una particella che forma un raggio catodico sia uguale alla carica di un atomo monovalente nella conduzione elettrolitica. Abbiamo visto, infatti, che quest'ultima carica è la stessa di uno ione gassoso. Dallo studio comparato degli ioni ottenuti nei diversi casi, sembra probabile che lo ione negativo abbia sempre per nucleo un elettrone o corpuscolo al quale appartiene la totalità della carica, e le cui dimensioni sono trascurabili rispetto a quelle di un atomo, ma che è in grado di circondarsi di molecole di gas per formare un aggregato molto importante. Questo agglomerato non sembra prodursi più quando il gas rarefatto è sottoposto a un campo molto intenso in grado di produrre ionizzazione per urto tra gli ioni; è quindi probabile che tale agglomerato non ci sia quando la scarica distruttiva attraversa il gas. E allora naturale considerare le particelle che formano i raggi catodici come questi stessi elettroni che sono i nuclei degli ioni negativi in tutti i casi, e che sono prodotti sulla superficie del catodo per urto degli ioni positivi contro le molecole del gas. Questa supposizione può essere considerata come provata dalle esperienze di M. Lenard, secondo le quali si possono ottenere raggi assolutamente identici ai raggi catodici, impiegando un tubo di vetro munito di due elettrodi di cui l'uno in zinco, facendo un buon vuoto nel tubo, e illuminando poi con luce ultravioletta l'elettrodo di zinco portato ad un potenziale negativo mentre l'altro elettrodo è collegato a terra. Il catodo di zinco è una sorgente di emissione di raggi catodici, e la velocità di questi è tanto maggiore quanto la differenza di potenziale tra gli elettrodi è alta. In un gas a pressione atmosferica, un catodo di zinco fornisce al contrario ioni negativi di massa relativamente grande il cui nucleo è precisamente l'elettrone negativo, o il più piccolo elemento materiale noto legato alla più piccola quantità di elettricità negativa che possa essere isolata.

Si deduce da queste considerazioni che l'elettrone si comporta come avente una massa circa 1800 volte più piccola di quella di un atomo di idrogeno. Si pensa che una particella di dimensioni così piccole possa essere in certi casi staccata da un atomo senza che ne deriva la sua distruzione.

La velocità dei raggi catodici cresce con la differenza di potenziale utilizzata per mettere in moto gli elettroni.

In pratica questa velocità è compresa tra  $10^8 \, cm/s$  corrispondente ai raggi più lenti ottenibili dall'azione dei raggi ultravioletti sullo zinco nel vuoto, e  $10^{10} \, cm/s$  corrispondenti ai raggi catodici più veloci ottenibili con potenziali di scarica di circa 40000V. Si tratta quindi qui di velocità molto grandi rispetto a quelli dei comuni proiettili, ma in media molto inferiori a quella della luce.

Un elettrone dotato di una di queste grandi velocità può, grazie alle sue piccolissime dimensioni, attraversare uno schermo solido molto sottile.

In base alle moderne teorie dell'elettricità, la relazione  $\frac{mv^2}{2} = eV$  è applicabile solo alle particelle la cui velocità non è molto grande e non raggiunge, per esempio,  $\frac{1}{10}$  della velocità della luce. La relazione non si applica più esattamente ai raggi catodici più rapidi. Come si vedrà in seguito, il rapporto  $\frac{e}{m}$  deve rimanere indipendente dalla velocità per velocità relativamente piccole, ma deve diminuire poi sempre più rapidamente al crescere della velocità. L'esperienza ha mostrato che il rapporto  $\frac{e}{m}$  rimane costante per raggi di velocità inferiore a  $4 \cdot 10^9 \, cm/s$ , ma che ha un valore notevolmente per raggi la cui velocità supera i  $10^{10} \, cm/s$ .

Si conoscono diversi fenomeni la cui interpretazione comporta l'ipotesi dell'esistenza di elettroni negativi. L'emissione di elettricità negativa da corpi incandescenti è connessa all'emissione di corpuscoli che fanno parte della struttura di questi corpi e la cui emissione è favorita dalla temperatura elevata. La misura fatta da M. J. J. Thomson del rapporto  $\frac{e}{m}$  per i corpuscoli emessi ha condotto ad assimilare questi ultimi agli elettroni.

Analogamente, se si considera una sorgente luminosa che produce uno spettro di emissione, e posta in un campo magnetico, si constata un cambiamento di aspetto di questo spettro che è stato messo in evidenza dalle esperienze di M. Zeeman. Questo cambiamento si spiega ammettendo che i centri di emissione luminosa nella sorgente sono elettroni negativi per i quali il rapporto  $\frac{e}{m}$  ha un valore dell'ordine di  $10^7 u.e.m$ .

Le moderne teorie dell'elettricità attribuiscono la conducibilità metallica e conducibilità termica alla presenza nei metalli di elettroni liberi. che partecipano all'agitazione termica molecolare e che sono in grado di spostarsi nel metallo sotto l'azione di un campo elettrico, mostrando una resistenza analoga ad un attrito proveniente dai loro urti contro le molecole. Lo scambio di questi elettroni liberi non basta per alterare le proprietà chimiche dei metalli.

Analogamente un certo numero di molecole di un gas possono trovarsi ionizzate dai raggi Röntgen, senza che ne derivi un cambiamento chimico apprezzabile della natura dei gas.

Gli elettroni entrano nella struttura di tutti gli atomi. Essi intervengono in diversi modi nei fenomeni della radioattività. Una parte dell'irraggiamento dei corpi radioattivi è costituita da una emissione di elettroni di grande velocità detta *raggi*  $\beta$ .

### 1.18. Raggi positivi

Oltre ai raggi catodici o raggi costituiti da elettroni in moto, esistono anche raggi positivi, che sono formati da particelle cariche positivamente e dotate di grande velocità. Essi sono pure positivi quando sono prodotti dal passaggio della scarica distruttiva in un gas rarefatto; esistono nello spazio davanti al catodo e, se questo è perforato da un canale, passano attraverso e possono essere osservati in una regione posta al di là del catodo rispetto all'anodo; a volte sono chiamati *raggi canale* a causa del dispositivo sperimentale impiegati per ottenerli. Le ricerche di diversi sperimentatori hanno mostrato che i raggi positivi si comportano come particelle cariche positivamente, che la loro deviazione in un campo magnetico o in un campo elettrico è quella che risulta da questa ipotesi, e che trasportano elettricità positiva. Metodi analoghi in linea di principio a quelli usati per i raggi catodici, hanno permesso di misurare il rapporto  $\frac{e}{m}$  e la velocità v per i raggi positivi. Si trova che il rapporto  $\frac{e}{m}$  ha un valore dello stesso ordine di grandezza di quello che si osserva per gli atomi nell'elettrolisi. Il massimo di questo rapporto è di  $10^4 u.e.m$  come per l'idrogeno nell'elettrolisi, ma sono stati osservati anche valori molto inferiori. La velocità dei raggi è dell'ordine di  $10^8 cm/s$ ; essa è quindi molto inferiore a quella dei raggi catodici.

I raggi positivi provocano la fluorescenza del gas che attraversano e del vetro frapposto; producono nei gas una forte ionizzazione. La loro natura corpuscolare è confermata dall'osservazione della luce emessa dal loro fascio. Nello spettro di questa luce osservata sia normalmente alla direzione del fascio, sia nella stessa direzione del fascio, alcuni raggi non occupano esattamente la stessa posizione nei due casi, ma presentano uno spostamento relativo analogo a quello che si osserverebbe confrontando lo spettro di una sorgente luminosa in movimento rapido verso l'osservatore con quello dello spettro della stessa sorgente luminosa a riposo. Lo studio di questo effetto, detto *effetto Doppler*, permette di stabilire che i raggi positivi possono essere formati da atomi di natura diversa, potendo provenire sia dal gas attraversato dalla scarica, sia dal metallo degli elettrodi.

I raggi positivi prodotti dalla scarica distruttiva nei gas rarefatti sono assai poco penetranti, e non è possibile farli usciere dal tubo a scarica da una finestra, per quanto sottile.

Quando i corpi incandescenti emettono elettricità positiva, le particelle che la trasportano sono analoghi per dimensione ai raggi positivi che accompagnano la scarica distruttiva, come risulta dalla misura del rapporto  $\frac{e}{m}$  effettuata da M. J. J. Thomson.

Particelle cariche positivamente e dotate di grande velocità sono emesse anche dalle sostanze radioattive. Esse costituiscono la parte dell'irraggiamento di questi corpi detti *raggi*  $\alpha$ , e si vedrà che in questo caso anche le dimensioni delle particelle sono dell'ordine di quelle degli atomi.

Sembra quindi che esista una asimmetria tra gli elementi di elettricità negativa o elettroni e gli elementi di elettricità positiva. L'elemento negativo meglio noto è unico, è l'elettrone, assai più piccolo di un atomo. Gli elementi positivi possono essere di specie diversa e sono piuttosto della natura degli atomi. La materia potrebbe essere costituita da un insieme di elementi positivi e negativi aventi rispettivamente la stessa carica elementare.

### 1.19. Raggi Röntgen

Oltre i raggi catodi e i raggi positivi, si può osservare, in un tubo contenente gas rarefatto che attraversa una scarica elettrica, la produzione di un irraggiamento scoperto da M. Röntgen e noto sotto il nome di *raggi Röntgen* o *raggi* X.

I raggi X sono in stretta relazione con i raggi catodici; la loro sorgente di emissione si trova su tutti gli ostacoli incontrati dai raggi catodici; più spesso si dispone a questo scopo nell'ampolla una lastra metallica posta di fronte al catodo e detta *anticatodo*. I raggi X fuoriescono facilmente dall'ampolla attraverso le sue pareti di vetro; la loro propagazione nell'aria è perfettamente rettilinea. Essi attraversano tutti i tipi di materia tanto più facilmente quanto questa è meno densa. I raggi X impressionano le lastre fotografiche, producono la fosforescenza di diverse sostanze e ionizzano i gas che attraversano. Non subiscono riflessioni regolari, ma sono diffusi dagli ostacoli; non subiscono né rifrazione né diffrazione apprezzabili. La grande differenza del loro potere di penetrazione attraverso materiali di diverse densità permette di utilizzarli per la produzione di radiografie il cui aspetto è ben noto; queste immagini sono ottenute ponendo la sorgente dei raggi di fronte all'oggetto da radiografare, dietro al quale si trova la lastra fotografica posta a contatto e avvolta da carta nera.

È stato provato che i raggi Röntgen, incontrando ostacoli materiali, possono dar luogo alla produzione di raggi catodici, cioè determinare l'emissione di elettroni di grande velocità dalla materia che costituisce l'ostacolo.

I raggi Röntgen hanno un potere di penetrazione tanto maggiore quanto la velocità dei raggi catodici che li producono è grande. I raggi poco penetranti o *molli* sono prodotti dalle ampolle di Crookes che funzionano a una moderata differenza di potenziale; i raggi penetranti o *duri* 

sono prodotti da ampolle nelle quali si ha un alto vuoto e che funzionano con una differenza di potenziale molto alta.

### 1.20. Campo elettromagnetico prodotto da una particella carica

In tutti i punti dello spazio in cui si trova carica elettrica sono punti di partenza o di arrivo delle linee del campo elettrico; queste hanno originano nelle regioni in cui si trovano le cariche positive e terminano nelle regioni in cui si trovano cariche negative. Una particella di piccole dimensioni, lontana dalla materia e dotata di carica positiva, è un centro di emissione di linee di campo elettrico la cui altra estremità è molto lontana. Se la particella è sferica con una distribuzione di carica uniforme, e se è a riposo, le linee di campo elettrico sono radiali, e l'intensità del campo varia inversamente al quadrato della distanza dal centro della sfera. Se la particella ha subito uno spostamento e si trova a riposo, il campo elettrico che essa produce nella sua nuova posizione conserva rispetto alla particella la stessa disposizione relativa; tutto avviene come se, spostandosi, la particella trascinasse con sé il campo elettrico che produce.

Per la durata dello spostamento della particella hanno origine fenomeni più complessi. La teoria di tali fenomeni è stata sviluppata da MM. J. J. Thomson, Heaviside, Searle, Lorentz, Larmor, M. Abraham.

Una particella elettrizzata, in moto rettilineo e uniforme la cui velocità non è molto elevata, è assimilabile in ogni istante a un elemento di corrente elettrica. Se si indica con  $e \in con v$  la carica e la velocità della particella, con  $l \in i$  la lunghezza dell'elemento di corrente corrispondente e l'intensità di questa corrente, queste quantità si trovano collegate dalla formula ev = li, a condizione che la velocità del moto non sia molto grande. Di conseguenza la particella produce attorno ad essa un campo magnetico, le cui linee sono circonferenze aventi come asse la traiettoria della particella, e la cui intensità H in un punto posto a una distanza r dal centro della particella, in una direzione formante l'angolo  $\theta$  con la direzione della velocità, è data dalla formula

$$H = \frac{ev\sin\theta}{r^2}$$

La produzione di questo campo magnetico può anche essere considerata in un altro modo. Dalle teorie ora ammesse, l'intero spostamento delle linee del campo elettrico determina la creazione di un campo magnetico. Se in un punto dello spazio un campo elettrico di intensità h si sposta con con velocità v, esiste in questo punto un campo magnetico la cui direzione è perpendicolare al piano che passa per la direzione del campo elettrico e delle velocità, e la cui intensità H è data dalla formula

### $H = Khv\sin\theta$

dove  $\theta$  è l'angolo formato dalla direzione del campo elettrico e da quello della sua velocità e K è la capacità induttiva del vuoto. Se il campo elettrico è generato dalla sfera carica in moto che noi consideriamo, le due formule che danno il valore di H sono identiche perché  $h = \frac{1}{K} \frac{e}{r^2}$ , essendo  $\theta$  lo stesso angolo in entrambi i casi. Si può dire utilizzando una notazione consueta, che il campo magnetico H è il prodotto vettoriale del campo elettrico per la velocità di spostamento di questo stesso campo.

Così come il campo elettrico, il campo magnetico è collegato con la particella. Questo è quindi accompagnato nel suo moto da un campo elettromagnetico che si chiama anche *la traccia della particella*.

Quando la velocità della particella è grande, la scia che accompagna la particella assume una configurazione più complicata. Si deve allora tener conto della modifica del campo elettrico e del campo magnetico in seguito al movimento di traccia. Così come uno spostamento delle linee di campo elettrico genera un campo magnetico, lo spostamento delle linee di un campo magnetico genera un campo elettrico. Quest'ultimo fenomeno, se lo si considera nei conduttori, costituisce il fenomeno ben noto di induzione; si ammette con Maxwell che nel vuoto il campo elettrico indotto si produce secondo le stesse leggi della materia conduttrice, cioè che la forza elettromotrice totale lungo un contorno chiuso è uguale alla derivata rispetto al tempo del flusso di induzione magnetica attraverso questo contorno. Si dimostra inoltre che, per tutte le velocità, il campo magnetico rimane uguale al prodotto vettoriale della velocità e del campo elettrico. Questi due teoremi determinano la distribuzione dei due campi elettrico e magnetico. Si trova che il campo elettrico conserva una distribuzione radiale alle grandi distanze rispetto alle dimensioni della particella, ma la sua intensità che in una direzione data varia sempre con l'inverso del quadrato della distanza, non rimane la stessa in tutte le direzioni; essa è massima nelle direzioni perpendicolari alla velocità contenuta nel piano equatoriale, e diminuisce quando si esce da questo piano. Il campo elettrico si deforma quindi in modo tale che le linee di campo, rimanendo rettilinee, si concentrano vicino al piano equatoriale tanto più quanto maggiore è la velocità. L'intensità del campo elettrico h, alla distanza r dalla particella e in una direzione che forma l'angolo  $\theta$  con la velocità v, è dato dalla formula

$$h = \frac{e}{Kr^2} \frac{1 - \beta^2}{\left(1 - \beta^2 \sin^2 \theta\right)^{\frac{3}{2}}}$$

dove  $\beta = \frac{\nu}{V}$ , essendo V la velocità della luce.

Il campo magnetico rimane distribuito in linee circolari aventi come asse la traiettoria, e il suo valore è dato dalla formula

$$H = Khv\sin\theta = \frac{ev\sin\theta}{r^2} \frac{1-\beta^2}{\left(1-\beta^2\sin^2\theta\right)^{\frac{3}{2}}}$$

Il fattore correttivo  $\frac{1-\beta^2}{\left(1-\beta^2\sin^2\theta\right)^{\frac{3}{2}}}$  differisce dall'unità di una quantità inferiore a 1% quando

il rapporto  $\beta$  è inferiore a 0,1. Di conseguenza, per tutte le velocità inferiori a  $\frac{1}{10}$  della velocità della luce, si potrà ammettere all'1% che il campo elettrico è lo stesso della particella a riposo, e che il campo magnetico può essere calcolato mediante l'applicazione della formula di Laplace.

Se il movimento non è uniforme e rettilineo, cioè se vi è una accelerazione, le formule più complete non sono rigorosamente esatte; si deve tener conto in questo caso della produzione di un irraggiamento legato all'accelerazione della particella. Si può mostrare tuttavia che, per le accelerazioni che si devono considerare, la distribuzione del campo vicino alla particella dipende, con un grande grado di approssimazione, solo dalla velocità effettiva; i moti che soddisfano queste condizioni si chiamano quasi-stazionari.

### 1.21. Inerzia e massa elettromagnetica

La scia elettromagnetica che accompagna la particella carica in movimento rappresenta una certa quantità di energia elettromagnetica, essendo l'energia nell'elemento di volume du uguale alla somma dell'energia del campo elettrico  $\frac{Kh^2du}{8\pi}$  e dell'energia del campo magnetico  $\frac{\mu H^2du}{8\pi}$  (dove  $\mu$  è la permeabilità del mezzo). Si è d'altra parte visto che per le velocità piccole il campo elettrico è lo stesso della condizione di riposo, di modo che la messa in movimento della particella richiede un consumo di energia uguale alla sola energia magnetica; questa è proporzionale al quadrato della velocità, poiché H è proporzionale a v, ed è facile mostrare che, per una particella sferica di raggio a con una carica superficiale e distribuita uniformemente, l'energia magnetica vale

$$\int \frac{\mu H^2 du}{8\pi} = \frac{\mu e^2}{3a} v^2$$

Questa energia è dello stesso tipo dell'energia cinetica  $\frac{1}{2}mv^2$ . Tutto avviene come se, in virtù della sua carica, la particella possedesse una inerzia supplementare, altrimenti detta massa supplementare, che viene detta *inerzia* o massa elettromagnetica. Nel caso considerato, la massa elettromagnetica  $m_0$  è uguale a  $\frac{2}{3}\frac{\mu e^2}{a}$ . Si vede così che l'inerzia di una particella elettrizzata è almeno in parte di origine elettromagnetica, e la questione si pone se l'inerzia, in generale, può ricevere una analoga interpretazione. Questa supposizione sembra giustificata, almeno per

gli elettroni, come risulta dalle ricerche teoriche e sperimentali sull'inerzia degli elettroni aventi velocità confrontabili con quella della luce. Abbiamo visto che, infatti, per tali velocità il campo elettrico non è come quello a riposo; ne deriva nella scia un'energia elettrica supplementare che è una funzione assai complessa della velocità della particella; nello stesso tempo il campo magnetico cessa di essere proporzionale alla velocità. Per questi due motivi, l'energia che deve essere fornita per la messa in moto della particella, o energia cinetica elettromagnetica, non è più proporzionale al quadrato della velocità. La massa elettromagnetica non può più allora essere definita in un modo così semplice come per le piccole velocità, e ci si trova obbligati, in particolare, a considerare una massa longitudinale  $m_1$ , che corrisponde a una variazione della velocità solo in direzione, cioè ad una accelerazione normale. Queste masse sono definite dalle equazioni intrinseche del moto della particella

$$m_1 \frac{dv}{dt} = F_t \qquad \frac{m_2 v^2}{\rho} = F_n$$

In queste equazioni  $F_t \in F_n$  sono le componenti tangenziale e normale della forza che agisce sulla particella, e  $\rho$  è il raggio di curvatura della traiettoria.

È possibile calcolare  $m_1 e m_2$  nell'ipotesi che l'inerzia sia interamente di origine elettromagnetica. Per eseguire il calcolo è necessaria precisare la forma della particella e la distribuzione della sua carica elettrica. Una delle ipotesi consiste nell'ammettere che la particella possiede una forma sferica invariabile e una carica superficiale di distribuzione uniforme. Si trova in questo caso

$$m_1 = \frac{\mu e^2}{2a\beta^2} \left( \frac{\alpha}{1-\beta^2} - \frac{1}{\beta} \log \frac{1+\beta}{1-\beta} \right)$$
$$m_2 = \frac{\mu e^2}{2a\beta^2} \left( \frac{1+\beta^2}{2a\beta^2} \log \frac{1+\beta}{1-\beta} - 1 \right)$$

In queste formule, il logaritmo si intende naturale.

Una seconda ipotesi consiste nel supporre che la particella possieda una carica superficiale uniforme non rigida, ma che possa deformarsi. M. Lorentz ha ammesso che una traslazione uniforme di velocità v determina effettivamente una deformazione della particella e che questa deformazione consiste in una contrazione nel verso del moto. La particella sferica di raggio a diviene un ellissoide di rivoluzione appiattito il cui asse minore coincide con la traiettoria, il cui raggio equatoriale è uguale a a e il raggio polare a  $a\sqrt{1-\beta^2}$ , e la cui carica rimane la stessa come in condizione di riposo. Le considerazioni che hanno portato M. Lorentz all'ipotesi della contrazione avevano l'obiettivo di conciliare la teoria elettromagnetica con i risultati sperimentali che tendevano a provare che non è possibile mettere in evidenza l'effetto della traslazione della terra sui fenomeni ottici ed elettromagnetici prodotti con sorgenti terrestri. L'ipotesi della contrazione ha lo scopo di spiegare l'insuccesso dei tentatici che sono stati fatti a tal riguardo e che portano alla conclusione, secondo la quale sarebbe, in generale, impossibile mettere in evidenza la traslazione assoluta. La teoria detta di relatività, applicata recentemente ai fenomeni elettromagnetici, adotta questa conclusione come un principio; questa teoria porta a risultati teorici e sperimentali che in accordo con quelli dedotti dalla teoria di M. Lorentz. Si ottengono in questo caso, per la massa elettromagnetica, le seguenti formule:

$$m_1 = \frac{2\mu e^2}{3a} \left(1 - \beta^2\right)^{-\frac{3}{2}} \qquad m_2 = m_1 = \frac{2\mu e^2}{3a} \left(1 - \beta^2\right)^{-\frac{1}{2}}$$

Queste formule non sono le stesse di quelle che riguardano la particella rigida. Tuttavia, nei due casi, si constata che per piccole velocità ( $\beta$  trascurabile rispetto all'unità), la massa longitudinale e la massa trasversale tendono ad un valore comune che è lo stesso nelle due teorie e che è uguale a  $m_2$ . Si constata anche che in entrambi i casi la massa elettromagnetica è una funzione della velocità che aumenta dapprima lentamente, poi molto rapidamente con il crescere del rapporto  $\beta$ , e che diviene infinita quando questo rapporto tende a 1, cioè quando la velocità della particella diviene uguale a quella della luce. Ne deriva che una energia infinita sarebbe necessaria per comunicare alla particella la velocità della luce, e che questa velocità non può, per questo motivo, essere ottenuta. Tuttavia si possono ottenere velocità estremamente vicine a quella della luce, così come si vedrà nello studio dei raggi  $\beta$  del radio.

Ecco una tabella che indica, dalla formula di Lorentz, come varia la massa trasversale con la velocità della particella:

Si vede che per  $\beta = 0, 1$  la massa  $m_2$  differisce di solo lo 0, 5% dalla massa  $m_0$  che corrisponde alla massa a riposo e che per  $\beta = 0, 99$  il rapporto  $\frac{m_2}{m_0}$  è ancora inferiore a 10. L'aumento della massa diviene molto rapido solo per  $\beta$  molto vicino all'unità.

Conoscendo la relazione tra la massa della particella e la sua velocità, si può conoscere il moto della particella sotto l'azione delle forze esterne. Si può, in particolare, studiare il moto di una particella carica in un campo elettrico o magnetico, e cercare se questo moto può essere interpretato con l'ipotesi che la particella possieda una massa variabile con la velocità secondo una delle formule precedentemente indicate, con o senza aggiunta di una massa costante di origine non elettromagnetica. Particelle cariche estremamente piccole e portanti cariche negative uguali probabilmente alla carica elementare sono fornite dai raggi  $\beta$  del radio, e la velocità di queste particelle è sufficiente per tentare una verifica di tale teoria. Questa verifica ha portato alla conclusione che la massa di una tale particella o elettrone negativo è interamente di origine elettromagnetica, e il valore limite  $m_0$  che corrisponde alle piccole velocità può essere considerato come la massa intesa nel significato della Meccanica. Si prevede d'altra parte la possibilità di attribuire una origine elettromagnetica a tutta la massa materiale, considerando la materia come costituita da un insieme di particelle cariche, aventi ognuna una massa elettromagnetica propria. Secondo questo modo di vedere, l'attuale Meccanica costituisce solo una prima approssimazione di una Meccanica più generale, nella quale la massa, considerata come coefficiente di inerzia, sarebbe una funzione della velocità e dell'accelerazione. Una teoria di questo tipo è lontana dall'essere introdotta. Tuttavia si vede che la concezione di una massa invariabile resta corretta a meno dell'1% per velocità inferiori a un decimo della velocità della luce, e che le formule ordinarie della Meccanica sono applicabili entro questi limiti anche agli elettroni in movimento.

### 1.22. Irraggiamento d'energia di un elettrone sottoposto ad una accelerazione

Quando una particella carica è dotata di un moto di traslazione uniforme, l'energia elettromagnetica della sua traccia è ripartita nello spazio circostante e si trova localizzata quasi interamente nelle immediate vicinanze della particella; questo fatto risulta dalla legge di rapida decrescenza dell'inverso del quadrato della distanza dei due campi elettrico e magnetico. L'energia della traccia accompagna la particella nel suo moto, e siccome la configurazione del sistema rimane invariata, non vi è energia irraggiata a distanza. Questo stesso risultato può essere previsto in modo diverso, ponendosi dal punto di vista di M. Lorentz.

Si sa che una perturbazione di un campo elettromagnetico non può farsi sentire a distanza istantaneamente, ma si propaga nello spazio con la velocità v della luce. Conformemente a questa ipotesi, M. Lorentz considera il campo elettromagnetico prodotto da una particella carica come determinata non dallo stato reale della particella, ma dall'insieme degli stati anteriori.

Lo stato di moto della particella posta in O all'istante t determina all'istante  $t + \tau$  lo stato del mezzo in tutti i punti di una sfera di raggio  $V\tau$  avente il centro in O. Analogamente lo stato della particella tra gli istanti  $t \in t + dt$  determina all'istante  $t + \tau$  lo stato del mezzo nello strato compreso tra due sfere i cui raggi sono  $V\tau \in V(\tau - dt)$  e i cui centri sono le posizioni della particella negli istanti t e t + dt. Il campo elettromagnetico all'interno di questo strato può essere considerato come emesso dalla particella tra i tempi t e t + dt e come se si fosse propagato sotto forma di onda sferica fino all'istante attuale  $t + \tau$ . In tutti i punti dello spazio, il campo nell'istante attuale può essere considerato come dovuto al passaggio di una strato emesso anteriormente. Se la velocità v della particella è trascurabile rispetto alla velocità della luce, la distanza vdt dei centri delle due sfere delimitanti uno strato è trascurabile rispetto alla differenza Vdt tra i loro raggi, di modo che lo spessore dello strato è praticamente costante in ogni punto e uguale a Vdt; questo spessore rimane costante per la durata della propagazione di uno strato.

Quando la particella è in traslazione uniforme, il campo elettrico e il campo magnetico variano in ragione inversa del quadrato della distanza, e l'energia distribuita nel volume dello strato di raggi  $r = V\tau$  e di spessore Vdt è in ragione inversa di  $r^2$ ; questa energia tende quindi a zero all'allontanarsi dello strato dal centro di emissione; cioè, l'energia irraggiata verso l'infinito è nulla.

Non è più così quando il movimento comporta una accelerazione. Consideriamo il caso in cui il cambiamento di velocità dura per un tempo breve dt. Lo strato emesso nel tempo dt separa due regioni dello spazio: la regione esterna è occupata dalle onde emesse prima del cambiamento di velocità, e il campo elettromagnetico corrisponde alla velocità iniziale; nella regione interna, lo stato corrisponde alla nuova velocità. Da una parte e dall'altra dello strato, il campo magnetico mostra una variazione dovuta al cambiamento di velocità, e ciò implica nello strato l'esistenza di una corrente di spostamento, cioè di un campo elettrico tangenziale che è dovuto all'accelerazione ed è ad essa proporzionale. Il calcolo mostra che l'intensità di questo campo è inversamente proporzionale al raggio dello strato. Nello stesso tempo lo strato è sede di un campo magnetico ugualmente tangenziale, perpendicolare al campo elettrico e pure proporzionale all'accelerazione in proporzione inversa con la distanza dal centro. A grande distanza dal centro di emissione, il nuovo campo elettromagnetico dovuto all'accelerazione diviene grande rispetto al campo dovuto alla velocità, che decresce molto più rapidamente in funzione della distanza. L'energia contenuta nello strato è allora dovuto unicamente all'onda di accelerazione, e si può mostrare che, per unità di tempo, il valore di questa energia W è finito e proporzionale al quadrato dell'accelerazione  $\gamma$ . È questa energia W che rappresenta l'energia *irraggiata*; è data dalla formula

$$W = \frac{2\mu e^2 \gamma^2}{3V}$$

Si può mostrare che in un punto M dell'onda, il campo elettrico e il campo magnetico corrispondenti a questo irraggiamento sono ognuno proporzionale alla componente dell'accelerazione perpendicolare al raggio OM, di modo che questi campi si annullano nella direzione dell'accelerazione e assumono il loro valore massimo nelle direzioni perpendicolari.

Una perturbazione di breve durata che si propaga sotto forma di una membrana ha ricevuto il nome di *pulsazione*.

Se l'accelerazione dura per un tempo finito, vi è una emissione continua di un irraggiamento rappresentato dalla sovrapposizione degli strati emessi in istanti successivi.

Quando una particella elettrizzata dotata di un moto rapido subisce un brusco arresto, ne deriva una pulsazione la cui energia rappresenta una parte dell'energia iniziale della particella. Anche per una messa in moto brusca viene prodotta una pulsazione la cui energia è presa alle forze esterne che determinano il moto.

Si prevede così che l'arresto brusco dei raggi catodici contro un ostacolo deve originare una pulsazione che si propaga in tutte le direzioni, e sembra molto probabile che queste pulsazioni costituiscano i raggi Röntgen. Abbiamo visto che questi raggi non subiscono né riflessioni, né rifrazioni, né diffrazioni; queste proprietà si possono spiegare, secondo Stokes, con pulsazioni il cui spessore è piccolo rispetto alla lunghezza d'onda della luce, e basta che l'arresto di una particella catodica abbia luogo in un tempo breve rispetto al periodo della luce. Quando una pulsazione che si propaga incontra un ostacolo materiale, la materia si trova sottoposta al campo elettromagnetico della pulsazione. Se la materia contiene elettroni, questi subiscono l'azione del campo elettrico, e la velocità che acquistano può divenire sufficiente affinché alcuni di loro siano espulsi nello spazio circostante. Si può spiegare in tale modo la produzione dei raggi catodici su un ostacolo incontrata per i raggi Röntgen,

La variazione del potere di penetrazione dei raggi Röntgen con la velocità dei raggi catodici, nell'ampolla produttrice, può pure essere dimostrata con la teoria che assimila i raggi Röntgen a pulsazioni elettromagnetiche provenienti dall'arresto dei raggi catodici. Si può ammettere che la variazione di velocità della particella catodica primaria si produca nel momento del passaggio di questa nelle vicinanze immediate di un elettrone contenuto nella materia; questo passaggio, la cui durata determina lo spessore della pulsazione raggiante, è tanto più rapido quanto la velocità della particella catodica è maggiore; ai raggi catodici più veloci corrispondono quindi le pulsazioni più piccole. D'altra parte, è facile vedere che il passaggio di una pulsazione attraverso la materia comporta per la pulsazione una perdita relativa di energia, che è tanto maggiore quanto la pulsazione è più spessa. Sia, infatti, h il valore medio del campo elettrico in una pulsazione il cui spessore  $V\tau$  corrisponde alla durata di emissione  $\tau$ ; l'energia della pulsazione per unità di superficie è proporzionale a  $h^2\tau$ . Un elettrone sul quale passa la pulsazione subisce una forza proporzionale a h e acquista una velocità proporzionale a  $h\tau$ ; porta quindi alla pulsazione una energia cinetica proporzionale a  $h^2\tau^2$ . Il rapporto tra l'energia persa dalla pulsazione e l'energia iniziale è quindi proporzionale a  $\tau$ , cioè allo spessore della pulsazione.

Quando l'accelerazione persiste, la perdita di energia della particella carica è continua. Un elettrone in movimento periodico su un'orbita chiusa irraggia energia in modo continuo; questo irraggiamento è costituito da luce il cui periodo è uguale al periodo di rivoluzione. Se l'elettrone fa parte di un atomo, l'energia così irraggiata deve essere presa dall'energia interna dell'atomo.

L'esistenza di moti periodici degli elettroni negli atomi è resa molto probabile dai caratteri dell'emissione luminosa. Benché l'energia di una atomo sia probabilmente molto grande, si può tuttavia immaginare che la perdita di energia, a causa dei moti degli elettroni che formano l'atomo, possa divenire una causa di instabilità per la struttura atomica. Vedremo che questa idea può intervenire nella teoria delle trasformazioni radioattive.

La teoria dell'irraggiamento elettromagnetico, determinata dalla accelerazione degli elettroni e avente nello spazio una distribuzione continua, si presenta sotto una forma molto perfetta. Tuttavia, questa teoria incontra gravi difficoltà quando si tratta di spiegare il valore dell'energia di emissione dei raggi catodici secondari o dei raggi  $\beta$  secondari dei raggi  $\gamma$  (vedere §139). Difficoltà analoghe si incontrano nell'interpretazione del fenomeno fotoelettrico (produzione di raggi catodici (produzione di raggi catodici da parte di metalli che ricevono luce ultravioletta), così come nella teoria dell'irraggiamento termico. Per eliminare queste difficoltà alcuni fisici hanno fatto ricorso all'ipotesi di una struttura discontinua dell'irraggiamento<sup>6</sup>, componendosi di quanti (Éléments) di energia la cui grandezza per un irraggiamento periodico è, secondo Planck, proporzionale alla frequenza. Secondo questo modo di vedere l'energia irraggiata non è indefinitamente divisibile, e l'emissione di una particella catodica secondaria corrisponde all'utilizzo di uno o più quanti di energia irraggiata. Questa teoria ha ricevuto una forma molto precisa per quanto riguarda gli irraggiamenti periodici. Tuttavia non è ancora stata adattata alla spiegazione di tutti i fenomeni luminosi (interferenza, diffrazione, ecc.).

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Planck, Ann. d. Phys., 1901. - Einstein, Ann. d. Phys., 1905. - J.J. Thomson, Proc. Camb. Phil. Soc., 1907.

### CAPITOLO 2

# PROCEDIMENTI DI STUDIO E DI MISURA NELLA RADIOATTIVITÀ

### 2.1. Metodi di osservazione

I raggi emessi dalle sostanze radioattive hanno la capacità di impressionare lastre fotografiche, di produrre la fluorescenza di diversi corpi e di rendere il gas conduttore di elettricità. Tutte queste proprietà dei raggi sono state utilizzate per lo studio della radioattività, e i metodi di ricerca che ne derivano possono essere elencati in modo sintetico: metodo radiografico, metodo fluoroscopico e metodo elettrico.

Il metodo radiografico è quello di cui si servì H. Becquerel nelle sue ricerche sui composti dell'uranio che lo hanno portato alla scoperta del fenomeno radioattivo; questo metodo offre quindi un notevole interesse dal punto di vista storico. Consiste nell'esporre una lastra fotografica all'azione dei raggi emessi da una sostanza radioattiva, proteggendola dalla luce. Si possono così constatare le proprietà radioattive di diverse sostanze; i tempi di posa necessari all'ottenimento di una impressione variano entro limiti estesi; alcuni secondi possono bastare quando si impiega radio, parecchi giorni possono essere necessari quando si tratta di minerali poco attivi. Si devono evitare alcune fonti di errore, soprattutto quando di opera con sostanze che richiedono tempi di posa notevoli. Si sa infatti che una lastra fotografica può essere impressionata da diversi materiali che non sono tuttavia radioattivi in modo significativi. Tali sono, per esempio, la cera e diverse essenze; certi metalli come lo zinco producono impressioni dopo lungo tempo. In queste esperienze, l'impressione risulta da una azione chimica che si esercita sulla lastra a causa di una emanazione di vapore o di gas avente proprietà riduttrici. Le sostanze organiche possono emettere direttamente tali vapori, e la loro azione è a volte molto intensa; i metalli, ossidandosi alle spese del vapore acqueo, possono originare l'emissione di idrogeno; la loro azione è molto lenta.



Tavola I: Prova ottenuta con una lastra di minerale (pechblenda di Cornouailles)

Quando si ha cura di ridurre queste cause d'errore, così come di escludere la luce ordinaria, il metodo radiografico può permettere di realizzare l'accumulazione di fenomeni modesti con un tempo di posa sufficiente. Questo metodo conviene molto per la verifica della radioattività dei minerali. Si può, per esempio, posare un frammento di materia da esaminare su una lastra fotografica avvolta in carta nera, in modo che lo strato sensibile sia separato dal materiale dal semplice spessore di questo foglio. Dopo un tempo di posa che è, in generale, di uno o più giorni, si procede allo sviluppo della lastra con le consuete modalità. Si ottiene così, se il materiale è attivo, una macchia nera posta di fronte al luogo occupato durante l'esposizione dal materiale attivo, e il cui contorno ne richiama la forma. Un minerale non omogeneo produce una immagine le cui parti scure corrispondono alle sue parti attive. La tavola I rappresenta una immagine ottenuta con un frammento di pechblenda di Cornouailles; il minerale attivo forma venature all'interno del materiale inattivo, composto da sulfuri metallici.

Il metodo radiografico è anche molto utile per ottenere con opportuni dispositivi l'immagine della traiettoria di fasci di raggi nelle diverse condizioni. Essa è stata utilizzata per lo studio della riflessione, rifrazione e polarizzazione dei raggi, per lo studio della loro propagazione in un campo magnetico o in un campo elettrico, per la misura del rapporto  $\frac{e}{m}$  e della velocità dei raggi  $\alpha \in \beta$  che sono di natura corpuscolare.

Tuttavia questo metodo ha il grande inconveniente di non poter fornire alcuna indicazione numerica sufficientemente esatta, per quanto riguarda l'intensità dei fenomeni radioattivi, ed è per questo che è stato sostituito nella maggior parte dei casi dal metodo elettrico.

Il metodo fluoroscopico è basato sulla proprietà dei corpi radioattivi di eccitare con i loro raggi la fluorescenza di diverse sostanze, come il solfuro di zinco o il platinocianuro di bario. Il fenomeno è facile da osservare solo con le sostanze fortemente radioattive; è vero che ponendosi in condizioni ottimali lo si può constatare con una sostanza come l'uranio; tuttavia la sensibilità del metodo è, in generale, molto limitata. Poiché è difficile ottenere con questo metodo risultati numerici, le applicazioni del metodo rimangono limitate principalmente a esperienze qualitative molto appariscenti, che sono efficaci nei corsi e nelle conferenze.

Si deve tuttavia segnalare una importante applicazione degli schermi fosforescenti. L'esperienza mostra che una sola particella  $\alpha$  può produrre sullo schermo un effetto luminoso. Questa proprietà è stata utilizzata per il conteggio delle particelle  $\alpha$  emesse da elementi radioattivi.

Il metodo elettrico è usato con più frequenza nelle ricerche sulla radioattività dove ha mostrato grande validità. Esso fornisce risultati numerici che si possono confrontare tra loro. È basato sulla misura della conducibilità prodotta nei gas, in particolare nell'aria, dall'azione delle sostanze radioattive, così come mostrato da Becquerel. Dall'inizio delle nostre ricerche sulla radioattività, abbiamo impiegato, P. Curie ed io, un metodo di misura elettrometrico preciso per lo studio della nuova proprietà. Abbiamo potuto così determinare con esattezza la radioattività comparata degli elementi chimici, di loro combinazioni e di minerali naturali; questi lavori hanno portato alla scoperta di nuovi elementi radioattivi, in particolare del radio. La separazione di sali di radio puro è stato possibile solo grazie allo stesso metodo utilizzato costantemente per constatare la crescita della concentrazione, a partire dallo stato di diluizione estrema nei minerali, dove il radio sfugge del tutto al controllo dell'analisi chimica e anche dell'analisi spettrale.

Il metodo elettrico consiste in genere nella misura di una corrente di debole intensità, che attraversa un gas che è reso conduttore dai raggi stessi.

Supponiamo per esempio che una sostanza radioattiva sia stesa su una delle piastre di un condensatore (fig. 18).



Questa piastra B è posta ad un potenziale elevato; per questo lo si collega a uno dei poli di una pila composta da un grande numero di elementi, e l'altro polo è messo a terra. La piastra A è mantenuta al potenziale di terra. In queste condizioni, una corrente elettrica attraversa il circuito formato dal condensatore, la batteria e la terra, e questa corrente può essere misurata. Se la corrente è costante, si dirà che la sostanza possiede una radioattività costante. Se la differenza di potenziale tra le piastre è sufficiente, la corrente raggiunge un valore massimo, quello della corrente di saturazione.

Si può ammettere che l'ordine di grandezza dell'intensità delle correnti che si devono misurare in radioattività è compresa tra  $10^{-12}$  e  $10^{-3}$ ampère. Per alcune ricerche molto delicate, può essere necessario misurare correnti dell'ordine di  $10^{-12}$  ampère. Con 1<sup>g</sup> di radio si può realizzare attraverso l'aria una corrente di circa  $10^{-3}$  ampère. Si vede quindi che le correnti da misurare sono sempre piccole, ma che la loro intensità può variare tra limiti ampi. È facile misurare con il galvanometro le correnti di intensità superiore a  $10^{-6}$  ampère; tuttavia più spesso si misurano correnti molto più piccole, e si ha un vantaggio nell'impiego di metodi di misura elettrometrici.

Il valore della corrente di saturazione ottenuto nelle condizioni date fornisce la misura più conveniente e la meglio definita della radioattività di una sostanza. Si può impiegare un dispositivo analogo a quello della figura 18. Più le piastre sono distanti e più la sostanza è attiva, più è difficile ottenere la corrente di saturazione. Quando il condensatore è riempito di gas a pressione atmosferica e la ionizzazione non è troppo grande, la saturazione può essere approssimativamente ottenuta con distanze tra le piastre di alcuni centimetri, senza che avvenga la scarica distruttiva o l'ionizzazione per urto degli ioni.

Lo strumento elettrometrico destinato a misurare l'intensità della corrente può essere di tipo elettroscopio o di tipo elettrometro a quadranti. Nel primo caso si evita in genere l'impiego di una batteria di carica, mentre nel secondo caso questa diviene indispensabile.

### 2.2. Elettroscopi

Gli elettroscopi a foglie d'oro o di alluminio impiegati nelle ricerche sulla radioattività sono adattati a questo uso in modo diverso. Più spesso l'apparecchiatura si compone di due comparti: la gabbia propriamente detta e la camera di ionizzazione.

Le figure seguenti rappresentano diversi dispositivi impiegati.



Si vede nella figura 19 un modello di elettroscopio predisposto da P. Curie per misure di radioattività. L'elettroscopio è costituito da una lamina metallica fissa e verticale alla quale è fissata la foglia leggera mobile. La lamina è sostenuta da un'asta che attraversa un tappo isolante fissato nella parete superiore della gabbia metallica S collegata a terra. L'asta termina al di sopra della gabbia con un pomello che serve a caricare l'elettroscopio e che è protetto da una copertura metallica. Un'altra asta, fissata ad angolo retto sull'asta dell'elettroscopio, passa attraverso un'apertura nella parete laterale della gabbia e penetra nella camera di ionizzazione. Questa è formata da un cilindro metallico che è adattato su una sporgenza della gabbia. La camera di ionizzazione contiene due piastre  $A \in B$ . La piastra A è collegata all'asta dell'elettroscopio; la piastra B, collegata alla gabbia, serve a supportare la sostanza radioattiva. Quando l'elettroscopio è carico, un campo è stabilito tra le piastre  $A \in B$ ; se l'aria tra le piastre è resa conduttrice dalla presenza di una sostanza radioattiva, l'elettroscopio si scarica progressivamente, e la foglia mobile si avvicina alla lamina fissa. Il movimento della foglia è osservato per mezzo di un microscopio a piccolo ingrandimento, munito di un oculare con micrometro, e la velocità del movimento permette di misurare l'intensità della corrente di scarica in valore relativo. Un elettroscopio di sensibilità comune è abitualmente caricato ad un potenziale di alcune centinaia di volt, e una differenza di potenziale di questo valore è in generale, sufficiente ad ottenere la corrente di saturazione. Tuttavia l'intensità della corrente non è proporzionale alla velocità del movimento della foglia, anche quando il potenziale rimane sufficiente ad assicurare la saturazione, e ciò perché la capacità e la sensibilità dell'elettrometro dipendono dalla posizione della foglia. Siano q la carica dell'elettroscopio e V il suo potenziale; la sua carica sarà q = CV, se C è la capacità relativa alla posizione effettiva della foglia. Se si misura il tempo t necessario affinché la foglia passi da una tacca data ad un'altra tacca data, la perdita di carica dell'elettroscopio durante il tempo t è la stessa in ogni esperienza; il valore medio della corrente di scarica è quindi in ogni caso inversamente proporzionale a t, di modo che le esperienze sono confrontabili.



Nel modello della figura 20 la camera di ionizzazione sta direttamente sopra la gabbia dell'elettroscopio e contiene solo una piastra che è collegata all'elettroscopio e che riceve la sostanza attiva; la scarica avviene tra questa piastra e la parete della camera. Nel modello della figura 21 la gabbia dell'elettroscopio sta sopra una camera di ionizzazione che contiene come elettrodo isolato un'asta collegata alla lamina fissa dell'elettroscopio. Questo modello può essere impiegato per misurare la radioattività di un gas che si introduce nella camera di ionizzazione.

Un elettroscopio è tanto più sensibile alla perdita di carica quanto la capacità è più piccola. Si può ridurre la capacità di un elettroscopio sopprimendo la camera di ionizzazione e l'elettrodo esterno alla gabbia. Un dispositivo di questo tipo è indicato nella figura 22. Una lamina A che porta la foglia d'oro è sostenuto da un pezzo isolante fissato a un'asta B che penetra nella gabbia attraverso un pomello isolante. Si carica l'elettroscopio per mezzo di un'altra asta isolata che penetra anche nella gabbia, e può effettuare una rotazione che lo porta a contatto con la lamina fissa dell'elettroscopio. La gabbia serve nello stesso tempo da carica di ionizzazione.



La sostanza radioattiva si trova in genere all'esterno della gabbia e agisce sull'aria in essa contenuta per mezzo dei raggi che attraversano il metallo. La parete della gabbia che riceve i raggi è in questo caso spesso formata da una sottile foglia di alluminio che è il metallo più trasparente per i raggi. Questa forma di elettroscopio è stata impiegata da M. C.-T.-R. Wilson nelle sue ricerche sulla ionizzazione spontanea dell'aria. Si può diminuire l'effetto di perdita di isolamento mantenendo l'asta B al potenziale della foglia d'oro.

Ecco un esempio che dà un'idea del funzionamento di un simile strumento<sup>1</sup>. La capacità dell'elettroscopio era di una unità elettrostatica circa, la lunghezza dell'asta e della foglia di circa 4 cm; il volume della gabbia era pari a 1l. La perdita di carica dovuta alla ionizzazione spontanea dell'aria corrispondeva ad una caduta di potenziale di 6V per ora. Il valore medio della corrente era quindi

$$i = \frac{CV}{t} = \frac{1 \times 6}{3600 \times 300} u.e.s = 1,9 \cdot 10^{-18} amp.$$

La corrente è uguale a Nve, indicando con N il numero di ioni di ogni specie prodotto per centimetro cubo di gas, per il volume della gabbia e per e la carica di uno ione. Se si ammette che il valore di e è circa  $4, 10 \cdot 10^{-10} u.e.s$ , si trova che nell'esempio citato N aveva un valore vicino a 15, cioè che 15 ioni per secondo erano prodotti in ogni centimetro cubo di volume considerato.

Con strumenti molto sensibili è possibile ridurre la produzione a solo qualche ione per  $cm^3$  per s.

Un elettroscopio basato su un principio un poco differente è stato costruito da M. C.-T.-R. Wilson<sup>2</sup>. È rappresentato nella figura 23. Questo elettroscopio si compone di una gabbia che contiene una piastra metallica P molto vicina ad una delle pareti, ma da essa isolata. Questa piastra può essere caricata a un potenziale elevato per mezzo di una batteria con un grande numero di elementi. Nella parete opposta è fissato un pomello isolante che attraversa un'asta ricurva che porta la foglia mobile. La gabbia è posta in una posizione inclinata, come mostra la figura.



Sotto l'azione del peso e dell'attrazione esercitata dalla piastra, la foglia assume una posizione deviata rispetto alla verticale. Se allora si carica la foglia, essa devia dalla sua posizione di equilibrio, e lo strumento può essere regolato in modo tale che la foglia sia sensibile ad una carica molto debole. Si utilizza questo elettroscopio per misurare una corrente elettrica molto piccola che carica la foglia molto lentamente. Una tale corrente si produrrà per esempio se la foglia è collegata ad un elettrodo isolato immerso in un gas contenuto in un recipiente metallico

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Rutherford, Radioactivity

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>C.-T.-R. Wilson, Proc. Camb. Phil. soc., 1903.

posto a potenziale elevato, e sottoposto all'azione di una piccola fonte ionizzante. La sensibilità dello strumento dal potenziale di carica della piastra P e dall'inclinazione della gabbia.



Le curve della figura 24 rappresentano lo spostamento della foglia in funzione del suo potenziale v, per diversi potenziali V della piastra P; si prende per ogni valore di V una inclinazione tale che la sensibilità dello strumento sia massima per v vicina allo zero; il potenziale v, dello stesso segno di V, è misurato in frazioni della forza elettromotrice E di un elemento della pila. Si vede che per un certo valore di V (202V), la curva presenta un punto di flesso a tangente verticale; in questo punto la sensibilità diviene infinita. Per valori di v inferiori a questo valore critico, la foglia può avere due posizioni di equilibrio stabile. Per misurare correnti molto piccole, bisogna porsi il più vicino possibile alla posizione di equilibrio instabile.





Le figure 25 e 26 rappresentano un elettroscopio del tipo della figura 21, disposto per la misura dell'attività di materiali solidi o di gas, la camera di ionizzazione adattata al di sotto e di forma diversa nei due casi. La parte isolante è in ambra, e la lettura si fa con l'aiuto di un microscopio munito di un oculare micrometrico<sup>3</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Chéneveau e Laborde, Journal de Physique, 1909.





### 2.3. Elettrometri. Metodo della velocità di deviazione

L'elettrometro a quadranti costituisce, in un grande numero di casi, lo strumento più adatto alle misure di radioattività in laboratorio. È più sensibile al potenziale di un elettroscopio, ma in compenso, avendo una capacità più alta, è in generale meno sensibile alla carica di un elettroscopio. Il principio di questo strumento è dovuto a Lord Kelvin; la sua concezione originaria ha subito numerosi perfezionamenti che hanno reso molto pratico il suo utilizzo<sup>4</sup>.

Ecco come ci si può servire di un elettrometro a quadranti per la misura di una corrente di piccola intensità, tale che ciò che può essere ottenuto dall'azione di una sostanza radioattiva.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>P. Curie, *Oeuvres*, Paris, 1908. - Dolealle, Instrumentenkunde, 1901. I modelli attualmente impiegati sono l'elettrometro di Curie e l'elettrometro Dolezalck. La costruzione degli elettrometri Curie è già molto vecchia. Un modello di elettrometro Curie, costruito da Bourbouze, è stato esposto a Parigi all'Esposizione di elettricità nel 1885, e la descrizione dello strumento è stato fatto da M. Ledebocr nella *Luce elettrica*, 1886.



Siano  $A \in B$  le due piastre di un condensatore utilizzato per la misura (fig. 27). La piastra B porta la sostanza radioattiva e si trova ad un potenziale alto. La piastra A è collegata a una coppia di quadrante 1 che può anche essere collegata a terra o isolata a piacere. La coppia di quadranti 2 è collegata a terra in permanenza. L'ago, sospeso a un filo che possiede un certa coppia di torsione, è portato a un potenziale elevato; supporremo che questo potenziale rimanga costante e uguale a V. Essendo i due quadranti collegati a terra, l'ago carico è in equilibrio in una posizione simmetrica rispetto ai settori. Quando si isola il settore 1, quello comincia a caricarsi in virtù della corrente che attraversa il condensatore AB, e l'ago comincia a deviare dalla sua posizione di equilibrio. Indicheremo con v il potenziale che assume a un momento dato il quadrante isolato. Se per fissare le idee supponiamo V > 0 e v > 0, l'ago deviato nel verso di una bussola. Secondo la teoria elementare dell'elettrometro a quadranti, la coppia elettrica motrice è uguale a AVv, dove A è una costante dello strumento; questa costante rappresenta la variazione della capacità dell'ago rispetto a uno dei settori, per unità d'angolo di deviazione. Se si interrompe il flusso di elettricità al quadrante isolato, l'ago assume una posizione di equilibrio tale che la coppia risultante della torsione del filo, e proporzionale all'angolo di scarto  $\alpha$ , compensa la coppia elettrica. Si ha allora, essendo B la coppia di torsione per unità di angolo di scarto,

$$AVv = B\alpha$$

La sensibilità dell'elettrometro al potenziale è misurato dal rapporto  $\frac{\alpha}{\nu}$  che indicheremo con K. Si ha quindi

$$K = \frac{\alpha}{v} = \frac{AV}{B}$$

La sensibilità aumenta con la lunghezza dell'ago, ma non dipende dalla sua larghezza; essa è tanto maggiore quanto la distanza tra l'ago e i settori è minore, e dalla formula precedente è proporzionale al potenziale dell'ago. Tuttavia questa formula non è pienamente corretta; essa è ottenuta da un calcolo elementare nel quale si tiene conto della capacità dell'ago rispetto ai quadranti, ma si trascura la variazione della capacità reciproca di questi ultimi al momento dello spostamento dell'ago. La teoria dell'elettrometro a quadranti è stata completata da M. Hopkinson e M. Gouy. Conformemente alle previsioni del calcolo, la sensibilità al potenziale può passare per un massimo per un certo valore di V, generalmente assai elevato<sup>5</sup>. Mi limiterò qui all'applicazione della teoria elementare, non essendo i risultati inficiati da tale semplificazione.

Si possono impiegare diversi metodi per misurare la corrente di carica che arriva sul quadrante isolato. La più semplice consiste nell'osservare la velocità del moto dell'ago per mezzo del dispositivo ottico ordinario, che consiste nel fissare sull'asta che regge l'ago uno specchio concavo, destinato a dare su una scala orizzontale, posta ad una certa distanza dall'elettrometro, l'immagine di una sorgente luminosa opportuna. Quando l'ago devia, si osserva sulla scala lo spostamento dell'immagine. Questo spostamento è tanto più rapido quanto la corrente è più intensa. Il metodo di osservazione è detto *metodo della velocità di deviazione*.

Il potenziale del quadrante isolato rimane sempre molto piccolo nei limite dell'osservazione; se quindi, con un dispositivo come quello della figura 27, il potenziale della piastra B è molto elevato tale da raggiungere la corrente di saturazione, si potrà ammettere che questa corrente i non è modificata quando il potenziale della piastra A e del quadrante isolato passa dal valore iniziale zero al valore v. Potremo quindi considerare i come costante, se la sostanza attiva è essa stessa una sorgente radiante costante, ciò che supporremo nel calcolo.

Sia  $q_0$  la carica del sistema costituito dal quadrante 1 e dalla piastra A quando questo sistema è collegato a terra, e sia q la carica dello stesso sistema quando, dopo essere stato isolato, assume il potenziale V.

Si ha

$$q - q_0 = it$$

essendo t il tempo durante il quale la corrente di carica è ricevuta. D'altronde, la carica  $q_0$  si compone di quella che corrisponde alla capacità del quadrante rispetto all'ago, e da quella che corrisponde alla capacità della piastra A rispetto alla piastra B che è posta al potenziale V' che abbiamo supposto positivo. Si avrà quindi

$$q_0 = -c_1 V - c_2 V'$$

indicando con  $c_1$  la capacità del quadrante rispetto all'ago quando questo è nella sua posizione di equilibrio, e con  $c_2$  la capacità della piastra A rispetto alla B. Sia  $c_3$  la capacità del quadrante e del filo che è collegato alla piastra A rispetto ai conduttori collegati a terra e formanti un inviluppo protettivo, e  $c'_1$ , la capacità del quadrante rispetto all'ago quando questo è deviato dell'angolo  $\alpha$  dalla sua posizione di equilibrio. Il potenziale del sistema isolato è v, e si avrà

$$q = -c_{1}'(V - v) - c_{2}(V' - v) + c_{3}v$$

e di conseguenza

$$q - q_0 = -\left(c_1' - c_1\right)V + c_1'v + (c_2 + c_3)v$$

abbiamo indicato con A una costante tale che

$$c_1'-c_1=-A\alpha$$

quindi

$$q - q_0 = A\alpha (V - v) + (c_2 + c_3 + c'_1)v$$

Trascurando il termine  $A\alpha v$  rispetto agli altri, e ponendo

$$c_1 + c_2 + c_3 = c$$

si ottiene

$$q-q_0 = A\alpha v + cv = it$$

 $<sup>^{5}</sup>$ Uno studio molto completo, teorico e pratico, di funzionamento degli elettrometri a quadranti è stato pubblicato da M. Moulin (Il Radium, 1907)

da cui

$$v = \frac{it}{c + KAV}$$
$$\frac{\alpha}{it} = \frac{K}{c + KAV}$$

Il rapporto  $\frac{\alpha}{it}$  misura la sensibilità dell'elettrometro alla carica. Si vede che alla capacità c del sistema isolato si aggiunge una capacità supplementare, che cresce con il potenziale dell'ago; questa capacità corrisponde alla variazione che subisce il potenziale del quadrante isolato, nel momento dello spostamento dell'ago che porta una carica elettrica. È facile vedere che la sensibilità alla carica passa per un massimo quando il potenziale dell'ago è tale che vi è uguaglianza tra la capacità fissa c e la capacità addizionale.

Supponiamo che il movimento dell'ago sia uniforme, cioè che la deviazione aumenti proporzionalmente con il tempo; si potrà scrivere che la coppia motrice è uguale alla coppia resistente. Sia  $\boldsymbol{\omega} = \frac{d\alpha}{dt}$  la velocità angolare della deviazione. Oltre alla coppia motrice AVv e alla coppia di torsione  $B\alpha$  che gli è opposta, abbiamo ancora una coppia resistente di ammortizzazione dovuta agli attriti e uguale a  $\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\omega}$ , dove  $\boldsymbol{\varepsilon}$  è il coefficiente di ammortizzazione. Si avrà quindi, se  $\boldsymbol{\omega}$  è costante,

$$AVv = B\alpha + \varepsilon\omega$$

da cui

е

$$AV\frac{dv}{dt} = B\omega = \frac{AVi}{c} - \frac{A^2V^2}{c}\omega$$
$$\omega = \frac{AVi}{Bc + A^2V^2}$$

Se quindi la velocità di deviazione è costante, è proporzionale all'intensità della corrente e può servire a misurarla.

Abbiamo visto d'altra parte che la sensibilità K dell'elettrometro al potenziale è uguale a  $\frac{AV}{B}$ . Si ha quindi, eliminando B dalla relazione tra  $\omega$  e i,

$$i = \left(\frac{c}{K} + AV\right)\omega$$

Se dalla velocità di deviazione osservata si vuole dedurre l'intensità di corrente in valore assoluto, bisogna eliminare anche la grandezza A che non è però possibile conoscere con precisione. Perciò si può aggiungere al sistema isolato una capacità addizionale nota C. Se la corrente di scarica resta la stessa, la velocità di deviazione si troverà ridotta e diverrà  $\omega'$ , e si avrà

$$i = \left(\frac{c+C}{K} + AV\right)\omega'$$
$$i\left(\frac{1}{\omega'} - \frac{1}{\omega}\right) = \frac{C}{K}$$

da cui

La determinazione assoluta del valore di *i* richiederà quindi la misura di  $\boldsymbol{\omega} \in \boldsymbol{\omega}'$ , così come quella di una capacità e della sensibilità dell'elettrometro al potenziale. Se una tale determinazione è stata effettuata una volta, lo strumento si trova tarato. Tuttavia la taratura può servire solo per lo stesso strumento produttore di corrente, ed è inoltre necessario che la sensibilità dell'elettrometro rimanga costante. Se  $\boldsymbol{\omega}$  è misurato in secondi, K in volt e C in farad, i sarà espresso in ampère.

Per regolare la sensibilità dello strumento, si può far variare la capacità; si diminuisce la sensibilità con l'impiego di capacità aggiuntive.

Vediamo ora se la velocità di deviazione costante, che deve essere realizzata per la misura della corrente, può effettivamente essere ottenuta, e in quali condizioni. Per rendersi conto è utile esaminare la legge del movimento dell'elettrometro. Scriviamo l'equazione del moto dell'ago, indicando con  $\delta$  il momento d'inerzia attorno all'asse di rotazione, e adottando lo stesso verso positivo per l'angolo di deviazione, per la velocità angolare e per l'accelerazione angolare. L'equazione è la seguente:

$$\delta \frac{d^2 \alpha}{dt^2} = -B\alpha - \varepsilon \frac{d\alpha}{dt} + AVv$$

e sostituendo v con il suo valore in funzione di i,

$$\delta \frac{d^2 \alpha}{dt^2} + \varepsilon \frac{d \alpha}{dt} + \left(B + \frac{A^2 V^2}{c}\right) \alpha = \frac{AVit}{c}$$

Questa equazione mostra che una coppia di torsione si aggiunge ad una coppia direttrice elettrica proporzionale all'angolo di deviazione; questa coppia risulta dalla variazione del potenziale del quadrante isolato, a causa di uno spostamento dell'ago, e tende a riportarlo alla sua posizione di equilibrio. Quando il potenziale dell'ago è tale che la sensibilità alla carica è massima, la coppia direttrice elettrica è uguale alla coppia di torsione.

Ponendo

$$\frac{\varepsilon}{\mathscr{I}} = 2a \qquad \frac{1}{\mathscr{I}}\left(B + \frac{A^2V^2}{c}\right) = b^2$$

viene

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} + 2a\frac{d\alpha}{dt} + b^2\alpha = \frac{AVi}{\mathscr{I}c}t$$

e l'equazione si trova ricondotta a quella classica.

L'equazione senza secondo membro è una equazione differenziale a coefficienti costanti molto conosciuta che caratterizza un movimento smorzato, con coppia proporzionale all'angolo di deviazione e tendente a ricondurre il sistema alla sua posizione di equilibrio. Tale è, per esempio, il moto di rotazione di un corpo sospeso ad un filo che possiede una certa coppia di torsione, e che subisce da parte del mezzo circostante una resistenza proporzionale alla velocità. La forma della soluzione dipende essenzialmente dal valore delle costanti a a b. Indichiamo con  $\alpha_1$  questa soluzione. So  $a^2 > b^2$ 

Se 
$$a^2 > b^2$$
  
 $\alpha_1 = e^{-at} \left( M e^{\sqrt{a^2 - b^2 t}} + N e^{-\sqrt{a^2 - b^2 t}} \right)$   
Se  $a^2 < b^2$   
 $\alpha_2 = e^{-at} \left( \sin \sqrt{b^2 - a^2 t} - N \right)$   
Se  $a^2 = b^2$ 

 $\alpha_3 = e^{-at} \left( Mt + N \right)$ 

In tutti i casi,  $M \in N$  sono due costanti arbitrarie che si determinano con le condizioni iniziali del problema.

Per ottenere la soluzione dell'equazione avente come secondo membro il termine  $\frac{AVit}{c}$ , basta aggiungere alla soluzione dell'equazione senza secondo membro una soluzione particolare dell'equazione completa. Una tale soluzione  $\alpha_2$  può manifestamente essere ottenuta ponendo

$$\alpha_2 = \omega t + \varphi$$

dove  $\omega \in \varphi$  sono due costanti da determinare. Si trova

$$\alpha_2 = \frac{AVi}{Bc + A^2 V^2} \left( t - \frac{2a}{b^2} \right)$$

La soluzione completa è, in tutti i casi,

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$$

e si determineranno le costantiMe N dalle condizioni iniziali che esigono nel caso reale, che pert=0 si abbia  $\alpha=0$  e  $\frac{d\alpha}{dt}=0.$ 

Discutendo la natura della soluzione, si trova che in tutti i casi l'angolo  $\alpha$  cresce costantemente con il tempo, e che in tutti i casi anche il moto tende infine a divenire uniforme e come sarebbe dato dalla soluzione  $\alpha_2$ . Questa soluzione particolare è nello stesso tempo un limite verso il quale tende la forma del moto, mentre la parte  $\alpha_1$  della soluzione completa rappresenta un termine che si riduce progressivamente. Tuttavia, il limite, che teoricamente è raggiunto solo per un tempo infinito, può in pratica essere ottenuto con una grande approssimazione alla fine di un tempo più o meno lungo, e il modo secondo il quale il moto uniforme si stabilisce dipende essenzialmente dalla forma della soluzione  $\alpha_1$ . Se  $a^2 \geq b^2$ , la velocità cresce progressivamente tendendo verso il suo valore finale. Se  $a^2 < b^2$ , la velocità subisce incrementi e diminuzioni di forma oscillatoria attorno ad un valore medio che finisce per essere realizzato.



La figura 28 evidenzia la legge di variazione dell'angolo  $\alpha$  nei due casi considerati.

Affinché ci si possa servire della velocità di deviazione come misura di corrente, serve evidentemente raggiungere il regime uniforme molto rapidamente, e quando la deviazione è ancora molto piccola; è anche utile che questo regime non sia raggiunto di colpo come nella figura 28 (II), ma in modo continuo come nella figura 28 (I). Si perviene a questo risultato mediante una scelta opportuna delle condizioni sperimentali. Lo smorzamento deve essere sufficiente affinché non si possano produrre oscillazioni di velocità, e tuttavia il moto non deve essere molto lento. Non si ha quindi interesse ad aumentare lo smorzamento più di quanto è necessario per ottenere un movimento aperiodico, e si deve in tutti i modi cercare di realizzare un sistema mobile il più leggero possibile, tenendo conto della sensibilità indispensabile allo scopo proposto.

### 2.4. Metodo di deviazione costante

Invece di servirsi dell'elettrometro nel modo indicato, si può cercare di misurare una corrente costante mediante una deviazione permanente di questo strumento. Il metodo che deriva da questo principio è detto *metodo di deviazione costante*. Esso è stato studiato da M. Bronson<sup>6</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Bronson, Amer. Journ. Sc., 1905.



Uno dei quadranti di un elettrometro (fig. 29) è collegato costantemente a terra, mentre l'altro alla piastra A di un condensatore AB che contiene la sostanza di cui si vuole misurare l'attività. Il sistema formato dal quadrante e dalla piastra è connesso a terra mediante una derivazione che contiene una grande resistenza R. Supponiamo che questa resistenza sia tale che l'intensità di corrente che la attraversa sia legata alla differenza di potenziale ai limiti della delle di Ohm, come per un conduttore metallico. Quando si isola il quadrante a terra in D, inizia a caricarsi grazie alla corrente che attraversa il condensatore AB; ma nello stesso tempo la carica fluisce a terra attraverso la resistenza R, e infine il sistema raggiunge un potenziale di regime v che è tale che la corrente di scarica è compensata dalla perdita. Si ha allora  $i = \frac{V}{R}$ , e si potrà così misurare i. Per ottenere una misura assoluta di i, è necessario conoscere il valore di R e la sensibilità dell'elettrometro al potenziale.

La difficoltà del metodo consiste nella scelta della resistenza R. Questa resistenza deve essere molto grande, poiché si tratta di misurare correnti molto piccole. Sono state dapprima impiegate resistenze formate da colonne di liquidi isolanti, come lo xilene'; queste resistenze non si comportano in modo regolare; la loro conducibilità subisce variazioni al passaggio della corrente. Le resistenze impiegate nelle recenti ricerche sono formate dall'aria resa conduttrice da una sostanza radioattiva. Una tale resistenza può, per esempio, essere formata da un condensatore a piastre, in cui quella inferiore e ricoperta dalla sostanza radioattiva è messa a terra, mentre la piastra superiore è collegata all'elettrometro. AffinchÈ la corrente che attraversa il condensatore possa essere proporzionale alla differenza di potenziale presente tra le piastre, è necessario che la ionizzazione sia molto intensa e la distanza tra gli elettrodi molto grande; siccome il potenziale del sistema isolato rimane sempre piccolo (in genere inferiore a 1 volt), la proporzionalità può essere ottenuta. È tuttavia necessario eliminare quasi completamente la forza elettromotrice di contatto che esiste sempre tra le piastre a causa delle diverse caratteristiche delle loro superfici; in presenza di una sostanza radioattiva che rende l'aria conduttrice, questa differenza di potenziale determina una corrente, che tende a portare l'elettrometro ad un potenziale costante, che misura con precisione la forza elettromotrice considerata. Per evitare questa complicazione, le due piastre possono essere ricoperte con schermi simili tagliati dalla stessa sottile lastra di alluminio; i raggi della sostanza attiva attraversano l'alluminio in proporzione molto alta, se questo non è spesso. Si può sostituire l'alluminio con una lamina metallica. La scelta della sostanza radioattiva utilizzata non è indifferente. Si deve evitare l'intera emissione dell'emanazione radioattiva nel condensatore. Inoltre è utile avere una sostanza particolarmente attiva, che emette il minor numero di raggi penetranti, i quali possono agire al di fuori del condensatore e compromettere l'isolamento dell'apparecchio elettrometrico. La sostanza che soddisfa maggiormente queste condizioni è il polonio che può essere deposto su

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>N.d.T.: il termine xilene si riferisce a un gruppo di derivati del benzene. È un liquido incolore avente un odore lievemente dolce, è infiammabile e nocivo. È presente nel petrolio e nel catrame.

una lamina metallica in strati di spessore estremamente piccolo. Tuttavia l'attività del polonio diminuisce con il tempo; è vero che questa perdita è lenta, e che avviene secondo una legge nota: l'attività diminuisce della metà in 140 giorni circa. Vi è tuttavia un serio inconveniente nel servirsi per serie di misure di una resistenza non costante. Il radio ha una attività costante, e quando è sigillato in una provetta di vetro, l'emanazione non si libera all'esterno; ma l'irraggiamento utilizzato è però molto penetrante, ed è difficile limitare la sua sfera d'azione. L'impiego dello ionio<sup>8</sup> potrebbe essere vantaggioso, poiché questo elemento ha un'attività costante, non libera emanazioni e determina una emissione di raggi poco penetranti.

Il metodo di deviazione costante può facilmente essere reso molto sensibile; basta impiegare una resistenza di grandezza sufficiente e un elettrometro la cui sensibilità al potenziale è molto alta. Aumentando la resistenza, si aumenta il potenziale che corrisponde a una corrente data; tuttavia la deviazione si ha in tal caso più lentamente, e diviene indispensabile un buon isolamento.

Invece di controllare la sensibilità dell'elettrometro e la costanza della resistenza, si può via via osservare la deviazione ottenuta dall'impiego di una sostanza radioattiva campione, come l'ossido di uranio, la cui attività è costante. Si può preparare a questo scopo un disco ricoperto di una strato sottile e uniforme di ossido di uranio, e conservare con cura questo disco al riparo da ogni incidente.

### 2.5. Metodi di compensazione. Quarzo piezoelettrico

I metodi di misura descritti utilizzano tutti le due deviazioni dell'elettrometro. È però alquanto vantaggioso disporre di un *metodo di zero* o metodo di compensazione, che permetta di liberarsi dal controllo della sensibilità dell'elettrometro.

Un tale metodo di misura di correnti di debole intensità è stato introdotto da P. e J. Curie in seguito alle loro ricerche sulla piezoelettricità del quarzo nel 1881. La descrizione completa del metodo è stata data da M. J. Curie nella sua Tesi di dottorato (1889). Dall'inizio delle nostre ricerche sulla radioattività, abbiamo, P. Curie ed io, utilizzato questo stesso metodo che è rimasto costantemente di uso corrente nel nostro laboratorio dove ha reso notevoli servigi. Consiste nell'associare all'elettrometro uno strumento detto *quarzo piezoelettrico*, che serve da compensatore di corrente.

La parte essenziale di questo strumento è una lamina di quarzo a forma di parallelepipedo retto avente una lunghezza di circa  $10\,cm$ , una larghezza di  $1,5\,cm$  e uno spessore di  $0,5\,mm$  (fig.30).



<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>N.d.T: isotopo radioattivo naturale del torio con numero di massa 230. Questo nome fu usato per i primi studi sulla radioattività.

Questa lamina è tagliata in un bel cristallo di quarzo secondo una data orientazione. Il piano della lamina è normale a uno dei tre assi binari del cristalli; l'asse ternario o asse ottico è contenuto in un piano della lamina e diretto parallelamente alla sua larghezza. Sulla figura l'asse ternario è diretto lungo Ox, e la direzione Oy è quella di uno degli assi binari. Le due estremità della lamina sono fissate in supporti metallici muniti di gancio, che permettono di sospendere la lamina in modo tale che la direzione Oz si trova essere verticale.

Quando si esercita su una tale lamina di quarzo una trazione nella direzione  $O_{z}$ , normale contemporaneamente all'asse ternario e a uno degli assi binari, le proprietà piezoelettriche di questa sostanza si manifestano con una polarizzazione della lamina: quantità di elettricità uguali e di segno contrario, proporzionali alla trazione, compaiono sulle due facce normali all'asse binario, essendo il segno della carica di una delle due facce diretto nel verso dell'asse binario le cui estremità non sono equivalenti dal punto di vista cristallografico. Le facce della lamina portano delle armature metalliche che possono essere costituite sia da argentatura sia da foglie di stagno incollate. Per ottenere l'isolamento elettrico delle armature, si praticano vicino alle estremità della lamina, e su ogni sua faccia, due scanalature parallele sul lato largo della lamina, sulle quali è tolto l'argento o lo stagno. Queste scanalature sono esattamente di fronte sulle due facce della lamina; esse delimitano un condensatore le cui armature  $P \in Q$  sono formate dall'argentatura o dalla foglia di stagno; il dielettrico tra le armature è formato dalla lamina di quarzo, le cui proprietà isolanti nella direzione normale all'asse ottico sono molto buone. Quando la lamina si polarizza sotto la trazione, una certa quantità di elettricità è liberata su ogni armatura; questa quantità di elettricità è uguale in modulo e segno alla carica di polarizzazione che si trova di fronte.

Per esercitare uno sforzo nella direzione Oz della lunghezza della lamina, la si sospende mediante dei ganci e si mettono dei pesi in una piatto sostenuto dalla montatura inferiore. Se una delle armature, per esempio Q, è a terra, sull'armatura isolata P si raccoglierà una quantità di elettricità q perfettamente stabilita. Quando si tolgono i pesi, una quantità di elettricità uguale e di segno contrario, cioè -q, è liberata sull'armatura P.

Indichiamo con F il peso tensore in chilogrammi, con l la lunghezza della lamina, con e il suo spessore. Si sa, dai lavori di P. e J. Curie, che la quantità di elettricità q è data in u.e.s dalla formula seguente

$$q = K \frac{l}{e} F$$

In questa formula, K rappresenta il più importante dei due parametri o moduli principali che caratterizzano le proprietà piezoelettriche del quarzo. Il valore di questo modulo, secondo le misure più recenti di M. J. Curie, è:

$$K = 0,0677$$
  $u.e.s$  quando  $F$  è espresso in chilogrammi  
 $K = 6,90 \cdot 10^{-8}$   $u.e.s$  se  $F$  è espresso in dyne

La quantità q è strettamente proporzionale al peso tensore; essa varia in ragione diretta della lunghezza della lamina e in ragione inversa al suo spessore, ma non dipende dalla sua larghezza.

La quantità q è indipendente dalla temperatura nei limiti sperimentali. Il quarzo in bei cristalli è una sostanza ben definita e inalterabile nel tempo. Una lamina costituita nel modo indicato, o quarzo piezoelettrico, rappresenta quindi un campione per piccole quantità di elettricità, assolutamente invariabile, e quindi anche estremamente prezioso.

Il quarzo è leggermente igroscopico alla sua superficie, e, affinché le armature della lamina siano ben isolate, è necessario disseccare in modo opportuno l'involucro metallico protettore nel quale trova posto la lamina. Un modello recente di un quarzo piezoelettrico è rappresentato nella figura 31.



Ecco ora come ci si può servire di un quarzo piezoelettrico per misurare una corrente di debole intensità, come quella prodotta da una sostanza radioattiva.

Il dispositivo (fig. 32) si compone di un elettrometro a quadranti, di un quarzo piezoelettrico e dell'apparecchiatura nella quale di vuole misurare la ionizzazione, per esempio, di un condensatore AB contenente una sostanza radioattiva. L'ago dell'elettrometro è posto ad un potenziale elevato; uno dei quadranti è sempre collegato a terra, l'altro comunica con la piastra A e con l'armatura P del quarzo, l'altra armatura del quale, Q, è messa a terra.



La piastra B che porta la sostanza radioattiva è posta ad un potenziale molto elevato per assicurare la saturazione. Quando si interrompe in D il contatto al suolo, il sistema isolato tende

a caricarsi e l'ago dell'elettrometro comincia a deviare; si impedisce la deviazione compensando in ogni istante la quantità di elettricità fornita dalla corrente che si vuole misurare, con una uguale quantità e di segno opposto fornita dal quarzo. Bisogna quindi produrre quest'ultima in modo progressivo e continuo. Si può realizzare questa condizione ponendo sulla piastra un piccolo recipiente, e organizzando un flusso di mercurio che riempie il contenitore con una quantità costante; l'armatura P è allora la sorgente di una corrente costante, la cui intensità è regolata dalla quantità di mercurio e che è in grado di compensare esattamente la corrente da misurare, in modo che l'immagine dell'elettrometro rimanga sullo zero. Questo modo di operare non quello di solito impiegato, poiché si può ottenere una perfetta compensazione in un modo ancora più semplice. Basta sostenere il peso con la mano e non lasciarlo pesare se non progressivamente sulla piastra, in modo da mantenere costantemente l'immagine dell'elettrometro allo zero. Con un poco di abitudine si effettua questa operazione in modo molto facile e preciso. È quindi preferibile operare nel sollevamento del peso, soprattutto quando è grande. Si misura per mezzo di un cronometro il tempo necessario ad innalzare il peso F mantenendo la compensazione. L'intensità di corrente i è allora misurata in valore relativo dal rapporto  $\frac{F}{t}$ , e in valore assoluto dal rapporto  $\frac{q}{t}$ , se q è la quantità di elettricità che corrisponde al peso Fsecondo la formula indicata in precedenza.

Si ha di conseguenza

$$i = K \frac{l}{e} \frac{F}{t}$$

Il valore di *i* è ottenuto in *u.e.s.* assolute, se le dimensioni della lamina sono misurate in centimetri, i tempi in secondi, il peso tensore in chilogrammi, e se si assegna al coefficiente *K* il valore opportuno per queste unità di misura, cioè K = 0,0677. Per ottenere *i* in ampère, basta dividere per  $3 \cdot 10^9$  il numero ottenuto in *u.e.s.* assolute.

La misura effettuata in tal modo è indipendente dalla sensibilità, che non è utilizzata come indicatore di potenziale; essa è ugualmente indipendente dalla capacità degli strumenti che compongono il dispositivo sperimentale; si evita quindi la determinazione di capacità, con grande vantaggio; tutte le misure effettuate con uno stesso quarzo sono direttamente confrontabili. Un aumento della capacità del sistema isolato si traduce solo con una diminuzione della sensibilità dell'elettrometro, e bisogna mantenere a quella un valore sufficiente.

La costante di un quarzo, cioè la quantità di elettricità emessa per unità di peso, si può calcolare con la formula teorica, una volta misurate le dimensioni della lamina. Questo calcolo si basa sull'ipotesi che il taglio della lamina sia assolutamente corretto, che il cristallo sia perfetto, e che il coefficiente K che interviene nella formula sia esattamente noto. Le lamine sono tagliate in bei cristalli di quarzo esenti da difetti<sup>9</sup>. Un cristallo si presenta sotto la forma di un prisma esagonale retto (notazione mineralogica  $e^2$ ), sormontato sulle basi da due piramidi. Gli spigoli del prisma sono di due tipi e si possono distinguere tra loro per la presenza di piccole facce emiedriche alle loro estremità; su sei spigoli, tre soltanto presentano questa modifica. Praticando nel prisma due sezioni rette la cui distanza è dell'ordine della larghezza delle lamine, se ne separa una porzione esagonale le cui basi sono normali all'asse ternario. La figura 33 rappresenta il cristallo e la fetta che ne è staccata.

Fig. 33.



<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Il taglio delle lamine è fatto a Parigi da M. Werlein, costruttore.

I tre assi binari si trovano nel piano delle basi della fetta; si sono indicati con h gli spigoli modificati dalle faccette emiedriche e con h quelle che non lo sono. Per ottenere lamine si praticano nella fetta sezioni normali alle sue facce e a uno degli assi binari, e molto ravvicinate tra loro. È relativamente facile ottenere l'orientazione esatta delle sezioni rette che è indicata con procedimenti ottici; l'orientazione normale a uno degli assi binari è più complessa da realizzare, ed è indicata rispetto ai lati dell'esagono. La polarità di una lamina è tale che, quando si esercita una trazione, quelle tra le estremità dell'asse binario che è girata verso lo spigolo non modifica la sua carica positiva. Quando un cristallo è geminato a stella e presenta una miscela di quarzo destro e sinistro, gli effetti delle due porzioni si oppongono e la lamina non dà allora la quantità di elettricità calcolata teoricamente.

Avendo a disposizione un certo numero di lamine di quarzo, si è intrapreso un lavoro di campionatura per confrontare i valori sperimentali delle loro costanti con quelli teorici. Questo lavoro è stato svolto da M. J. Curie, seguendo un metodo che consiste nel confrontare la quantità di elettricità fornita da una lamina per un peso noto, a quella che carica un condensatore assoluto a un potenziale noto realizzato per mezzo di pile campione. La figura 34 rappresenta schematicamente il dispositivo sperimentale.



Si utilizza un elettrometro a quadranti, uno dei quali è messo a terra in permanenza, mentre l'altro è collegato a una delle armature P del quarzo che si vuole campionare e alla parte centrale A della piastra ad anello di guardia di un condensatore assoluto; questo anello di guardia è messo a terra, così come l'altra armatura Q del quarzo. La piastra B del condensatore può essere collegata sia al suolo, sia a uno dei poli di una batteria composta da alcuni elementi campione: l'altro polo di questa batteria è messo a terra. Un dispositivo meccanico permette di stabilire o sopprimere bruscamente l'effetto di trazione esercitato sul quarzo dai pesi posti nel piatto T. L'esperienza consiste in questo: quando la piastra B è collegata alla pila G, e il quarzo sottoposto ad una trazione F, si isola l'elettrometro dalla terra in D; un istante dopo si sopprime la trazione F e si realizza contemporaneamente la messa a terra della piastra B in M; questa doppia manovra è effettuata tramite un opportuno commutatore. La prima di questa operazioni libera una certa quantità di elettricità q sull'armatura P; la seconda operazione libera sulla piastra A una carica elettrica q' il cui segno dipende dalla scelta del polo isolato della batteria; questo segno dovrà essere tale che le cariche liberate sull'armatura P e sulla piastra A siano di segno opposto. Si potrà quindi regolare la trazione F in modo tale che le cariche si compensino del tutto, e che, nel momento della emissione simultanea delle due cariche,

l'elettrometro rimanga sullo zero. Le due cariche sono allora uguali in valore assoluto e si ha

$$q = q'$$

La carica q' è facile da calcolare. Se si indica con s la superficie della piastra A in centimetri quadrati, con e la distanza tra le piastre in centimetri, con V la forza elettromotrice della batteria di carica in volt, si sa che si ha

$$q' = \frac{SV}{4\pi e \times 300} \, u.e.s$$

Invece di impiegare il dispositivo sperimentale della figura 34, si possono pure modificare le connessioni nel modo seguente: la piastra A è collegata sia a terra, sia alla pila, la piastra B all'elettrometro e l'anello di guardia a terra. Benché in queste condizioni il campo non sia più uniforme tra le piastre e che la forma delle linee di campo sia complessa, si può tuttavia dimostrare che la carica che assume la piastra B quando è messa a terra, mentre la piastra A è al potenziale V, è la stessa di quella che assunse la piastra A nell'esperienza precedente quando era messa a terra, essendo la piastra B al potenziale  $V^{10}$ . La quantità di elettricità liberata sulla piastra B nel momento della messa a terra della piastra A si può quindi calcolare con la stessa formula precedente. La modifica del dispositivo utilizza l'isolamento della piastra B che è, in generale, migliore della piastra A.

Le misure sono state effettuate con un condensatore a piastre del diametro utile di  $20 \, cm$  (cioè  $314 \, cm^2$  di superficie utile). Le piastre sono costituite da piani di vetro accuratamente montati e argentati; erano separate da cunei di quarzo il cui spessore era misurato con precisione. La batteria era composta di dieci elementi Weston il cui valore, indicato dal costruttore, è stato controllato all'École d'Électricité di Parigi.

Queste misure hanno consentito di campionare parecchie lamine di quarzo in valore assoluto e indipendentemente da tutte le ipotesi. Esse hanno mostrato inoltre che il taglio delle lamine è molto soddisfacente, ed esse hanno permesso di controllare il valore del modulo piezoelettrico. Per questo la lunghezza l e gli spessori e delle lamine sono state accuratamente misurate. Si aveva, secondo le vecchie misure di J. e P. Curie,

$$K = 0,063$$

essendo F misurato in chilogrammi e q in *u.e.s.* Misure fatte da M. Voigt hanno dato un risultato molto simile. Le misure recenti di M. J. Curie, effettuate su dodici lamine di quarzo, forniscono un valore più elevato

### K = 0,0677

Questo numero, che è probabilmente più esatto, corrisponde a  $K = 6,90 \cdot 10^8$  unità assolute.

Una lamina di quarzo di forma usuale può senza inconvenienti sostenere un peso di 5kg. Quando è associata a un elettrometro di sensibilità ordinaria  $(0,50\,cm$  di deviazione per 1 volt alla distanza di 1m), il peso di 1g dà una deviazione di circa 5mm. La quantità di elettricità emessa per chilogrammo per una lamina di  $10\,cm$  di lunghezza e di  $0,5\,mm$  di spessore è uguale a circa 12u.e.s. Le correnti che si sono potute misurare con una tale lamina sono comprese tra  $10^{-8}$  e  $10^{-13}$  ampère. Questi limiti potrebbero essere ancora estesi; in particolare la misura di correnti molto piccole è limitata soprattutto dall'isolamento dello strumento; se la capacità dello strumento produttore di corrente è piccola, si può aumentare notevolmente la sensibilità del dispositivo di misura, impiegando un elettroscopio sensibile e un quarzo corto e spesso.

L'impiego del metodo di zero descritto è particolarmente utile nei laboratori di radioattività, dove ci si serve solitamente di sostanze fortemente attive. La grande difficoltà che si incontra nel mantenere in questi laboratori l'isolamento degli strumenti è già stato segnalato in precedenza<sup>11</sup>. Questa difficoltà deriva dallo spargimento di polveri attive, dalla liberazione di emanazioni radioattive e dalla formazione in presenza di quelle di radioattività indotte, di cui certe forme molto attive scompaiono rapidamente, mentre altre forme molto meno attive

 $<sup>^{10}</sup>$ P. Curie, Oeuvres, p.224.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>P. e M. Curie, Rapports au Congrès de Physique, Paris, 1900.

hanno in compenso l'inconveniente di persistere durante gli anni. Tutti gli oggetti contenuti in un laboratorio di radioattività hanno una attività anormale. È utile installare in un tale laboratorio due parti, o meglio due costruzioni separate, di cui l'una è destinata esclusivamente alle operazioni sulle sostanze fortemente radioattive non sigillate in provette di vetro, e l'altra alle misure elettrometriche e alle operazioni sui corpi molto debolmente attivi e che non liberano emanazioni. In questo edificio poco attivo, non si deve mai introdurre né una sostanza molto attiva, né abiti od oggetti utilizzati nella costruzione attiva. È bene anche aerare energicamente le sale operative quando si suppone che si è liberata un poco di emanazione. Tuttavia queste precauzioni hanno solo un effetto limitato, e la contaminazione progressiva del laboratorio da parte della radioattività non può essere completamente evitato.<sup>12</sup>. In queste condizioni la scelta di un metodo di zero per le misure si impone in modo particolare. Con il metodo che impieghiamo, non è indispensabile avere un isolamento molto perfetto, poiché, anche con un isolamento mediocre, il difetto di isolamento diviene, in generale, molto piccolo quando l'elettrometro è mantenuto nelle vicinanze del potenziale zero.

Misure di elettrometria molto accurate possono essere effettuate solo in edifici nuovi, che non hanno mai avuto alcun contatto con sostanze radioattive e con le persone che le studiano, e lontane il il più possibile da un laboratorio di radioattività.

### 2.6. Compensazione con la corrente di scarica di un condensatore

Si può compensare una piccola corrente con la corrente di carica o di scarica di un condensatore di capacità nota, tra le cui armature si stabilisce o si sopprime progressivamente una differenza di potenziale nota<sup>13</sup>. Il montaggio dell'esperienza è rappresentato nella figura 35.



In questa figura, C è il condensatore campione la cui armatura A è collegata all'elettrometro, mentre l'armatura B può essere posta a un potenziale variabile con una pila P di cui un polo è messo a terra e l'altro è collegato a una delle estremità di un reostato R (fig. 36), e l'altra estremità è pure messa a terra; un contatto mobile sulla lunghezza del reostato permette di far variare il potenziale dell'armatura B in modo continuo; questo potenziale è misurato dal voltmetro W. La camera di ionizzazione nella quale si misura la corrente è rappresentata in

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>Eccone un esempio. Nell'École de Physique e de Chimie della città di Parigi, dove il nostro lavoro di scoperta di nuove sostanze radioattive è stato svolto, e dove ho fatto un lavoro di concentrazione del radio fino allo stato di sale puro, esiste un sala che serviva da refettorio per gli studenti, che non comunica in alcun modo con le parti in cui noi operiamo e nello stesso tempo lontano. Noi non andiamo mai in questa zona, e nessuno degli oggetti da noi usati è stato mai portato al suo interno. Tuttavia, quando una installazione elettrometrica è stata fatta in questa sala parecchi anni dopo aver abbandonato l'Ècole de Physique, si è trovato che la conducibilità dell'aria aveva un valore venti volte più elevato di quello normale.

 $<sup>^{13}</sup>$ Questo metodo di misura è stato descritto da M. Lattès. (Le Radium, 1909).

figura dal condensatore C', tra le cui piastre è stabilita una differenza di potenziale elevata per mezzo di una pila P'. Quando si isola il sistema collegato all'armatura A, l'elettrometro inizia a deviare in virtù della corrente di ionizzazione; lo si può mantenere a zero agendo sulla manopola del reostato. Siano C la capacità del condensatore campione, V la differenza di potenziale utilizzata e t la durata della compensazione; l'intensità di corrente i è data dalla formula  $i = \frac{CV}{t}$ . Se si conosce la capacità del condensatore campione e il valore di V, l'intensità i è nota in valore assoluto. Per estendere la sensibilità del metodo, si fa variare la capacità del condensatore campione o della differenza di potenziale V.



Un altro metodo di zero è stato impiegato in alcuni lavori<sup>14</sup>. Esso consiste nel compensare la corrente da misurare con una corrente di verso opposto, prodotta da una sostanza radioattiva costante come l'uranio, in un condensatore di forma appropriata, tra le cui armature si stabilisce una differenza di potenziale sufficiente ad ottenere la saturazione. Si può far variare questa corrente compensatrice modificando la superficie della materia attiva utilizzata; a questo scopo si fa scivolare sulla piastra attiva un coperchio il cui spostamento è preso come riferimento. Una campionatura preliminare è necessaria per determinare l'intensità di corrente compensatrice in funzione della posizione del coperchio. Un tale dispositivo può offrire servigi; tuttavia si presta meno alle misure precise e alle misure assolute dei metodi precedenti.

### 2.7. Correzioni alle misure

Qualunque sia il metodo impiegato per le misure elettriche, è in genere necessario apportare alle misure *una correzione* che proviene dall'attività dello strumento. Come ho in precedenza indicato, tutti gli oggetti contenuti in un laboratorio di radioattività sono più o meno attivi, e l'aria di un tale laboratorio ha sempre una conducibilità più elevata di quella dell'aria in condizioni normali. Un debole effetto di questo tipo può spesso essere osservato sul solo elettrometro. Se, una volta caricato l'ago, si isola uno dei quadranti, mentre l'altro è messo a terra, si constata qualche volta che l'elettrometro devia lentamente, indicando che vi è un passaggio di elettricità dall'ago al quadrante isolato; questo movimento è molto lento quando l'elettrometro è in buono stato, e quando nessuna sostanza radioattiva è posta nelle vicinanze della gabbia in modo da inviare raggi penetranti. Si attenua questo effetto con l'uso di elettrometri nei quali lo spazio libero occupato dall'aria è molto ridotto, e si può pure utilizzare un procedimento ancora più efficace, che consiste nel porre l'elettrometro nel vuoto.

I condensatori utilizzati per le misure sono gli apparecchi che divengono più rapidamente attivi, poiché contengono spesso sostanze radioattive. Un condensatore attivo produce una corrente nello strumento di misura, anche in assenza di sostanze radioattive. Il movimento dell'elettrometro che ne risulta è, in generale, più importante di quello che può sorgere nell'elettrometro stesso. Quando si trova che il condensatore è troppo attivo, bisogna procedere alla

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>Allen, Phil. Ma., 1907.

sua ripulitura completa; l'attività delle pareti superficiali può essere eliminata dall'attrito con carta smerigliata e con un lavaggio con acidi.

Si osservano pure a volte movimenti dell'elettrometro dovuti a forze elettromotrici locali. Ogni volta che una parte metallica che fa parte del sistema isolato è separata da un isolante solido da un pezzo metallico collegato a terra, la forza elettromotrice di contatto che esiste tra queste parti può divenite origine di corrente, se la superficie dell'isolante non è completamente secca e pulita; il sistema funziona allora come una pila che utilizza la conducibilità della superficie dell'isolante. Per sopprimere questo tipo di effetto, si deve pulire e essiccare questa superficie.

L'insieme degli effetti ricordati costituisce ciò che si chiama il *moto spontaneo* dello strumento. Questo movimento deve essere misurato prima dell'introduzione della sostanza radioattiva. La corrente che misura l'attività di questa è uguale alla differenza tra le correnti ottenute in sua presenza e in sua assenza.

### 2.8. Dispositivi sperimentali

Abbiamo visto quanto è importante l'uso dell'elettrometro nelle misure di radioattività. Ecco alcune osservazioni relative all'uso di questo strumento.

Benché le condizioni del moto dell'ago intervengano meno nei metodi di deviazione costante e del quarzo piezoelettrico, rispetto al metodo della velocità di deviazione, è tuttavia sempre necessario che il periodo di oscillazione dell'equipaggio mobile non sia troppo lungo, e che il moto sia opportunamente ammortizzato. Per realizzare queste condizioni, conservando nel contempo una sufficiente sensibilità, è indispensabile utilizzare una sospensione molto leggera. Quando non si opera con velocità di deviazione, l'ammortizzazione più favorevole è quella che è vicina all'ammortizzazione critica, mantenendo una o due oscillazioni. L'ammortizzazione è tanto più facile da ottenere quanto il momento di inerzia dell'equipaggio mobile è minore, e la coppia direttrice è più piccola. Negli elettrometri Curie, si impiega più spesso un filo di sospensione di platino di 0,50*m* di lunghezza e di 002*mm* di diametro o un nastro di bronzo molto sottile. L'ago in alluminio è molto leggero; è in genere fatto con una foglia laminata che ha uno spessore non superiore a 0,01 mm; se la foglia è ancora più sottile, è sostenuta nella parte centrale dal supporto di una foglia un poco più spessa. Essendo i quadranti alquanto ravvicinati, il movimento dell'ago si trova sufficientemente ammortizzato dalla resistenza dell'aria. In certi modelli Curie, si impiegava l'ammortizzamento con le correnti di Foucalt; in questo caso i quadranti erano costruiti in acciaio e magnetizzato, o con calamite opportunamente disposte nelle vicinanze dei quadranti. Si può, con questo procedimento, realizzare esattamente l'ammortizzamento cercato; tuttavia, l'alluminio utilizzato per la costruzione degli aghi deve allora essere assolutamente privo di tracce di ferro, la cui presenza è, al contrario, assai frequente.

Invece di impiegare un filo di sospensione in metallo, ci si può anche servire di fili di quarzo, ed è possibile, in tale caso, avere un filo di sospensione molto corto ed estremamente sottile, e ciò permette di evitare l'impiego di una lunga colonna metallica che sormonta la gabbia. Si incontrano tuttavia altre difficoltà; il filo di quarzo non è conduttore, e non ce ne si può servire come di un filo metallico, per mantenere tramite esso l'ago ad un potenziale costante. Si deve quindi operare una carica costane dell'ago, e anche se questo è isolato in molto molto perfetto, non si può molto contare su una sensibilità costante. I procedimenti indicati per rendere i fili di quarzo conduttori alla superficie non si mostrano molto regolari nel funzionamento, di modo che è preferibile l'impiego di fili metallici. Ci si può servire di fili metallici estremamente sottili, del diametro di 0,01 mm, e di lunghezze molto limitate. La sensibilità che corrisponde ad una deviazione di 0,75 m per volt su una scala posta a 1m dall'elettrometro è, in genere, assai sufficiente, e la si aumenta solo in caso di necessità; è di solito ottenuta con i modelli ordinari dell'elettrometro Curie, utilizzando fili di sospensione di 0,02mm di diametro e di 0,40m o 0,50m di lunghezza.

L'isolamento con supporti deve essere il più perfetto possibile per i quadranti; è meno importante per l'ago, se questo è mantenuto a potenziale costante e caricato tramite una batteria in grado di erogare una debole corrente. I migliori isolanti solidi sono lo zolfo, l'ambra e l'ebanite, in condizioni di pulizia estrema. Le prime due sostanze non sono igroscopiche e isolano anche nell'aria umida; l'ebanite isola bene solo nell'aria secca e richiede l'utilizzo di disseccanti, come l'acido solforico concentrato, all'interno della gabbia dello strumento, L'impiego di una gabbia metallica collegata a terra è necessaria per assicurare la protezione elettrostatica dello strumento; nello stesso tempo essa protegge l'equipaggio mobile contro l'azione di correnti d'aria.

Per mantenere l'ago ad un potenziale costante, lo si collega tramite un filo di sospensione a uno dei poli di una pila con un grande numero di elementi mentre l'altro polo è messo a terra; si impiega, in genere, un potenziale da 50 a 100V. Le batterie con pochi elementi che si costruiscono a questo scopo sono ora vantaggiosamente sostituite da batterie di piccoli accumulatori, che consentono nei condensatori di misurare la differenza di potenziale necessaria ad ottenere la corrente di saturazione<sup>15</sup>.

I condensatori impiegati nelle misure di radioattività possono avere forme diverse secondo l'utilizzo al quale sono destinati. Ecco le loro forme più usuali.

Il condensatore rappresentato nella figura 37 è destinato alle misure della radioattività di sostanze solide. La sostanza è portata dalla piastra B che è collegata alla batteria di carica, mentre la piastra A è collegata all'elettrometro. La parte isolante che sostiene l'asta alla quale è fissata la piastra A è protetta da una camera indipendente della gabbia che protegge l'insieme delle piastre. Questa precauzione tende a conservare l'isolamento al riparo da polveri radioattive.





Il condensatore rappresentato nella figura 38 serve per misurare correnti dovute ad emanazioni o gas radioattivi. Si compone di un contenitore metallico B che collegato alla batteria di carica e all'interno del quale è presente un elettrodo isolato A collegato all'elettrometro. Questo elettrodo attraversa un pomello isolante in ambra che è tenuto in un tubo metallico Ta terra; il tubo T è pure fissato in un pezzo isolante di forma anulare che penetra esattamente in una apertura circolare praticata nella parete superiore di B e munita di un bordo. Il ruolo del tubo T è di impedire che a causa della differenza di potenziale tra B e l'elettrodo A, si possa stabilire una corrente di carica tra questi due elettrodi, utilizzando la conducibilità superficiale lungo la parte isolante; questo tubo funziona quindi come una anello di guardia. L'impiego di un tale componente protettore è indispensabile in tutti gli strumenti nei quali l'elettrodo

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Questi piccoli accumulatori occupano poco spazio. Una batteria composta di 20 scatole con 44 elemento ciascuna dà, quando tutti gli elementi sono in tensione, una differenza di potenziale di circa 1800V, e occupa un armadio alto 1,30m, largo 90cm e profondo 60cm. Il nostro laboratorio possiede parecchie di queste batterie tre delle quali, associate in tensione, possono fornire una tensione di 5400V; sono state costruite da M. Butaud e funzionano in modo soddisfacente. Possono fornire una corrente di 0,01A e hanno una capacità di 1,5A/h per elemento. Le condizioni di isolamento deve essere perfette. Per evitare i guasti che possono verificarsi con queste batterie ad alta tensione, è utile interporre tra i poli isolati e gli strumenti una grande resistenza come quella di una colonna d'acqua distillata contenuta in un tubo a U.
collegato all'elettrometro è separato da isolanti solidi da una parte metallica collegata al polo isolato della batteria di carica.



La cassa B è munita di uno o due rubinetti di vetro che permettono di fare il vuoto e di introdurre gas. I rubinetti e le parti isolanti sono poi fissati in modo tale che la chiusura sia assolutamente ermetica. La cassa B è interamente contenuta in un contenitore metallico esterno D dal quale è isolata e che è collegato a terra.

Il condensatore rappresentato nella figura 39 è impiegato per le misure nelle quali non si utilizza l'irraggiamento totale della sostanza, ma solo i raggi con potere di penetrazione maggiore (raggi  $\beta \in \gamma$ ). Questo condensatore si compone di un elettrodo A collegato all'elettrometro e avente forma di piatto, e di un elettrodo B avente forma cilindrica, posto come indicato nella figura e collegato alla batteria. Il fondo di questo cilindro è costituito da una lamina di alluminio sottile L che è attraversata dai raggi della sostanza attiva posta al di sotto ad una distanza variabile dallo strumento. La cassa D collegata al suolo assicura la protezione elettrostatica. L'elettrodo A è sostenuto da un'asta che attraversa una parte isolante fissata nel rivestimento D; l'impiego di un anello di guardia non è quindi necessario. La lamina di alluminio L può essere sostituita da una tela metallica.



Per stabilire i contatti tra le diverse parti del sistema isolato, è necessario impiegare fili metallici protetti dal punto di vista elettrico con rivestimenti collegati a terra. Per ottenere questo risultato, si dispone il filo lungo l'asse di un tubo metallico. È tuttavia necessario riempire lo spazio tra il filo e il tubo con un isolante solido come la paraffina o l'ebanite. Esiste in effetti tra il filo e il rivestimento una forza elettromotrice di contatto; se lo spazio intermedio è riempito d'aria, questa possiede sempre una certa conducibilità molto piccola in condizioni normali, ma più importante nei laboratori di radioattività, soprattutto nelle vicinanze di una sostanza radioattiva in grado di emettere raggi penetranti. Si produce così tra il filo e il rivestimento una corrente elettrica più o meno intensa; questa corrente è soppressa quasi totalmente quando si sostituisce l'aria con un isolante solido. Ci si può servire di bacchette di ebanite; il filo metallico che deve servire a stabilire un contatto passa nell'asse di una tale asta, e quella è esattamente contenuta in un tubo metallico che deve essere collegato a terra. Si può così colare della paraffina nello spazio anulare tra il tubo e il filo centrale; tuttavia alle estremità è preferibile impiegare l'ebanite o l'ambra, poiché la superficie di questi isolanti si conserva più facilmente in buono stato rispetto alla paraffina.

E utile disporre di chiave che permettano di rompere il contatto dell'elettrometro con il suolo senza dare luogo ad una perturbazione elettrostatica. Tali chiavi possono essere aggiunte all'elettrometro o al quarzo piezoelettrico. La forma migliore di contatto sembra essere realizzata con platino che viene a toccare un piccolo piano pure in platino. La chiave può essere manovrata sia a mano, sia per mezzo di un dispositivo elettromagnetico.

#### 2.9. Piastre campione

Nelle misure di radioattività ci si serve normalmente di *piastre radioattive campione*. Queste piastre sono destinate da una parte a controllare in modo semplice la sensibilità dello strumento di misura, e a servire come termine di confronto per le misure relative. Esse possono anche essere impiegate per realizzare la compensazione della corrente nel metodo di zero che è stato descritto prima. Queste piastre campione sono in genere fatte di ossido di uranio, sostanza di attività invariabile che ha inoltre il vantaggio di non originare una emissione eccessiva di raggi penetranti.

Si può utilizzare l'ossido di uranio verde  $U^3O^8$  o l'ossido nero  $U^2O^3$ ; è bene triturarlo in modo molto sottile. È vantaggioso dotare di un bordo molto basso (0, 5 mm) la piastra metallica destinata a ricevere la sostanza. Si riesce ad ottenere con uno strato omogeneo e coeso, diluendo la polvere con cloroformio o altro liquido organico volatile, decantando la poltiglia fine non contenente grani più grossi, e versandola sulla piastra; il liquido evapora e lascia la materia attiva allo stato di pellicola aderente<sup>16</sup>. Bisogna conservare con cura in una scatola chiusa i dischi campione così predisposti.

Supponiamo che si misuri con il metodo del quarzo piezoelettrico la corrente ottenuta con un disco campione all'ossido di uranio in un dato condensatore, e che si impiegano successivamente per questa misura diverse lamine di quarzo campionate in valore assoluto. Sia q la quantità di elettricità liberata da un chilogrammo in unità elettrostatiche assolute, e p il numero che misura in grammi al secondo la variazione di trazione alla quale si deve sottoporre la lamina per unità di tempo, affinché la corrente che ne deriva compensi esattamente quella ottenuta con il disco campione. Indicando quest'ultima con i, si può scrivere

$$i = \frac{pq}{1000}$$

Essendo la corrente i la stessa in tutti i casi, il prodotto pq deve avere lo stesso valore per tutte le lamine; questo prodotto è indicato nell'ultima colonna della Tabella seguente:

Numero di lamine	q	p	pq
1	6,43	14,40	926
2	6,93	13,29	921
3	7,87	11,65	917
4	8,49	10,87	922
5	8,43	10,83	913
6	8,79	10,46	919
7	6.11	14.94	914

Si vede che in generale la concordanza è buona, e che, di conseguenza, le misure fatte con un disco campione possono servire a campionare lamine di quarzo in funzione di una di quelle la cui costante è nota. Per dare a questo confronto tutta la precisione desiderabile, bisogna farla

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>Mac Coy, Phil. Mag., 1906.

nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, se il condensatore che contiene il disco campione non ha una chiusura completamente sigillata, come avviene più spesso.

# 2.10. Influenza della distanza degli elettrodi, della pressione e della temperatura dell'aria sui risultati delle misure

Quando si misura la corrente di saturazione dovuta ad una sostanza radioattiva posta sulla piastra B di un condensatore simile a quello della figura 37, si constata che questa corrente varia con la distanza tra le piastre. Per esempio, se la sostanza studiata è uno strato di ossido di uranio steso sulla piastra B con uno spessore uniforme, la corrente aumenta con la distanza tra le piastre, ma l'aumento è sempre meno rapido, e la corrente raggiunge in pratica un valore limite quando la distanza diviene uguale a circa 4 cm. Si dice allora che l'irraggiamento dell'ossido è stato praticamente assorbito da uno strato d'aria dello spessore di 4cm, di modo che oltre questa distanza l'aria non è sensibilmente ionizzata. Così la distribuzione della ionizzazione in funzione della distanza dalla sostanza attiva può caratterizzare il modo in cui i raggi emessi da questa sostanza sono assorbiti dall'aria che ionizzano. Si constata pure che l'assorbimento così definito è proporzionale alla densità dell'aria o di altro gas utilizzato, cioè che varia in ragione diretta con la pressione e in ragione inversa con la temperatura assoluta. Di conseguenza, la corrente di saturazione che si può ottenere con una sostanza attiva potrà dipendere anche dalla massa del gas contenuto tra gli elettrodi per unità di superficie. Se questa massa è sufficiente per l'assorbimento completo dell'irraggiamento, la corrente di saturazione è indipendente dalla distanza tra gli elettrodi, così come dalla pressione e dalla temperatura del gas.

Il raggi emessi dalle sostanze radioattive possono essere di diversa natura. Così i raggi del gruppo  $\alpha$  che formano più spesso la parte principale dell'irraggiamento ionizzante, hanno nell'aria un percorso limitato la cui lunghezza varia in modo inversamente proporzionale alla densità dell'aria. Questo percorso è sovente di qualche centimetro, e allora è facile utilizzare l'ionizzazione totale lungo il percorso, a condizione di disporre di una batteria di carica che produce una tensione sufficiente per la saturazione. È così che per il polonio l'azione ionizzante è completamente esaurita a 4*cm* dalla sostanza nell'aria a pressione normale e a temperatura ordinaria. Ma esistono altri gruppi di raggi (raggi  $\beta \in \gamma$ ) che sono assorbiti dall'aria in modo più progressivo, e per i quali l'effetto ionizzante non può in genere esaurirsi. La densità di corrente aumenta in modo continuo con la distanza tra gli elettrodi o con la densità dell'aria, purché la saturazione sia mantenuta, e la distanza tra le piastre rimanga piccola rispetto al loro diametro.

Consideriamo l'ipotesi semplice secondo la quale la ionizzazione varierebbe in funzione della distanza dalla sostanza attiva secondo una legge esponenziale. Questa ipotesi è approssimativamente corretta in alcuni casi. Sia n la concentrazione in ioni alla distanza x dalla sostanza attiva e d la distanza tra le piastre. Si avrà per ipotesi

$$n = n_0 e^{-\lambda x}$$

essendo  $n_0$  la concentrazione degli ioni a contatto della sostanza attiva e  $\lambda$  un coefficiente costante detto *coefficiente di assorbimento*.

Il numero totale Q degli ioni formati tra le piastre per unità di superficie è tale che

$$Q = \int_0^d n dx = \frac{n_0}{\lambda} \left( 1 - e^{-\lambda d} \right)$$

Se  $\lambda$  è molto piccolo, si ha all'incirca  $Q = n_0 d$ ; la ionizzazione è allora uniforme tra le piastre e la corrente di saturazione è proporzionale alla distanza tra di esse. Questo caso è ottenuto con raggi Röntgen o con i raggi molto penetranti delle sostanze radioattive, trascurando la produzione di raggi secondari assorbibili sul metallo degli elettrodi. Se  $\lambda$  ha un valore maggiore, Q aumenta sempre meno rapidamente all'aumentare della distanza tra le piastre mantenendo la saturazione e conservando al condensatore la forma teorica. Il valore limite di Q che è uguale a  $\frac{n_0}{\lambda}$ non è raggiunto teoricamente se non per d che tende all'infinito; tuttavia, quando il coefficiente  $\lambda$  è molto grande, ci si può avvicinare al valore limite con una buona approssimazione, per una distanza tra le piastre gestibile praticamente.

L'effetto ionizzante dei raggi è proporzionale alla pressione p del gas fintanto che l'assorbimento è piccolo, e si può ammettere che  $n_0$  è proporzionale a p. Anche l'esperienza mostra che il coefficiente  $\lambda$ , come definito dalla relazione  $n = n_0 e^{-\lambda x}$ , varia proporzionalmente alla pressione. Si può quindi scrivere

$$n_0 = n'_0 p$$
  $\lambda = \lambda' p$ 

dove  $n'_0 \in \lambda'$  sono costanti indipendenti da p. Si ha allora

$$Q = \frac{n_0'}{\lambda'} \left( 1 - e^{-\lambda' p d} \right)$$

e si vede che Q tende verso un valore limite  $\frac{n_0}{\lambda'}$  per un valore sufficiente del prodotto pd, dove ognuna di queste variabili svolge lo stesso ruolo.

Si può supporre che l'irraggiamento che penetra nel condensatore proviene da una sostanza attiva posta al di fuori di essa e alle distanze  $d_1 e d_2$  dalle due piastre. La grandezza Q si calcola allora con la formula

$$Q = \int_{d_1}^{d_2} n dx = \frac{n_0}{\lambda} \left( e^{-\lambda d_1} - e^{-\lambda d_2} \right) = \frac{n_0'}{\lambda'} \left( e^{-\lambda' p d_1} - e^{-\lambda' p d_2} \right)$$

Si vede che in questo caso Q può passare da un massimo per un certo valore di p dato dalla relazione

$$\frac{dQ}{dp} = n'_0 \left( d_2 e^{-\lambda' p d_1} - d_1 e^{-\lambda' p d_2} \right) = 0$$
$$e^{-\lambda' p (d_1 - d_2)} = \frac{d_1}{d_2}$$

0

La ionizzazione dovuta alle sostanze radioattive non è in genere uniforme nello spazio vicino alla sostanza, ma non è più confinata in uno strato molto sottile nelle sue vicinanze. Se si utilizza un condensatore a piastre la ionizzazione prodotta su alcuni centimetri di lunghezza nelle vicinanze o meno immediate della sostanza, questa ionizzazione non è né completamente uniforme né veramente superficiale; tuttavia può avvicinarsi a uno di questi due tipi, e la curva che rappresenta la relazione tra l'intensità di corrente i e la differenza di potenziale V tra le piastre assume forme simili a quelle che caratterizzano le due tipologie.

E così che si ottiene una curva come quella della figura 3 impiegando un condensatore per il quale la distanza tra le piastre è di 3 cm, nel quale la ionizzazione è ottenuta per mezzo di uno strato uniforme e sottile di ossido di uranio steso sulla piastra inferiore. Se al contrario la distanza tra le piastre è di 10 cm, la curva i = f(V) assume una forma intermedia tra quelle rappresentate nella figure 3 e 7. Si può ottenere una curva che richiama quasi esattamente quella della figura 7, impiegando un condensatore con piastre poste ad una distanza di 10 cm e ionizzando notevolmente l'aria nelle vicinanze di una piastra con un fascio di raggi del polonio paralleli alla piastra e limitati ad un piccolo spessore a contatto con quella. Un analogo risultato sarà ottenuto, se la piastra inferiore è un sottile foglio metallico e se il polonio è posto al di sotto di questo foglio ad una distanza di 3 cm; i raggi del polonio non penetrano in questo caso nel condensatore se non per una lunghezza inferiore a un centimetro.

## CAPITOLO 3

## RADIOATTIVITÀ DELL'URANIO E DEL TORIO. MINERALI RADIOATTIVI

## 3.1. Scoperta della radioattività

La radioattività è una nuova proprietà della materia la cui scoperta è stata fatta nel 1896 da Henri Becquerel. Ecco la storia di questa scoperta la cui importanza per lo sviluppo della Fisica moderna è stata notevole.

L'inizio dei lavori di Becquerel si rifà alle ricerche iniziate dopo la scoperta dei raggi Röntgen sugli effetti fotografici delle sostanze fosforescenti e fluorescenti.

I primi tubi in grado di produrre raggi Röntgen erano tubi senza anticatodo metallico. La sorgente di raggi Röntgen si trovava sulla parete di vetro colpita dai raggi catodici; nello stesso tempo questa parete era fortemente fluorescente. Ci si poteva quindi chiedere se l'emissione di raggi Röntgen non accompagnasse necessariamente la produzione della fluorescenza, qualunque fosse la causa di quest'ultima. Questa idea è stata enunciata per primo da M. Henri Poincarè<sup>1</sup>.

Poco tempo dopo, diversi sperimentatori segnalarono la possibilità di ottenere impressioni fotografiche attraverso carta nera con solfuro di zinco fosforescente, di solfuro di calcio esposto alla luce e di blenda esagonale artificiale fosforescente<sup>2</sup>. Le esperienze citate non sono state più riprodotte malgrado numerosi tentativi. Non si può quindi considerare come provato che il solfuro di zinco e calcio siano in grado di emettere, sotto l'azione della luce, radiazioni invisibili che attraversano la carta nera e agiscono sulle lastre fotografiche.

H. Becquerel ha eseguito esperienze analoghe sui sali di uranio alcuni dei quali sono fluorescenti<sup>3</sup>. Ottenne impressioni fotografiche attraverso carta nera con il bisolfato di uranile e di potassio. Becquerel credette dapprima che questo sale, che è fluorescente, si comportasse come il solfuro di zinco e il solfuro di calcio nelle esperienze che erano descritte. Ma le esperienze successive mostrarono che il fenomeno osservato non era per nulla connesso alla fluorescenza. Non è necessario che il sale sia illuminato; inoltre, l'uranio e tutti i suoi composti, fluorescenti o non, si comportano allo stesso modo, e l'uranio metallico è il più attivo. Becquerel trovò poi che i composti dell'uranio, posti nella più completa oscurità, continuano ad impressionare le lastre fotografiche attraverso carta nera per anni. Becquerel ammise che l'uranio e i suoi composti emettono raggi particolari: *raggi uranici*. Provò che questi raggi possono attraversare schermi metallici sottili e che scaricano i corpi elettrizzati. Fece pure esperienze dalle quali concluse che i raggi uranici subiscono la riflessione, la rifrazione e la polarizzazione.

I lavori di altri fisici, (Elster e Geitel, Lord Kelvin, Schimdt, Rutherford, Beattie e Smoluchowski), hanno confermato ed esteso i risultati delle ricerche di H. Becquerel, tranne per la riflessione, la rifrazione e la polarizzazione dei raggi uranici, i quali non si comportano come la luce, come è stato dapprima riconosciuto da M. Rutherford, e in seguito dallo stesso Becquerel.

## 3.2. Raggi uranici

I raggi uranici possiedono quindi le seguenti proprietà fondamentali: impressionano le lastre fotografiche in assenza di luce; possono attraversare tutte le sostanze solide, liquide e gassose,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Revue gÈnÈrale des Sciences, 30 gennaio 1896.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Henry, Comptes rendus, t. CXXII. - Niewengloski, Comptes rendus, t. CXXII. - Troost, Comptes rendus, t. CXII.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Becquerel, Comptes rendus, 1896 (parecchie Note).

a condizione che lo spessore sia sufficientemente piccolo; attraversano i gas, rendendoli deboli conduttori di elettricità.

Queste proprietà dei composti dell'uranio non sono dovute ad alcuna causa eccitatrice nota. L'irraggiamento sembra spontaneo; non diminuisce di intensità quando si mantengono i composti dell'uranio nell'oscurità completa per anni; non si tratta quindi di una particolare fosforescenza prodotta dalla luce.

La spontaneità e la costanza dell'irraggiamento uranico si presentano come un fenomeno fisico del tutto straordinario. Becquerel ha conservato un pezzo di uranio per parecchi anni nell'oscurità, ed ha constatato che dopo questo tempo l'azione sulla lastra fotografica non aveva subito significative variazioni. MM. Elster e Geitel hanno svolto un'analoga esperienza e hanno pure trovato un'azione costante<sup>4</sup>.

Ho misurato l'intensità dell'irraggiamento dell'uranio utilizzando l'effetto di questo irraggiamento sulla conducibilità dell'aria. Il dispositivo di misura era quello mostrato in figura 32. Un piatto metallico ricoperto da uno strato di uranio in polvere era posto sulla piastra B del condensatore, e si misurava per mezzo di un elettrometro associato a un quarzo piezoelettrico la corrente di saturazione che poteva essere ottenuta tra le piastre. Il disco portante l'uranio non era nell'oscurità, essendo questa condizione mostrata non rilevante nelle esperienze prima citate. Ho ottenuto valori che provano la costanza dell'irraggiamento nei limiti della precisione sperimentale, per una durata di alcuni anni. Misure analoghe di precisione maggiore sono state fatte poi per due anni su un disco campione all'ossido di uranio conservato con particolare cura; l'attività di questo disco è rimasta costante entro l'1% dall'agosto del 1907.

Per queste misure si usa l'irraggiamento totale della sostanza attiva. La distanza tra le piastre del condensatore è di 3 cm. La distanza alla quale si propaga nell'aria il gruppo principale dei raggi dell'uranio, (gruppo  $\alpha$ ), è compresa tra 3 cm e 4 cm; sarebbe quindi preferibile impiegare un condensatore le cui piastre si trovano a 4 cm, al fine di utilizzare l'effetto totale dei raggi  $\alpha$ . Tuttavia già nelle condizioni dell'esperienza i raggi assorbibili dell'uranio sono quasi completamente utilizzati, perché non si constata alcuna influenza apprezzabile della pressione e della temperatura dell'aria contenuta nel condensatore sul valore della corrente.

L'esperienza mostra che l'azione dei composti dell'uranio si manifesta anche attraverso schermi di diverso tipo, a condizione che siano sufficientemente sottili; infatti, il passaggio attraverso tutta la materia produce una riduzione dell'intensità dell'irraggiamento. Questa riduzione o *assorbimento* dipende in prima approssimazione solo dalla densità della materia attraversata e cresce con essa. È in tal modo che l'irraggiamento uranico è in larga parte assorbito attraversando uno spessore d'aria da  $3\,cm$  a  $4\,cm$  o uno spessore di alluminio di circa  $0,02\,mm$ ; una lamina di alluminio il cui spessore è uguale a  $0,01\,mm$  lascia passare una frazione dell'intensità dell'irraggiamento che è uguale al 20% circa di quello totale, eseguendo la misura con il metodo elettrico.

Si vede da ciò che se, per i loro effetti fotografici e il loro potere ionizzante, i raggi uranici assomigliano ai raggi Röntgen, anche se il loro potere di penetrazione attraverso la materia è molto diverso e molto inferiore a quello dei raggi Röntgen; questi ultimi possono, per esempio, propagarsi nell'aria a distanze dell'ordine di 1m e attraversare uno schermo di alluminio di spessore superiore a 1mm.

L'azione esercitata dai composti d'uranio si presenta almeno in prima approssimazione come un irraggiamento, cioè questa azione è fermata da schermi opachi, senza aggirarli; è così che uno schermo frapposto tra la sorgente radiante e una lastra fotografica produce ombra, anche quando non è a contatto immediato della lastra. È tuttavia difficile mettere in evidenza la propagazione rettilinea dell'irraggiamento uranico, poiché è troppo debole perché ci si possa servire di una sorgente di piccole dimensioni posta ad una distanza sufficiente dalla piastra. Le esperienze fatte con le sostanze fortemente radioattive forniscono la prova che i raggi da loro emessi seguono una propagazione rettilinea.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Becquerel, Comptes rendus, t. CXXVIII, p. 771. - Elster e Geitel, Beibl., t. XXI, p. 455.

Le esperienza successive dovute a M. Rutherford<sup>5</sup> mostrano che, contrariamente ai risultati inizialmente annunciati da H. Becquerel, i raggi uranici non subiscono né la riflessione regolare, né la polarizzazione.

La sostanza attiva, ossido di uranio, è ricoperta da uno schermo di piombo spesso, provvisto di una fessure molto stretta. Un fascio di raggi sfugge dalla fessura e si trova delimitato dai suoi bordi. Di fronte alla fessura è posto un prisma il cui spigolo è parallelo alla fessura. Oltre il prisma e ad una distanza di 5mm dalla fessura si trova una lastra fotografica la cui parte sensibile è ruotata verso il basso. La durata dell'esposizione è di 8 giorni. L'impressione visibile dopo lo sviluppo della lastra ha la forma di una striscia nera posta esattamente di fronte alla fessura senza alcun indice di deviazione.

In un'altra esperienza, l'ossido di uranio è posto in fondo ad una cavità scavata in una lastra di piombo A. Una lamina di tormalina molto sottile, con facce parallele all'asse ottico, è posta sulla piastra A; essa è ricoperta da due altre lamine sottili di tormalina, aventi pure loro facce parallele all'asse, e poste a contatto tra loro in modo che per una di esse l'asse ha la stessa direzione di quello della tormalina inferiore, mentre l'altra si trova ad angolo retto rispetto a questa direzione. La metà dell'irraggiamento attraversa quindi due tormaline i cui assi coincidono in direzione, mentre l'altra metà attraversa due tormaline i cui assi sono incrociati. Una lastra fotografica P è posta sulle lamine di tormalina con la parte sensibile rivolta verso il basso. Sull'impressione ottenuta dopo qualche giorno, non si constata alcuna differenza tra le parti che corrispondono alle porzioni di irraggiamento che hanno attraversato rispettivamente le due tormaline sovrapposte.

Esperienze analoghe effettuate da H. Becquerel con l'uranio, e poi con il radio, hanno dato risultati in accordo con i precedenti. Esperienze fatte con specchi concavi non hanno mostrato alcun indice di riflessione regolare. In tutte le esperienze di questo tipo, è necessario escludere con cura l'effetto dei raggi luminosi che sono emessi da certe sostanze radioattive.

## 3.3. Ionizzazione prodotta dai raggi uranici

In un lavoro esteso, M. Rutherford ha mostrato che la conducibilità elettrica dell'aria esposta ai raggi dell'uranio è della stessa natura di quella provocata nell'aria dall'azione dei raggi Röntgen, e che si può, di conseguenza, ammettere che i raggi uranici ionizzano l'aria che attraversano<sup>6</sup>. M. Rutherford ha inoltre mostrato che le mobilità degli ioni prodotti nell'aria dai raggi uranici sono praticamente le stesse di quelle degli ioni generati dai raggi Röntgen. Il metodo di misura impiegato era a corrente gassosa, analogo in linea di principio a quello di cui si è servito in seguito M. Zeleny, e che è stato descritto in questo libro (Cap.I §7). Misure di mobilità fatto dopo questo periodo su ioni prodotti dai raggi Röntgen; si ha quindi una prova ulteriore di questo fatto, dai lavori di M. Townsend, per i quali il coefficiente di diffusione degli ioni nel gas che li contiene è lo stesso in entrambi i casi. Gli ioni di cui qui si tratta sono quelli detti *i piccoli ioni gassosi ordinari*.

Consideriamo il dispositivo sperimentale che è stato rappresentato in figura 32, essendo la sostanza produttrice di corrente un composto di uranio in polvere, steso uniformemente su una piastra metallica, che ha lo stesso diametro della piastra B e che si appoggia su di essa. La piastra A può essere composta da una parte principale centrale che è utilizzata da sola, e da una parte anulare collegata a terra e formante un anello di guardia. Questo dispositivo assicura l'uniformità del campo nella regione utilizzata, così come l'utilizzazione uniforme dell'irraggiamento in questa stessa regione, fintanto che la distanza tra le piastre rimane sufficientemente piccola rispetto al loro diametro. L'intensità di corrente sulla porzione centrale della piastra A è misurata per mezzo di un elettrometro associato ad un quarzo piezoelettrico per diversi valori della differenza di potenziale tra le piastre.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Rutherford, Phil. Mag., 1899.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Rutherford, Phil. Mag., 1899.

Effettuando un certo numero di misure di questo tipo, ci si assicura che la radioattività è un fenomeno misurabile con grande precisione. Non è influenzato dalle oscillazioni della temperatura ambiente o dall'illuminamento della sostanza attiva. L'intensità di corrente che attraversa il condensatore aumenta con la superficie delle piastre e rimane proporzionale ad essa, finché la distanza tra le piastre resta sufficientemente piccola. Essa aumenta con la distanza tra le piastre, ma solo fino a un certo limite; a partire da una distanza compresa tra  $3 \, cm$  e  $4 \, cm$ , la corrente non varia più in modo apprezzabile quando si continua ad aumentare lo scostamento tra le piastre.

Ecco, a titolo d'esempio, alcune curve che rappresentano l'intensità di corrente in funzione del campo medio stabilito tra le piastre per due distanze diverse tra le piastre.



La figura 40 mostra che l'intensità di corrente diviene costante per valori elevati del campo. La figura 41 rappresenta le stesse curve ad un'altra scala e comprende solo i risultati relativi a piccole differenze di potenziale. All'inizio la curva è rettilinea; il quoziente tra l'intensità di corrente e la differenza di potenziale è costante per piccole tensioni e rappresenta la conduttanza iniziale tra le piastre.



È quindi possibile distinguere due costanti caratteristiche del fenomeno osservato: 1° la conduttanza iniziale per piccole differenze di potenziale; 2° la corrente limite per grandi differenze di potenziale. È la corrente limite o di saturazione che è stato adottata come misura della radioattività, dapprima nelle mie ricerche, e poi nella maggior parte dei lavori ulteriori nello stesso campo. Questa corrente poteva essere ottenuta per una tensione di 400 o 500V, con una distanza tra le piastre di 3 cm, e con la sostanza attiva composta di uranio o di una sostanza di analoga attività.

Oltre alla differenza di potenziale che si stabilisce tra le piastre, esiste tra queste ultime una forza elettromotrice di contatto, e queste due sorgenti di corrente sommano i loro effetti; è per questo che il valore assoluto dell'intensità di corrente cambia con il segno della differenza di potenziale esterna. Quando quest'ultima è nulla, non si produce alcuna corrente, e se l'elettrometro non è mantenuto allo zero, tende ad avere una deviazione fissa per la quale la corrente si annulla e che permette di misurare la forza elettromotrice di contatto tra le due piastre. Si può ammettere che per i campi deboli la corrente che sarebbe stata ottenuta con il solo effetto della differenza di potenziale esterna è la metà della corrente ottenuta per i due versi di questa. È la corrente così calcolata che è stata utilizzata per la costruzione delle curve. Quando la differenza di potenziale esterna diviene molto grande, l'effetto della forza elettromotrice di contatto, che non supera 1V, diviene trascurabile, e l'intensità di corrente è allora la stessa per qualunque verso del campo tra le piastre.

Si vede che la curva i = f(V) assume, nelle condizioni dell'esperienza, una forma che corrisponde ad una produzione di ioni in volume, non allontanandosi molto da una distribuzione uniforme. Tuttavia è certo che la ionizzazione è in queste condizioni particolarmente intensa vicino alla piastra attiva. Con distanze tra le piastre maggiori, è possibile ottenere curve che evidenziano nettamente questo fatto; per i campi deboli la corrente cresce allora più rapidamente della differenza di potenziale tra le piastre, e l'intensità di corrente dipende dal verso del campo in modo tale che è maggiore quando la piastra attiva è carica negativamente rispetto al caso opposto, in condizioni lontane dalla saturazione; questa asimmetria risulta dalla differenza di mobilità tra gli ioni positivi e negativi.

Come già indicato, l'irraggiamento uranico è costante nei limiti di tempo in cui si eseguono le osservazioni e nei limiti di precisione delle esperienze. Questa precisione non può in realtà essere valutata al 2 o 3% per le esperienze fatte all'inizio e per parecchi anni successivi; essa è dell'1% per le esperienze più recenti e per quelle entro due anni e mezzo. La costanza dell'irraggiamento uranico è stato un motivo di stupore profondo per i fisici che per primi si sono interessati alla scoperta di H. Becquerel. Questa costanza sembra infatti sorprendente; l'irraggiamento non sembra variare spontaneamente con il tempo, e non è influenzato dalla variazione delle condizioni esterne come l'illuminamento o la temperatura. H. Becquerel ha constatato che una sfera di uranio, collegato ad un elettroscopio e sospeso per mezzo di una cassa collegata a terra e circondato da acqua a temperatura variabile, si scarica assai rapidamente, quando è a 7° e a 83°. In questa esperienza i raggi dell'uranio erano quasi completamente assorbiti dall'aria. Esperienze fatte alla temperatura dell'aria liquida, e la cui interpretazione è meno diretta, saranno descritti in seguito. Esse hanno portato ad ammettere l'indipendenza dell'irraggiamento dalla temperatura entro limiti molto ampi. Diversi autori hanno constatato che non si modificava l'intensità dell'irraggiamento sottoponendo i composti d'uranio ad una illuminazione intensa per mezzo della luce ordinaria p della luce ultravioletta. Ci si poteva quindi chiedere quale fosse la causa che determinava l'irraggiamento.

Tra le loro proprietà i raggi uranici sembrano analoghi a certi altri irraggiamenti noti. Li si potevano avvicinare ai raggi catodici, ai raggi positivi, ai raggi Röntgen o ai raggi secondari emessi dai metalli quando sono colpiti dai raggi Röntgen. Per distinguere tra queste diverse ipotesi, era necessario uno studio più approfondito, e questo studio era reso difficile, se non impossibile, dalla piccolezza dell'irraggiamento. Si sa oggi che tutte le analogie indicate si applicano all'irraggiamento dei corpi radioattivi. Se in particolare i raggi uranici fossero raggi secondari dovuti ad un irraggiamento molto penetrante che attraversa lo spazio e in grado di essere assorbiti e trasformati dall'uranio, si potrebbe, per esempio, cercare nel Sole l'origine di questo irraggiamento eccitatore, e pensare che se penetrano qualsiasi cosa, potrebbero essere assorbiti interamente o parzialmente attraversando l'intera terra. Partendo da questa idea, MM. Elster e Geitel, seguendo la stessa idea, hanno misurato l'intensità dell'irraggiamento dell'uranio alla superficie del suolo e nel fondo di una miniera profonda 850m; nei due casi hanno ottenuto lo stesso risultato.

## 3.4. Studio dei composti dell'uranio

Ho intrapreso nel 1897 un lavoro che intendeva ricercare se le proprietà curiose dell'uranio si ritrovassero in altri corpi. Il dispositivo sperimentale impiegato era quello della figura 32. Diversi materiali erano polverizzati e stesi in strato uniforme su piastre simili, aventi lo stesso diametro della piastra B destinata ad essere posta su quella con il materiale da essa portato. Si misurava, con il metodo del quarzo piezoelettrico, la corrente di saturazione prodotta nel condensatore AB. La distanza tra le piastre era di 3 cm e il loro diametro di 8 cm.

Ho dapprima esaminato in successione diversi composti di uranio. H. Becquerel aveva già constatato che i composti d'uranio sono tutti attivi e aveva concluso che la loro attività era dovuta alla presenza dell'elemento uranio; ha pure mostrato che l'uranio è più attivo dei suoi composti; le sue esperienze erano eseguite con il metodo radiografico e non comportavano misure. Ho ripreso queste esperienze con il metodo elettrico indicato, ed ecco i valori che ho ottenuto con diversi composti dell'uranio; ho indicato con i l'intensità della corrente in ampère:

	$i \cdot 10^{11}$
Uranio metallico (contenente carbone)	2,3
Ossido di uranio nero $U^2 O^5$	2, 6
Ossido di uranio verde $U^3 O^8$	1,8
Acido uranico idrato	0, 6
Uranato di sodio	1, 2
Uranato di potassio	1, 2
Uranato di ammonio	1,3
Solfato di uranioso	0,7
Solfato di uranile e di potassio	0, 7
Azotato di uranile	0,7
Fosfato di rame e uranio	0,9
Ossisolfuro di uranio	1, 2

Lo spessore dello strato del composto di uranio impiegato influisce poco, purché lo strato sia continuo. Ecco alcune esperienze:

	Spessore dello strato	$i \cdot 10^{11}$
Ossido di uranio	0,5 <i>mm</i>	2,7
Ossido di uranio	3,0	3,0
Uranato di ammonio	0,5	1,3
Uranato di ammonio	3,0	1,4

Si può concludere che l'assorbimento dei raggi uranici da parte della materia che li emette è molto forte, poiché i raggi provenendo da strati profondi non possono produrre un effetto notevole. Si vede anche che per confrontare approssimativamente l'attività di diversi composti, basta impiegare strati di materiale il cui spessore è dell'ordine di 0,5 mm. La corrente di saturazione che si può ottenere con l'ossido di uranio nero  $U^2O^3$  in un condensatore avente le dimensioni indicate sopra, è dell'ordine di  $10^{-11}A$ .

Esaminando i valori relativi ai diversi composti di uranio, si constata che, in generale, l'attività aumenta con la percentuale di uranio. Inoltre, diversi campioni di un certo composto hanno una attività molto simile.

## 3.5. Radioattività del torio

Era interessante ricercare se, oltre ai composti dell'uranio, esistono altre sostanze in grado di emettere raggi analoghi ai raggi uranici. Questa ricerca è stata fatta da Schmidt e da me. Si constata che i diversi prodotti puri, metalli, sali e ossidi si mostrano in genere inattivi. Esiste tuttavia una classe di corpi la cui attività è confrontabile con quella dei composti dell'uranio; questi sono i *composti del torio*. Questo risultato è stato dapprima annunciato da Schmidt<sup>7</sup>. Da parte mia ho fatto uno studio molto completo al riguardo, e sono giunta allo stesso risultato di M. Schmidt il cui lavoro mi era ancora sconosciuto<sup>8</sup>.

Il risultato di questi lavori è che i composti del torio emettono raggi in grado di ionizzare i gas, di impressionare lastre fotografiche e di attraversare schermi molto sottili di materia solida. L'emissione presenta grandi analogie con l'emissione uranica; analogamente anche questa sembra spontanea, permanente e legata alla presenza di un certo elemento semplice, il torio.

È in questo periodo che è parso necessario trovare un nome destinato ad indicare la nuova proprietà della materia scoperta da H. Becquerel sui composti dell'uranio, ma che non appariva limitata a tali composti. Si può dire che i composti dell'uranio e del torio emettono *raggi Becquerel*. Io ho chiamato *radioattive* le sostanze che danno luogo ad una tale emissione, e ho dato il nome di *radioattività* alla nuova proprietà della materia, manifestata da tali sostanze. Questo nome, che è stato utilizzato per la prima volta nella pubblicazione relativa alla scoperta del polonio<sup>9</sup>, è stato poi generalmente adottato.

L'ordine di grandezza delle correnti ottenute con i composti del torio è lo stesso dei composti dell'uranio. Tuttavia il fenomeno presenta caratteristiche più complesse delle precedenti.

I valori che ho ottenuto con i composti del torio mi hanno permesso di constatare:

- (1) che lo spessore dello strato impiegato ha un'influenza notevole, soprattutto con l'ossido;
- (2) che il fenomeno non è regolare a meno di impiegare uno strato attivato sottile (0, 25 mm) per esempio). Al contrario, quando si impiega uno strato spesso (6mm), si ottengono numeri oscillanti tra limiti estesi, soprattutto nel caso dell'ossido:

	spessore dello strato	$i \cdot 10^{11}$
Ossido di torio	0,25 <i>mm</i>	2, 2
"	0,5	2,5
"	2,5	4,7
"	3,0	5,5 in media
"	6,0	5, 5
Solfato di torio	0,25	0,8

Il fenomeno comporta una causa di irregolarità che non esiste nel caso dei composti dell'uranio. I valori ottenuti da uno strato di ossido di 6mm di spessore variano tra 3,7 e 7,3.

I raggi torici considerati nel loro insieme sono più penetranti dei raggi uranici, e i raggi emessi dall'ossido di torio in strato spesso sono più penetranti di quelli emessi in strato sottile. Ecco, per esempio, i valori che indicano la frazione di irraggiamento che trasmette una lamina di alluminio dello spessore di  $0,01\,mm$ .

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Schmidt, Annalen d. Physik, 1898.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Madame Curie, Comptes rendus, aprile 1898.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Comptes rendus, luglio 1898.

	Frazione
	dell'irraggiamento
	trasmesso dalla
	lamina
	0,18
	0,20
	0,20
	0,21
0,25 <i>mm</i>	0,38
0, 5	0,47
3,0	0,70
6,0	0,70
0,25	0,38
	$0,25 mm \\ 0,5 \\ 3,0 \\ 6,0 \\ 0,25$

Con i composti di uranio, l'assorbimento è lo stesso per ognuno di essi, e ciò indica che i raggi emessi dai diversi composti sono della stessa natura.

Le particolarità della radiazione torica sono state l'oggetto di pubblicazioni molto esaurienti. M. Owens<sup>10</sup> ha mostrato che la costanza della corrente se non dopo un tempo molto lungo in un dispositivo chiuso, e che l'intensità di corrente è fortemente ridotta dall'azione di una corrente d'aria (ciò che non avviene per i composti dell'uranio). M. Rutherford ha svolto esperienze analoghe e le ha interpretate ammettendo che il torio e i suoi composti emettono non solo raggi, ma anche una *emanazione*, costituita da particelle estremamente tenui, che rimangono radioattive per qualche tempo dopo la loro emissione e possono essere trasportate da una corrente d'aria<sup>11</sup>. L'emanazione si comporta quindi come un gas radioattivo costantemente emesso dai composti del torio.

Questa ipotesi spiega le irregolarità che si osservano quando si opera con uno strumento che non è completamente chiuso; i movimenti d'aria inevitabili bastano a trasportare l'emanazione accumulata tra le piastre, ciò che produce un cambiamento nell'intensità dell'irraggiamento utilizzato nello strumento.

Quando lo strato di materiale radioattivo (ossido di torio), è sottile, le irregolarità sono poco importanti; siamo quindi portati ad ammettere che l'emanazione si libera da tutta la massa attiva, mentre l'irraggiamento proviene principalmente dagli strati superficiali; si aumenta quindi l'importanza dell'irraggiamento dovuto alla presenza dell'emanazione, rispetto a quella dell'irraggiamento emesso dalla materia solida, quando si fa aumentare lo spessore dello strato attivo.

L'emanazione emessa dai composti del torio non persiste indefinitamente; essa scompare spontaneamente in funzione del tempo, in modo tale che l'intensità dell'irraggiamento che emette dimezza in un minuto. L'emanazione può diffondersi nel gas; può anche attraversare le sostanze porose come la carta, ma non attraversa il vetro o la mica anche di piccolo spessore.

I composti dell'uranio non sembrano emettere una emanazione analoga a quella emessa dai composti del torio; l'intensità dell'irraggiamento tra le piastre non è influenzata dalle correnti d'aria. È vero che quando si fa passare una corrente gassosa su un composto di uranio, la conducibilità del gas trasportato non scompare all'istante, ma la velocità di scomparsa di questa conducibilità è la stessa di quella che si avrebbe per un gas ionizzato dai raggi Röntgen; è la velocità di ricombinazione degli ioni contenuti nel gas. Al contrario, i gas che hanno avuto contatto con i composti del torio possiedono una conducibilità che rimane molto più a lungo (per circa 10 minuti), e bisogna ammettere che oltre agli ioni formatisi, se ne continuano a formare altri, essendo la sorgente nel gas stesso, e la velocità di produzione diminuisce in funzione del tempo secondo una legge esponenziale che la fa tendere a zero.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Owens, Phil. Mag., ottobre 1899.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Rutherford, Phil. Mag., gennaio 1900.

La produzione dell'emanazione dai composti del torio è un fenomeno che avviene in modo correlato al fenomeno della *radioattività indotta*. È stato stabilito, infatti, che tutta la sostanza messa a contatto con l'emanazione acquista una radioattività temporanea, detta *indotta*, indipendente dalla natura della sostanza. Questa radioattività indotta scompare con il tempo secondo una legge determinata quando la sostanza attivata sottratta all'azione dell'emanazione. Lo studio dettagliato dell'emanazione del torio e della radioattività indotta verrà affrontato nei Capitoli VI e VII.

La radioattività dei composti del torio è permanente. Si vedrà tuttavia che l'attività dei sali di torio subisce variazioni molto lente nel corso degli anni.

## 3.6. La radioattività è una proprietà atomica. È un fenomeno generale?

La radioattività dei composti dell'uranio e del torio si presenta come una proprietà atomica di questi elementi. Ho eseguito un grande numero di misure dell'attività di questi composti in diverse condizioni. L'attività è sempre collegata alla presenza di elementi uranio e torio, e non è eliminata né da cambiamenti di stato fisico né da trasformazioni chimiche. Le combinazioni chimiche e le mescolanze contenenti uranio e torio sono tanto più attive quanto più contengono una maggiore proporzione di questi metalli, mentre tutta la materia inattiva agisce a sua volta come materia inerte e che assorbe l'irraggiamento. Si vedrà più avanti che si possono effettuare operazioni chimiche che comportano una modifica temporanea della radioattività di un composto di uranio o di torio; ma queste modifiche non rimangono, e la sostanza riprende progressivamente le sue proprietà iniziali. Si vedrà nello stesso tempo quale è l'interpretazione più verosimile di queste variazioni di attività.

Ho cercato se esistono sostanze sostanza radioattive diverse dai composti di uranio e torio. Ho iniziato questa ricerca pensando che fosse assai poco probabile che la radioattività, considerata come una proprietà atomica, appartenesse ad una certa specie di materia, che escludesse tutte le altre. Le misure che ho fatto mi hanno permesso di dire che per gli elementi chimici attualmente considerati come tali, compresi i più rari e ipotetici, i composti da me studiati sono sempre stati almeno 100 volte meno attivi nel mio strumento dell'uranio metallico, Nel caso di elementi diffusi, ho studiato numerosi composti; nel caso di corpi rari, ho studiato i composti che mi sono potuta procurare.

Ecco l'elenco delle sostanze che hanno fatto parte del mio studio sotto forma di elemento o di combinazione:

- Tutti i metalli o metalloidi facilmente reperibili e alcuni, più rari, prodotti puri, provenienti dalla collezione dell'École de Physique e de Chimie industrielle della città di Parigi.
- (2) I seguenti corpi rari: gallio, germanio, neodimio, praseodimio, niobio, scandio, gadolinio, erbio, samario e rubidio (campioni prestati da Demarçay); ittrio, itterbio con nuovo erbio (campioni prestati da M. Urbain).
- (3) Un gran numero di rocce e di minerali

Il dispositivo sperimentale utilizzato era lo stesso degli studi precedenti. Per poter misurare correnti più piccole di quelle che si ottengono con i composti dell'uranio e del torio, si esaminava con attenzione l'effetto ottenuto in assenza di tutte le sostanze attive. Questo effetto era praticamente nullo, poiché gli strumenti e l'aria del laboratorio non erano attivi, e lo strumento di misura non era molto sensibile per rivelare la ionizzazione spontanea dell'aria in condizioni normali.

Nei limiti di sensibilità del mio strumento non ho trovato sostanze semplici diverse dall'uranio e dal torio, dotate di radioattività atomica. Consideriamo dapprima alcune esperienze realizzate con il fosforo. Il fosforo bianco umido o secco, posto tra le piastre del condensatore di misura, rende conduttrice l'aria tra queste piastre<sup>13</sup>.

Non lo si deve tuttavia considerare come radioattivo alla stregua dell'uranio e del torio. Il fosforo, infatti, in queste condizioni, si ossida ed emette raggi luminosi, mentre i composti di uranio e torio sono radioattivi senza subire alcuna modifica chimica apprezzabile con i metodi conosciuti. Inoltre il fosforo non è attivo né allo stato di fosforo rosso né come combinazione; la conducibilità che comunica all'aria non costituisce quindi una proprietà atomica dell'elemento fosforo.

L'azione del fosforo è stata studiata da numerosi fisici; un lavoro particolarmente completo è stato pubblicato da M. Bloch<sup>14</sup>. Risulta da tali lavori che il fosforo, ossidandosi in presenza dell'aria, produce ioni molto poco mobili che rendono l'aria conduttrice e provocando facilmente la condensazione del vapore acqueo semplicemente saturante. Questi ioni possiedono una massa molto maggiore di quella dei piccoli ioni formati nei gas dai raggi Röntgen o Becquerel; benché invisibile alla luce di un arco elettrico. La loro mobilità è di circa 1000 volte inferiore di quella dei piccoli ioni, e il loro coefficiente di ricombinazione è pure circa 1000 volte minore di questi ultimi. Quando l'aria è umida, questi ioni formano agglomerati ancora più grossi, e l'aria contiene allora una specie di fumo visibile. La produzione di ioni è legata al fenomeno di ossidazione; accompagna quindi una reazione chimica ben nota.

L'ossidazione del fosforo non è la sola reazione chimica che determina una produzione di ioni. Altre situazioni dello stesso tipo sono in realtà note. Così il solfato di chinino riscaldato produce, durante il suo raffreddamento, la scarica di corpi elettrici posti nelle sue vicinanze<sup>15</sup>. Contemporaneamente la sostanza subisce l'idratazione ed emette raggi luminosi. Quando la sostanza subisce un rapido innalzamento di temperatura, produce anche la conducibilità dell'aria ad essa vicina. La produzione di ioni che avviene in queste esperienze è legata alle reazioni chimiche di idratazione e di disidratazione del solfato di chinino, e non appartiene come proprietà atomica ad alcuno dei corpi semplici che formano questo sale.

Si trova un altro esempio di produzione di ioni nei fenomeni di elettrolisi. I gas che si liberano durante l'elettrolisi sono leggermente conduttori; essi contengono ioni di piccola mobilità, o grossi ioni, che sono analoghi a questi prodotti in presenza del fosforo per il valore della loro mobilità e del loro coefficiente di ricombinazione e perché determinano la condensazione del vapore acqueo saturante<sup>16</sup>.

In alcuni dei casi esaminati, e dove si tratta di una produzione di ioni che accompagna una reazione chimica, non si è potuto constatare una emissione di raggi dotata di un potere di penetrazione confrontabile con quello dei raggi Becquerel. L'azione ionizzante del fosforo o del solfato di chinino non avviene attraverso uno schermo solido, per quanto sottile lo si prenda; essa è bloccata da uno spessore si alluminio uguale a soli 0,003 mm; questi corpi non impressionano più lastre fotografiche protette da carta nera contro la luce che emettono.

Per concludere che una sostanza è radioattiva, non basta quindi constatare che la ionizzazione dell'aria è aumentata nelle sue vicinanze, e questo è ancora vero quando non si constata che la ionizzazione è legata ad una reazione chimica. È così che alcune sostanze, lo zinco, il fluoro, emettono ioni negativi quando li si illumina con luce ultravioletta. Si sa anche che i corpi caldi emettono ioni positivi e negativi. Infine i corpi incandescenti possono emettere

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>Madame Curie, Revue générale des Sciences, 1899.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>Elster e Geitel, Wied. Ann., 1890.

 $<sup>^{14}\</sup>mathrm{Bloch},$  Tesi presentata alla Facoltà di Scienze di Parigi.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Le Bon, Comptes rendus, 1900; Miss Fanny Cook Gates, Phys. Rev., 1904.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>Townsend, Ions, electrons, corpuscules.

ERALE?

87

raggi ultravioletti di periodo molto corto che sono molto assorbiti dall'aria e le forniscono una certa ionizzazione. In tutti questi casi, la produzione di ioni nelle vicinanze del corpo considerato non è spontanea, ma stimolata da una causa eccitatrice come l'azione della luce o un innalzamento di temperatura. Inoltre, l'azione della sostanza è intimamente legata ad un certo stato molecolare; un metallo che emette ioni negativi sotto l'effetto di raggi ultravioletti perde questa proprietà quando si trova allo stato di combinazione, e il fenomeno e così sensibile che l'emissione dipende essenzialmente dalle condizioni della superficie e si trova influenzato da una ossidazione impercettibile di quest'ultima.

I fenomeni di produzione di ioni che dipendono dallo stato molecolare sono, in generale, influenzati dalla temperatura.

La facoltà di produrre una impressione su una lastra fotografica non può servire da sola da criterio per stabilire la radioattività di una sostanza. Si conosce oggi un gran numero di sostanze, in grado di produrre tali impressioni al riparo dalla luce dopo un tempo più o meno lungo; queste sono, per esempio, alcuni metalli: zinco, alluminio e parecchi corpi organici: resine ed essenze<sup>17</sup>. È difficile riconoscere la reale natura di questi fenomeni, spesso estremamente deboli. Si è cercato di spiegarli con la formazione di gas o vapori aventi proprietà riduttrici. Qualunque sia, è certo che si ha a che fare con fenomeni che dipendono dallo stato molecolare delle sostanze e dalla temperatura, e non possiedono alcuna caratteristica atomica.

Le sostanze che sono state chiamate radioattive sono quelle che emettono spontaneamente raggi Becquerel, dove l'emissione è legata ad una specie di atomi determinati. La spontaneità dell'emissione e il suo carattere atomico sono quindi le caratteristiche essenziali della radioattività.

La radioattività dei composti dell'uranio e del torio sembra permanente. Si conoscono tuttavia sostanze che, pur rientrando nella categoria dei corpi radioattivi in base alla definizione appena data, non sembrano avere una radioattività permanente. Tale è il polonio che non è ancora stato isolato, ma che si ottenuto mescolato a sostanze inattive; la radioattività di queste mescolanze scompare lentamente con il tempo. Non dobbiamo quindi considerare la permanenza dell'irraggiamento come una caratteristica indispensabile per riconoscere la presenza di una sostanza radioattiva. In base alle moderne teorie della radioattività, si deve tuttavia pensare che sia una proprietà inseparabile della materia che ne è provvista, e che, se la radioattività scompare, è perché scompare la materia stessa. In questa teoria gli elementi radioattivi sono composti da atomi instabili che si distruggono emettendo raggi Becquerel e formando altri atomi di peso atomico inferiore; la radioattività sembra tanto più permanente quanto la velocità di distruzione è piccola.

Abbiamo designato con raggi Becquerel l'insieme dei raggi che possono essere emessi spontaneamente da certi atomi, in particolare da quelli dell'uranio e del torio. Si sa oggi che questi raggi non sono tutti dello stesso tipo, ma possono appartenere a tre tipi diversi, ognuno dei quali è analogo a uno dei tre tipi di raggi prima conosciuti: raggi catodici, raggi positivi, raggi Röntgen. I raggi dei primi due tipi sono di natura corpuscolare, essendo costituiti rispettivamente da elettroni negativi in movimento rapido (raggi catodici), e da particelle cariche positivamente dotate di un moto rapido (raggi positivi). L'uranio e il torio emettono, come si vedrà, i tre tipi di raggi; sembra tuttavia che non sia una caratteristica fondamentale dell'emissione, e che l'emissione di raggi positivi è la sola che si constata con il polonio quando si considerano solo i raggi dotati di potere di ionizzazione; ma una ricerca più approfondita ha mostrato che il polonio emette anche elettroni negativi la cui velocità è insufficiente per caratterizzarli come raggi ionizzanti.

Se i corpi radioattivi sono in via di trasformazione, questa non può essere di tipo chimico solito; essa deve verificarsi nell'atomo stesso, poiché la radioattività è un fenomeno atomico. Sarà il primo esempio della modifica sotto i nostri occhi della struttura interna di questo edificio

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>Russell, Proc, Roy. Soc., 1897.

materiale che è l'atomo, edificio alquanto più stabile della molecola, a tal punto che lo si poteva considerare come immutabile nelle attuali condizioni dell'universo. Secondo questo modo di vedere, la base per la definizione di corpo radioattivo si trova del tutto specificata; vi è radioattività quando vi è emissione di raggi Becquerel collegata ad una trasformazione atomica spontanea. Si può supporre l'esistenza di elementi che proverebbero una trasformazione atomica senza emettere raggi Becquerel, cioè senza essere radioattivi.

Alcuni lavori recenti portano ad ammettere che la radioattività appartiene in forma molto piccola a tutte le sostanze. Questa supposizione non ha nulla di inverosimile, se si considera che conosciamo corpi come il radio la cui attività è, a parità di peso, più di un milione di volte maggiore di quella dell'uranio. Si sa anche quanto grandi siano le differenze che si manifestano tra le proprietà magnetiche di corpi come il ferro, da una parte, e dei metalli debolmente magnetici come il rame, dall'altra. Tuttavia l'identità dei fenomeni osservati su diversi materiali con il fenomeno della radioattività atomica non può ancora essere considerato come accertato. La dimostrazione è resa più difficile dal fatto che, in base alle nostre attuali conoscenze, alcuni materiali radioattivi, e in particolare il torio e il radio, sono molto diffusi nel terreno; le emanazioni radioattive di questi corpi sono sempre contenuti nell'aria atmosferica.

I risultati di recenti ricerche portano tuttavia ad attribuire al potassio una radioattività atomica circa 1000 volte minore di quella dell'uranio; lo stesso fatto è stato constatato con il rubidio.

L'uranio e il torio sono i due elementi che erano riconosciuti come radioattivi prima della scoperta delle nuove sostanze radioattive da parte di P. e M. Curie. Questi elementi sono quelli che possiedono il maggior peso atomico (240 e 232). Si trovano molto spesso negli stessi minerali.

## 3.7. Minerali radioattivi

Ho esaminato con il mio strumento numerosi minerali; alcuni di loro si sono mostrati attivi, tra gli altri la pechblenda, la calcolite, l'autunite, la monazite, la torite, l'orangite, la fergusonite, la cleveite, ecc. Ecco una Tabella che dà in ampère l'intensità i della corrente ottenuta con l'uranio metallico e con diversi minerali:

	$i \times 10^{-11}$
Uranio	2,3
Pechblenda di Johanngeorgenstadt	8,3
Pechblenda di Joachinstal	7,0
Pechblenda di Pzibran	6, 5
Pechblenda di Cornwallis	1,6
Cleveite	1, 4
Calcolite	5,2
Autunite	2,7
Diverse toriti	$ \left\{\begin{array}{c} 0,1\\ 0,3\\ 0,7\\ 1,3\\ 1,4 \end{array}\right. $
Orangite	$\binom{1,4}{2,0}$
Monazite	0,5
Xenotime	0,03
Eschinite	0,7
Fergusonite, 2 campioni	$\begin{cases} 0,4\\0,1 \end{cases}$
Samarschite	1,1
Niobite, 2 campioni	$\left\{\begin{array}{c}0,1\\0,3\end{array}\right.$
Tantalite	0,02
Carnotite	6,2
Torianite	5,0

La corrente ottenuta con l'orangite (minerale di ossido di torio) variava molto con lo spessore dello strato utilizzato. Aumentando questo spessore da  $0,25\,mm$  a  $6\,mm$ , si faceva crescere la corrente da 1,8 a 2,3.

Tutti i minerali che si sono mostrati radioattivi contengono uranio o torio; la loro attività non aveva quindi nulla di sorprendente, ma l'intensità del fenomeno per alcuni minerali era inattesa. Si trovano pechblende (minerali di ossido di uranio) che sono 4 volte più attive dell'uranio metallico. La calcolite (fosfato di rame e di uranio cristallino) è 2 volte più attiva dell'uranio. L'autunite (fosfato di uranio e di calce) è pure più attiva dell'uranio. Questi fatti erano in disaccordo con i risultati relativi ai corpi semplici e ai loro composti, risultati secondo i quali nessun minerale avrebbe dovuto mostrarsi più attivo dell'uranio o del torio.

Per chiarire questo punto, ho preparato della calcolite artificiale con il procedimento di Debray, partendo dai prodotti puri. Questo processo consiste nel mescolare una soluzione di azotato di uranile con una di fosfato di rame nell'acido fosforico, e nello scaldarle fino a  $50^{\circ}$  o  $60^{\circ}$ . Dopo un certo tempo, si formano cristalli di calcolite nel liquido<sup>18</sup>. La calcolite così ottenuta possiede una attività del tutto normale, essendo assegnata la sua composizione; essa è 2,5 volte meno attiva dell'uranio.

Diviene perciò molto probabile che se la pechblenda, la calcolite, l'autunite, hanno una attività così grande, è perché queste sostanze racchiudono una piccola quantità di materia fortemente radioattiva, diversa dall'uranio, dal torio e dagli elementi semplici attualmente noti. Ho pensato che, se fosse effettivamente così, potevo sperare di estrarre questa sostanza dai minerali con i procedimenti ordinari dell'analisi chimica.

L'analisi dei minerali prima d'allora, era stata fatta intorno all'1 o 2%, e non si poteva sperare di trovare in uno di essi un elemento nuovo in proporzione maggiore. In compenso si poteva pensare che la nuova sostanza fosse particolarmente interessante a causa della sua radioattività

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>Debray, Ann. de Chim. e de Phys., 3<sup>a</sup> serie, L. LXI, p. 445.

che doveva essere sufficiente a produrre, malgrado la piccola frazione di materia presente, un effetto molto più importante di quello dell'ossido di uranio contenuto nella pechblenda. L'esperienza ha mostrato che le previsioni erano ben al di sotto della realtà; all'inizio delle ricerche che seguirono non potevamo prevedere, P. Curie ed io, che si trattasse di una tale diluizione dell'elemento ipotetico e di una radioattività così grande. Parecchi anni sono stati necessari per raggiungere completamente lo scopo perseguito e per dimostrare in modo indiscutibile che i minerali di uranio contengono almeno un elemento fortemente radioattivo che è nuovo nel senso che la Chimica attribuisce a questa espressione.

## CAPITOLO 4

## LE NUOVE SOSTANZE RADIOATTIVE

#### 4.1. Nuovo metodo di ricerca di elementi chimici basato sulla radioattività

I risultati dello studio dei minerali radioattivi, presentati nel Capitolo precedente, ci hanno obbligato, P. Curie ed io, a cercare di estrarre dalla pechblenda una nuova sostanza radioattiva. Il nostro metodo di ricerca era basato solo sulla radioattività, poiché non conoscevamo alcun altro carattere distintivo della sostanza ipotetica. L'esperienza ci ha insegnato che il nuovo metodo così ideato era anche il solo che poteva offrire un risultato nel caso reale; i metodi prima noti si sarebbero mostrati inefficaci nella ricerca di un elemento alquanto diluito di cui avevamo potuto sospettare l'esistenza.

Ecco come ci si può servire della radioattività per una ricerca di questo tipo: si misura l'attività di un prodotto, si effettua su di esso una separazione chimica, si misura la radioattività di tutti i prodotti ottenuti, e si vede se la sostanza radioattiva è rimasta totalmente con uno dei due, o se invece si è divisa tra loro e in quale proporzione. Le prime operazioni chimiche effettuate ci hanno subito mostrato che era possibile ottenere un arricchimento nella materia attiva, come avevamo sperato.

L'attività delle sostanze era misurata su prodotti solidi e ben essiccati, stesi come polvere su dischi metallici, come nelle ricerche precedenti. Lo spessore dello strato attivo deve essere sufficiente perché la corrente non presenti significative variazioni con lo spessore. Questa condizione è, in generale, realizzata con spessori al di sotto di 1*mm*.

Per valutare la proporzione di materia attiva contenuta nelle diverse sostanze risultanti da una operazione, consideriamo di solito un valore detto prodotto di radioattività; questo valore è il prodotto del peso per l'attività della materia considerata in unità arbitrarie. Quando si è eseguita l'operazione e l'attività delle parti ottenute è stata misurata, il prodotto di radioattività primitiva deve essere riottenuto nella somma dei prodotti di radioattività relativa alle sostanze risultanti. Abbiamo sempre impiegato questo metodo di calcolo nei primi trattamenti che ci sono serviti per orientare le nostre ricerche, e ciò si è rivelato estremamente utile; ritroviamo, in genere, con grande esattezza il prodotto di radioattività, e siamo così certi di non aver perso materia attiva, o di poter controllare una eventuale perdita. Abbiamo ricavato una preziosa indicazione sull'importanza relativa delle diverse parti ottenute dopo ogni trattamento. Si sa oggi che questi calcoli possono essere soggetti ad errori, e che, tra i materiali radioattivi, quello che si desidera conservare non è sempre quello più attivo nel momento delle misure. Certi trattamenti separano, infatti, sostanze molto attive la cui attività scompare poco alla volta, mentre la sostanza rimanente, poco attiva dopo il trattamento, acquista poi progressivamente una attività durevole. Malgrado ciò, il metodo indicato offre notevoli vantaggi per il trattamento generale di minerali e per diversi trattamenti particolari relativi ad una sola sostanza, per esempio il radio. Basta prendere nei diversi casi le precauzioni legate alla natura delle sostanze presenti. Se si considera inoltre come possibile la presenza di una sostanza radioattiva sconosciuta, è necessario conservare tutte le parti trattate, indipendentemente dalla loro attività iniziale, e seguire il valore di tale attività per un tempo sufficiente, onde assicurarsi di una possibile evoluzione interessante.

Il metodo indicato offre indicazioni confrontabili, in una certa misura, a quelle che potrebbe fornire l'analisi spettrale. Tuttavia sembra, *a priori*, che, se si può scoprire in tal modo un corpo radioattivo, non si può distinguere tra parecchi corpi radioattivi. L'evolversi dello studio della radioattività ha mostrato che una distinzione è, al contrario, perfettamente possibile, perché le diverse sostanze si distinguono per il tipo di attività e possono essere caratterizzate, senza ambiguità, da un insieme di misure opportunamente organizzate. È così che il radio si trova caratterizzato dall'emanazione radioattiva che emette e dalla legge di decadimento in funzione del tempo, così come la radioattività indotta prodotta nelle sue vicinanze e dalla conseguente legge di evoluzione; può essere caratterizzato anche dal tipo di radiazione emessa.

Le nostre ricerche hanno portato alla preparazione di sostanze notevolmente più attive di quelle utilizzate inizialmente. Per tali sostanze, il dispositivo di misura iniziale non è più idoneo, e bisogna utilizzare diversi procedimenti per ridurre la sua sensibilità. Si comincia col ridurre la superficie della materia attiva; per tener conto di questa riduzione, si moltiplica l'attività misurata per un coefficiente determinato sperimentalmente su una sostanza di attività opportuna. Quando questa modalità non basta, si può procedere in altro modo. La sostanza, una volta stesa su una piastra, viene ricoperta con uno schermo spesso forato, che lascia passare solo una frazione molto piccola dell'irraggiamento regolando il diametro di apertura del foro. Si misura così l'attività delle sostanze come i sali di radio puro. I coefficienti necessari a confrontare le misure fatte con questi schermi con quelle ottenibili in loro assenza, sono forniti dall'esperienza.

Le diverse parti di uno strumento di misura utilizzato per un certo tempo mostrano sempre una qualche attività. In particolare, il condensatore a piastre che supporta il materiale attivo (fig. 32) è sempre più o meno attivo. Le pareti della sua gabbia e le piastre devono essere ripulite frequentemente. Prima di una misura è necessario determinare l'attività del condensatore. La corrente che misura l'attività di una sostanza è la differenza tra le correnti ottenute in sua presenza e assenza. Tutte le precauzioni possibili devono essere prese per ridurre tale correzione al minimo.

## 4.2. Studio della pechblenda. Scoperta del polonio e del radio. Attinio. Piombo radioattivo. Torianite e radiotorio. Ionio

Il minerale che abbiamo scelto tra i primi per le nostre ricerche, P. Curie ed io, si chiama *pechblenda*. È un minerale di ossido di uranio che ci si può procurare in quantità anche elevate; questo è stato un motivo per la nostra scelta oltre al valore elevato dell'attività di certi minerali; essi sono da 3 a 5 volte più attivi dell'ossido di uranio. Tuttavia il trattamento di questo minerale ha presentato notevoli difficoltà, a causa della sua composizione complessa. Ecco la composizione approssimativa di una pechblenda offerta dalla sua analisi chimica

$U^{3}O^{8}$		75
PbS		5
$SiO^2$		3
CaO		5
FeO		3
MgO		2
	Totale	93

Il resto del minerale è costituito da corpi molto vari: terre rare, bismuto, antimonio, arsenico, rame, zinco, alluminio, nickel, cobalto, vanadio, argento, niobio, tantalio, tallio, bario. La pechblenda contiene quasi sempre gas, e lo si verifica dalla presenza di gas rari: argon ed elio.

Tramite l'analisi della pechblenda fatta con il metodo di controllo prima descritto, abbiamo riconosciuto che il trattamento concentrava l'attività da due parti diverse. Da una parte, il bismuto estratto dalla pechblenda mostrava una attività elevata, mentre quello commerciale proveniente da minerali inattivi risulta pure inattivo; dall'altra parte, vi è un accumulo di attività nel solfato di bario ottenuto, mentre i sali di bario in commercio non manifestano alcuna attività.

Abbiamo considerato questa concentrazione di attività, che si presentava sempre nello stesso modo, come una prova dell'esattezza della nostra ipotesi iniziale, e che eravamo in presenza di due nuovi elementi radioattivi. Abbiamo chiamato *polonio* quello che accompagnava il bismuto, e *radio* quello che accompagnava il bario, e abbiamo pensato che dalle loro proprietà chimiche essi dovevano essere rispettivamente analoghi ai due elementi noti che seguivano durante il trattamento. Le nostre pubblicazioni riguardanti la scoperta del polonio e del radio sono state fatte nel 1898; la prima parte del lavoro riguardava il polonio; la seconda, fatta in collaborazione con M. Bémont, riguardava il radio<sup>1</sup>.

Argomenti significativi appoggiavano l'ipotesi dell'esistenza di nuovi elementi radioattivi. Abbiamo mostrato, infatti, che non solo nell'analisi del minerale l'attività si concentra nel bismuto e nel bario, elementi di per sé non attivi, ma che è inoltre possibile, con un trattamento opportuno, effettuare una nuova concentrazione di attività sul bismuto e sul bario attivi della pechblenda, in modo da togliere, da una parte del bismuto e del bario particolarmente attivi, e dall'altra prodotti molto più attivi del materiale sottoposto al trattamento. Le procedure impiegate a tal proposito non erano separazioni chimiche complete, e si vedrà poi che queste procedure non avrebbero potuto esserlo, data la diluizione estrema della materia attiva; ma abbiamo mostrato che diversi metodi di frazionamento sono efficaci per lo scopo prefissato. Si ottiene bismuto sempre più ricco di polonio attraverso i seguenti frazionamenti:

- (1) Sublimazione di sulfuri nel vuoto; il sulfuro attivo è molto più volatile del solfuro di bismuto.
- (2) Precipitazione delle soluzioni azotate con acqua; il sottonitrato precipitato è molto più attivo del sale che rimane.
- (3) Precipitazione dell'idrogeno solforato di una soluzione cloridrica estremamente acida; i solfuri precipitati sono assai più attivi del sale che rimane.

È anche possibile ottenere bario sempre più ricco di radio, sottoponendo la miscela di cloruri ad una cristallizzazione frazionata nell'acqua o in una miscela di acqua e di acido cloridrico, o ancora ottenendo precipitazioni frazionate con l'alcool sulla soluzione dei cloruri. In entrambi i casi, il cloruro di radio si mostra meno solubile di quello di bario.

Infine un argomento molto importante a favore dell'esistenza di nuovi elementi radioattivi è stata offerto dall'analisi spettrale. L'esame spettroscopico dei prodotti da noi ottenuti è stato effettuato da Demarçay, che utilizzava il metodo molto preciso degli spettri di campioni fotografati.

Uno dei primi campioni di cloruro di bario radifero, di attività circa 60 volte maggiore di quella dell'ossido di uranio, è stato sottoposto all'analisi spettrale. Lo spettro era quello del bario; tuttavia Demarçay ha scoperto una nuova riga di notevole intensità e di lunghezza d'onda  $\lambda = 381,47 \,\mu\mu$  nello spettro ultravioletto. Con prodotti più attivi preparati in seguito, e la cui attività raggiungeva un valore 900 volte maggiore di quella dell'ossido di uranio, si vede la riga a  $381,47 \,\mu\mu$  rafforzarsi, mentre divengono visibili altre due nuove righe<sup>2</sup>. Abbiamo così la conferma dell'ipotesi che il radio è un nuovo elemento. Ma l'esame dei campioni di bismuto attivo non ha mostrato alcuna riga nuova oltre a quelle caratteristiche dell'elemento.

I campioni di sale di bismuti al polonio e di sale di bario radifero ottenuti in questi lavori preliminari, avevano rispettivamente una attività di 400 e 900 volte maggiore di quella dell'ossido di uranio. Con queste sostanze abbiamo scoperto che i raggi Becquerel producono la fluorescenza del platino cianuro di bario.

Appariva tuttavia del tutto evidente che i prodotti ottenuti erano costituiti quasi totalmente dalla materia inattiva mentre il polonio e il radio erano presenti solo in proporzioni molto piccole. Ci siamo quindi trovati di fronte alla certezza, che per isolare tali sostanze era indispensabile applicare un trattamento su centinaia o migliaia di chilogrammi di minerale. Nello stesso tempo appariva sempre più di interesse approdare all'isolamento dei materiali, la cui radioattività doveva essere notevolmente maggiore di quella dei campioni ottenuti nelle fasi iniziali.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>P. Curie e Madame Curie, Comptes Rendus, luglio 1898; P. Curie, Madame Curie e G. Bémont, Comptes rendus, dicembre 1898.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Demarçay, Comptes rendus, dicembre 1898.

Il polonio emette solo raggi Becquerel. Il radio emette raggi Becquerel e una emanazione radioattiva diversa da quella del torio.

Una terza sostanza fortemente radioattiva è stata scoperta nella pechblenda da M. Debierne, che l'ha chiamata *attinio*<sup>3</sup>. L'attinio accompagna certi corpi del gruppo del ferro contenuto nella pechblenda; sembra accompagnare sia il torio, sia il cerio o il lantanio. L'estrazione dell'attinio è una operazione difficile, e si ottengono in genere solo separazioni incomplete. Diversi procedimenti di frazionamento utilizzati per la preparazione di questa sostanza saranno descritti in seguito. L'attinio emette raggi Becquerel ed una emanazione radioattiva caratteristica differente da quelle del torio e del radio.

Tutte queste tre nuove sostanze radioattive si trovano nella pechblenda in quantità assolutamente infinitesimali. Per ottenerle in uno stato concentrato, siamo stati obbligati a trattare parecchie tonnellate del minerale di uranio. Il trattamento principale si fa in una fabbrica; segue poi un lavoro di purificazione e di concentrazione. Si arriva così ad estrarre qualche decigrammo di prodotti che sono notevolmente attivi rispetto al minerale di provenienza. È ben evidente che l'intero lavoro è lungo, faticoso e costoso. Mi sono in particolare occupata del lavoro di isolamento del radio e del polonio. Dopo un lungo impegno sono riuscita ad ottenere il radio sotto forma di sale puro, in quantità sufficiente per poterne determinare il peso atomico ed assegnarli un posto definitivo nella tavola degli elementi.

Questo lavoro ha fornito la prova completa dell'esattezza della teoria adottata all'inizio delle nostre ricerche da P. Curie e da me, secondo la quale la radioattività è una proprietà atomica e può di conseguenza servire come base per un metodo di analisi chimica. La teoria di decadimento degli elementi radioattivi, come presentata da M. Rutherford e Soddy, si può considerare come una estensione della teoria originaria che ha portato alla scoperta delle nuove sostanze radioattive. La teoria di decadimento ammette infatti che la radioattività deriva dall'atomo, e i fenomeni che quindi mettono in evidenza una comparsa o scomparsa di radioattività corrispondono ad una formazione o distruzione degli atomi che la determinano. Numerosi esempi di tali fenomeni saranno citati nel seguito di questo Libro. La teoria ammette che non esiste radioattività permanente, e che la radioattività dell'uranio o del radio, finirà con lo scomparire con gli stessi elementi, dopo un tempo estremamente lungo.

Essendo la pechblenda un minerale costoso, abbiamo rinunciato a trattarne grandi quantità. In Europa, l'estrazione di questo minerale avviene nella miniera di Joachimsthal, in Boemia. Il minerale triturato È cotto con carbonato di sodio, e il prodotto risultante è primo lavato con acqua calda, poi con acido solforico. La soluzione contiene l'uranio che dà valore alla pechblenda. Il residuo insolubile viene scartato. Questo residuo contiene sostanze radioattive la cui attività è da 3 a 5 volte maggiore di quella dell'ossido di uranio, da noi utilizzato inizialmente; è questo un valore alto.

Mentre noi iniziavamo a trattare grandi quantità di materiale, altri scienziati hanno iniziato ricerche sulle nuove sostanze radioattive. In Germania M. Giesel si occupò della preparazione industriale del radio. Nel corso del trattamento, ha estratto una sostanza radioattiva che ha chiamato *emanio*; esso si è mostrato in seguito identico all'attinio. M. Marckwald, trattando prodotti provenienti dal trattamento di grandi quantità di pechblenda, trasse una sostanza fortemente attiva che chiamò *radiotellurio*, ma che si è mostrata identica al polonio.

Il piombo estratto dalla pechblenda è radioattivo. La sua radioattività è stata studiata da MM. Hogmann e Strauss che hanno supposto l'esistenza di un nuovo elemento radioattivo, che non ha potuto però essere caratterizzato in modo sufficiente. La reale natura del *piombo radioattivo* è stata chiarita da un bel lavoro di M. Rutherford, confermato ed ampliato dai lavori di MM. Meyer e v.Schweidler.

La scoperta di un nuovo minerale, la torianite, è stata il punto di partenza di un importante lavoro, svolto da M. Hahn nel laboratorio di M. Ramsay. Questo lavoro condusse alla scoperta di un nuovo elemento radioattivo: il *radiotorio*.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Debierne, Comptes rendus, ottobre 1899 e aprile 1900.

I lavori di MM. Rutherford e e Boltwood hanno portato ad ammettere, nel gruppo delle terre rare, l'esistenza di un elemento radioattivo che M. Boltwood ha chiamato *ionio*. Questo si trova con l'attinio nelle terre rare estratte dai minerali di uranio; è ancora poco conosciuto, ma presenta un grande interesse, avendo una stretta relazione con il radio della quale si tratterà in seguito.

Dal punto di vista delle teorie della radioattività, si considera oggi l'esistenza di un grande numero di sostanze radioattive distinte. Tuttavia quelle che hanno una individualità dal punto di vista chimico, e il cui isolamento sembra essere un problema affrontabile, sono sempre in numero ristretto. Alcuni nuovi elementi radioattivi diversi dal radio, non sono stati ottenuti allo stato di sale puro e definite come elementi con relativo spettro e peso atomico.

## 4.3. Estrazione di nuove sostanze radioattive. Trattamento del minerale

La prima parte dell'operazione consiste nell'estrarre dai minerali di uranio il bario radifero, il bismuto al polonio e le terre rare contenenti l'attinio.

Si cerca per ciascuno di questi primi tre prodotti di separare la nuova sostanza radioattiva. Questa seconda parte del trattamento si fa con metodo di frazionamento. Si sa che è difficile trovare un metodo di separazione molto preciso tra elementi molto vicini; i metodi di frazionamento sono quindi quelli indicati. Quando un elemento si trova mescolato ad un altro in traccia, non si può applicare un metodo di separazione perfetto, anche ammettendo che se ne conosca uno; si rischierebbe, infatti, di perdere la traccia durante la separazione.

Il minerale trattato era lo scarto del trattamento della pechblenda di San Joachimsthal, dopo l'estrazione dell'uranio. Il trattamento di questo minerale per l'uso è stato gestito da M. Debierne, dopo opportuni studi preliminari. Il punto più importante del metodo utilizzato consiste nell'ottenere la trasformazione dei solfati in carbonati mediante ebollizione con una soluzione concentrata di carbonato di sodio. Questo procedimento permette di evitare la fusione con il carbonato di sodio.

Il residuo contiene principalmente solfati di piombo e di calcio, silice, alluminio e ossido di ferro. Vi si trova, inoltre, in quantità più o meno grande, quasi tutti i metalli (rame, bismuto, zinco, cobalto, manganese, nickel, vanadio, antimonio, tallio, terre rare, niobio, tantalio, arsenico, bario, ecc.). Il radio si trova, in questa miscela, sotto forma di solfato meno solubile. Per porlo in soluzione, bisogna eliminare il più possibile l'acido solforico.

Per questo, si comincia con il trattare il residuo con una soluzione concentrata e bollente di soda. L'acido solforico combinato al piombo, all'alluminio, al calcio, passa, in gran parte, in soluzione come solfato di sodio che viene eliminato con lavaggi in acqua. La soluzione alcalina elimina nello stesso tempo dal piombo, silice e alluminio. Il piombo che vi è contenuto può riprecipitare sotto forma di solfuro; è il *piombo radioattivo*. La parte insolubile lavata con acqua è attaccata con acido cloridrico. Questa operazione disaggrega completamente la materia e ne discioglie una grande parte. Da questa soluzione si può ottenere il polonio e l'attinio; il primo è precipitato dall'idrogeno solforato, il secondo si trova negli idrati precipitati dall'ammoniaca, separato dai solfuri e perossidi. Quanto al radio, rimane nella parte non solubile.

Questa parte è lavata con acqua, poi trattata con una soluzione concentrata e bollente di carbonato di sodio. Se rimangono solo solfati non intaccati, questa operazione trasforma i solfati di baro e di radio in carbonato; tuttavia l'unione è, in genere, incompleta. Si lava il materia completamente con l'acqua, poi lo si attacca con acido cloridrico privo di acido solforico. La soluzione contiene il radio, il polonio e l'attinio. La si filtra e la si precipita con l'acido solforico. Si ottengono in tal modo solfati grezzi di bario radifero contenenti anche calcio, piombo, ferro e un poco di attinio. La soluzione contiene ancora un poco di attinio e di polonio che possono esserne tolti come nella prima soluzione cloridrica.

Da una tonnellata di scarti si ricava dai 10 ai 20kg di solfati grezzi, la cui attività è da 30 a 60 volte maggiore di quella dell'uranio metallico. Si procede alla loro purificazione facendoli bollire con carbonato di sodio e li si trasforma in cloruri. La soluzione è poi trattata con

idrogeno solforato, fornendo così una piccola quantità di solfuri attivi contenenti polonio. Si filtra la soluzione, la si perossida con cloro e la si precipita con ammoniaca pura. Gli ossidi e gli idrati precipitati sono molto attivi a causa della presenza dell'attinio. La soluzione filtrata è precipitata con carbonato di sodio. I carbonati alcalino-terrosi precipitati sono lavati e trasformati in cloruri.

Questi cloruri sono evaporati a secco e lavati con acido cloridrico concentrato puro. Il cloruro di calcio si scioglie quasi completamente, mentre il cloruro di bario radifero rimane insolubile. Si ottiene così, per tonnellata di materiale, circa 8kg di cloruro di bario radifero, la cui attività è circa 60 volte maggiore di quella dell'uranio metallico. Questo cloruro è pronto per il frazionamento.

Esistono minerali di radio il cui trattamento è molto più facile di quanto sinora descritto. Tra questi la *carnotite*, minerale di uranio *solubile nell'acido azotato; questa soluzione contiene il radio. La piromorfite radifera* è un minerale scoperto a Issy-l'Èvêque da M. Danne. È un clorofosfato di piombo non contenente uranio; il minerale è solubile nell'acido cloridrico, e questa soluzione contiene il radio. È così anche per l'*autonite*.

## 4.4. Preparazione di sali di radio puro

Il procedimento che ho adottato per estrarre il cloruro di radio puro dal cloruro di bario radifero consiste nel sottoporre la miscela dei cloruri ad una cristallizzazione frazionata, prima nell'acqua pura, poi acqua addizionata con acido cloridrico. Si utilizza la differenza di solubilità dei due cloruri, essendo quella del radio minore di quella del bario.

All'inizio del frazionamento si impiega acqua pura distillata. Si discioglie il cloruro e si satura la soluzione alla temperatura di ebollizione; poi si lascia cristallizzare per raffreddamento nella capsula coperta. Si formano così sul fondo bei cristalli e la soluzione satura galleggiante può essere facilmente decantata. Se si evapora a secco un campione di questa soluzione, si trova che il cloruro ottenuto è circa cinque volte meno attivo di quello cristallizzato. Si divide così il cloruro in due porzioni:  $A \in B$ , con A molto più attiva della B. Si ripete su ognuno dei cloruri  $A \in B$  la stessa operazione, e si ottengono, con ognuno di essi, due nuove porzioni. Quando la cristallizzazione è terminata, si riuniscono le parti meno attive del cloruro A e la frazione più attiva B, avendo queste quasi la stessa attività. Si ottengono tre porzioni che si sottopongono ancora allo stesso trattamento.

Non si lascia aumentare il numero delle parti costantemente. Al crescere di questo numero, l'attività della porzione più solubile tende a diminuire. Quando questa porzione ha un'attività insignificante, la si elimina dal frazionamento. Al raggiungimento di un numero opportuno di porzioni, si interrompe il frazionamento della porzione meno solubile (la più ricca in radio), e la si elimina dal frazionamento.

Si lavoro con un numero costante di parti. Dopo ogni serie di operazioni, la soluzione satura proveniente da una porzione è versata sui cristalli provenienti dalla porzione successiva; ma se, dopo una delle sequenze, è stata eliminata la frazione più solubile, dopo la sequenza successiva si farà, al contrario, una nuova porzione con la frazione più solubile, e si elimineranno i cristalli che formano la parte più attiva. Dall'alternarsi di questi due procedimenti, si ottiene un meccanismo di frazionamento molto regolare, nel quale il numero di parti e l'attività di ognuna di esse rimane costante, essendo ogni porzione circa cinque volte più attiva della successiva; si elimina, da una parte (alla fine), un prodotto quasi inattivo, mentre si raccoglie, dall'altro lato (all'inizio), un cloruro arricchito in radio. La quantità di materia contenuta nelle porzioni va necessariamente diminuendo, e le diverse parti contengono tanta meno materia quanto più sono attive. Si inizia con sei porzioni, e l'attività del cloruro eliminato al termine era solo lo **0**, **1** di quella dell'uranio.



Lo schema di un tale frazionamento è rappresentato graficamente nella figura 42. Ogni punto rappresenta una cristallizzazione effettuata sulla porzione il cui numero è scritto a lato. Le due frecce che si dipartono da un punto rappresentano i due prodotti, cristallo e soluzione, risultanti da una cristallizzazione, per esempio cristallo a sinistra, soluzione a destra. Il ricongiungimento di due frecce in un punto rappresenta l'unione dei cristalli formati in una porzione con la soluzione proveniente dalla porzione precedente. Le frecce dirette verso l'esterno rappresentano l'eliminazione dei prodotti estremi.

Quando si è eliminata la maggior parte della materia inattiva e le porzioni sono divenute piccole, non si ha più interesse ad eliminare con attività così basse; si sopprime allora una parte al termine del frazionamento, e si aggiunge all'inizio una parte formata con il cloruro attivo in precedenza raccolto; si raggruppa quindi ora un cloruro più ricco in radio che in precedenza. Si continua ad applicare questo sistema finché i cristalli d'inizio rappresentano cloruro di radio puro. Se il frazionamento è stato fatto in modo molto completo, rimangono solo quantità molto piccole di tutti i prodotti intermedi.

Quando il frazionamento è in uno stadio avanzato e la quantità di materiale è divenuta piccola in ogni porzione, la separazione per cristallizzazione è meno efficace, essendo il raffreddamento troppo rapido e il volume della soluzione da decantare troppo piccolo. Si ha allora interesse ad aggiungere acqua con una precisa proporzione di acido cloridrico; questa proporzione dovrà crescere con l'avanzare del frazionamento. Il vantaggio di questa aggiunta consiste nell'aumentare la quantità di soluzione, essendo la solubilità dei cloruri minore nell'acqua addizionata con acido cloridrico rispetto all'acqua pura. Inoltre, il frazionamento è in tal caso molto efficace; la differenza tra le due frazioni provenienti da uno stesso prodotto è notevole; impiegando acqua con molto acido, si ottengono eccellenti separazioni, e si può operare con sole tre o quattro parti. Si ha tutto il vantaggio nell'impiegare questo procedimento non appena la quantità di materia è divenuta molto piccola per poter operare senza inconvenienti.

I cristalli, che si depositano in soluzioni molto acide, hanno la forma di lancette molto allungate, che hanno lo stesso aspetto sia per il cloruro di bario che per il cloruro di radio. Gli uni e gli altri sono birifrangenti. I cristalli di cloruro di bario radifero sono incolori, ma quando la proporzione di radio raggiunge un certo valore, assumono dopo qualche ora una colorazione gialla tendente all'arancio, a volte una bella colorazione rossa. Questa colorazione scompare per soluzione. I cristalli di cloruro di radio puro non si colorano, e la eventuale colorazione appare dovuta alla presenza simultanea di bario e radio. Il massimo di colorazione è ottenuto per una certa concentrazione di radio, e si può, basandosi su tale proprietà, controllare i progressi nel frazionamento. Più la parte più attiva si colora, più contiene una notevole quantità di bario; quando non si colora più, mentre lo fanno le parti successive, tale parte è quasi completamente cloruro di radio puro.

Ho notato talvolta la formazione di un deposito composto da cristalli una parte dei quali rimane incolore, mentre l'altra si colora. Sembra possibile separare i cristalli incolori mediante selezione, ma non è ancora stato provato.

Al termine del frazionamento, il rapporto tra le attività delle porzioni successive non è né lo stesso, né così regolare come all'inizio; tuttavia non si produce alcun serio disturbo nel percorso di frazionamento.

Quando si intraprende il trattamento di qualche chilogrammo di cloruro di bario radifero tratto da una o più tonnellate di minerale, bisogna apportare alcune modifiche alla procedura. Un primo frazionamento avviene nel modo consueto e fornisce un sale ricco di radio dopo l'eliminazione del 90% del sale di bario. Questo primo frazionamento comporta volumi di soluzioni sature relativamente grandi; è effettuato in bacinelle di ghisa, e si sostituisce l'acqua distillata con l'acqua piovana o acqua di fiume molto poco salata, e accuratamente liberata da tutte le tracce di acido solforico per mezzo di una precipitazione con una soluzione di cloruro di bario in debole eccesso.

La precipitazione frazionata di una soluzione acquosa di cloruro di bario radifero con alcool porta pure all'isolamento del cloruro di radio che precipita per primo. Questo metodo che ho impiegato all'inizio è stato poi abbandonato per quello che esporrò e che offre maggiore regolarità. Tuttavia, ho a volte impiegato ancora la precipitazione con alcool per purificare il cloro di radio che contiene una piccola quantità di cloruro di bario; quest'ultimo rimane nella soluzione alcolica leggermente acquosa e può pure essere eliminato.

M. Giesel, che, dopo la pubblicazione delle nostre prime ricerche, si è occupata della preparazione di sostanze radioattive, raccomanda la separazione del bario e del radio mediante cristallizzazione frazionata nell'acqua mescolata al bromuro. Ho potuto constatare che tale procedimento è in effetti assai vantaggioso, soprattutto nella fase iniziale. Non è tuttavia comodo operare in questo modo, se non quando la quantità di sale da frazionare non è troppo grande. Quando raggiunge qualche chilogrammo, è sconveniente impiegare una quantità corrispondente di acido bromidrico il cui prezzo è elevato, e inoltre le bacinelle di ghisa sono attaccate più facilmente dal bromuro che dal cloro. Vi è tuttavia un vantaggio nel trasformare in bromuro in cloruro ottenuto dal primo frazionamento in fabbrica, e il cui peso è stato fortemente ridotto. Si realizza in tal modo un frazionamento più rapido, finché la quantità di materiale non è divenuta molto piccola. Ma quando rimane solo poco sale, le operazioni con il bromuro sono meno efficaci con il cloruro, perché il primo sale è sia molto più solubile che più alterabile del secondo; la soluzione di un bromuro molto ricco in radio nell'acqua, o nell'acqua addizionata di acido bromidrico, si altera rapidamente con la liberazione di bromo. Considero quindi come preferibile riportare sempre il sale molto concentrato in radio allo stato di cloruro, per ottenere l'estrazione del sale di radio puro e per conservare questo. Allo stato di sale secco, il cloruro è, infatti, un sale meglio definito e più stabile del bromuro, e la sua alterazione spontanea è molto meno importante.

Qualunque sia il procedimento di frazionamento utilizzato, è utile controllare con misure di attività.

E necessario sottolineare che un composto di radio che era disciolto, e che si vuole ricondurre allo stato solido, sia mediante precipitazione, sia per cristallizzazione, non possiede dall'inizio una attività invariabile; l'attività aumenta per circa un mese per raggiungere un dato limite, sempre lo stesso. L'attività finale è cinque o sei volte più elevata dell'attività iniziale. Queste variazioni sulle quali tornerò in seguito, devono essere prese in considerazione per la misura dell'attività. L'attività finale è meglio definita, ma è più pratico, nel corso del trattamento chimico, misurare l'attività iniziale del prodotto solido.

Benché il sale che viene frazionato sia sempre preliminarmente purificato, si è spesso portati a purificare di nuovo il sale molto ricco in radio. È vero che il trattamento impiegato per il frazionamento costituisce per se stesso una forma di purificazione che elimina le tracce di sale molto solubile nell'acqua acidula; sali di calcio, di ferro, di magnesio, ecc. Ma in compenso le tracce di cloruro o di bromuro di piombo si accumulano con il sale di radio nella porzione meno solubile. È in genere necessario eliminare il piombo trattando la soluzione di sale molto ricco in radio con idrogeno solforato prima di procedere alla definitiva eliminazione del bario.

## 4.5. Spettro del radio

Lo spettro del radio è stato scoperto da Demarçay, che ha osservato nello spettro di scintilla, dato dai sali di bario radifero, la presenza di righe non appartenenti ad alcun elemento noto, e la cui intensità era tanto maggiore quanto il campione di sale usato era più attivo. È a Demarçay che si deve anche il primo studio dello spettro del radio e la determinazione delle righe più importanti nella regione dello spettro compresa tra le lunghezze d'onda  $500 \mu\mu$  e  $350 \mu\mu^4$ . Lo studio di tale spettro del radio ha stato poi completato dai lavori di MM. Runge e Precht, Exner e Haschek e Crookes, ed oggi è molto bene conosciuto<sup>5</sup>.

L'aspetto generale dello spetto è quello che offrono i metalli alcalino-terrosi. Vi si osservano righe forti e strette e qualche banda nebulosa. Ecco l'elenco delle principali righe:

Regione dello spettro	Lunghezza d'onda in $\mu\mu$	Intensità
Verde	482,61	media
Blu	468,23	molto forte
	453,33	media
	443,65	media
	434,08	forte
Ultravioletto	381,46	la più forte
	364,97	forte
	281,40	forte
	270,86	forte

Ecco una tabella che mostra le lunghezze d'onda delle righe dello spettro del radio secondo le misure di MM. Runge e Precht. Lo spettro era ottenuto mediante fotografia per mezzo di un reticolo di Rowland concavo con raggio di curvatura di 1m. La lastra fotografica era sensibilizzata per la regione del rosso. Le intensità delle righe sono indicate mediante numeri:

 $<sup>^4\</sup>mathrm{Demarçay},\ Comptes\ rendus,$ dicembre 1898, novembre 1899 e luglio 1900.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Runge e Precht, Ann. de Chim. et de Phys. 1904.

Lunghezza d'onda in	Intensità	Lunghezza d'onda in	Intensità
$\mu\mu$		μμ	
644,43	8	520,60	6
633,72	6	508,12	6
620,06	10	504,15	6
616,74	8	498,21	6
595,84	10	497, 19	6
581,38	15	485,62	8
566,08	10	482,61	20
561,67	8	468,24	50
560,17	8	453,33	10
555,62	6	443,65	20
555,38	6	434,08	50
550,21	8	430,50	7
548,88	6	417,80	6
548,21	6	401,05	6
540,68	8	381,46	100
540,03	8	364,97	50
531,97	6	281,38	10
528,34	6	270,90	8
526,46	6		

Le bande nebulose sono due. Sono forti, e i loro massimi di intensità corrispondono alle lunghezze d'onda  $462,75\,\mu\mu$  e  $445,52\,\mu\mu$ .

Lo spettro alla fiamma del radio è pure molto caratteristico. È stato osservato per la prima volta da M. Giesel che ha constatato che i sali di radio danno alla fiamma una bella colorazione rosso carminio. Ecco le lunghezze d'onda delle righe osservate allo spettro alla fiamma:

665,3		rosso
660,0	rosso	(banda)
630,0	arancio	(banda)
482,6		verde

La reazione spettrale del radio è molto sensibile. Essa permette di scoprire nei sali di bario tracce di radio che sono troppo deboli per poter essere evidenziati mediante la determinazione del peso atomico. Confrontando le attività di un sale di radio puro con un sale di bario radifero che dà allo spettro la riga più intensa del radio, si può stimare che è perfettamente possibile scoprire con l'esame spettrale una proporzione di radio uguale allo 0,01%.

Si può sottolineare a questo proposito che il metodo che ci ha permesso di scoprire il radio, mediante le sue proprietà radioattive, è assai più sensibile da questo punto di vista rispetto all'analisi spettrale. Si può osservare la riga  $381,5\,\mu\mu$  del radio con un sale di bario radifero 50 volte più attivo dell'uranio. Si può, d'altronde, senza difficoltà, constatare la radioattività di un sale, quando è 100 volte più debole di quella dell'uranio. Di conseguenza, il metodo basato sulla radioattività si mostra nel caso reale circa 5000 volte più sensibile dell'analisi spettrale, e permette di scoprire il radio quando è presente in proporzione veramente infinitesimale. È quindi verosimile che la sensibilità del nuovo metodo possa raggiungere valori ancora maggiori, poiché abbiamo ragione di pensare che esistano sostanze la cui attività è a parità di peso notevolmente maggiore di quella del radio.

Si troverà nella Tavola II una riproduzione dello spettro di scintilla fotografica, ottenuto con cloruro di radio puro.



### 4.6. Peso atomico del radio

La determinazione del peso atomico del radio era di grande importanza per avere la prova definitiva del radio come corpo semplice, e della radioattività come proprietà dell'atomo.

Nel corso del mio lavoro, ho, a più riprese, determinato il peso atomico del metallo contenuto in campioni di cloruro di bario radifero<sup>6</sup>. Ogni volta che con un nuovo trattamento ottenevo una nuova scorta di cloruro di bario radifero da trattare, spingevo la concentrazione il più lontano possibile, in modo da ottenere da 0, 1g a 0, 5g di materia contenente quasi tutta l'attività della miscela. Questo prodotto era sottoposto all'analisi spettrale e serviva poi per la determinazione del peso atomico.

Ho impiegato il metodo classico che consiste nel dosare, allo stato di cloruro d'argento, il cloro contenuto in un peso noto di cloruro anidro. Come esperienza di controllo, ho determinato il peso atomico del bario con lo stesso metodo, nelle stesse condizioni e con la stessa quantità di materia, 0,5g dapprima, e solo 0,1g in seguito. I valori trovati erano sempre compresi tra 137 e 138. Ho constatato poi che questo metodo offre risultati soddisfacenti, anche con una quantità di materia molto piccola.

Le prime due determinazioni sono state eseguite con cloruri, di cui uno era 230 volte e l'altro 600 volte più attivo dell'uranio. Queste due esperienze hanno dato, al livello di precisione raggiunto, lo stesso valore dell'esperienza fatta con il cloruro di bario puro. Non si poteva quindi attendersi una differenza se non utilizzando un prodotto alquanto più attivo. L'esperienza successiva è stata fatta con un cloruro la cui attività era circa 3500 volte maggiore di quella dell'uranio; questa esperienza permise, per la prima volta, di cogliere una differenza piccola ma certa; trovai, per il peso atomico medio del metallo in questo cloruro, il valore 140, che indicava come il peso atomico del radio dovesse essere superiore a quello del bario. Impiegando prodotti sempre più attivi e con uno spettro del radio di intensità crescente, ho constatato che i valori ottenuti andavano pure crescendo, come si può vedere nella Tabella seguente (A indica l'attività del cloruro, essendo quella dell'uranio presa come unitaria; P il peso atomico trovato):

Α	P	
3500	140	lo spettro del radio è molto debole
4700	141	
7500	143,8	lo spettro del radio è forte, ma quello del bario predomina di molto
	173,8	i due spettri hanno una importanza pressoché uguale
	223	le tre righe più intense del bario sono le sole visibili, con una intensità assai notevole
	225,3	queste stesse tre righe sono molto deboli (esperienze fatte su circa $0, 1g$ di cloruro
	226,45	la riga più forte del bario $(455\mu\mu)$ è molto debole (esperienze fatte su $0,4g$ circa di cloruro

<sup>6</sup>Madame Curie, *Comptes rendus*, 1899, 1900, 1902, 1907.

I valori della colonna A devono essere considerato come indicativi. La valutazione dell'attività di corpi fortemente radioattivi è, infatti, difficile per diverse ragioni di cui si tratterà in seguito.

Le tre serie di esperienze che hanno fornito i tre ultimi valori della colonna P, sono quelle di cui si deve tenere particolarmente conto per la conoscenza del peso atomico del radio; queste esperienze saranno descritte qui con maggiore dettaglio.

A seguito di un trattamento di purificazione ho ottenuto, nel 1902, 0, 12g di cloruro di radio quasi puro; lo spettro ottenuto con questo sale presentava ancora le tre righe principali del bario con una notevole intensità; ma essendo nota la sensibilità della reazione spettrale del bario, si poteva pensare che questo corpo fosse presente sono in quantità molto piccola. Ho fatto con questo cloruro tre determinazioni successive che hanno dato per il peso atomico i valori seguenti:

#### 220,9 223,2 223,0 223,3

Ho avviato una ulteriore purificazione di questo cloruro ed ho ottenuto un materiale ancora più puro, nello spettro del quale le due righe più intense del bario sono molto deboli. Secondo l'opinione di Demarçay, questo cloruro purificato poteva contenere solo tracce minime di bario incapaci di influenzare in modo significativo il peso atomico. Ho effettuato tre determinazioni con questo cloruro di radio molto puro di cui possedevo solo 0,09g. Ecco i risultati:

Р
225,5
226,0
224,2

La media dei valori ottenuti per P era uguale a 225,2; essendo data la concordanza di misure, pensavo di poter considerare questo valore come esatto a meno di un'unità.

La quantità di cloruro di radio impiegata in queste esperienze era molto ridotta, e sembrava desiderabile compiere una nuova serie di determinazioni su una quantità maggiore di sale puro. Ho potuto iniziare questo lavoro nel 1907 avendo a mia disposizione 0,4g di cloruro di radio accuratamente purificato. Ecco come ho effettuato la purificazione.

Il cloruro era disciolto in acqua addizionata con acido cloridrico; la soluzione veniva evaporata a bagno maria, e si ottenevano bei cristalli sotto forma di aghi. Si spingeva la cristallizzazione finché la quasi totalità del sale era deposta, poi si lasciava raffreddare e di decantava il liquido quasi del tutto privo di sale  $(1mg \circ 2mg$  in numerosi centimetri cubi di acqua marina). Ho fatto un gran numero di operazioni di questo tipo riunendo sempre le porzioni eliminate. Il sale si trovava così suddiviso in due parti: una di testa e una di coda.

Il progresso del frazionamento era controllato con fotografie dello spettro di scintilla. È comodo in particolare confrontare il valore relativo delle righe 433,42 del bario e 453,33 del radio. Queste righe molto vicine e molto nitide si prestano bene ad un confronto. La riga 453.33 costituisce, nello spettro del radio, una riga di media intensità.

Dopo un certo numero di operazioni, il limite dell'efficacia del metodo sembra raggiunto, e la riga 455,42 del bario, divenuta debole, non diminuisce di intensità relativa. Ho allora impiegato di nuovo il metodo di precipitazione con alcool, di cui mi ero già servita in precedenza. L'alcool è aggiunto a gocce alla soluzione acquosa molto concentrata e costantemente rimescolata, e ciò finché il sale è quasi del tutto precipitato. Il liquido è allora decantato e aggiunto alla porzione di coda.

Sono giunta ad ottenere, con un certo numero di queste operazioni, un significativo miglioramento. La riga 455,42 è divenuta estremamente debole, ma non è scomparsa del tutto. Al contrario, nello spettro della parte di coda, questa riga era manifestamente più forte della riga vicina 453,33 del radio.

Quando la purificazione è stata conclusa, la riga più intensa del bario era ancora debolmente visibile a fianco della sua vicina. La sua eliminazione completa sembra difficile con quantità di materia di cui si dispone. Si vedrà in seguito che la purezza del sale era tuttavia molto grande. Ecco i valori ottenuti nelle tre esperienze consecutive fatte con questo cloruro:

Cloruro di radio anidro	Р.
0,4042	226,62
0,4020	226,31
0,39335	226,42

Queste tre esperienze molto concordanti danno per il peso atomico del radio il valore medio

*Ra* 226,45

I valori di questo peso atomico P, dedotti da diverse esperienze, sono stati calcolati ammettendo che il radio è un metallo bivalente, e che il peso atomico dell'argento e del cloro sono rispettivamente

## Ag 107,93 Cl 35,45

Nel corso delle operazioni che hanno avuto come scopo la purificazione del cloruro di radio, si sono presentate certe difficoltà. Quando si evapora in una capsula di porcellana o in un vetro una soluzione limpida del sale di radio, il sale secco non è in genere completamente solubile nell'acqua distillata, ma lascia un residuo. Mi sono assicurata che questo residuo è principalmente di solfato.

Il solfato di radio è assai poco solubile; l'acqua distillata e gli acidi puri in commercio contengono tracce di acido solforico sufficienti a precipitare il radio. La presenza di queste tracce di acido solforico non può essere constatata direttamente per mezzo del cloruro di bario, ma il residuo di evaporazione di un volume molto grande di acqua distillata o di acidi puri in commercio precipita con il cloruro di bario.

Tutti questi reagenti sono allora preparati con cura. L'acqua è stata distillata prima in vasi di vetro; questa operazione si è mostrata insufficiente (forse a causa della presenza di solfati nel vetro), la distillazione è stata fatta in un apparecchio in platino. Il risultato è stato buono. Ci si è serviti di questa acqua per preparare l'acido cloridrico che è stato conservato in una bottiglia di platino. L'alcool è stato pure ridistillato.

Queste precauzioni hanno ridotto notevolmente la formazione di residui insolubili, ma non di sopprimerla del tutto. I residui insolubili molto piccoli che si producono ancora possono ora essere attribuiti all'attacco delle capsule e dei vetri dal cloruro di radio. Ho tentato di evaporare una soluzione acida di cloruro di radio in una capsula di platino, ma questa è stata attaccata senza esitazione con scioglimento di una notevole quantità di platino. Era necessario quindi operare rapidamente. Infatti, l'attacco di contenitori sembra avvenire soprattutto quando i cristalli ancora umidi sono a contatto con le pareti. Una soluzione di cloruro di radio si può mantenere limpida per lungo tempo e, se la si evapora, il residuo insolubile è sempre relativamente poco. Lo stesso per un sale secco, racchiuso in un'ampolla o posto in una capsula, non diviene mai in maggior parte insolubile, anche dopo un anno o oltre. Il composto insolubile si forma poco a poco quando si sottopone la soluzione del sale a numerose evaporazioni. Questo composto è probabilmente un silicato, ma non posso assicurarlo.

Quando dopo una filtrazione, una soluzione limpida di cloruro di radio, contenente acido cloridrico, è rapidamente evaporata a secco a bagno maria, i cristalli depositati, raccolti e seccati in un forno a 150°, si dissolvono nell'acqua pura senza residuo e possono di conseguenza servire per una determinazione del peso atomico.

Ecco il percorso per una determinazione del peso atomico.

Il cloruro di radio, che cristallizza in una soluzione limpida, è seccato a bagno maria e trasportato in un crogiolo di platino pesato in precedenza. Il crogiolo è posto in un forno e mantenuto per mezzora a 150°. Il sale perde così del tutto l'acqua di cristallizzazione e raggiunge un peso costante che si determina lasciando raffreddare il crogiolo in un essiccatore ad anidride fosforica, e pesandolo poi il più rapidamente possibile, per evitare l'assorbimento di vapore acqueo durante la pesata. Ho verificato che il peso del sale non varia con un nuovo

riscaldamento a 150°, e in realtà anche a 120° o 130° l'acqua di cristallizzazione è espulsa in un tempo dell'ordine di mezzora per il peso impiegato. Si può poi portare il sale alla temperatura di 200° senza che il peso cambi; il sale è quindi ad uno stato perfettamente determinato, ed è descritto dalla formula  $RaCl^2$ .

Il sale una volta pesato, viene disciolto nell'acqua in un contenitore per precipitato e lo si addiziona a caldo con una soluzione calda di azotato d'argento (purificato per cristallizzazione), contenente poco acido azotico purificato. Il cloruro d'argento si riunisce mediante agitazione e un moderato riscaldamento. Quando la soluzione è limpida, si raccoglie il cloruro d'argento mediante filtrazione, e lo si lava con acqua calda appena nitrica. Si secca il precipitato e lo si stacca dal filtro. Questo è scottato nel crogiolo; le ceneri sono dapprima evaporate con una goccia di acido azotico, poi con una di acido cloridrico. Il residuo nel crogiolo deve essere molto poco importante rispetto alla totalità del precipitato. Questo è allora aggiunto nel crogiolo e scaldato fino alla fusione, ma non oltre. Si lascia raffreddare il crogiolo nell'essiccatore e lo si pesa.

Le pesate sono fatte mediante una bilancia aperiodica Curie a lettura diretta al microscopio di pesi inferiori al decigrammo. Questa bilancia a pesate molto rapide è esatta al decimo di milligrammo, e si può giungere anche fino a  $\frac{1}{20}$  di milligrammo. I pesi impiegati erano pesi di precisione. Una pesata aveva una breve durata, poiché la bilancia si fissava nella sua posizione di equilibrio circa 10 secondi dopo essere resa libera. La pesata di cloruro di radio è più difficile di quella del cloruro d'argento, poiché il primo di questi sali assorbe l'acqua, anche quando la bilancia contiene sostanze essiccanti, mentre il secondo non assorbe in modo sensibile. Si può quindi riprendere parecchie volte la pesata del cloruro d'argento. mentre quella del cloruro di radio del sale nel forno. La rapidità della pesata è, in questo caso, una condizione essenziale per assicurare la precisione. L'impiego del procedimento di lettura al microscopio è molto vantaggioso; l'intera variazione di peso rapida è vista e valutata direttamente.

Dopo ogni dosaggio si aggiungeva acido cloridrico alla soluzione degli azotati di radio e d'argento; si eliminava il cloruro d'argento mediante filtrazione, e l'acido azotico per cristallizzazione ripetuta in presenza di un eccesso di acido cloridrico. In base alla presenza di acido azotico, i cristalli si colorano di rosso; il composto di radio che si colora così è probabilmente un composto complesso, forse un nitrosilcloruro.

Il cloruro d'argento del dosaggio era sempre radioattivo e luminoso. Per essere sicuri che non aveva portato via quantità pesabili di radio, si determinava la quantità di argento contenuta. A questo scopo, il cloruro d'argento fuso, contenuto nel crogiolo, era ridotto con l'idrogeno risultante dalla scomposizione dell'acido cloridrico puro con lo zinco; dopo il lavaggio, il crogiolo era pesato con l'argento metallico ottenuto.

Ho pure constatato, in una esperienza, che il peso del cloruro di radio rigenerato era uguale a quello prima dell'operazione. In altre esperienze, non si attendeva, per iniziare una nuova operazione, che tutte le acque di lavaggio fossero evaporate.

Infine la quantità di radio, ritenuta dal cloruro d'argento, è stata determinata, utilizzando l'emanazione con il sale fuso; la proporzione di radio portata via si è mostrata trascurabile.

Se si confrontano tra loro i valori che ho ottenuto per il peso atomico del radio nel 1902 e nel 1907, si constata che lo scarto delle due medie, 225,2 e 226,45 supera di poco una unità. Nello spettro del cloruro dosato nel 1902, il bario sembra avere un poco più importanza rispetto a quello dosato nel 1907. Nei due spettri, la riga 455,52 del bario è molto poco visibile a fianco della riga 453,33 del radio, ma si può osservare una piccola differenza di purezza in favore del sale preparato più recentemente. Mi sono assicurato tramite una esperienza diretta che lo scarto di una unità tra i pesi atomici non può provenire da questa differenza, ma dalla minore precisione delle esperienze del 1902. A tale scopo ho preparato con qualche milligrammo del cloruro di radio del 1907 una soluzione che ho addizionato con una piccola quantità di una soluzione di cloruro di bario. La proporzione di cloruro di bario nella miscela dei due sali era 0,61%. Nello spettro di questo sale si constata un grande incremento dell'intensità delle righe del bario. La riga 455,42 è quasi più intensa della riga 453,33 del radio, e di altre righe del bario, in particolare 389,28 e 413,08 sono molto ben visibili. Tuttavia il cambiamento del peso atomico, calcolato dopo l'aggiunta indicata di cloruro di bario, è inferiore di una unità (0,7 unità). È quindi manifesto che la differenza tra il valore del 1902 e quello del 1907 deve essere attribuito solo alla maggiore precisione sperimentale.

L'esperienza dell'aggiunta di bario prova nello stesso tempo che la reazione spettrale del bario in presenza del radio è molto significativa, e che il cloruro di radio impiegato per il dosaggio e nel cui spettro la riga più intensa del bario 455,42 è molto debole, deve essere considerato come estremamente puro. Penso che questo cloruro contiene meno dello 0,06% di cloruro di bario e che, di conseguenza, il peso atomico del radio non può essere influenzato da questo effetto per più di un decimo di unità.

Per fare scomparire completamente la riga più intensa del bario nello spettro del radio, bisognerebbe operare su una grande quantità di materiale. Si può tuttavia sottolineare che questa riga è più debole delle righe  $H \in K$  (396,86 e 393,38) del calcio che non può essere presente in quantità misurabile con una bilancia.

Gli spettri del cloruro di radio puro e del cloruro di radio con l'aggiunta dello 0,06% di cloruro di bario sono riprodotti nella Tavola II con indicazione delle righe più importanti<sup>7</sup>.

L'insieme del mio lavoro porta ad attribuire al radio un peso atomico il cui valore è 226,45 con la base indicata sopra. Essendo date le concordanze delle misure e le diverse esperienze di controllo effettuate, penso che si può considerare questo valore come esatto a meno di metà unità. Si sottolinea con forza che si dispone di un metodo molto perfezionato per ottenere con questo livello di precisione un peso atomico così elevato, operando su una quantità di materiale piccola; questo è d'altronde troppo prezioso perché si possa rischiare di perderlo effettuando un gran numero di volte la serie di operazioni necessarie per la determinazione del peso atomico.

Si può valutare che un cloruro, nel cui spettro le righe 455,42 del bario e 453,33 del radio hanno la stessa intensità, corrisponde a un peso atomico medio 223 o 224.

E stata effettuata una nuova serie di misure per la determinazione del peso atomico del radio da M. Thorpe su campioni da 0,06g a 0,08g di cloruro di radio<sup>8</sup>. Questo sale era stato preparato da M. Thorpe seguendo il metodo di M. Curie, così come per il dosaggio. La purezza del sale era controllata dall'esame dello spettro di scintilla. I valori ottenuti nelle tre esperienze consecutive sono 226,8, 225,7 e 227,7, adottando la base Ag = 107,93, Cl = 35,45. La media dei tre valori ottenuti è 226,7; questa media differisce di sole 0,25 unità dal valore 226,45 che risulta dalle esperienze di M. Curie. Questa concordanza tra i risultati ottenuti da diversi sperimentatori, su un sale preparato in modo indipendente in Francia e in Inghilterra, è assai significativa e costituisce una garanzia dell'esattezza del valore ottenuto per il peso atomico del radio. Sembra, d'altra parte, naturale adottare per quest'ultimo il valore 226,45 dato da M. Curie, le cui esperienze sono state eseguite su una quantità di sale puro cinque volte superiore a quella di cui disponeva M. Thorpe e presentano tra loro una concordanza molto ravvicinata.

Il valore del peso atomico del radio che ho pubblicato nel 1902 è stato allora contestato da MM. Runge e Precht<sup>9</sup>. Questi scienziati hanno fatto uno studio comparato degli spettri dei metalli alcalino-terrosi, ivi compreso quello del radio, e hanno creduto di poter concludere da questo studio che il peso atomico del radio è uguale a 258. Se così fosse, il sale che ho considerato come pure avrebbe contenuto una forte quantità di bario (circa il 20%); questa supposizione appare inammissibile. Le esperienze che ho effettuato nel 1907, così come quelle fatte nello stesso periodo da M. Thorpe, indicano senza dubbio che il peso atomico del radio è vicino a 226. L'esperienza di controllo, effettuata aggiungendo cloruro di bario al cloruro

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>È da rimarcare che su questa riproduzione le righe più deboli sono privilegiate rispetto a quelle più intense, in confronto al negativo direttamente ottenuto nella fotografia. Così la riga 455,42 del bario nello spettro del sale puro è molto più visibile sulla riproduzione che sul negativo.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Thorpe, Proc. Roy. Soc.,1908.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Runge e Precht, Phys. Zeit., 1903.

di radio puro, prova ancora che la reazione spettrale del bario in presenza del radio è molto visibile, così come ci si aspetta, e che, di conseguenza, l'esame dello spettro costituisce una garanzia sufficiente della purezza del sale di radio. D'altra parte, M. Watts<sup>10</sup> ha mostrato che l'esame più approfondito degli spettri può portare a un risultato vicino a quello che è fornito dall'esperienza diretta.

## 4.7. Proprietà dei sali di radio

I sali di radio hanno in modo generale, caratteristiche chimiche molto simili a quelle dei sali di bario. Abbiamo visto che i cloruri e i bromuri di questi due elementi cristallizzano insieme in tutte le proporzioni; sono sali isomorfi, che si distinguono tra loro per la loro diversa solubilità, minore quella del radio. L'isomorfismo dei bromuri di bario e di radio è stata provata dalla misura degli elementi cristallografici di questi due sali che cristallizzano entrambi nel sistema monoclinico con parametri molto simili<sup>11</sup>. È probabile da ciò che il bromuro di radio cristallizzi come quello del bario con 2*moli* di acqua. La stessa ipotesi può essere avanzata per il cloruro.

Il cloruro e il bromuro di radio non si dissolvono né negli acidi concentrati né nell'alcool diluito.

L'azotato di radio è solubile in acqua; il frazionamento di una miscela di azotati di bario e di radio non permette di realizzare una concentrazione in radio; la solubilità dei due sali è quindi probabilmente analoga.

Il solfato di radio è insolubile nell'acqua e negli acidi concentrati o diluiti. Il carbonato è insolubile nell'acqua. Il radio non precipita né con l'idrogeno solforato in soluzione acida, né con il solfuro di ammonio in soluzione alcalina diluita.

Il deposito del metallo non si può ottenere mediante elettrolisi di una soluzione azotata di radio con elettrodi di platino.

Le proprietà magnetiche del metallo non sono note; tuttavia il cloruro di radio puro è paramagnetico, mentre il cloruro di bario è diamagnetico. Il coefficiente di magnetizzazione specifica K (rapporto del momento magnetico dell'unità di massa rispetto all'intensità del campo) è stato misurato da MM. P. Curie e C. Chéveneau mediante uno strumento predisposto da questi due fisici<sup>12</sup>. Questo coefficiente è stato misurato rispetto a quello dell'acqua e corretto dall'azione del magnetismo dell'aria. Si è così trovato per il cloruro di radio

$$K = 1,05 \cdot 10^{-6}$$

e per il cloruro di bario

$$K = -0,40 \cdot 10^{-6}$$

Si trova, conformemente ai risultati precedenti, che un cloruro di bario radifero contenente circa il 17% di cloruro di radio è diamagnetico e possiede un coefficiente specifico<sup>13</sup>

$$K = -0, 20 \cdot 10^{-6}$$

Si può constatare che, in base alle sue proprietà chimiche e le caratteristiche del suo spettro, il radio si pone nella famiglia dei metalli alcalino-terrosi e costituisce in questa famiglia l'omologo superiore del bario.

Dal suo peso atomico il radio viene pure a collocarsi nella Tavola di Mendeleeff dopo il bario nella colonna dei metalli alcalino-terrosi e sulla fila che contiene già l'uranio e il torio.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Watts, Phil. Mag., 1909.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Rinne, Jahrbuch d. Rad., 1906.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>Curie e Chéveneau, Soc. de Physique, 1903.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>Nel 1899 M. Saint-Meyer ha annunciato che il carbonato di bario radifero è paramagnetico. Tuttavia M. Meyer aveva operato con un prodotto che conteneva probabilmente solo <sup>1</sup>/1000 di sale di radio. Questo prodotto avrebbe dovuto mostrarsi diamagnetico. È probabile che la sostanza contenesse una piccola impurità ferrosa.

- I					78			_ œ́		
			2.8					2 S		
			2 6		12%			٥.		
5			0%		ä			193. Ir		
			a g		B			2.3		
					ž			0 2		
			_ <u> </u>	Br. 96		1.85				
1	1 × .23	3.0	N 3	ĸ		12(				
	l				ę.	- D				
		.9	-	Se. 6		ê î				
И.	ခြမ့်	s .	ΰg							100
		213			M.o 96.			W (§		339
	1			22		-9.8				
÷.	N O.	a 2	Σŝ			on <u>∷</u>			208 II	
		с <b>л</b>	~		4N 96			T. 83		
<u> </u>				3.8		'n			. 5	
	. •	 		0		S. S.			206	
=	10 2	8.8	F 3		ιų		÷			
<u> </u>					× ĝ		<u>د گر</u>			E 2
		_	_	<u>8</u> 8		ΞĒ			зŶ	
Ξ	\$ E	N	s.				- 20	~ ~	° 8	
					¥ 68		L S	<b>7</b> 2		
				57		35			*	
=	53	3 <sup>6</sup> 86	32	25					E și	
-	۳°	۳ ¥	04		3 ° 8		32			8-9°.
	1									
		10	10	ວິ <u>ຕ</u>		36°				
	13 <sup>€</sup>	Na 3,0	× 6	-		- <u>8</u>				
		EI.	62		48 S		្វភ្ល			
		:	:		:		:			
	₩.÷	Ne.	År		₹r. 8		Xe . 128			

Se dal punto di vista chimico il radio si manifesta con tutte le caratteristiche di un metallo alcalino-terroso, si distingue tuttavia essenzialmente dagli elementi di questa famiglia per le sue proprietà radioattive, che qui presento.

Il radio è dotato di radioattività permanente. Emette raggi assorbibili e penetranti. L'attività dei suoi sali aumenta a partire dalla loro preparazione allo stato solido e raggiunge un limite costante in circa un mese.

I sali di radio emettono una significativa quantità di calore, spontanea e continua, che tende ad innalzare la loro temperatura al di sopra di quella dell'ambiente circostante. Questi sali sono spontaneamente luminosi; i sali aloidi, in particolare, possono emettere luce visibile. Nello stesso tempo i sali subiscono una alterazione progressiva che si manifesta con una colorazione spontanea del sale inizialmente incolore. Il cloruro libera composti ossigenati del cloro, il bromuro libera bromo. La formazione di ozono può essere constatata nelle vicinanze dei sali di radio. Le soluzioni di questi sali danno luogo ad una emissione continua di gas che è in maggior parte gas tonante; questa reazione, che è continua, costituisce un effetto chimico molto sorprendente. Si constata tuttavia un fatto ancora più significativo rappresentato dalla continua produzione di elio in presenza di sali di radio. Tutti questi effetti saranno studiati in dettaglio nel seguito del Libro. Basta indicare qui quanto profonda è la differenza tra il radio e gli elementi della sua famiglia, in particolare il bario. I composti del radio determinano una emissione continua di una emanazione radioattiva, caratterizzata dalla sua legge di decadimento spontaneo in funzione del tempo; la radioattività di una certa quantità di questa emanazione diminuisce della metà in un tempo vicino ai 4 giorni. L'emanazione del radio si comporta come un gas materiale dotato di radioattività; è in realtà considerata come un gas che subisce un decadimento spontaneo e regolare, con trasformazione in un altro tipo di elemento. L'emanazione del radio possiede la proprietà di comunicare una attività temporanea ai corpi che si trovano a contatto con esso. Questa attività, detta *indotta*, scompare progressivamente quando il corpo attivato si trova sottratto all'azione dell'emanazione; la scomparsa della radioattività indotta è caratterizzata da una legge ben definita; qualche ora dopo l'inizio della disattivazione l'attività diminuisce della metà con un periodo di circa 28 minuti.

## 4.8. Polonio. Preparazione e caratteristiche

Il polonio si trova nei solfuri formati in una soluzione acida dei minerali di uranio. Ecco come ci si può procurare con rapidità una certa quantità di solfuri al polonio: si tratta a caldo, con l'acido cloridrico diluito, il minerale (residuo della pechblenda) che non è ancora stato sottoposto al trattamento consueto; si decanta la soluzione acida chiara e la si precipita con l'idrogeno solforato. Si può ottenere così una prima porzione di solfuri attivi la cui attività è dovuta al polonio; si ottengono poi altri solfuri al polonio, facendo passare l'idrogeno solforato in diverse soluzioni cloridriche ottenute nel corso del trattamento completo del minerale.

I solfuri grezzi provenienti da questo trattamento completo contengono principalmente bismuto, un poco di rame e di piombo; quest'ultimo metallo non è presente in grande proporzione, poiché è stato in gran parte eliminato dalla soluzione sodica, e poiché il suo cloruro è poco solubile. L'antimonio e l'arsenico sono presenti solo in quantità minime, essendo stati i loro ossidi disciolti dalla soda. Le soluzioni cloridriche possono essere precipitate dall'idrogeno solforato in presenza di un grande eccesso di acido; i solfuri che precipitano in queste condizioni sono molto attivi, li si impiega per la preparazione del polonio; nella soluzione rimangono sostanze la cui precipitazione è incompleta in soluzione molto acida (bismuto, piombo, antimonio). Per concludere la precipitazione, si allunga la soluzione d'acqua, la si tratta di nuovo con l'idrogeno solforato e si ottiene una seconda porzione di solfuri molto meno attivi dei primi, e che, generalmente, sono stati espulsi. Per l'ulteriore purificazione dei solfuri, li si lava con solfuro d'ammonio, per eliminare le tracce restanti di antimonio e di arsenico. Poi li si lava nell'acqua addizionata con azotato di ammonio e li si tratta con l'acido azotico diluito.

La soluzione non è mai completa; si ottiene sempre un residuo insolubile più o meno importante che si tratta nuovamente se lo si ritiene utile. La soluzione è ridotta a un piccolo volume e precipitata sia con ammoniaca, sia con molta acqua. Nei due casi il rame resta in soluzione; nel secondo caso questa contiene anche piombo e un poco di bismuto poco attivo.

I solfuri grezzi estratti da una prima soluzione cloridrica del minerale contengono molto antimonio e arsenico, che si eliminano con lavaggi al solfuro d'ammonio o mediante ebollizione con una soluzione di soda. Il polonio rimane in queste condizioni con il bismuto allo stato di solfuro o di ossido insolubile, mentre l'antimonio e l'arsenico passano nella soluzione.

La modalità di trattamento indicata è la stessa di quella che avevo inizialmente utilizzato nelle mie ricerche in laboratorio.

Per ottenere il polonio allo stato più concentrato ho impiegato i processi di frazionamento che sono stati illustrati:

- (1) Sublimazioni dei solfuri nel vuoto; il solfuro attivo è volatilizzato per primo
- (2) Precipitazione frazionata della soluzione cloridrica molto acida con idrogeno sulfurato; il solfuro attivo è il meno solubile
- (3) Precipitazione con l'acqua di una soluzione azotica; il sub azotato precipitato per primo è il più attivo.
Quest'ultimo metodo è servito in parecchie prove di concentrazione del polonio. Il precipitato di ossidi o di sotto azotati era sottoposto a un frazionamento nel modo seguente: si scioglie il precipitato nell'acido azotico, si aggiunge dell'acqua alla soluzione, fino alla formazione di una quantità sufficiente di precipitato; per questa operazione bisogna tener conto del fatto che il precipitato si forma qualche volta solo dopo un certo tempo. Si separa il precipitato dal liquido rimasto a galla, lo si ridiscioglie nell'acido azotico; sulle due parti di liquido così ottenute si rifa una precipitazione con acqua, e così di seguito. Si riuniscono le diverse parti basandosi sulla loro attività, e si spinge la concentrazione il più lontano possibile. Ho così ottenuto una quantità molto piccola di materia la cui attività era confrontabile con quella dei sali di radio puro, ma che, tuttavia, ha dato allo spettroscopio solo le righe del bismuto.

Il metodo indicato è nello stesso tempo un metodo di purificazione per quanto concerne le tracce di piombo e di rame che possono accompagnare il bismuto al polonio; gli azotati di questi corpi essendo solubili si trovano quasi completamente eliminati. Questo metodo presenta tuttavia grandi difficoltà, poiché si formano spesso composti assolutamente insolubili negli acidi diluiti o concentrati. Questi composti non possono essere ridotti se non riportandoli allo stato metallico, mediante fusione con il cianuro di potassio, per esempio. Dato il considerevole numero di operazioni da effettuare, questa circostanza costituisce una difficoltà enorme per il progresso del frazionamento. Questo inconveniente è tanto più grave quanto il polonio è una sostanza che, una volta tratta dalla pechblenda, diminuisce di attività. Il calo di attività è lento; si sa attualmente che l'attività di un campione di polonio diminuisce della metà in un tempo uguale a circa 140 giorni.

Qualche analoga difficoltà non si presenta per il radio, la cui concentrazione avviene con molta regolarità; inoltre, i progressi del lavoro hanno potuto, dopo gli inizi, essere costantemente controllati dall'analisi spettrale.

Quando i fenomeni della radioattività indotta sono stati conosciuti, l'esistenza del polonio, come nuovo elemento, è stata messa in dubbio, e si è supposto che il bismuto estratto dalla pechblenda avrebbe potuto essere attivato temporaneamente per la vicinanza del radio in questo minerale. Questa ipotesi è stata modificata in seguito allo sviluppo dello studio della radioattività indotta. In base all'attuale interpretazione di questo fenomeno, l'attività del bismuto contenuto nella pechblenda ha come causa la presenza del radio in questo minerale; tuttavia l'elemento attivo non è il bismuto, ma un nuovo elemento che si forma in presenza del radio e che si separa da esso nel momento dell'analisi del minerale per seguire il bismuto, con il quale ha più analogia chimica; questo elemento deve essere considerato come instabile, e si ammette che si decade spontaneamente in funzione del tempo.

I raggi emessi dal polonio sono molto assorbibili e non si constata alcuna emissione di raggi penetranti. Questo carattere importante dell'irraggiamento del polonio è stato messo in evidenza dall'inizio delle ricerche sulla composizione dell'irraggiamento dei corpi radioattivi. Ho mostrato che in questo periodo i raggi del polonio formano una specie di guaina che si estende nell'aria ad una distanza di circa 4 cm della sostanza attiva<sup>14</sup>. Il polonio non produce emanazione e radioattività indotta nelle sue vicinanze.

Mentre Demarçay non aveva constatato alcuna nuova riga nello spettro del bismuto al polonio molto attivo da noi preparato, M. Crookes ha annunciato la presenza di una nuova riga nello spettro ultravioletto e M. Berndt ha indicato un gran numero di nuove righe in questa stessa regione<sup>15</sup>. Il polonio impiegato per queste ricerche era certamente molto meno attivo di quello di cui disponeva Demarçay, e, in particolare, il polonio utilizzato da M. Berndt era solo 300 volte più attivo dell'uranio. È quindi probabile che le righe indicate non appartengano al polonio.

Si deve a M. Marckwald un importante lavoro sulla sostanza radioattiva contenuta nel bismuto estratto dalla pechblenda<sup>16</sup>. La materia prima utilizzata era costituita da 6kg di

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>Madame Curie, Comptes rendus, gennaio 1900.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Crookes, Proc. Roy. Soc., 1900. - Berndt, Phys. Zeit., 1900.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>Marckwald, Ber. d. deutsch chem. Gesell., 1902 e 1903.

ossicloruro di bismuto ottenuto in una fabbrica in seguito al trattamento di 2 tonnellate di pechblenda. I processi di concentrazione indicati sono i seguenti:

- (1) Precipitazione con protocloruro di stagno in soluzione cloridrica: per questo si aggiunge poco alla volta, alla soluzione cloridrica del bismuto attivo, una soluzione cloridrica di acido di protocloruro di stagno; si formano dei fiocchi neri, subito e anche dopo un certo tempo; li si separa dalla soluzione. Questo precipitato contiene la sostanza attiva allo stato concentrato, mentre la materia che rimane in soluzione è molto meno attiva della materia iniziale.
- (2) Deposito della sostanza attiva su metalli. Nella soluzione cloridrica del bismuto attivo si immerge una lamina o un bastoncino di rame, d'argento o di bismuto. La sostanza attiva si deposita su questa lamina che prende una attività intensa; si può per immersione ripetute di lamine nella soluzione ottenere il deposito di tutta la materia attiva contenuta.

Marckwald considerava, da queste esperienze, che la materia attiva fosse diversa dal bismuto e che fosse analoga al tellurio, con il quale era stato portato nella precipitazione dal protocloruro di stagno. Credeva che la sostanza conservasse una attività costante. Per questi motivi descrive la sostanza da lui preparata, con il nome di *radiotellurio*. Apparve tuttavia molto probabile sin dall'inizio che il radiotellurio fosse identico al polonio. Infatti i due elementi erano stati tratti dal bismuto ottenuto nel trattamento della pechblenda, ed entrambi erano caratterizzati dall'emissione di un irraggiamento molto poco penetrante, non propagantesi nell'aria se non ad una piccola distanza e non potevano attraversare uno schermo metallico, a meno che fosse molto sottile.

Il seguito delle ricerche di M. Marckwald mostrò che il radiotellurio perde la propria attività con il tempo, e che si può separare la materia attiva dal tellurio. Per questo si precipita il tellurio aggiungendo cloruro di idrazina alla soluzione cloridrica della materia attiva. L'attività rimane in soluzione. Precipitando poi la materia con il protocloruro di stagno, M. Marckwald ha ottenuto 4mg di un precipitato di attività considerevole. Immergendo una lamina di rame nella soluzione di questo precipitato e lasciandogli raccogliere solo una piccola parte della sostanza, si poteva tuttavia rendere la lamina estremamente attiva; questa produceva poi su uno schermo fosforescente al solfuro di zinco un illuminamento molto intenso tanto da poter essere osservato da un pubblico numeroso.

L'identità tra radiotellurio e polonio è stata definitivamente provata dall'esatta osservazione delle rispettive leggi di decadimento. Questa determinazione è stata fatta da M. Markwald sulla sostanza da lui separata, e da me su campioni della sostanza preparata con il mio primo metodo e con il metodo di M. Markwald (deposito su metalli)<sup>17</sup>. Il risultato di questi lavori dà per entrambe le sostanze una riduzione a metà attività in un periodo di 140 giorni. Questo valore uguale con grande approssimazione per il polonio e il radiotellurio, rappresenta una costante di tempo che caratterizza questi elementi e permette di identificarli. L'esatto studio della variazione di attività del polonio e del radiotellurio è stata fatta nel periodo, nel quale l'importanza di queste costanti di tempo associata agli elementi radioattivi era stata compresa, e il cui impiego, come mezzo di distinzione, doveva imporsi e poteva spesso prevalere sulle indicazioni dell'analisi chimica.

La teoria delle trasformazioni radioattive permette di prevedere che la quantità di polonio presente nei minerali radioattivi deve essere molto piccola e che, per esempio, una pechblenda ricca deve forse contenere circa 0,05 mg di polonio per tonnellata. Vi è tuttavia grande interesse ad ottenere il polonio allo stato concentrato. Secondo l'attuale teoria, questo elemento è infatti l'ultimo termine radioattivo nella serie dei derivati dell'uranio, e si può sperare di evidenziare la formazione di un elemento inattivo a partire dal polonio.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>Markwald, Jahrbuch d. Rad., 1905. - Madame Curie, Comptes rendus, 1906.

Ho iniziato recentemente, in collaborazione con M. Debierne, un nuovo trattamento allo scopo di preparare polonio ad uno stato molto concentrato<sup>18</sup>. Questo trattamento è stato testato su alcune tonnellate di residuo di minerale di uranio.

Il minerale era trattato con una soluzione calda di acido cloridrico molto concentrato, e ciò consente di sciogliere quasi completamente il polonio. Per evitare la precipitazione con l'Idrogeno solforato su una grande quantità di liquido, la soluzione è stata trattata con lamine di ferro; i metalli precipitati (Cu, Pb, Bi, As, Sb, ecc.) contenevano il polonio. Questi metalli sono stati nuovamente sciolti allo stato di cloruri, e la soluzione poi trattata con lamine di rame, che hanno determinato la formazione di un deposito molto meno abbondante del precedente, ma contenente ancora l'intera attività. Il deposito è stato poi nuovamente sciolto e la soluzione precipitata con molta acqua. La soluzione del precipitato attivo ottenuto è stata sottoposta al trattamento con il protocloruro di stagno, realizzando una nuova concentrazione molto efficace della materia attiva. Questo trattamento ha fornito 200 g di materia la cui attività era circa 3500 volte maggiore di quella dell'uranio, e che conteneva principalmente rame, stagno, piombo, uranio, arsenico e antimonio.

La materia attiva è stata sottoposta ad un trattamento di purificazione consistente di numerose operazioni come: precipitazione con ammoniaca; ebollizione con una soluzione di soda; digestione con una soluzione calda di carbonato di ammoniaca; precipitazione con idrogeno solforato; lavaggio dei solfuri al solfuro di sodio; precipitazione con il protocloruro di stagno. La materia si è infine ridotta a qualche milligrammo, ma non è stato possibile concentrarla ulteriormente senza disperderne l'attività. Reazioni che permettono di separare completamente l'attività, quando la materia è relativamente poco concentrata, vengono a mancare quando si ha solo una quantità minima di materia. È così che in un tentativo di separazione del piombo con un trattamento alla potassa, il polonio si è in gran parte disciolto, allorché questa stessa operazione era stata correttamente utilizzata senza pericolo in presenza di elementi insolubili in queste condizioni; di questa soluzione alcalina il polonio ha potuto essere precipitato solo con aggiunta di solfuro alcalino. Le reazioni che si sono sempre rivelate sicure sono: la precipitazione allo stato di solfuro in soluzione acida o alcalina e la precipitazione con il protocloruro di stagno.

Il polonio si deposita molto facilmente e completamente per elettrolisi, ma si depositano nello stesso tempo metalli come l'oro, il platino, il mercurio, ecc.

L'attività della materia ottenuta poteva così contenere alcuni per cento del polonio. Parecchi spettri di scintilla di questa materia sono stati ottenuti e fotografati. L'esame degli spettri ha permesso di constatare la presenza di numerosi metalli; oro, platino, mercurio, palladio, rodio, iridio, metalli alcalino-terrosi provenienti dai contenitori. Qualche riga tuttavia sembra attribuibile al polonio, con una certa verosimiglianza, le loro lunghezze d'onda sono: 4642,0 (debole); 4170,5 (molto intensa); 3931,6 (debole); 3652,1 (molto debole).

Con la sostanza molto attiva così ottenuta M. Debierne ha potuto evidenziare la formazione continua di elio.

Per quanto riguarda le proprietà chimiche del polonio, questo elemento, da quanto detto, si avvicina a metalli che sono facilmente ottenuti come tali sia mediante elettrolisi, sia per riduzione a sali o ossidi. Nel trattamento del minerale, il polonio accompagna completamente il bismuto in tutte le reazioni; ma si separa da esso perché è deposto più facilmente per azione dei metalli o del protocloruro di stagno; tra i metalli che godono di questa proprietà il polonio potrebbe avvicinarsi al mercurio ancora più che al bismuto. Le caratteristiche chimiche del polonio non potrebbero essere stabilite in modo definitivo se non quando lo si potrà ottenere allo stato puro o almeno molto concentrato.

Si sa che il piombo radioattivo che si estrae dai minerali di uranio e, in particolare, dalla pechblenda, è una sorgente continua di polonio. Questo piombo contiene polonio quando è stato abbandonato a se stesso per un tempo sufficiente dopo l'estrazione. Se nella soluzione

 $<sup>^{18}\</sup>mathrm{M}.$  Curie e Debierne, Comptes rendus, 1910.

cloridrica del piombo radioattivo vecchio si immerge una lamina di metallo, su di essa compare un deposito attivo avente le stesse proprietà ottenibili su una lamina metallica immersa in

un deposito attivo avente le stesse proprietà ottenibili su una lamina metallica immersa in soluzione di bismuto al polonio. Si può far cristallizzare per raffreddamento una soluzione cloridrica di cloruro di piombo, fatta a caldo; il cloruro di piombo cristallino allo stato inattivo, e l'acqua iniziale contengono polonio. Tuttavia l'attività del cloruro di piombo da cui si è separato il polonio si rigenera progressivamente; il piombo radioattivo che è stato privato di polonio ne contiene di nuovo dopo un certo tempo, in modo che la separazione di questa sostanza può ricominciare.

#### 4.9. Attinio

L'attinio è stato scoperto da M. Debierne negli ossidi del gruppo del ferro estratto dalla pechblenda<sup>19</sup>. In questo gruppo l'attinio sembra doversi collocare tra gli elementi della serie delle terre rare. Si sa quanto grandi sono le difficoltà che presenta la chimica delle terre rare, e quanto le separazioni degli elementi di questo gruppo siano laboriose. Queste difficoltà si ritrovano nella preparazione dell'attinio; le reazioni chimiche che sono state provate per concentrare questi corpi si mostrano, in generale, incomplete, e la materia attiva subisce una dispersione che rende alquanto difficile progredire nella concentrazione. L'attinio può seguire il titanio, il torio, il didimio<sup>20</sup>, il lantanio ed è attualmente difficile avere una opinione ferma sulla sua natura chimica. Sembra tuttavia legittimo prevedere che rimarrà associato al gruppo delle terre rare.

Dall'inizio delle sue ricerche sull'attinio, M. Debierne ha constatato che questo corpo è molto facilmente condotto con il ferro e le terre rare da un precipitato di solfato di bario. Se la soluzione del minerale (residuo della pechblenda) è precipitato con l'acido solforico, il solfato di radio radifero che si deposita contiene elementi del gruppo del ferro che sono attivi e la cui attività è dovuta all'attinio. Per separare questo corpo si trasformano i solfati in cloruri, e si precipita la soluzione perossidata dei cloruri con l'ammoniaca. È così che i solfati grezzi ottenuti a partire dal minerale sono la sorgente principale di attinio; ma se ne trova anche nelle soluzioni ottenute in seguito all'attacco con l'acido cloridrico che avviene nel corso del trattamento. Queste soluzioni sono dapprima precipitate con l'idrogeno solforato; una volta levati i solfuri, la soluzione restante, perossidata e precipitata con l'ammoniaca, fornisce gli idrati all'attinio. L'insieme dei diversi idrati costituisce la materia prima che si tratta per estrarre l'attinio.

Il procedimento di concentrazione e di purificazione, in genere impiegato da M. Debierne, era il seguente: gli idrati da poco precipitati con l'ammoniaca sono trattati con l'acido fluoridrico diluito; i fluoruri insolubili sono i più attivi, essi contengono l'attinio con il lantanio, il didimio, il cerio, il torio. Questi fluoruri sono trasformati in cloruri, e la soluzione di questi ultimi è precipitata con l'acido ossalico. Gli ossalati sono trasformati in ossidi, poi in azotati. Si formano gli azotati doppi di queste terre e del magnesio o del manganese. Questi azotati doppi sono sottoposti ad una cristallizzazione frazionata; nel frazionamento l'attinio si accumula nelle acque madri con il samario e il neodimio (metodo di separazione delle terre rare di Demarçay).

Una delle reazioni indicate all'inizio da M. Debierne per la concentrazione dell'attinio consisteva nel precipitare questo elemento con l'iposolfito di sodio in soluzione cloridrica calda; la materia precipitata era attiva. Secondo M. Boltwood l'attinio non precipita in queste condizioni, e la reazione appartiene all'ionio, elemento radioattivo la cui scoperta è dovuta ai lavori di MM. Rutherford e Boltwood. Tuttavia non è probabile, per motivi che saranno esposti in seguito, che la materia ottenuta da M. Debierne contiene molto ionio<sup>21</sup>. Il corpo attivo precipitato dall'iposolfito di sodio doveva essere principalmente il radioattinio che non era ancora noto all'epoca dei primi studi sull'attinio, e la cui radioattività persiste per mesi. La reazione indicata non è stata utilizzata per la preparazione dell'attinio.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup>Debierne, Comptes rendus, 1899 e 1900.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup>nd.T.: miscela di neodimio e praseodimio

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup>N.dT: poi individuato come isotopo radioattivo del Torio-230

L'attinio ha una attività permanente. L'esame spettroscopico dei campioni di attinio molto attivi è stato effettuato da Demarçay che non ha potuto osservare nuove righe. Nei campioni preparati poi mediante cristallizzazione frazionata degli azotati doppi, l'attinio si trova associato alle terre ceriche<sup>22</sup>.

M. Debierne ha constatato che l'attinio determina l'emissione di raggi assorbibili e di raggi penetranti, essendo questi ultimi in parte di tipo catodico. Ha pure osservato che l'attinio produce radioattività indotta nelle sue vicinanze, e che questa radioattività indotta scompare secondo una legge stabilita, diversa da quella che caratterizza la radioattività indotta dovuta al radio.<sup>23</sup> La radioattività indotta provocata dall'attinio è legata al fatto che il corpo emette una emanazione radioattiva. Gli effetti di questa emissione si possono facilmente osservare sui sali solidi, la cui attività si mostra estremamente sensibile ai movimenti dell'aria e può diminuire in modo significativo per una corrente d'aria che passa sulla sostanza.

M. Giesel, occupandosi della preparazione di sostanze radioattive, e in particolare del radio, a partire da minerali di uranio, osservò nel 1902 che certi prodotti ottenuti nel corso del trattamento originavano una emissione alquanto sorprendente di una emanazione radioattiva. M. Giesel poté constatare che questa emanazione è suscettibile di produrre begli effetti luminosi su uno schermo al solfuro di zinco fosforescente. Basta mandare su un tale schermo una corrente d'aria passante sulla sostanza da cui proviene l'emanazione, per ottenere una viva illuminazione dello schermo; la luminosità si sposta quando la corrente d'aria cambia direzione. M. Giesel considerò che il corpo che produce questo fenomeno contiene una nuova sostanza radioattiva alla quale diede il nome di  $emanium^{24}$ . Cercò di isolare questa sostanza e trovò che essa si accompagna alle terre rare del gruppo del cerio del quale segue le reazioni. L'attività della sostanza aumenta dapprima dopo la preparazione allo stato solido, per raggiungere un limite costante in un tempo di circa un mese. La sostanza attiva si trova separata con il lantanio e un poco di cerio. Alcune nuove righe non hanno potuto essere osservate da MM. Runge e Precht nello spettro di queste terre attive. Più tardi M. Giesel trovò che l'emanium si separa dal lantanio mediante cristallizzazione frazionata degli azotati doppi delle terre attive e del magnesio. Constatò anche che la trasmissione con il solfato di bario costituisce un buon procedimento per ottenere terre rare ricche di emani $^{25}$ . Questi due procedimenti erano stati impiegati in precedenza per preparare l'attinio.

Sembra probabile che la sostanza preparata da M. Giesel sia identica all'attinio. Gli effetti di fosforescenza che sono stati dapprima osservati con l'emanium hanno potuto essere in seguito riprodotti con l'attinio. L'attinio e l'emanium manifestano quindi proprietà radioattive e proprietà chimiche molto simili. L'identità tra le due sostanze è stata definitivamente provata dallo studio della loro emanazione e della radioattività indotta prodotta nelle loro vicinanze. L'emanzione ha una durata molto breve; la sua attività diminuisce della metà in circa 4 secondi; la radioattività indotta scompare progressivamente sui corpi attivati dopo il loro allontanamento dalla sostanza attivante, e questa scomparsa è più lenta della radioattività indotta dovuta al radio; l'attività dimezza in 36 minuti<sup>26</sup>.

Per le sue proprietà chimiche, e per la sua emanazione caratteristica di breve durata, l'attinio ci si presenta come un nuovo elemento radioattivo diverso dal radio e dal polonio. Questo elemento è d'altronde uno dei più importanti a causa delle permanenza della sua attività. L'attinio non è stato finora isolato, e non si conosce il suo spettro. La sua attività allo stato puro deve essere molto considerevole, poiché campioni molto attivi (circa 100000 volte più dell'uranio) contengono probabilmente solo una sua piccola quantità.

 $<sup>^{22}</sup>$ Debierne, Comptes rendus, 1904.

 $<sup>^{23}</sup>$ Debierne, Comptes rendus, 1900 e 1903.

 $<sup>^{24}\</sup>mathrm{Giesel},$  Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 1902 e 1903.

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup>Giesel, Chem. Ber., 1905.

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup>Debierne, Comptes rendus, 1903 e 1904. - Giesel, Chem. Ber., 1904; - Hahn e Sackur, Che. Ber., 1905.

M. Debierne ha mostrato che l'attinio produce continuamente elio<sup>27</sup>. Alcuni sali di terre rare contenenti attinio sono spontaneamente luminosi (cloruro e bromuro anidro).

## 4.10. Piombo radioattivo

Il piombo estratto dai minerali di uranio presenta, in genere, una certa attività. Essa è stata spesso osservata sul piombo ottenuto nelle prime analisi della pechblenda, che abbiamo effettuato, P. Curie ed io; ma, non avendo in quel periodo potuto studiarla, non l'abbiamo segnalata. Il piombo, estratto dopo qualche anno dal minerale di radio (residuo di pechblenda), possiede una attività che sembra permanente; questa attività è circa due volte maggiore di quella dell'uranio.

MM. Hofmann e Strauss hanno, per primi, attirato l'attenzione sulle proprietà radioattive del piombo contenuto nella pechblenda, che essi hanno chiamato *radiopiombo* e che essi considerarono diverso dal piombo comune<sup>28</sup>. Altri lavori a questo riguardo sono stati pubblicati da M. Giesel<sup>29</sup>. Tuttavia i risultati ottenuti hanno mancato in precisione, e l'attività del materiale dopo diversi trattamenti erano a volte quasi costante, a volte variabile.

Più tardi M. Debierne ha mostrato che la radioattività del piombo radioattivo, estratto dal minerale dopo alcuni anni, è principalmente dovuta al polonio ivi presente, e che può essere estratto per cristallizzazione del cloruro di una soluzione saturata a caldo; il polonio rimane nell'acqua madre, e il cloruro di piombo cristallino è quasi inattivo.

Risulta tuttavia da lavori più recenti che il polonio non è il solo costituente radioattivo del piombo radioattivo. L'indicazione della presenza di diversi costituenti è stata fornita in un lavoro di MM. Hofmann, Gonder e Wolff<sup>30</sup>. Una teoria molto interessante relativa alla natura del radiopiombo è stata proposta da M. Rutherford sulla base del suo studio della radioattività indotta provocata dal radio. Questa teoria è stata pienamente verificata dai lavori di MM. Meyer e v. Schweidler e di altri scienziati.

Secondo questa teoria il costituente principale del piombo radioattivo è un corpo prodotto dal radio e trascinato dal piombo; questo corpo non presenta per se stesso una significativa attività, ma produce un elemento radioattivo che emette raggi penetranti; quest'ultimo si trasforma a sua volta in un elemento radioattivo che emette raggi assorbibili, che non è altro che il polonio. L'attività del materiale è quindi nel complesso dovuta alla produzione continua del corpo attivo a partire dall'elemento primario. La teoria indica che l'attività del radiopiombo deve finire per scomparire dopo un grande numero di anni dalla sua estrazione del materiale di uranio.

# 4.11. Radiotorio. Mesotorio

In seguito alla scoperta di nuove sostanze dotate di una radioattività molto grande, ci si doveva chiedere se l'attività relativamente debole dell'uranio e del torio non si potesse spiegare con la presenza assieme a questi elementi di una traccia di materia fortemente radioattiva, le cui proprietà sarebbero tali che non si separerebbero dagli elementi considerati nel corso del trattamento avente come obiettivo la loro estrazione dal minerale. Non avendo la radioattività dell'uranio e quella del torio le stesse caratteristiche essenziali, sarebbe necessario ammettere la presenza di sostanze fortemente radioattive distinte. Ricerche in questo ordine di idee sono state intraprese da diversi scienziati; si vedrà in seguito quali sono stati i risultati ottenuti con l'uranio. Per quanto riguarda il torio, MM. Hofmann e Zerban hanno affermato che questo corpo non è attivo quando proviene da minerali non contenente uranio<sup>31</sup>. MM. Baskerville

 $<sup>^{27}\</sup>mathrm{Debierne},$  Comptes rendus, 1905.

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup>Hofmann e Strauss, Ber. d. deutsch. che. Gesell., 1901.

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup>Giesel, Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 1901.

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup>Ann. d. Phys., 1904.

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup>Hofmann e Zerban, Ber. d. deutsch. che. Gesell., 1903.

e Zerban hanno annunciato che il torio estratto da un certo minerale brasiliano è inattivo<sup>32</sup>. Questi risultati richiedono ancora conferma. Ma si sa attualmente che la radioattività del torio è strettamente legata a quella di una sostanza fortemente radioattiva che è stata scoperta da M. Hahn e che ha ricevuto il nome di *radiotorio*<sup>33</sup>.

Il radiotorio è stato estratto dai prodotti del trattamento di un minerale detto torianite. Questo minerale, recentemente trovato a Ceylon, si presenta sotto forma di piccoli cristalli cubici assai regolari; si compone principalmente di ossido di torio (70 - 80%) e di ossido di uranio (10-15%); contiene anche piombo, ferro e terre rare. Infine, questo curioso minerale è molto ricco di gas di elio; ne contiene  $9 cm^3/g$ . Una quantità assai importante di torianite (250kg) è stata acquistata da M. Ramsay e sottoposta a un trattamento, che ha fornito una certa quantità di bromuro di bario radifero che è stato sottoposto da M. Hahn ad una cristallizzazione frazionata allo scopo di estrarre radio. Nel corso di questo frazionamento si è potuto constatare che se l'attività si accumulava come al solito nei cristalli meno solubili, si aveva, d'altra parte, una accumulazione di attività nella porzione di sale più solubile. Tuttavia la materia attiva della parte solubile non era dovuta al radio, ma presentava tutte le caratteristiche dell'attività del torio con una intensità ben maggiore a parità di peso; essa emetteva, in particolare, una emanazione di breve durata, che è stata identificata come emanazione del torio. La nuova materia era associata con il torio e il ferro; le reazioni sono, in genere, incomplete, e la concentrazione è difficile. Tuttavia M. Hahn è riuscito ad ottenere 11mg di una materia che forniva una emanazione 500000 volte maggiore di un ugual peso di ossido di torio. Questa materia precipita con l'ammoniaca, appartiene quindi al gruppo del ferro. M. Hahn ha chiamato radiotorio l'elemento fortemente radioattivo di cui ha constatato l'esistenza. M. Blanc ha trovato questo stesso elemento nei depositi delle sorgenti di Échaillon e di Salins-Moutiers; ha constatato che segue le reazioni del torio. Ha pure mostrato che si può estrarre il radiotorio dal nitrato di torio in commercio, addizionando la soluzione calda di questo sale con una piccola quantità di soluzione di barite, e precipitando poi il bario con l'acido solforico; il precipitato di solfato di bario formato a caldo porta torio e radiotorio. Si trasformano i solfati in cloruri, e si precipita la soluzione dei cloruri con l'ammoniaca; gli idrati ottenuti non danno da subito l'emanazione del torio, ma poco alla volta la produzione di questa va aumentando fino a raggiungere un limite costante dopo circa un mese. M. Blanc ha così ottenuto idrati con una emanazione 5000 volte maggiore dell'idrato di torio a parità di peso<sup>34</sup>.

MM. Elster e Geitel hanno trovato radiotorio nei depositi delle sorgenti di Bade e hanno estratto sali di torio<sup>35</sup>.

I lavori di MM. Blanc, Elster e Geitel provano che, conformemente a quanto si poteva supporre, l'attività dei sali di torio è dovuta, se non del tutto, almeno in larga parte, al radiotorio in essi contenuto.

Risulta da tutti questi lavori che il radiotorio è una sostanza fortemente radioattiva probabilmente vicina al torio. Questo elemento ha una attività molto duratura, anche se non costante, e si può osservare una lenta diminuzione in funzione del tempo a partire dalla preparazione. Secondo M. Blanc l'attività del radiotorio diminuisce secondo una legge tale che il dimezzamento avviene in un periodo di 737 giorni, cioè circa due anni<sup>36</sup>.

Le caratteristiche della radioattività del radiotorio sono le stesse di quelle dell'attività del torio; ma si constata una differenza importante nell'attività, che decresce secondo una legge regolare nel radiotorio mentre per il torio subisce variazioni più complesse. Lo studio di queste variazioni ha portato alla scoperta di un nuovo elemento: il *mesotorio*, che decade molto lentamente dando origine al radiotorio<sup>37</sup>. Questo elemento è considerato come derivante dal torio e

 $<sup>^{32}\</sup>mathrm{Baskerville}$ e Zerban, Amer. chem. Soc., 1904.

 $<sup>^{33}</sup>$ Hahn, Jahrbuch d. Rad., 1905.

<sup>&</sup>lt;sup>34</sup>Blanc, Phys. Zeit., 1906.

<sup>&</sup>lt;sup>35</sup>Elster e Geitel, Phys. Zeit., 1906.

<sup>&</sup>lt;sup>36</sup>Blanc, Phys. Zeit., 1907.

<sup>&</sup>lt;sup>37</sup>Hahn, Phys. Zeit., 1907.

può essere ottenuto a partire dai minerali e dai sali di torio; si separa in particolare dal torio nella precipitazione con ammoniaca<sup>38</sup>.

# 4.12. Ionio

Un nuovo elemento fortemente radioattivo è stato scoperto nei minerali di uranio da MM. Rutherford e Boltwood ed è stato chiamato *ionio*<sup>39</sup>. Questo elemento appartiene verosimilmente al gruppo delle terre rare, e vi sono motivi per pensare che esso possieda una radioattività permanente, cioè di durata alquanto lunga. Secondo M. Boltwood l'ionio è soprattutto vicino al torio e precipita nello steso tempo di una soluzione di cloruri di terre rare per aggiunta di un eccesso di iposolfito di sodio. L'interesse particolare che si attribuisce allo ionio consiste nel fatto che esso sembra produrre con continuità radio e costituisce, secondo la terminologia adottata nelle teorie attuali della radioattività, il *parente diretto del radio*. Vedremo più avanti quale è stato lo sviluppo di questa idea.

E utile attirare l'attenzione sulle difficoltà che si incontrano, quando si cerca di precisare le caratteristiche chimiche delle nuove sostanza radioattive. Si è, infatti, frequentemente fatto osservare che le reazioni chimiche delle sostanze che si trovano in una miscela, in proporzione estremamente piccola, devono dipendere dalla natura delle sostanze che si trovano nella stessa miscela allo stato più concentrato. Una sostanza fortemente radioattiva, come il polonio o il radio, si trova nella soluzione del minerale a una tale condizione di diluizione, che non deve in realtà poter precipitare con alcun reagente se la considera isolatamente; tutti i sali possiedono infatti una certa solubilità per quanto debole, e, nel caso considerato, questa solubilità dovrebbe essere sempre sufficiente ad impedire la precipitazione. Se ciò avviene, è determinato dalla presenza nella soluzione di una quantità sufficiente di una materia che è essa stessa precipitata con il reagente impiegato, e che è in grado di portare con essa la materia attiva. Il trasporto è spesso determinato dal fatto che le due sostanze sono legate da una reale parentela chimica. e che possono in particolare cristallizzare insieme in tutte le proporzioni, essendo i loro sali isomorfi. Questo è il caso del radio e del bario. Nelle soluzioni radifere ottenute direttamente a partire dal minerale, il radio è così diluito che la sua precipitazione non sembra possibile; questa precipitazione si fa tuttavia in modo completo in presenza di un poco di bario, con tutti i reagenti che precipitano il bario.

Se la trasmissione regolare con una certa sostanza è una seria indicazione di parentela chimica, si conoscono tuttavia casi in cui esso avviene tra due sostanze che non fanno parte della stessa famiglia. Si sa, per esempio, con quale facilità un precipitato di solfato di bario trasporti una parte del ferro che si trova in soluzione con il bario; essendo questo solfato poi trasformato in cloruro, si può separare il ferro e il bario, precipitando la soluzione perossidata con l'ammoniaca.

I precipitati gelatinosi possiedono pure la capacità di trasportare alcuni materiali; è così che un precipitato di idrato di alluminio porta gli idrati alcalini presenti nella soluzione.

Infine il trascinamento si può anche ottenere per mezzo di sostanze insolubili che sono messe in presenza di una soluzione, e che, senza essere esse stesse attaccate, esercitano su alcuni materiali disciolti un effetto assorbente o agglutinante. Questo è il ruolo del nero fumo che assorbe alcune sostanze radioattive (uranio X) quando si trova mescolato ad una soluzione bollente di questo materiale. Si vede che le proprietà chimiche dei materiali molto diluiti possono essere valutate, senza temere errori, solo nell'insieme delle esperienze che indicano come la materia considerata si comporta in presenta delle diverse materie note. La distinzione può mostrarsi facile quando si tratta di elementi appartenenti ad una famiglia con caratteristiche chimiche molto nette; è il caso del radio la cui natura chimica si è manifestata sin dall'inizio senza ambiguità. Ma quando si tratta di sostanze che accompagnano facilmente gli elementi dei

<sup>&</sup>lt;sup>38</sup>Boltwood, Phys. Zeit., 1907.

<sup>&</sup>lt;sup>39</sup>Rutherford, Phil. Mag., 1907. - Boltwood, Amer. Journal of Science. 1908.

#### 4.12. IONIO

gruppi chimici più complessi, l'interpretazione dei risultati sperimentali può essere resa difficile per la mancanza di di diversificazione nelle reazioni chimiche (attinio, radioattinio, ecc.).

Ho qui descritto solo quelle sostanze radioattive che possiedono una radioattività molto persistente affinché le si possa conservare per un tempo dell'ordine di qualche anno. Si può sperare di isolare queste sostanze allo stato di sale puro, così come è stato fatto per il radio.

Ma le attuali teorie della radioattività non portano a considerare l'esistenza di un gran numero di altre sostanze radioattive la cui vita è effimera, e il cui stato di soluzione nella materia che le contiene è tale che è difficile sperare di poterle ottenere in quantità misurabile. Queste sostanze possono essere solide o gassose; in quest'ultimo caso prendono il nome di *emanazioni*. L'emanazione del radio è quella che può ottenere in quantità relativamente maggiore, e di cui si è potuto osservare lo spettro e misurare il volume.

Queste sostanze saranno in generale caratterizzate dalla natura dei raggi che emettono, e che studieremo in dettaglio nel prossimo capitolo sulle radiazioni. Questi raggi appartengono a tre gruppi principali che possono, in prima approssimazione, essere caratterizzati dal loro potere di penetrazione, e ai quali si dà, secondo la notazione di M. Rutherford, il nome di raggi  $\alpha, \beta, \gamma$ .

I raggi  $\alpha$ , o *raggi positivi*, sono formati da particelle cariche positivamente e dotate di grandi velocità; non possono attraversare uno spessore di alluminio uguale a 0, 1 mm.

I raggi  $\beta$ , o *raggi negativi*, sono formati da particelle cariche negativamente e dotate di grandi velocità. Possono attraversare spessori di metallo anche di parecchi millimetri.

I raggi  $\gamma$ , molto penetranti, possono attraversare i metalli con spessore di parecchi centimetri. Non portano carica elettrica.

I raggi  $\alpha \in \beta$  sono rispettivamente considerati come analoghi ai raggi positivi e ai raggi catodici delle ampolle di Crookes. I raggi  $\gamma$  sono più spesso considerati come non aventi natura corpuscolare.

I raggi  $\beta$  e  $\gamma$  nel loro insieme prendono il nome di *raggi penetranti*.

L'irraggiamento  $\alpha$  costituisce, tutte le volte che si manifesta, la parte più importante dell'irraggiamento dei corpi radioattivi, quando questi sono valutati per il loro effetto ionizzante. Il valore della ionizzazione, ottenuto utilizzando l'irraggiamento totale, differisce di poco, in generale, dal valore ottenuto utilizzando solo l'irraggiamento  $\alpha$  e può molto spesso essere confuso con quest'ultimo, almeno in prima approssimazione.

# CAPITOLO 5

# Radioattività a durata limitata - Radioattività indotta - Emanazioni - Separazione chimica di sostanze di attività poco duratura

# 5.1. Radioattività permanente e radioattività effimera

La prima sostanza radioattiva conosciuta, l'uranio, possiede una radioattività permanente che, inoltre, si è mostrata costante con una grande approssimazione per numerosi anni. È precisamente questa permanenza dell'irraggiamento che, dando al fenomeno un carattere particolarmente misterioso, ha più fortemente attratto l'attenzione dei fisici, ed è divenuta perciò anche uno delle cause più proficue del rapido progresso realizzato nella conoscenza del nuovo campo aperto alla ricerca. E tuttavia la permanenza dell'irraggiamento non è una caratteristica essenziale della radioattività.

La scoperta della radioattività del torio e i primi risultati relativi alle nuove sostanze radioattive hanno mantenuto la nozione di radioattività permanente. L'attività del torio, anche se meno regolare, sembra costante come quella dell'uranio. Si sa ora che i sali di torio subiscono variazioni di attività molto lente che non si possono valutare solo nel corso degli anni; e l'esperienza non porta per niente a supporre che l'attività di questi sali possa scomparire in un avvenire che non sia molto lontano. All'epoca della scoperta nel 1898 delle nuove sostanze radioattive, *radio* e *polonio*, il radio assunse subito più importanza, perché la sua preparazione appariva più facile, e poiché l'analisi spettrale aveva rivelato una riga caratteristica di questo elemento. Ora, l'attività del radio, è permanente e costante. La variazione di attività del polonio, non essendo veloce, era sfuggita all'attenzione per un certo tempo; è stata segnalata per la prima volta da M. Giesel nel 1900, ed è stata riconosciuta con certezza dopo un certo tempo. Si sa ora che la radioattività del polonio persiste per due o tre anni.

Tuttavia, al tempo della prima analisi della pechblenda, effettuata nel 1898, abbiamo osservato, P. Curie ed io, un curioso fenomeno di attività temporanea. Abbiamo scaldato la pechblenda nel vuoto, e abbiamo raccolto i prodotti gassosi della sublimazione. Il gas ottenuto, racchiuso in un tubo di vetro, agiva ancora all'esterno come un corpo notevolmente radioattivo. Per un mese l'irraggiamento proveniente da questo gas ha impressionato lastre fotografiche e prodotto la scarica dei corpi elettrizzati; ma l'attività diminuiva lentamente per scomparire poi completamente. Allo spettroscopio il gas attivo mostrava le righe dell'ossido di carbonio. La pechblenda contiene anche argon ed elio. Ci siamo assicurati che l'ossido di carbonio, l'argon e l'elio non sono radioattivi. La natura di questo gas radioattivo non poteva essere studiata a quel tempo, e la sua osservazione è rimasta un fatto isolato ed è stata pubblicata solo nel 1900<sup>1</sup>. Si sa oggi che il gas che abbiamo ottenuto doveva contenere emanazione del radio.

Questo primo esempio di attività temporanea essendo stato lasciato da parte per lo sforzo che richiedeva il lavoro da noi intrapreso in vista dell'estrazione di nuove sostanze radioattive, fece rimanere il concetto di radioattività permanente preponderante, quando fu scoperto nel 1899 un fatto nuovo di grande importanza: la radioattività indotta. Questa scoperta ci ha insegnato che esistono forme di radioattività essenzialmente effimera, la cui durata non supera qualche ora. La scoperta della radioattività indotta è stata subito seguita da quella delle emanazioni radioattive che offrono un nuovo esempio di tipi di radioattività di durata limitata tra un minuto e un mese. Infine le ricerche sulla radioattività dell'uranio e del torio hanno dimostrato che i procedimenti di analisi chimica portano in alcuni casi alla separazione di materiale che hanno

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Rapporto al Congresso di Fisica.

tutte le caratteristiche dei corpi radioattivi, ma la cui radioattività si manifesta solo per alcuni mesi (uranio X e torio X).

## 5.2. Radioattività indotta

Il fenomeno della radioattività indotta è stato scoperto nel 1899 da P. e M. Curie.

Nel corso delle nostre ricerche sulle sostanze radioattive, abbiamo evidenziato, Pierre Curie ed io, che la sostanza che rimane per un certo tempo vicino al sale radifero diviene essa stessa radioattiva<sup>2</sup>.

Ci siamo dapprima impegnati a dimostrare che la radioattività così acquisita da sostanze inizialmente inattive, non è dovuta ad un trasporto di polveri radioattive posatesi sulla superficie di queste sostanze. Questo fatto, attualmente certo, è provato in tutta evidenza dalla regolarità delle leggi, secondo le quali la radioattività provocata nelle sostanze naturalmente inattive scompare quando si sottraggono queste sostanze all'azione del radio.

Abbiamo dato al nuovo fenomeno scoperta il nome di radioattività indotta.

Abbiamo indicato nello stesso tempo le caratteristiche essenziali di questo fenomeno. Dopo aver attivato lamine di sostanze diverse con l'azione dei sali radiferi solidi, abbiamo studiato la loro radioattività con il metodo elettrico; abbiamo così constatato che tutte le sostanze si attivano allo stesso modo e che la radioattività indotta acquisita da una qualunque di queste sostanze non rimane indefinitamente. Quando una lamina è stata attivata dal radio e poi sottratta a questa azione, la sua attività scompare progressivamente e si annulla completamente in meno di un giorno.

Poco tempo dopo, M. Rutherford pubblicò un lavoro, dal quale risulta che i composti del torio sono in grado di produrre il fenomeno della radioattività indotta<sup>3</sup>; trovò anche che i corpi carichi di elettricità negativa si attivano più energicamente degli altri. Questo fatto si è pure trovato nel caso dell'attivazione con radio. La radioattività indotta dovuta al torio si distingue da quella prodotta dal radio perché è molto più persistente; la sua scomparsa pressoché completa richiede circa tre giorni a partire dal momento in cui il corpo attivato è stato sottratto all'azione del corpo attivante, il torio.

M. Debierne ha poi mostrato che l'attinio determina con facilità una produzione di radioattività indotta. Questa radioattività scompare più lentamente di quella del radio, ma più rapidamente di quella del torio; si concentra anche sui corpi che portano una carica negativa<sup>4</sup>.

# 5.3. Emanazioni radioattive. Relazione tra le emanazioni e le radioattività indotte.

La scoperta delle emanazioni radioattive ha seguito da vicino quella della radioattività indotta. Ha origine nello studio dell'attività dei composti del torio. Si è visto come M. Rutherford, considerando l'influenza delle correnti d'aria sull'attività del torio, è stato portato ad ammettere che i composti del torio liberano una emanazione radioattiva analoga a un gas, in grado di espandersi nello spazio circostante la materia attiva. Questa emanazione persiste per circa 10 minuti, come si può constatare racchiudendola in un recipiente che contiene solo tale materia attiva.

M. Dorn ha mostrato che si può riprodurre la stessa esperienza con un sale di bario radifero, il quale pure emette una emanazione radioattiva; ha mostrato inoltre che l'emissione di emanazione diviene più importante quando il sale è fortemente riscaldato<sup>5</sup>.

Infine l'attinio origina un'importante emissione di una emanazione radioattiva. L'effetto delle correnti d'aria sull'attività dell'attinio è considerevole; questo effetto è stato segnalato da

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Pierre e M.me Curie, Comptes rendus, 6 novembre 1899.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Rutherford, Phil. Mag., gennaio e febbraio 1900.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Debierne, Comptes rendus, luglio 1900 e febbraio 1903.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Dorn, Abh. Naturforsch. Gesell., Halle, 1900.

M. Debierne<sup>6</sup>. Si è visto come M. Giesel, avendo preparato campioni della sostanza attiva che si è poi mostrata identica all'attinio, è stato portato ad osservare sui prodotti ottenuti la generazione di una emanazione radioattiva che sfugge molto facilmente dalla sostanza; questo effetto caratteristico determinò la scelta del nome *emanium* che M. Giesel propose per la sostanza<sup>7</sup>.

Non si conosce finora nessun'altra emanazione radioattiva oltre quelle che sono emesse dal torio, dal radio e dall'attinio. Le emanazioni che provengono da questi tre elementi sono però di diversa natura, distinguendosi per il diverso grado di persistenza. Mentre l'emanazione del torio riduce la propria attività dell'1% in 10 minuti, lo stesso risultato è ottenuto per l'emanazione del radio in un mese, e per quella dell'attinio dopo mezzo minuto.

Le emanazioni non possono attraversare alcun schermo solido privo di fori, per quanto sottile sia.

Esiste una relazione tra le emanazioni e le radioattività indotte. Le sostanze che producono radioattività indotta sono le stesse che emettono emanazioni. L'insieme delle ricerche sul modo di produzione della radioattività indotta prova che quest'ultima si sviluppa sui corpi solidi solo quando sono a contatto dell'emanazione. Questa si può anche considerare come la causa che determina la radioattività indotta.

La parola *emanazione*, che evoca l'idea di un gas, è stata proposta da M. Rutherford già nel 1900, per indicare la causa del fenomeno radioattivo localizzato nel gas che circonda la sostanza attiva. Questa notazione non si è poi imposta poiché era totalmente priva di indicazioni relative alla natura del fenomeno. M. Rutherford ha avuto una intuizione molto felice considerando le emanazioni come gas materiale emesso in quantità molto piccole dalle sostanze attive. Questa ipotesi ha ricevuto conferme di diversa natura da numerosi lavori, principalmente, a partire dal 1903. Nello stesso tempo il nome emanazione è stato definitivamente adottato. Si può oggi considerare che la natura materiale dell'emanazione del radio è stata resa certa dall'osservazione di uno spettro caratteristico, e da misure di volume.

Una serie di importanti esperienze sono state effettuate da P. Curie e da M. Debierne sulle modalità di produzione dell'attività indotta provocata dal radio e dalle soluzioni di radio in un recipiente chiuso<sup>8</sup>. Queste esperienze hanno mostrato che l'energia radioattiva che si manifesta in un tale contenitore come radioattività distribuita nel volume (emanazione), e come radioattività che ricopre le pareti (radioattività indotta), è direttamente presa al radio la cui attività è nel frattempo analogamente diminuita. Se il radio emette facilmente una parte della sua attività all'esterno sotto forma di emanazione e di radioattività indotta, la sua attività in grado di separarsi dal radio non è stabile è scompare col tempo. D'altra parte, essa si rigenera spontaneamente nel sale di radio che è stato protetto contro la perdita di emanazione e di radioattività indotta; questo sale riprende un poco alla volta la propria attività primitiva, la quale è ottenuta, quando la produzione continua e costante di emanazione e di radioattività.

# 5.4. Preparazione per via chimica di sostanze radioattive di durata limitata.

La prima esperienza di questo tipo è dovuta a M. Debierne, che cercò di ottenere la radioattività indotta, mantenendo sali di bario in soluzione con attinio fortemente attivo<sup>9</sup>; la soluzione era poi precipitata con l'ammoniaca per separare l'attinio. Nelle altre esperienze la soluzione, contenente l'attinio e il bario, era precipitata dall'acido solforico; il solfato di bario portava l'attinio; i solfati erano lasciati insieme per lungo tempo, poi erano trasformati in cloruri e l'attinio era separato per precipitazione con ammoniaca. Si otteneva così un sale di bario attivo che si poteva frazionare come un sale di bario radifero, l'attività si concentrava bella parte *meno* 

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Debierne, Comptes rendus, 1903.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Giesel, Chem. Ber., 1902.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Curie e Debierne, Comptes rendus, 1901 (parecchie Note).

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Debierne, Comptes rendus, luglio 1900.

solubile. M. Debierne ha potuto ottenere un cloruro di bario 1000 volte più attivo dell'uranio; questo cloruro era spontaneamente luminoso. Ci si chiedeva in questo periodo se il bario non fosse stato, in questa esperienza, parzialmente trasformato in radio. Tuttavia il bario attivato non forniva lo spettro del radio; inoltre la sua attività diminuiva col tempo e finiva per annullarsi dopo alcuni mesi. Si sa oggi che l'aggiunta di bario non è necessaria, e che precipitando una soluzione di attinio in ammoniaca, si separa dall'attinio una sostanza attiva, solubile nel-l'ammoniaca, la cui attività ha solo una durata limitata. Questa sostanza ha ricevuto il nome di *actinium* X, per analogia con le sostanze ottenute in modo analogo a partire dall'uranio e dal torio.

Una esperienza importante è stata condotta da M. Crookes sui sali di uranio. Precipitando un sale di uranio con del carbonato di ammonio in eccesso, M. Crookes ottenne, dopo nuova soluzione del precipitato prima formato, un leggero residuo insolubile nell'eccesso del reattivo. Questo residuo concentrava in esso quasi interamente l'attività iniziale dell'uranio, essendo questa attività valutata con il metodo radiografico. Agitando con etere una soluzione acquosa concentrata di azotato di uranio, M. Crookes trovò che l'attività, valutata con il metodo radiografico, si concentrava nella porzione acquosa della soluzione, mentre la porzione ricca di etere e contenente l'uranio produceva, dopo l'evaporazione, solo un effetto molto ridotto. M. Crookes concluse da questi risultati che l'attività doveva essere attribuita ad una sostanza distinta dell'uranio che chiamò *uranium* X<sup>10</sup>.

M. Becquerel fece pure tentativi in questa direzione. Utilizzando la reazione di cui si era servito M. Debierne con l'attinio, aggiunse un poco di cloruro di bario alla soluzione del sale di uranio e precipitò il bario con acido solforico. Con una serie di operazioni di questo tipo, si può ottenere uranio particolarmente inattivo dal punto di vista radiografico. Tuttavia, M. Becquerel trovò che dopo un anno l'uranio aveva completamente ripreso l'attività primitiva, mentre l'uranium X, che era stato separato con il bario, era divenuto completamente inattivo<sup>11</sup>.

In queste esperienze l'attività dell'uranio era valutata mediante l'effetto radiografico, che è interamente dovuto ai raggi penetranti. Quando l'attività è valutata con il metodo elettrico, si constata che l'uranio non subisce perdita di attività importante a causa delle reazioni chimiche che separano l'uranio X.

Queste esperienze sull'uranio furono fatte per assicurarsi che l'uranio fosse attivo di per sé o per l'aggiunta di un materiale estraneo. Esse hanno mostrato che la perdita di attività in raggi penetranti, che può subire l'uranio, è passeggera, e che l'attività separabile ha una durata limitata.

MM. Rutherford e Soddy hanno compiuto esperienze analoghe sui sali di torio. Precipitando una soluzione di sale di torio con ammoniaca, hanno ottenuto un precipitato di torio che aveva perso più della metà della sua attività iniziale. L'attività persa era rimasta nella soluzione; evaporandola a secco e allontanando i sali ammoniacali, si otteneva un residuo che poteva essere parecchie migliaia di volte più attivo del torio da cui proveniva. Ancora, come nel caso precedente, l'attività del torio recuperava dopo un certo tempo il suo valore primitivo (un mese circa dopo la procedura), mentre l'attività della sostanza, che è stata separata dal torio, diminuisce poco alla volta e finisce per scomparire nello stesso intervallo di tempo. La sostanza che si separa dal torio nella precipitazione di quest'ultimo mediante ammoniaca, e che porta una parte consistente dell'attività del torio, è stata chiamata *torium* X, per analogia con l'uranio X di M. Crookes<sup>12</sup>. La relazione tra il torio e il torium X è stata l'oggetto di uno studio molto dettagliato da parte di MM. Rutherford e Soddy, che hanno mostrato che il torium X è prodotto nei sali di torio in forma continua e uniforme, e si accumula finché la velocità di produzione compensa la velocità di distruzione spontanea.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Crookes, Proc. Roy. Soc., 1900.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Becquerel, Comptes rendus, 1900 e 1901.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>Rutherford e Soddy, Phil. Mag., 1902.

# 5.5. Produzione e distruzione di sostanze radioattive

Vediamo come esperienze, fatte con procedure differenti, hanno concorso a stabilire, che si possono osservare forme di radioattività di durata manifestamente limitata e molto variabile. In tutti i casi di questo genere, il tipo di radioattività più o meno effimera deriva da una sostanza a radioattività permanente, e può essere estratta e separata; nello stesso tempo, la sostanza primaria che si trova così privata di una parte della propria radioattività, possiede la capacità di rigenerarsi con un modo di produzione continua. L'attività costante della sostanza primaria deve dunque essere considerata come risultante di un equilibrio di regime. La sostanza primaria determina la produzione continua di una forma di radioattività che si distrugge spontaneamente; la velocità di tale distruzione cresce con l'intensità. L'equilibrio è ottenuto quando la produzione compensa la distruzione spontanea. Così il radio produce in modo continuo l'emanazione e la radioattività indotta; l'uranio produce l'uranium X; il torio produce il torium X; l'attinio produce l'actinium X. Vedremo che le leggi di produzione e di distruzione sono semplici o possono ricondursi a leggi semplici. Lo studio dei fenomeni di produzione e di distruzione di forme distinte della radioattività e di leggi che caratterizzano questi fenomeni, è servito come base per lo sviluppo dell'attuale teoria della radioattività, nella quale si suppone che la produzione o distruzione di una certa forma di radioattività accompagni sempre la produzione o distruzione di una specie di atomi materiali. L'ipotesi di una trasmutazione atomica è stata esaminata da P. e M. Curie dall'inizio delle loro ricerche sulle sostanze radioattive. Ma questa ipotesi, oggi ben stabilita, deve il proprio sviluppo e le prime applicazioni ai lavori di MM. Rutherford e Soddy. Il meccanismo preciso proposto da questi scienziati ha svolto un ruolo decisivo nell'indirizzare le ricerche sperimentali. Il linguaggio basato sull'ipotesi della natura materiale di tutte le forme di radioattività, suscettibile di essere separata in stati distinti (come una emanazione o una radioattività indotta), è particolarmente comodo e sarà usato correntemente nei successivi Capitoli di quest'Opera.

## CAPITOLO 6

# Gas Radioattivi o Emanazioni

#### 6.1. Emanazioni radioattive

I gas che si presentano in un recipiente contenente radio, attinio o torio sono radioattivi. Questa radioattività permane se si aspirano questi gas e se si separano dalle sostanze attive. I gas separati perdono la loro attività progressivamente e finiscono per divenire completamente inattivi. I tempi necessari per la disattivazione dei gas è alquanto diversi e ciò dipende dall'elemento da cui sono stati ottenuti. Si può stimare che è possibile osservare per un mese l'attività dei gas che sono stati a contatto con radio, per 10 minuti l'attività di quelli che sono stati a contatto con il torio e per un solo minuti quelli a contatto con l'attinio.

Quando un gas è divenuto attivo a contatto con radio, torio o attinio, si dice che questo gas contiene una *emanazione radioattiva* proveniente da uno di questi elementi. La parola *emanazione* evoca l'idea di un gas; le emanazioni radioattive si sono mostrate in tutti gli aspetti analoghe ai gas materiali.

Le emanazioni radioattive non attraversano le pareti di metallo, di vetro o di mica, anche quando sono molto sottili, ma possono passare attraverso corpi porosi.

Le pareti dei recipienti che contengono emanazioni radioattive, divengono esse stesse radioattive a causa dello sviluppo su queste pareti della radioattività indotta. Ad ognuna di queste emanazioni corrisponde una radioattività indotta distinta e caratteristica.

#### 6.2. Emanazione del torio

Per osservare gli effetti dell'emanazione del torio, si fa passare su un composto di torio una corrente d'aria che trasporta l'emanazione nell'apparecchio in cui deve essere studiata. La figura 43 rappresenta un dispositivo sperimentale analogo a quello che è stato impiegato da M. Rutherford nelle sue ricerche in questo settore.



La sostanza attiva, ossido o idrato di torio, è posta nel tubo O in T. Si invia in questo tubo una corrente d'aria, preventivamente essiccata per il passaggio in una boccetta pulitrice ad acido solforico; questa corrente d'aria attraversa un tampone di cotone, destinato a fermare le gocce di liquido presenti. Dopo il suo passaggio sul composto di torio, l'aria contenente emanazione è filtrata attraverso un secondo tampone di cotone che ferma le polveri e gli ioni formatisi in T. L'aria passa poi lungo il tubo metallico O; questo tubo ha la forma di un condensatore cilindrico con elettrodi isolati A, B, C, ecc, che sono protetti da anelli di guardia. Il tubo O è portato ad un potenziale elevato; ogni elettrodo può essere collegato ad un elettrometro; gli elettrodi non utilizzati sono messi a terra, così come gli anelli di guardia. La conducibilità, comunicata all'aria dall'emanazione ivi contenuta, è misurata dalla corrente di saturazione che si può ottenere tra il cilindro e uno degli elettrodi.

Si constata che la conducibilità è interamente dovuta alla presenza dell'emanazione e non può provenire da un trascinamento di ioni, formati in T dai raggi del torio. Se, infatti, si sostituisce il composto di torio con uno di uranio, mantenendo lo stesso dispositivo sperimentale, l'aria che giunge nel tubo O non è conduttrice. Quando una corrente d'aria di velocità costante è stata

stabilita da 10 minuti, si raggiunge un regime regolare, e la corrente che può essere ottenuta su ognuno degli elettrodi è costante. Questa corrente non ha lo stesso valore per i diversi elettrodi; la sua intensità è tanto più debole quanto l'elettrodo si trova più lontano dalla sostanza attiva. Inoltre, la riduzione che si constata nell'intensità della corrente, quando si sostituisce uno degli elettrodi, per esempio A, con l'elettrodo successivo B, è tanto maggiore quanto la velocità della corrente d'aria è piccola. La conducibilità dell'aria che contiene l'emanazione decresce con il tempo. Conoscendo la velocità della corrente d'aria, si può valutare il tempo necessario affinché l'aria passi tra i due elettrodi, e si può in tal modo conoscere la diminuzione della conducibilità durante un tempo dato. Si può così, dopo aver arrestato la corrente d'aria, osservare su uno degli elettrodi la diminuzione progressiva della conducibilità dell'aria contenuta nel tubo O, del quale si sono chiusi le aperture.

Ecco una serie di valori ottenuti da M. Rutherford in una esperienza di questo tipo; si indica con t il tempo contato dal momento in cui la corrente d'aria è stata fermata, con i la corrente di saturazione misurata all'istante t e espressa in unità arbitrarie:

t secondi	i
0	100
28	69
62	51
118	25
155	14
210	6,7
272	4, 1
360	1,8

Se si costruisce una curva che rappresenta l'intensità della corrente in funzione del tempo, si constata che questa curva corrisponde approssimativamente ad una relazione numerica semplice: l'intensità della corrente diminuisce della metà in un tempo uguale a circa un minuto. Si può ammettere che questa legge è precisamente quella secondo la quale decade l'emanazione del torio, essendo l'intensità della corrente in ogni istante supposta proporzionale alla quantità di emanazione presente nel gas.

La legge di decadimento dell'emanazione del torio è stata determinata con maggiore precisione da altri osservatori. MM. Rossignol e Gimingham<sup>1</sup> hanno trovato che l'attività decresce della metà in un intervallo di tempo di 51 secondi; M. Bronson<sup>2</sup> ha trovato per la stesa costante un valore uguale a 54 secondi; M. Hahn ha ottenuto il valore  $53, 3g^3$ . Il metodo utilizzato era in principio lo stesso di quello di M. Rutherford.

L'emissione di emanazione per l'ossido o l'idrato di torio è tanto più importante quanto lo strato di materia impiegato è spesso. Per strati di spessore sufficiente, la radioattiva distribuita nel gas, a causa della presenza dell'emanazione, è importante rispetto all'irraggiamento diretto della sostanza. Quando si trasporta il gas radioattivo con una corrente d'aria, la conducibilità dell'aria a contatto con la sostanza si trova notevolmente diminuita, poiché l'emanazione del torio non si può accumulare.

## 6.3. Emanazione del radio

L'emanazione del radio si può ottenere sia con i composti radiferi solidi, sia con le soluzioni di sali radiferi. I composti solidi liberano molto poca emanazione alla temperatura ambiente; la radioattività distribuita nell'aria che rimane a contatto con questi composti è poco importante rispetto a quella del prodotto solido stesso: se si fa passare una corrente d'aria su un sale radifero solido, la conducibilità dell'aria a contatto della sostanza non subisce una notevole diminuzione.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Rossignol e Gimingham, Phil. Mag., 1904.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Bronson, Amer. Journ. Sc., 1905.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Hahn, Jahrbuch d. Rad., 1905.

Quando il sale solido è portato ad una temperatura elevata, l'emissione dell'emanazione avviene molto più facilmente. Ma è preferibile servirsi della soluzione di sali radiferi, poiché un sale in soluzione determina una abbondante emissione di emanazione del radio a temperatura ambiente.

L'emanazione del radio è molto più persistente di quella del torio. È possibile aspirare dell'aria addizionata a questa emanazione in un condensatore a gas; l'emanazione in tal modo separata dal radio manifesta una radioattività progressivamente decrescente, che si può osservare per un mese e anche più a lungo mediante un metodo di misure elettriche. Si può anche aspirare l'aria contenente emanazione del radio in una boccia di vetro, le cui pareti sono ricoperte di solfuro di zinco fosforescente. La radioattività del gas contenuto nella boccia si manifesta attraverso la luminosità del solfuro di zinco; questa può essere osservata per parecchi giorni e anche oltre un mese.

Il primo studio preciso della legge di variazione dell'attività dell'emanazione del radio è stato fatto da P. Curie per mezzo di due dispositivi diversi<sup>4</sup>.

L'emanazione era fornita da una soluzione di sale di bario radifero, conservato in un flacone sigillato munito di un rubinetto, e occupante solo una parte del volume disponibile del flacone. L'aria contenuta nel flacone si carica di emanazione, e può poi essere aspirata in un recipiente, nel quale si è fatto in precedenza il vuoto.



Una prima serie di esperienze consisteva nell'aspirare il gas attivo in un tubo di vetro A (fig. 44) che si saldava poi. Questo tubo di vetro era posto all'interno di un tubo di alluminio sottile, che costituiva l'armatura interna di un condensatore cilindrico. I raggi emessi dal tubo attraversano l'alluminio e rendono conduttrice l'aria contenuta fra le armature del condensatore. L'armatura interna B era portata ad un potenziale elevato, quella esterna C era collegata ad un elettrometro. Si misurava per mezzo di un quarzo piezoelettrico la corrente di saturazione che si poteva ottenere nel condensatore.

L'irraggiamento così misurato è dovuto esclusivamente alla radioattività delle pareti del tubo, e non a quella del gas. Se, infatti, si estrae rapidamente dal tubo l'aria comprendente l'emanazione, questa operazione non produce alcuna variazione brusca dell'intensità dell'irraggiamento, la quale, misurata immediatamente prima e dopo l'estrazione del gas attivo, ha lo stesso valore. Tuttavia la legge di disattivazione delle pareti del tubo risulta modificata. Quando

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Comptes rendus, 1903.

l'emanazione è stata tolta, il tubo si disattiva poi rapidamente, e la sua attività si azzera dopo alcune ore. Se, al contrario, l'emanazione rimane racchiusa nel tubo, questo perde la propria attività molto più lentamente; l'intensità dell'irraggiamento decresce allora della metà in circa 4 giorni. In questa seconda esperienza si può quindi ammettere che l'emanazione racchiusa nel tubo mantiene la radioattività delle pareti e che questa permane anche più a lungo della stessa emanazione.

Se, dopo aver bruscamente introdotto l'emanazione nel tubo, lo si chiude rapidamente, e si comincia poi una serie di misure dell'irraggiamento penetrante, fatte ad intervalli opportuni, si constata che questo irraggiamento è nullo all'inizio, e che aumenta progressivamente. L'aumento, dapprima rapido, rallenta poi e l'intensità dell'irraggiamento tende verso un valore massimo che è raggiunto in tre ore, e che rimane quasi costante per le due ore successive. Questo massimo è seguito da una diminuzione lenta e regolare che prosegue per alcune settimane, fino alla scomparsa quasi completa dell'attività.

Le esperienze descritte provano che l'irraggiamento esterno del tubo non è dovuto direttamente all'emanazione, ma che deve essere attribuito alla radioattività indotta che si forma progressivamente sulle pareti in presenza dell'emanazione. Il massimo è ottenuto quando questa radioattività indotta raggiunge un valore limite che corrisponde alla quantità di emanazione presente. La curva che rappresenta l'aumento dell'intensità della corrente i in funzione del tempo è riprodotta nella figura 45, I.



P. Curie ha trovato che la legge di lenta diminuzione dell'irraggiamento all'esterno del tubo contenente l'emanazione è molto semplice. L'intensità dell'irraggiamento I è espressa in funzione del tempo t da una legge esponenziale

$$\mathscr{I} = \mathscr{I}_0 e^{-\frac{t}{\theta}} = \mathscr{I}_0 e^{-\lambda t}$$

In questa formula  $\mathscr{I}_0$  rappresenta l'intensità iniziale, misurata alcune ore dopo l'introduzione dell'emanazione, e è la base dei logaritmi naturali e  $\theta$  una costante che rappresenta un tempo. Portando il logaritmo di  $\mathscr{I}$  in ordinata e t nell'ascissa, i punti rappresentativi delle esperienze si dispongono molto esattamente su una linea retta, che può proseguire da 20 a 30 ore, benché l'intensità dell'irraggiamento sia caduta dopo questo tempo a meno di un trentesimo del valore iniziale.

Le esperienze sono state eseguite in condizioni assai varie. Si è impiegato, per fornire l'emanazione, soluzioni di sali di radio di attività diversa, o ancora sali radiferi solidi; si sono fatte variare le dimensioni dei contenitori dell'emanazione (da  $3 cm^2$  a  $200 cm^2$ ) e la loro forma;

si è variato lo spessore del vetro e si sono utilizzati contenitori con pareti di rame o alluminio; si è effettuata l'attivazione del contenitore lasciandovi penetrare l'emanazione sia da un tubo largo e corto, sia da uno stretto e lungo; si è variato il tempo di attivazione da parte del radio tra 15 minuti e un mese; si è variata la pressione dell'aria carica di emanazione dalla pressione atmosferica fino a quella di 2 cm di mercurio, e si è lasciato disattivare il tubo dopo essere stato sigillato a queste pressioni ridotte; si è operato con idrogeno o gas carbonico invece di aria all'interno dei tubi attivi. Tuttavia la legge di decadimento dell'irraggiamento esterna si è mantenuta inalterata malgrado queste modifiche sperimentali.

Una seconda serie di esperienze è stata effettuata da P. Curie, prendendo come misura dell'attività l'intensità della corrente di saturazione, ottenuta tra due elettrodi, posti all'interno del tubo che contiene l'emanazione. Quando si procede in questo modo, la conducibilità che si misura è dovuta a sua volta all'irraggiamento del gas e delle pareti. Se, infatti, si elimina rapidamente l'emanazione con una corrente d'aria e si lascia che il tubo si riempia di aria inattiva, si constata che la conducibilità dell'aria tra i due elettrodi, misurata subito dopo l'operazione, è molto minore rispetto a prima. Si vede così che si deve attribuire all'emanazione un irraggiamento proprio che non è abbastanza penetrante da attraversare la parete del tubo e agire all'esterno, ma che agisce energicamente per ionizzare l'aria contenente l'emanazione; è un irraggiamento assorbibile. Quando l'emanazione si trova bruscamente introdotta nel tubo, la corrente misurata immediatamente dopo l'introduzione nulla, ma possiede un certo valore iniziale; la corrente cresce poi in funzione del tempo e raggiunge un valore massimo dopo tre ore; il massimo è seguito da una lenta e regolare diminuzione, come nel caso in cui si misura l'irraggiamento penetrante. La relazione tra l'intensità dell'irraggiamento e il tempo, contata a partire dal momento in cui si introduce l'emanazione, è rappresentata per tre ore dalla curva II della fig. 45. Il valore della corrente massima è circa due volte superiore a quello della corrente iniziale. Si può osservare che l'aumento dell'intensità della corrente è all'inizio molto più rapido rispetto a quando si utilizzano solo i raggi penetranti (curva I).

In queste esperienze con elettrodi interni, la legge di decadimento dell'irraggiamento è la stessa delle esperienze precedenti eseguite con elettrodi esterni al gas contenente l'emanazione. La curva I (fig. 46) rappresenta l'intensità dell'irraggiamento in funzione del tempo per 6 ore a partire dal momento in cui l'emanazione è stata introdotta nell'apparecchio. La curva II (fig. 46) rappresenta per lo stesso intervallo di tempo il logaritmo dell'intensità in funzione del tempo.



Il lavoro di P. Curie sull'emanazione del radio, costituisce il primo studio preciso e completo della legge di decadimento di una forma di radioattività di durata limitata. Risulta, dall'insieme delle esperienze fatte per questo studio, che la legge di decadimento si può rappresentare rigorosamente con una semplice formula esponenziale, caratterizzata da una sola costante di tempo. P. Curie ha ammesso che la legge osservata è caratteristica della scomparsa dell'emanazione del radio. La costante di tempo che caratterizza questa scomparsa si è mostrata indipendente dalle condizioni dell'esperienza, dalla natura del gas che riempie il recipiente e dal materiale che costituisce le pareti.

P. Curie ha mostrato inoltre che la legge di azzeramento dell'emanazione è indipendente dalla temperatura nei limiti compresi tra  $450^{\circ}$  e la temperatura dell'aria liquida<sup>5</sup>. I tubi sigillati contenenti l'emanazione erano mantenuti per 3 giorni alla temperatura di  $450^{\circ}$  in un forno elettrico. I tubi erano poi riportati a temperatura ambiente. Si misurava la loro attività e si constatava che la perdita totale durante il tempo di riscaldamento era uguale a quella che il tubo avrebbe avuto durante lo stesso tempo ma a temperatura ambiente. Nella figura 47 sono rappresentate le esperienze portando il logaritmo dell'irraggiamento in ordinate e il tempo in ascisse. Si ottengono rette parallele tra loro (1), (2), (3), (4) che rappresentano 4 serie di esperienze effettuate a temperatura ambiente.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Comptes rendus, gennaio 1902.



La curva (5) dà il risultato di una esperienza eseguita a  $450^{\circ}$ ; i punti da A a B rappresentano le misure fatte prima del riscaldamento, i punti da C a D, le misure eseguite dopo il riscaldamento; tutti questi punti sono posti su una stessa retta parallela alle quattro rette precedenti. In un'altra prova i tubi erano raffreddati nell'aria liquida a  $-180^{\circ}$ . Il punto E, curva (6), rappresenta una prima misura fatta a temperatura ambiente; poi il tubo è rimasto immerso nell'aria liquida per 6 giorni; si sono poi ricominciate le misure alla temperatura ambiente. La prima misura, punto F, ottenuta immediatamente dopo il riscaldamento del tubo, ha dato un valore di irraggiamento due volte inferiore a quello che si sarebbe trovato se il tubo fosse rimasto costantemente alla temperatura ambiente. Ma l'attività del tubo aumenta poi rapidamente per una mezzora circa (punti da F a G). Le misure fatte in seguito, da G ad H, danno valori che si sarebbero ottenuti se il tubo fosse rimasto costantemente alla temperatura ambiente. La retta GH prolungata passa per il punto E; questa retta ha la stessa inclinazione delle rette (1), (2), (3), (4). Dopo una perturbazione temporanea, la legge di decadimento ordinaria si ritrova stabilita. La perturbazione è dovuta alla condensazione dell'emanazione del radio a bassa temperatura.

Il valore numerico della costante di tempo dell'emanazione del radio, dalle esperienze di P. Curie, è la seguente:

$$\theta = 138 \, ore = 4,97 \cdot 10^5 \, sec$$

oppure

$$\frac{1}{\theta} = \lambda = 2,01 \cdot 10^{-6} \frac{1}{sec}$$

Si può ancora caratterizzare una terza costante collegata alle precedenti. Questa è il tempo necessario affinché l'emanazione si riduca della metà.

Sia

$$\mathscr{I} = \mathscr{I}_0 e^{-\lambda t} = \mathscr{I}_0 e^{-\frac{t}{\theta}}$$

la formula che dà l'intensità dell'irraggiamento in funzione del tempo, contata a partire da un momento in cui la legge di riduzione regolare è stabilita.

Si ha

$$\lambda = \frac{\log \mathscr{I}_0 - \log \mathscr{I}}{t \log e}$$

dove log indica i logaritmi decimali.

Se si indica con T un tempo tale che  $\mathscr{I} = \frac{\mathscr{I}_0}{2}$ , si trova

$$T = \frac{\log 2}{\lambda \log e} = \frac{\log 2}{\left(\frac{\log \mathscr{I}_0 - \log \mathscr{I}}{t}\right)}$$

Il valore di T, che si deduce dal valore di  $\lambda$  dato in precedenza, è

$$T = 3,99 \, giorni$$

Il coefficiente angolare della retta che rappresenta la diminuzione del logaritmo dell'intensità è proporzionale a  $\lambda$ .

P. Curie ha evidenziato che la costante temporale misurata per l'emanazione del radio, essendo indipendente dalle condizioni sperimentali, deve essere considerata come caratteristiche di questa emanazione, e che, inoltre, questa costante che non ha alcun carattere specifico deve avere una importanza di ordine generale. Può essere d'altra parte determinata con grande precisione. Questa costante potrebbe essere impiegata per definire *un campione temporale indipendente da tutte le unità adottate per le altre grandezze fisiche*<sup>6</sup>. Costanti analoghe, relative ad altri casi di radioattività di durata limitata, possono essere utilizzate nella stessa maniera.

MM. Rutherford e Soddy hanno mostrato, nel corso delle loro esperienze sulla condensazione dell'emanazione del torio, che la velocità di decadimento di questo non è più modificata alla temperatura dell'aria liquida.

La decrescenza dell'emanazione del radio è stata studiata da altri scienziati. MM. Rutherford e Soddy<sup>7</sup> hanno raccolto l'aria carica di emanazione in una provetta a gas su del mercurio. In intervalli di tempo stabiliti un volume determinato di questa miscela era attinto con una pipetta a gas e introdotta in un condensatore a gas. Quest'ultima era composto da un contenitore di forma cilindrica in ottone nel quale penetrava un elettrodo cilindrico coassiale isolato, con le giunture tutte sigillate per l'aria. Il contenitore era portato ad un potenziale elevato, l'elettrodo centrale era unito a un elettrometro con l'aggiunta di un condensatore di capacità opportuna. Si misurava con il metodo della velocità di deviazione la corrente di saturazione ottenuta nel condensatore *immediatamente* dopo l'introduzione della emanazione; questa corrente era presa come misura dell'attività dell'emanazione contenuta nel condensatore. La misura è resa difficile dal rapido aumento della corrente, a causa dello sviluppo della radioattività indotta sulle pareti del condensatore. Le misure sono continuare per 33 giorni. Hanno portato ad ammettere una diminuzione di attività secondo una legge esponenziale, ma con un valore della costante  $\lambda$  un poco più grande di quello trovato da P. Curie. MM. rutherford e Soddy hanno indicato i valori

$$\lambda = 2,16 \cdot 10^{-6} \frac{1}{sec} \qquad T = 3,71 \, giorni$$

Benché questi risultati siano, in prima approssimazione, conformi a quelli di P. Curie, lo scarto dei valori ottenuti da una parte e dall'altra per la costante T supera gli errori sperimentali; questo scarto raggiunge infatti il 7-8%. Altri sperimentatori, MM. Bumstead e Wheeler hanno indicato il valore T = 3,88 giorni. M. Sackur, impiegando il metodo di MM. Rutherford e Soddy, ha trovato T = 3,86 giorni<sup>8</sup>.

M. Rümelin<sup>9</sup> ha impiegato il seguente metodo: due vasi  $A \in B$  comunicanti mediante uno

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>P. Curie, Soc. de Phys., 1902.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Rutherford e Soddy, Phil. Mag., 1903.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Sackur, Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 1905. - Bumstead e Wheeler, Amer. Journ. Sc., 1904.
<sup>9</sup>Rümelin, Phil. Mag., 1907.

stretto tubo contengono aria ricca di emanazione allo stato di miscela omogenea; questi vasi sono sigillati separatamente e contemporaneamente. L'attività dell'emanazione contenuta in ogni vaso è misurata dopo un tempo  $t_1$  per il vaso A e dopo un tempo  $t_2$  per il vaso B. L'emanazione contenuta nel vaso è trasportata in una camera a ionizzazione dotata di un elettroscopio; una corrente di vapore, proveniente da una sfera contenente acqua in ebollizione, spazza via l'aria ricca di emanazione che si trova nel vaso e la trasporta in un gasometro dove è raccolta dall'acqua prima di essere aspirata nella camera a ionizzazione. La corrente di saturazione, misurata 3 ore dopo l'aspirazione quando si raggiunge il massimo, è proporzionale alla quantità di emanazione che è stata introdotta nella camera. Siano  $i_1$  e  $i_2$  le correnti ottenute rispettivamente con l'emanazione del vaso A e con quella del vaso B. Le quantità di emanazione contenute all'origine del tempo nei due vasi erano proporzionali ai loro volumi  $v_1$  e  $v_2$  e si sono poi ridotte nel rapporto  $e^{-\lambda t_1}$  per il vaso A e  $e^{-\lambda t_2}$  per il vaso B. Si ha quindi

$$i_{1} = kv_{1}e^{-\lambda t_{1}} \qquad i_{2} = kv_{2}e^{-\lambda t_{2}}$$
$$\frac{i_{1}}{i_{2}} = \frac{v_{1}}{v_{2}}e^{-\lambda(t_{1}-t_{2})}$$

dalle quali è possibile ottenere il valore di  $\lambda$ .

I valori così ottenuti per T variano tra 3,70 e 3,80 giorni con una media si 3,75 giorni. Tuttavia il metodo ha il grande inconveniente di far passare l'emanazione attraverso dell'acqua prima di misurarne l'attività. L'emanazione del radio è però solubile in acqua, e il coefficiente di solubilità non è molto piccolo; si perde quindi necessariamente emanazione operando in questo modo, ed è probabile che la perdita non sia trascurabile per esperimenti di precisione.

Ho intrapreso un certo numero di misure aventi lo scopo di determinare esattamente la costante T. Queste misure erano eseguite con il metodo di P. Curie, che consiste nel misurare la corrente che può produrre l'emanazione racchiusa in un recipiente assolutamente sigillato, ed eseguendo la misura sia con il metodo degli elettrodi esterni, sia con quelli interni. Questo metodo sembra, infatti, quello che merita la maggiore affidabilità, poiché si eliminano le cause di errore relative al trasporto dell'emanazione da un recipiente ad un altro. L'impiego del quarzo piezoelettrico permette inoltre di effettuare una serie di misure per la durata da 20 a 25 giorni, tutte assolutamente confrontabili senza preoccuparsi della sensibilità dell'elettrometro o della capacità degli strumenti di misura.

Lo strumento usato per le misure con elettrodi esterni è simile a quello rappresentato nella figura 44. Lo strumento utilizzato nel caso di elettrodi interni è un condensatore a gas come quello mostrato nella figura 38; la scatola B di questo condensatore era dotata di due tubi di scarico stretti uno dei quali terminava con un manometro tronco di volume molto piccolo, mentre l'altro serviva da tubo comunicante. L'operazione preliminare consiste nel fare il vuoto nel condensatore e nel chiudere il tubo comunicazione. Si lascia poi lo strumento in osservazione per qualche giorno per verificarne la perfetta tenuta. Si aspira poi nel condensatore una quantità opportuna di emanazione contenuta in aria secca, si riempie poi con aria secca fino ad una pressione assai simile a quella atmosferica e si salda il tubo utilizzato per l'aspirazione. Lo strumento è ora pronto per le misure.

Ogni serie di misure con il metodo degli elettrodi esterni o interni richiedeva da 20 a 30 giorni, essendo eseguite in genere una o due volte al giorno. L'intensità di corrente massima è raggiunta 3 ore dopo il momento in cui l'emanazione è stata aspirata nel condensatore; tuttavia la legge esponenziale della diminuzione dell'intensità sembra valere pienamente solo 24 ore dopo l'aspirazione. Ho creduto di constatare in particolare che nelle mie esperienze con elettrodi interni, la corrente, dopo aver raggiunto il massimo, decresce sempre più rapidamente tra t = 3h e t = 20h, essendo il tempo t contato dopo l'istante in cui l'emanazione è introdotta nello strumento; ma a partire da t = 20h, il tasso di diminuzione diviene un poco meno grande e diviene costante che si mantiene per oltre 20 giorni. Se quindi si costruisce la curva che rappresenta il logaritmo dell'intensità in funzione del tempo, questa curva presenta un punto di

flesso tra t = 4h e t = 20h. Questo punto di flesso, la cui esistenza non è ricavabile dalla teoria, è poco marcato ed è difficile essere del tutto affermativi a tale riguardo.

In tutte le esperienze la corrente di saturazione era sempre raggiunta; la differenza di potenziale stabilita tra le due armature del condensatore di misura era di 800V.

Nelle esperienze fatte con il metodo degli elettrodi interni, la massa di gas sottoposta all'effetto ionizzante rimaneva costante; non era necessaria quindi alcuna correzione per tener conto della variazione di pressione e di temperatura dell'aria circostante. Ma nelle esperienze fatte con lo strumento ad elettrodi esterni, la camera di ionizzazione non era chiusa al punto da essere sigillata. La ionizzazione prodotta nell'aria contenuta in questa camera dai raggi penetranti uscenti dal tubo ad emanazione, cresce con la densità dell'aria soggetta all'azione di tali raggi; essa si potrebbe considerare come proporzionale alla densità, se il potere di penetrazione dei raggi utilizzati fosse sufficientemente grande. Si avrebbe in questo caso

$$\frac{i_0}{i} = \frac{d_0}{d} = \frac{p_0}{p} \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_0}$$

indicando con *i* la corrente misurata alla pressione *p* e alla temperatura *t*, e con *i*<sub>0</sub> la corrente a pressione  $p_0$  e temperatura  $t_0$ . La correzione  $\boldsymbol{\varepsilon}$  che si deve aggiungere ad *i*, per ottenere *i*<sub>0</sub>, è allora data approssimativamente dalla formula

$$\varepsilon = i [0,0013 (760 - p) + 0,0037 (t - t_0)]$$

dove p è misurata in millimetri di mercurio. Questa correzione è probabilmente un poco eccessiva, poiché è verosimile che tra i raggi primari e quelli secondari ve ne siano di relativamente assorbibili; ma si può sottolineare che in media la forma delle curve è assai poco modificata dalla correzione.

Un'altra correzione va considerata; è quella che risulta dalla radioattività propria dello strumento di misura. E sempre molto piccola all'inizio dell'esperimento, raggiungendo, per esempio, solo lo 0,1% della corrente da misurare; aumenta di peso con il diminuire della corrente dovuta all'emanazione e può raggiungere il 5% del valore da misurare. Il metodo del quarzo piezoelettrico permette di effettuare una serie di misure per un tempo di 30 giorni. Quando si impiega il procedimento degli elettrodi esterni, si può prolungare la durata dell'esperienza impiegando una grande quantità di emanazione, e riducendo all'inizio l'intensità dell'irraggiamento per mezzo di uno schermo di piombo spesso che racchiude il tubo attivo e lo si toglie dopo 20 giorni. Si constata tuttavia che non vi è interesse a prolungare le misure oltre i 30 giorni, poiché la legge esponenziale semplice si trova alterata dopo questo periodo, e la decrescenza della corrente diviene sempre meno rapida. Questo fatto è dovuto allo sviluppo progressivo di una radioattività indotta ad evoluzione molto lenta, diversa da quella che richiede solo 3 ore per raggiungere un equilibrio di regime con l'emanazione del radio. È importante assicurarsi che questa radioattività non possa contribuire in modo apprezzabile alla produzione della corrente nello strumento di misura. Infatti, se così non fosse, la legge di decadimento osservata sarebbe un poco più lenta di quella che caratterizza l'emanazione, anche se la deviazione dalla legge esponenziale potrebbe essere troppo piccola per essere vista con chiarezza. Questa considerazione costituisce una obiezione importante contro l'impiego dei metodi basati sulla misura dell'attività dell'emanazione che viene lasciata nello stesso contenitore. Si può eliminare tale obiezione nel modo seguente. Quando la serie di misure è terminata, si toglie l'emanazione dal recipiente che la contiene; si attende 24 ore in modo che la radioattività indotta ad evoluzione rapida si estingua, e si misura quindi l'irraggiamento proprio dello strumento. Se si opera con elettrodi interni, il recipiente è semplicemente il condensatore; se si opera con elettrodi esterni, questo recipiente è il tubo che conteneva l'emanazione, e che, dopo essere stato vuotato, deve essere rimesso in posizione per la verifica da eseguire dopo le 24 ore. In entrambi i casi si constata che l'attività osservata dopo una esperienza di 25 giorni è molto piccola, e che non è in grado di modificare i risultati ottenuti.

Ogni serie di misure è stata rappresentata mediante una curva, portando in ascisse i tempi di misura in ore, e in ordinate il logaritmo decimale del valore misurato della corrente in unità arbitrarie. Le curve così ottenute sono riportate in figura 48. Queste sono proprio rette il cui coefficiente angolare a (diminuzione del logaritmo decimale dell'intensità per ora) è indicato nella Tabella sotto:

Elettrodi interni			
		Tempi di osservazione	а
	Ι	470 <i>h</i>	0,003279
	II	450 <i>h</i>	0,003270
	III	430 <i>h</i>	0,003265
	IV	430 <i>h</i>	0,003280
	V	380 <i>h</i>	0,003258
		Valore medio	0,003270





Elettrodi esterni				
	Tempi di osservazione	а		
VI	460 <i>h</i>	0,003255		
VII	360 <i>h</i>	0,003270		
VIII	700 <i>h</i>	0,003244		
IX	800 <i>h</i>	0,003255		
Х	1040 <i>h</i>	0,003200		
	Valore medio	0,003246		

La scala relativa a queste rette è indicata sulla figura in basso a sinistra.

Le rette VI e VII sono costruite con la stessa scala delle rette dall'I al V. Le rette VIII, IX, X rappresentano esperienze di durata molto maggiore, e sono costruite ad una scala metà della precedente, indicata sulla figura in alto a destra. La concentrazione iniziale dell'emanazione nel tubo era in questo caso più grande, ma l'intensità dell'irraggiamento all'inizio era ridotta per l'impiego di uno schermo di piombo che circondava il tubo; quando l'intensità era ormai piccola, si toglieva lo schermo, e si continuavano le misure nello stesso strumento. Il raccordo tra le due parti della retta, ottenuta con e senza schermo, è indicato sulla figura mediante una croce, e si vede che non vi è cambiamento di direzione in questo punto. L'alterazione della retta X a partire da 800 ore è dovuto alla comparsa della radioattività indotta ad evoluzione lenta.

Nelle esperienze da VI a X la concentrazione iniziale dell'emanazione era notevolmente maggiore rispetto alle esperienze dalla I alla V, essendo il rapporto dell'ordine di  $10^2$ . Nel corso di una esperienza isolata la concentrazione può diminuire in un rapporto di circa 1000, senza che la legge esponenziale cessi di valere, e inoltre, il coefficiente *a* è praticamente lo stesso in tutte le esperienze, indipendentemente dalla concentrazione iniziale nei limiti indicati. Ne deriva che la legge di decadimento dell'emanazione è indipendente dalla sua concentrazione entro limiti molto ampi. Questo fatto è ancora confermato dalle esperienze fatte con l'emanazione molto concentrata (quantità massima di emanazione che può essere fornita da 1 dg di radio, e contenuta in una piccola provetta di volume 0, 1 mm circa). La concentrazione iniziale in questo caso era  $2 \times 10^{11}$  volte superiore a quella nelle esperienze con gli elettrodi interni, e tuttavia la legge di decadimento non mostrava variazioni. La retta XI rappresenta una di queste esperienze con a = 0,00323.

La retta XII rappresenta i risultati di una serie di misure ottenute con uno strumento ad elettrodi interni, con l'emanazione rimasta da una esperienza precedentemente eseguita con uno strumento ad elettrodi esterni. La legge di decadimento è sempre praticamente la stessa (a = 0,00330). Al termine di questa serie l'emanazione era separata dal radio dopo 3 mesi.

Si vede, da quanto detto, che la costante dell'emanazione può essere determinata con grande precisione con i due metodi impiegati. Tuttavia il metodo degli elettrodi interni dà per *a* valori più concordanti, e in media leggermente superiori a quelli forniti dall'altro metodo, (scarto delle medie inferiore all'1%). Il metodo degli elettrodi interni, nel quale l'irraggiamento dell'emanazione interviene direttamente a fianco di quello della radioattività indotta, sembrerebbe avere un vantaggio su quello degli elettrodi esterni, nel quale interviene soltanto l'irraggiamento della radioattività indotta; quest'ultimo metodo offre in compenso maggiore sicurezza, poiché è certo non vi sarà alcuna fuga di emanazione. Una teoria completa mostra che per tempi compresi tra qualche ora e un mese, la diminuzione dell'irraggiamento totale e quella dell'irraggiamento penetrante devono, entrambi, rappresentare molto esattamente la legge di decadimento dell'emanazione.

Ho sottolineato che i risultati ottenuti con elettrodi esterni sono particolarmente influenzati dalle condizioni di umidità dell'aria che contiene l'emanazione. Se, in particolare, quella è rigorosamente secca, i risultati sono molto irregolari, a tal punto che l'esperienza non può essere utilizzata per la determinazione della costante. Questo fenomeno si spiega con le condizioni di deposito della radioattività indotta nella provetta contenente l'emanazione. Si vedrà più avanti che nel gas si forma una materia attiva e si deposita sulle pareti della provetta in conseguenza di un fenomeno di diffusione; quest'ultimo è fortemente influenzato dalle variazioni della temperatura ambiente, che danno luogo alla produzione di vortici nella massa gassosa. L'intera variazione di distribuzione del deposito attivo si può tradurre in una variazione di intensità di ionizzazione nello strumento che utilizza i raggi, Si può regolarizzare il fenomeno con due procedimenti: 1° utilizzando una provetta molto stretta nella quale il deposito attivo raggiunge molto facilmente la parete e non rimane nel gas; una tale esperienza è rappresentata dalla retta VII; 2° utilizzando aria umida nella quale il deposito attivo si comporta come un corpo pesante e raggiunge rapidamente la parete inferiore; la retta VI rappresenta una esperienza eseguita in queste condizioni.

Si può concludere che adottando il valore a = 0,00326, si ottiene la costante dell'emanazione del radio con un errore inferiore all'1%. Secondo questo valore di a si trova

$$\lambda = 2,085 \cdot 10^{-6} s^{-1} = 0,00751 h^{-1}$$
  

$$\theta = 4,796 \cdot 10^5 s = 133,2h$$
  

$$T = 3,324 \cdot 10^5 s = 92,34h = 3,85 giorni$$

Si troverà alla fine di questo Volume una Tavola che permette di calcolare quale è, per una data quantità di emanazione iniziale, la frazione che rimane dopo un tempo dato (Tavola A), adottando per  $\lambda$  il valore  $0,0075 h^{-1}$ .

#### 6.4. Emanazione dell'attinio

Le terre rare attinifere liberano con grande facilità l'emanazione dell'attinio. Facendo passare una corrente d'aria su un prodotto solido attinifero posto in un condensatore di misura, si constata che si produce un trasporto considerevole di attività, e che tale attività è notevolmente ridotta. Questa attività è quindi dovuta in larga parte all'emanazione accumulata tra i costituenti del corpo e nelle loro immediate vicinanze. Se la corrente d'aria ricca di emanazione dell'attinio è diretta su uno schermo fosforescente al solfuro di zinco, si manifesta su di esso una bella luminosità nei punti in cui la corrente raggiunge lo schermo. Si sposta a piacere la fascia luminosa modificando la direzione della corrente d'aria. Quando quest'ultima è diretta quasi parallelamente alla superficie dello schermo, si vede comparire una striscia luminosa simile a un getto di fumo luminoso che si attenua progressivamente, poiché l'emanazione dell'attinio, essendo poco persistente, svanisce nello stesso tempo in cui è trasportata dal gas. Se il prodotto è attivo, l'esperienza è di una grande bellezza.

La legge di decadimento dell'emanazione dell'attinio è stata studiata da M. Debierne<sup>10</sup> che ha impiegato il dispositivo sperimentale rappresentato in figura 43. La materia attinifera, in granelli di polvere molto fine, era posta tra due tamponi di cotone all'estremità di un tubo *O*. Una corrente d'aria rapida attraversa la sostanza e trasporta l'emanazione lungo il tubo. Questo veniva portato ad un potenziale elevato; conteneva, così come indica la figura, parecchi elettrodi isolati, equidistanti e posti secondo il suo asse. Uno qualsiasi di questi elettrodi poteva essere collegato ad un elettrometro, e si misurava la corrente di saturazione che poteva essere ottenuta tra ciascun elettrodo e il tubo. Questa corrente è proporzionale alla conducibilità dell'aria nell'istante del suo passaggio sull'elettrodo considerato, e si supponeva che questa conducibilità era essa stessa proporzionale all'attività dell'emanazione contenuta nell'aria. Conoscendo la velocità della corrente d'aria, si può valutare il tempo che corrisponde al passaggio da un elettrodo al successivo.

Si constata così che la conducibilità decresce molto rapidamente lungo il tubo, e che è necessario impiegare una corrente d'aria molto rapida, (circa  $20 \frac{cm}{sec}$ ), se si vuole utilizzare più elettrodi che occupano una grande lunghezza del tubo. La legge di decadimento è una legge esponenziale semplice. L'intensità della corrente è data dall'espressione

$$\mathscr{I} = \mathscr{I}_0 e^{-\lambda t}$$

 $<sup>^{10}\</sup>mathrm{Debierne},$  Comptes rendus, 1904.

o anche

$$\mathscr{I} = \mathscr{I}_0 e^{-\lambda \frac{l}{V}}$$

indicando con  $\mathscr{I}_0$  l'intensità ad un elettrodo scelto come origine, con  $\mathscr{I}$  l'intensità misurata su uno degli elettrodi successivi, il cui centro è ad una distanza l da quello dell'elettrodo origine, con V la velocità della corrente d'aria, con t un tempo uguale a  $\frac{l}{V}$ . Nella figura 49 la linea I rappresenta il logaritmo del potere ionizzante dell'emanazione in funzione del tempo.

Il coefficiente  $\lambda$  vale 0,18. Questo valore è tale che l'attività dell'emanazione diminuisce della metà in un tempo  $T = 3,9 \, sec$ .



Nell'esperienza precedente la concentrazione in emanazione è direttamente misurata dalla ionizzazione del gas. La serie completa delle misure può essere effettuata prima che il tubo e gli elettrodi acquisiscano una apprezzabile radioattività indotta.

In un'altra serie di esperienze, M. Debierne ha cercato di misurare la concentrazione in emanazione al livello di un elettrodo stabilito, attraverso la radioattività indotta che si può osservare dopo un tempo sufficiente sulla parete del condensatore cilindrico che questo elettrodo forma con il tubo *O*. Perciò si fa passare per parecchie ore la corrente d'aria che trasporta l'emanazione nel tubo; poi, si toglie la sostanza attiva e si elimina l'emanazione, e si misura la ionizzazione in ciascuno dei condensatori successivi. Questa ionizzazione è dovuta unicamente alla radioattività indotta delle pareti; essa decresce con regolarità in funzione del tempo, diminuendo l'attività di un condensatore della metà in circa 36 minuti. Effettuando misure incrociate, si può stabilire quali sono, nello stesso istante, le attività di tutti i condensatori. Si constata che l'attività dapprima cresce quando ci si allontana dall'origine del tubo dove si trovava la sostanza attiva; passa poi per un massimo, e successivamente decresce; la legge di decadimento è allora la stessa che si osserva nelle misure del potere ionizzante dell'emanazione, di modo che, nella regione del tubo che segue il massimo, la radioattività indotta è proporzionale alla concentrazione.

Nella figura 49, la linea II rappresenta il logaritmo del potere attivante dell'emanazione in funzione del tempo. L'anomalia osservata nella parte di tubo compresa tra l'origine e la regione del massimo non è stata ancora del tutto spiegata. Si può immaginare, come aveva supposto M. Debierne, che l'emanazione si compone di due prodotti gassosi distinti; una prima emanazione formata dall'attinio, dovuta al potere ionizzante e con una legge di decadimento caratterizzata dalla costante  $T = 3,9 \, sec.$ , si trasforma in una seconda emanazione inattiva, ma che produce la radioattività indotta, e scompare molto più rapidamente della prima. Sarà necessario un certo tempo prima che la seconda emanazione si formi nel gas che passa sull'attinio e trasporta la prima. Quando è superata la regione di massimo, le concentrazioni delle due emanazioni sono proporzionali, e la proporzionalità risulta da un equilibrio di regime tra la produzione e la distruzione della seconda emanazione. La radioattività indotta è proporzionale alla concentrazione della seconda emanazione.

Si può tentare di spiegare lo stesso fenomeno senza ammettere l'esistenza di due emanazioni, e supponendo che il deposito di radioattività indotta che si forma nel gas richiede un certo tempo, anche se molto breve, per potersi diffondere e depositarsi sulle pareti del tubo. Alcune esperienze sono a favore di questa ipotesi, ma la questione non può essere considerata come risolta.

Il decadimento dell'emanazione dell'attinio può essere osservato qualitativamente per mezzo del dispositivo seguente utilizzato da M. Debierne. Una corrente d'aria trasporta l'emanazione lungo un tubo di vetro nel quale si trovano schermi molto sensibili tra loro ed equidistanti, ricoperti di solfuro di zinco fosforescenti. L'emanazione eccita la luminosità di questo solfuro, e la fosforescenza è tanto maggiore quanto la concentrazione dell'emanazione nelle vicinanze dello schermo è alta. A partire dal momento in cui si stabilisce la corrente d'aria, si illuminano in successione gli schermi nell'ordine della loro distanza dalla sorgente, con il sopraggiungere dell'emanazione. Quando è stabilita la condizione di regime, l'intensità della fosforescenza va degradando da uno schermo al successivo, all'aumentare della distanza dalla sorgente, e l'estensione della visibilità del fenomeno cresce con la velocità della corrente d'aria. Quando questa si ferma, si vede la fosforescenza degli schermi ridursi progressivamente; ma se la corrente d'aria si è mantenuta per un tempo sufficiente, l'estinzione non è completa, e ogni schermo conserva una luminosità residua tanto maggiore quanto la fosforescenza di regime è maggiore. Questa fosforescenza residua è dovuta, non all'emanazione, ma alla radioattività indotta formatasi sullo schermo, e scompare assieme con quella dopo qualche ora.

Le misure effettuate da MM. Hahn e Sackur con il metodo della corrente gassosa hanno confermato il valore indicato da M. Debierne per la costante dell'emanazione dell'attinio<sup>11</sup>.

A causa della sua rapida estinzione, l'emanazione dell'attinio non può essere trasportata mediante aspirazione in un condensatore di misura, per poter essere separata dalla materia attiva che la origina.

M. Debierne ha mostrato che i prodotti dell'attinio emettono oltre alla loro emanazione caratteristica una proporzione molto piccola di una emanazione molto persistente<sup>12</sup>. Per assicurarsene basta aspirare in un condensatore di misura il gas che si trova in una boccia contenente una soluzione di attinio. L'emanazione dell'attinio è immediatamente eliminata; rimane solo l'emanazione più persistente, e si può studiare la legge della sua variazione nel tempo. Si constata che questa emanazione si comporta come quella del radio e che essa deve essere considerata come identica a quella. L'emissione di emanazione del radio dalle soluzioni di attinio è molto piccola; tuttavia non sembra possibile attribuirla alla presenza di una piccola quantità di radio rimasta con l'attinio nel momento della sua preparazione. È ora provato che l'attinio contiene una piccola quantità dell'elemento radioattivo ionium che determina una lenta produzione di radio.

 $<sup>^{11}\</sup>mathrm{Hahn}$ e Sackur, Chem. Ber., 1905.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>Debierne, Comptes rendus, 1904.

# 6.5. Confronto tra le tre emanazioni

Abbiamo visto che le tre emanazioni radioattive decadono secondo una legge dello stesso tipo, ma che la velocità di tale decadimento è assai diversa in ogni caso. Ecco i valori dei coefficienti caratteristici per ogni emanazione:

Emanazione del radio	$\lambda = 2,085 \cdot 10^{-6} sec^{-1}$	$T = 3,324 \cdot 10^2 sec$
Emanazione del torio	$\lambda = 0,013  sec^{-1}$	T = 53, 5  sec
Emanazione dell'attinio	$\lambda = 0, 18  sec^{-1}$	T = 3,9  sec

Si può sottolineare che il decadimento dell'emanazione dell'attinio è circa 87000 volte più rapido di quello dell'emanazione del radio.

Le emanazioni emesse dai corpi radioattivi si diffondono progressivamente nell'aria che circonda la sostanza; ma, poiché la loro vita è molto diversa, gli effetti ottenuti non hanno le stesse caratteristiche.

In un contenitore con una soluzione di sale radifero, l'emanazione del radio si trova distribuita in modo molto uniforme quando l'equilibrio di regime viene raggiunto; questa emanazione è infatti molto persistente per potersi diffondere in un contenitore grande senza subire riduzione in proporzione notevole.

L'emanazione del torio, al contrario, non può diffondersi a grande distanza dalla sostanza emettitrice; questo fenomeno è ancora più marcato con l'attinio la cui emanazione si può propagare solo fino a qualche centimetro di distanza dalla sostanza attiva; la concentrazione dell'emanazione decresce in questo caso molto rapidamente quando ci si allontana dall'attinio.

Ma se, invece di conservare la sostanza attiva in un recipiente pieno d'aria a pressione atmosferica, si opera con una pressione minore, i fenomeni risultano modificati. In questo caso le emanazioni del torio e dell'attinio possono diffondersi facilmente ed espandersi nel contenitore come farebbe l'emanazione del radio.

Le tre emanazioni hanno in comune la proprietà di ionizzare i gas nei quali si trovano immerse, di impressionare lastre fotografiche, e di produrre la luminosità delle sostanze fosforescenti, in particolare quella del solfuro di zinco fosforescente. La corrente ottenuta in un condensatore di misura che contiene gas ricco di emanazione, cresce con la pressione del gas quando la quantità di emanazione rimane costante.

Tutte le tre emanazioni sono in grado di comunicare alle sostanze solide, con le quali vengono a contatto, una radioattività temporanea detta *indotta*. Ad ogni emanazione corrisponde una radioattività indotta particolare e caratteristica, indipendente dalla materia che la riceve.

Le emanazioni possono essere studiate tramite i loro effetti ionizzanti o per la loro capacità di stimolare la fosforescenza. Per quest'ultimo aspetto è il solfuro di zinco che è impiegato preferibilmente come materia fosforescente. Si è visto come uno schermo al solfuro di zinco possa servire per mettere in evidenza il trasporto dell'emanazione dell'attinio mediante correnti d'aria. Si può pure ottenere l'illuminazione di uno schermo al solfuro di zinco mediante l'emanazione del radio, aspirandola in un recipiente di vetro che contiene un tale schermo; con grandi quantità di emanazione il fenomeno è molto brillante. Il vetro del recipiente è pure reso luminoso dall'emanazione del radio; tra le diverse specie di vetro, quello di Turingia è particolarmente sensibile, anche se la luminosità è sempre molto più debole di quella con il solfuro di zinco.

La propagazione dell'emanazione del radio lungo un capillare può essere seguito osservando la luminosità del vetro lungo questo tubo.

La luminosità del solfuro di zinco in presenza delle emanazioni mostra una caratteristica particolare: quella della *scintillazione*. Osservando la luminosità con una lente di ingrandimento, si vede apparire una moltitudine di punti luminosi che rimangono visibili per un tempo molto breve. Questo fenomeno, sul quale ritorneremo, è soprattutto evidente con l'emanazione dell'attinio.

## 6.6. Diffusione delle emanazioni

Un gran numero di ricerche sono state effettuate per precisare la natura delle emanazioni radioattive. Queste ricerche hanno evidenziato che le emanazioni di comportano da ogni punto di vista come gas materiali instabili radioattivi. Le ricerche in questa ottica comportano lo studio della diffusione delle emanazioni, della loro solubilità, della loro condensazione a bassa temperatura, così come le prove di isolamento dell'emanazione del radio per determinarne lo spettro e misurarne il volume a pressione stabilita. Queste ricerche saranno esposte nell'ordine qui esposto.

P. Curie e M. Debierne hanno mostrato che se una scatola A contenente radio, comunica con un lungo tubo capillare con un'altra scatola B inizialmente inattiva, quest'ultima si attiva progressivamente a causa della propagazione dell'attività lungo il tubo capillare<sup>13</sup>. Quando è stabilito l'equilibrio, le due scatole, se sono simili, manifestano la stessa attività esterna.

P. Curie e M. Danne hanno in seguito studiato quantitativamente la suddivisione dell'emanazione del radio tra due serbatoi<sup>14</sup>. La quantità di emanazione contenuta in ogni serbatoio era valutata tramite l'irraggiamento esterno di questo serbatoio, essendo l'irraggiamento misurato in condizione di equilibrio di regime tra l'emanazione e la radioattività indotta delle pareti. Sia un serbatoio di volume  $v_1$  che emette un irraggiamento  $i_0$ ; lo si mette in comunicazione con un secondo serbatoio inattivo di volume  $v_2$ ; una parte dell'emanazione passa in questo secondo serbatoio, ma una condizione di regime è stabilita solo dopo un certo tempo t. Durante questo tempo l'emanazione è distrutta in proporzione nota. Sia i l'irraggiamento che avrebbe emesso il primo serbatoio dopo il tempo t se la comunicazione con il secondo serbatoio non fosse stata stabilita. Sia i' l'irraggiamento effettivamente misurato dopo il tempo t. Si trova che

$$\frac{i'}{i} = \frac{v_1}{v_1 + v_2}$$
 o  $i = i_0 e^{-\lambda t}$ 

L'emanazione si è dunque suddivisa tra i due contenitori in modo proporzionale ai loro volumi. L'esperienza dà lo stesso risultato con diversi gradi di velocità.

Nell'esperienza precedentemente descritta, i due serbatoi si trovano alla stessa temperatura. Sono state fatte altre esperienze, nelle quali uno dei serbatoi era a temperatura ambiente mentre l'altro era portato a 350°. Si constata che l'emanazione si suddivide tra i due serbatoi nella stessa proporzione che si avrebbe con una massa di un gas nelle stesse condizioni, cioè secondo la legge di Boyle-Gay-Lussac. Siano  $i_0$  l'irraggiamento del primo serbatoio prima dell'esperienza, e i' il suo irraggiamento dopo un tempo t, quando la suddivisione dell'emanazione tra i due contenitori è avvenuta, ed è raggiunta la nuova condizione di equilibrio. Siano  $v_1 e v_2$  i volumi,  $T_1 e T_2$  le temperature dei due contenitori. Si avrà

$$\frac{i'}{i_0 e^{-\lambda t}} = \frac{v_1 (1 + \alpha T_2)}{v_1 (1 + \alpha T_2) + v_2 (1 + \alpha T_1)}$$

essendo  $\lambda$  il coefficiente caratteristico del decadimento dell'emanazione del radio.

Se le emanazioni si diffondono come gas, si può cercare di determinare i coefficienti di diffusione delle emanazioni nell'aria o in un altro gas. Le esperienze di questo tipo presentano tanto più interesse quanto più forniscono indicazioni sui pesi molecolari delle emanazioni considerate come gas materiale, anche se non si può ancora sperare di ottenere questo peso molecolare con la misura delle densità delle emanazioni.

La prima determinazione del coefficiente di diffusione dell'emanazione del radio è stata effettuata da M. Rutherford e Miss Brooks con il metodo di Loschmidt<sup>15</sup>. Ecco come era predisposta l'esperienza (fig. 50). Un lungo cilindro di ottone di  $73 \, cm$  di lunghezza e del diametro di  $6 \, cm$ era diviso in due parti uguali mediante una parete mobile S. Le estremità del cilindro erano

 $<sup>^{13}\</sup>mathrm{Curie}$ e Debierne, Comptes rendus, marzo e dicembre 1901.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>Curie e Danne, Comptes rendus, 1903.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Rutherford e Miss Brooks, Chem. News, 1902.

chiuse da due tappi di ebanite, nei quali erano inseriti due elettrodi  $E_1, E_2$  che penetravano nel tubo secondo l'asse dello stesso. Il cilindro poteva essere portato ad un potenziale elevato; ognuno degli elettrodi poteva essere collegato ad un elettrometro. L'apparecchio era posto in una cassa riempita di cotone per garantire la costanza della temperatura. L'emanazione era ottenuta riscaldando un sale radifero contenuto in un tubo di platino; l'emanazione emessa era trasportata nella parte 1 del cilindro per mezzo di una lenta corrente d'aria secca fornita da un gasometro e filtrata attraverso un tampone di cotone; la pressione nel cilindro rimaneva uguale alla pressione atmosferica. Dopo l'introduzione di una sufficiente quantità di emanazione, erano chiuse tutte le aperture del tubo, e l'apparecchio era lasciato a riposo per qualche ora per raggiungere l'equilibrio. Si toglieva poi la parete divisoria S, e l'emanazione iniziava a diffondersi dalla parte 1 del tubo verso la parte 2. La corrente di saturazione ottenibile sugli elettrodi  $E_1, E_2$  era misurata ad intervalli regolari. La corrente ottenuta con  $E_1$  tende a diminuire, quella ottenuta con  $E_2$ , inizialmente nulla, tende a crescere. Dopo alcune ore la corrente ha praticamente lo stesso valore delle due parti; l'emanazione è allora distribuita nel cilindro in maniera uniforme.



Ecco ora la teoria dell'esperienza. Si può ammettere che solo l'emanazione è in movimento e che l'aria è a riposo, essendo la concentrazione alquante bassa.

L'emanazione diffusa nella direzione Ox, a causa dell'eccesso di concentrazione che esiste tra due sezioni vicine del tubo, restando la concentrazione rimanente costante nella stessa sezione. Se si indica con n la concentrazione dell'emanazione in una sezione posta ad una distanza xdella sezione originaria, la quantità di emanazione che attraversa nel senso Ox l'unità di questa sezione, per unità di tempo, è uguale a  $-D\frac{\partial n}{\partial x}$ , dove D è il coefficiente di diffusione. L'unità di superficie della sezione posta alla distanza x + dx sarà pure attraversata nell'unità di tempo dalla quantità di emanazione

$$-D\frac{\partial n}{\partial x}\left(n+\frac{\partial n}{\partial x}\right)dx$$

La quantità di emanazione decaduta per unità di tempo, nella parte che ha come base l'unità di superficie, è uguale a  $\lambda ndx$ , se  $\lambda$  è il coefficiente di decadimento dell'emanazione. L'incremento riferito all'unità di tempo della quantità di emanazione ndx contenuta nell'elemento di volume considerato sarà quindi tale che

$$\frac{\partial}{\partial t}(ndx) = -D\frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}\left(n + \frac{\partial n}{\partial x}dx\right) - \lambda ndx$$

da cui l'equazione

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \lambda n$$

Se la diffusione termina dopo alcune ore, è possibile trascurare il decadimento dell'emanazione per un tempo così breve, e l'equazione si riduce allora alla forma semplice

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

Si può ottenere la soluzione di questa equazione sotto forma di una serie. La soluzione contiene costanti arbitrarie che si determinano in modo da soddisfare le condizioni al limite,

secondo le quali, all'inizio dell'esperienza, l'emanazione si espande in modo uniforme solo nella parte 1 del tubo, e la velocità di diffusione rimane costantemente nulla alle estremità del tubo. Indicando con l la lunghezza del tubo, con  $Q_1$  e  $Q_2$  le quantità di emanazione presenti rispettivamente al tempo t nei settori 1 e 2 del tubo, si trova

(6.6.1) 
$$Q_{1} = \frac{n_{0}l}{\alpha} - Q_{2}$$
$$\frac{Q_{1} - Q_{2}}{Q_{1} + Q_{2}} = \frac{8}{\pi^{2}} \left( e^{-\frac{D\pi^{2}t}{l^{2}}} + \frac{1}{9}e^{-\frac{2D\pi^{2}t}{l^{2}}} + \dots \right)$$

Questa formula è quella utilizzata per il calcolo del coefficiente D.

Per servirsene è necessario conoscere il rapporto  $\frac{Q_1}{Q_2}$  che è dato dalla misura delle correnti di saturazione ottenute sugli elettrodi  $E_1$  e  $E_2$  quando, fermatasi la diffusione, si stabilisce l'equilibrio tra l'emanazione e la radioattività indotta.

In genere la misura era eseguita anche con un altro procedimento. Gli elettrodi rimanevano carichi negativamente per la durata della diffusione e raccoglievano la maggior parte del deposito attivo formatisi nel gas (radioattività indotta); una volta fermatasi la diffusione, gli elettrodi erano rapidamente sostituiti da altri elettrodi simili ma inattivi, e la misura era immediatamente eseguita. La durata della diffusione variava da 15 minuti a 2 ore. Nel calcolo si conservano solo i primi due termini dello sviluppo, poiché la serie è rapidamente convergente. I valori ottenuti per D erano compresi tra 0,08 e 0,12. Ulteriori esperienze, fatte in condizioni di migliore costanza della temperatura, hanno fornito valori più concordanti compresi tra 0,07 e 0,09. Non si è constatata alcuna influenza dell'umidità dell'aria né alcuna perturbazione proveniente dall'azione del campo elettrico; quest'ultimo fatto tende a provare che l'emanazione non è cambiata.

Il metodo esposto non sembra essere adatto a misure molto esatte. Si produce sicuramente una perturbazione notevole all'apertura delle pareti. Inoltre la misura della corrente nelle sezioni 1 e 2 del tubo deve essere influenzata dalla mancanza di uniformità nella distribuzione dell'emanazione. Se le esperienze comportano una precisione sufficiente, sarà facile tener conto del decadimento spontaneo dell'emanazione per tempi di diffusione maggiori.

P. Curie e M. Danne hanno misurato il coefficiente di diffusione dell'emanazione del radio con un diverso metodo<sup>16</sup>.

Consideriamo due serbatoi 1 e 2 (fig. 51) che comunicano tra loro mediante uno stretto tubo di lunghezza l e di sezione s. I volumi dei due serbatoi sono  $v_1$  e  $v_2$ . All'inizio il serbatoio 1 contiene emanazione. La pressione del gas è la stessa nei due recipienti all'inizio dell'esperienza e rimane la stessa per tutta la sua durata, ma l'emanazione diffonde dal serbatoio 1 verso il 2 mediante il tubo di comunicazione.



Si può ammettere che la concentrazione n dell'emanazione sia costante in tutti i punti di una sezione del tubo; si può anche ammettere che la diffusione all'interno dei serbatoi avvenga molto rapidamente, e che le concentrazioni dell'emanazione nel tempo t siano uniformi e uguali rispettivamente a  $N_1$  e  $N_2$ . Le quantità totali di emanazione nei due recipienti sono pertanto

$$q_1 = N_1 v_1$$
  $e$   $q_2 = N_2 v_2$ 

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>Curie e Danne, Comptes rendus, 1903.

L'emanazione del radio decade lentamente, di modo che se il tubo non è troppo lungo, il regime di flusso non è modificato dal decadimento dell'emanazione durante il passaggio all'interno del tubo. La quantità di emanazione che attraversa per unità di tempo una sezione del tubo è uguale a  $-sD\frac{\partial n}{\partial x}$ , dove il verso positivo Ox della diffusione è diretto dal serbatoio 1 a quello 2. Quando il regime della diffusione è stabilito, questa quantità è la stessa, in un momento dato, indipendentemente dalla sezione considerata, e si ha, di conseguenza,

$$\frac{\partial n}{\partial x} = cost = -\frac{N_1 - N_2}{l} = -\frac{1}{l} \left( \frac{q_1}{v_1} - \frac{q_2}{v_2} \right)$$

La concentrazione in ogni recipiente varia allora, da un lato a causa del trasporto di una certa quantità di emanazione da un serbatoio all'altro per un tempo dato, e dall'altro in conseguenza del decadimento, all'interno di ogni serbatoio, di quantità di emanazione  $\lambda q_1 \in \lambda q_2$  per unità di tempo. Si ottengono quindi le due equazioni

(6.6.2) 
$$\begin{cases} \frac{dq_1}{dt} = -\lambda q_1 - \frac{sD}{l} \left( \frac{q_1}{v_1} - \frac{q_2}{v_2} \right) \\ \frac{dq_2}{dt} = -\lambda q_2 + \frac{sD}{l} \left( \frac{q_1}{v_1} - \frac{q_2}{v_2} \right) \end{cases}$$

Da queste equazioni si deducono le seguenti:

(6.6.3) 
$$\begin{cases} \frac{d}{dt}(q_1+q_2) = -\lambda(q_1+q_2) \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{q_1}{v_1}-\frac{q_2}{v_2}\right) = -\left[\lambda+\frac{sD}{l}\left(\frac{1}{v_1}+\frac{1}{v_2}\right)\right]\left(\frac{q_1}{v_1}-\frac{q_2}{v_2}\right) \end{cases}$$

i cui integrali sono

(6.6.4) 
$$\begin{cases} q_1 + q_2 &= (q_1 + q_2)_0 e^{-\lambda t} \\ \frac{q_1}{v_1} - \frac{q_2}{v_2} &= \left(\frac{q_1}{v_1} - \frac{q_2}{v_2}\right)_0 e^{-\lambda t} \end{cases}$$

dove

$$\lambda' = \lambda + \frac{sD}{l} \left( \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right)$$

La misura contemporanea di  $q_1$  e  $q_2$  permette quindi di calcolare il valore del coefficiente  $\lambda'$  e di conseguenza quello di D. È d'altra parte preferibile effettuare una serie di misure per valori diversi di t. La differenza tra le concentrazioni nei due serbatoi diminuisce secondo una legge esponenziale più rapida di quella che caratterizza il decadimento dell'emanazione.

Se, in particolare, il volume  $v_2$  è molto grande rispetto a  $v_1$ , la seconda relazione delle 6.6.4 si semplifica e diviene

(6.6.5) 
$$q_1 = (q_1)_0 e^{-\lambda t} \quad con \quad \lambda' = \lambda + \frac{sD}{v_1 l}$$

L'esperienza consiste allora nel misurare l'attività del serbatoio 1 a intervalli di tempo determinati, e di costruire la linea che rappresenta il logaritmo dell'irraggiamento in funzione del tempo. Si ottiene così una retta la cui inclinazione permette di calcolare il coefficiente  $\lambda'$  e il valore di D. La temperatura deve rimanere costante per la durata dell'esperienza.

P. Curie e Danne impiegarono un serbatoio munito di un tubo capillare aperto. Le formule 8.4.1 sono applicabili a questi casi. La quantità di emanazione contenuta nel serbatoio era valutata dalla misura dell'irraggiamento esterno ad esso, essendo lo strumento di misura assolutamente simile a quello impiegato per lo studio della legge di decadimento dell'emanazione. I diametri dei tubi impiegati variavano tra  $0,09\,cm$  e  $0,4\,cm$ ; le lunghezze dei tubi tra  $5\,cm$  e  $50\,cm$ . I valori ottenuti per D erano compresi tra 0,094 e 0,112; i valori di D ottenuti facendo variare la lunghezza del tubo sono in migliore accordo tra loro rispetto ai valori ottenuti facendo variare la sezione. I tubi più larghi forniscono valori più piccoli di quelli stretti. Il volume del serbatoio variava tra  $6\,cm$  e  $27\,cm$ .

Il valore medio ottenuto per  $D \ge 0,100$  circa. Le deviazioni tra le esperienze possono essere attribuite alle oscillazioni del gas che possono essere provocate dalle variazioni della temperatura del serbatoio, o dalle variazioni della pressione atmosferica per la durata dell'esperienza.

La forma del serbatoio si è rivelata priva di influenza; si può quindi concludere che la velocità di flusso dell'emanazione attraverso il capillare è proporzionale per un tubo dato alla concentrazione dell'emanazione nel serbatoio.

La misura del coefficiente di diffusione dell'emanazione del radio con questo metodo è stato recentemente ripresa in condizioni di migliore precisione<sup>17</sup>. La diffusione avveniva tra due serbatoi uniti da uno stretto tubo e non esposti all'aria. Il serbatoio contenente all'inizio l'emanazione aveva un volume di circa  $100 \, cm^3$ ; l'altra era una sfera di vetro della capacità di circa  $12 \, litri$ . L'apparecchio era immerso in un bagno di ghiaccio fondente. Il valore ottenuto per il coefficiente di diffusione D alla temperatura 0° e alla pressione atmosferica è

$$D = 0,1015$$

Questo valore è molto vicino alla media delle esperienze di Curie e Danne. Il dispositivo sperimentale è rappresentato in figura 52.



Le esperienze descritte hanno mostrato che il coefficiente di diffusione dell'emanazione del radio nell'aria è di poco diverso da 0, 1 e che è, di conseguenza, dello stesso ordine dei coefficienti di diffusione di diversi gas in aria. Si può anche sottolineare che la determinazione del coefficiente di diffusione di una emanazione richiede solo misure di irraggiamento e può, per questo motivo, essere effettuata in modo più semplice rispetto ad una analoga determinazione per un gas comune.

Ecco una Tabella che indica i coefficienti di diffusione di alcuni gas in aria; si è indicata con M la massa molecolare di tali gas:

Vapore acqueo	D = 0,198	M = 18
Anidride carbonica	0,142	44
Vapore di alcool	0,101	46
Vapore di etere	0,077	74

Si sa che esiste una legge empirica secondo la quale il coefficiente di diffusione reciproco di due gas varia approssimativamente in proporzione inversa della radice quadrata del prodotto

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>Chaumont, Il radio, 1909.

delle loro masse molecolari. Attraverso il suo coefficiente di diffusione, l'emanazione del radio si colloca vicino ai gas che hanno una massa molecolare molto grande; tuttavia la massa, valutata con la legge considerata, sarà al di sotto di 100. D'altra parte, alcune considerazioni teoriche hanno portato M. Rutherford ad attribuire alle emanazioni in generale, e a quella del radio in particolare, una massa molecolare molto grande e superiore a 200. Il disaccordo tra il valore dedotto dalle esperienze di diffusione e quello previsto dalla teoria, ha stimolato nuove ricerche che sono relative al passaggio dell'emanazione attraverso tamponi porosi.

Una tale serie di esperienze è dovuta a M. Makower che utilizzò tamponi di gesso<sup>18</sup>. Si confrontava la velocità di passaggio dell'emanazione mescolata ad aria attraverso il tampone con quella di altri gas come l'idrogeno, l'ossigeno, l'anidride carbonica e il gas solforoso. Secondo una legge sperimentale detta *legge di Graham*, il prodotto  $K\sqrt{M}$  del coefficiente K, caratteristico della velocità di passaggio, per la radice quadrata della massa molecolare M, deve rimanere approssimativamente costante. Questa legge non è rigorosa, e il prodotto  $K\sqrt{M}$  cresce con K, ma se si rappresenta K in ascisse e il prodotto  $K\sqrt{M}$  in ordinate, si constata che i punti corrispondenti ai gas indicati sopra si trovano tutti sulla stessa retta. Questa retta è stata utilizzata come estrapolante per valutare i pesi molecolari dell'emanazione del radio, che si colloca tra 85 e 99.

Un altro studio comparativo della diffusione dell'emanazione del radio e dell'anidride carbonica, attraverso una lastra porosa, ha dato, applicando la legge di Graham, il valore 180 per il peso molecolare dell'emanazione<sup>19</sup>. Infine M. Perkins<sup>20</sup> ha confrontato la velocità di passaggio dell'emanazione del radio attraverso una lastra di asbesto con quella del vapore di mercurio ad una temperatura compresa tra 250° e 275°. La camera a diffusione sigillata conteneva idrogeno e vapore di mercurio, o idrogeno ed emanazione. Questa camera era attraversata da un tubo di ferro la cui parete conteneva il tampone poroso. Una corrente di idrogeno attraversava il tubo e trasportava il gas che diffondeva; questo era raccolto all'uscita del tubo. I coefficienti che caratterizzano la velocità di passaggio sono 0,034 per l'emanazione del radio e 0,037 per il vapore di mercurio. Ne risulterà, secondo la legge di Graham, un peso molecolare 234. Tuttavia l'esperienza fatta in queste condizioni comporta difficoltà e cause di errore.

Il vapore di mercurio è stato scelto per il confronto, poiché la molecola di questo vapore possiede un peso molecolare grande ed inoltre monoatomico. L'emanazione, secondo la teoria, deve avere anche un peso molecolare molto alto; risulta dalle esperienze sulla natura chimica delle emanazioni, che esse sono formate probabilmente da gas monoatomici inerti della famiglia dell'argon; si sperava, per questo motivo, di poter effettuare con più sicurezza il confronto tra i due gas studiati.

La diffusione dell'emanazione del torio è stata studiata da M. Rutherford. Alcuni metodi precedentemente descritti non si possono applicare al caso considerato, ed è stato adottato un metodo diverso. Ecco in cosa consiste questo metodo<sup>21</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>Makower, Phil.Mag., 1905.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup>Bumstead e Wheeler, Phil. Mag., 1904.

 $<sup>^{20}\</sup>mathrm{Perkins},$  Amer. Journ. of. Sc., 1908.

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup>Rutherford, Radioactivity.


Una lastra G ricoperta di idrato di torio (fig. 53) è posta orizzontalmente sul fondo di un cilindro di ottone P molto alto. L'emanazione emessa diffonde verso l'alto del cilindro, e si può ammettere che la sua concentrazione n rimane costante in ogni sua sezione. Se Ox è la direzione di diffusione, l'equazione che la caratterizza è la stessa usata con il metodo di Loschmidt. Questa equazione è la seguente:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial t^2} - \lambda n$$

essendo D il coefficiente di diffusione dell'emanazione nel gas che la contiene e  $\lambda$  il coefficiente di decadimento dell'emanazione. Dopo un tempo sufficiente si stabilisce un regime permanente, e la concentrazione dell'emanazione conserva allora in ogni sezione del cilindro una valore costante e tanto minore quanto maggiore è la distanza dalla superficie dell'idrato di torio. Si ha, in questo caso,

$$D\frac{\partial^2 n}{\partial t^2} = \lambda n$$

o, integrando,

$$n = Ae^{-\sqrt{\frac{\lambda}{D}}x} + Be^{\sqrt{\frac{\lambda}{D}}x}$$

A e B sono due costanti arbitrarie da determinare. Si deve porre B = 0, poiché per  $x = \infty$  si deve avere n = 0. Si avrà allora, indicando con  $n_0$  la concentrazione a contatto della superficie attiva dove x = 0,

$$A = n_0 \qquad n = n_0 e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{D}}},$$

Di conseguenza la concentrazione dell'emanazione decresce in funzione della distanza x secondo una legge esponenziale il cui coefficiente caratteristico è  $\sqrt{\frac{\lambda}{D}}$ . Questo coefficiente può essere determinato sperimentalmente, e ottenere il valore di D, se  $\lambda$  è noto.

Invece di studiare direttamente la distribuzione dell'emanazione lungo il cilindro, M. Rutherford pose nell'asse dello stesso un elettrodo cilindrico E, che rimane collegato per tutta la durata dell'esperienza al polo negativo di una batteria composta da un grande numero di elementi, il cui polo positivo è collegato al cilindro. L'elettrodo centrale raccoglie un deposito di radioattività indotta, e si può ammettere che, lungo l'elettrodo, la radioattività indotta è in ogni punto proporzionale alla concentrazione dell'emanazione nel gas al livello dello stesso punto. L'attivazione dura uno o due giorni, con il cilindro riempito di aria secca mantenuta a temperatura costante. Lo stelo è poi ritirato e l'attività delle sue diverse parti è studiata con il metodo elettrico. Questa misura si può effettuare facilmente, poiché l'attività indotta dovuta all'emanazione del torio decresce molto lentamente in funzione del tempo dopo una lunga attivazione, e soprattutto all'inizio della disattivazione. Si trova che la radioattività decresce della metà su una lunghezza di circa 1,9*cm*. Ammettendo per  $\lambda$  il valore 0,013, si trova per *D* il valore 0,09 un poco superiore a quello trovato dallo stesso autore con l'emanazione del radio.

M. Makower ha confrontato le velocità di diffusione delle emanazioni del radio e del torio attraverso lo stesso tampone poroso, e ne ha concluso che le due emanazioni dovevano avere pesi molecolari vicini.

La diffusione dell'emanazione dell'attinio è stata studiata da M. Debierne con un metodo simile a quello impiegato da M. Rutherford per l'emanazione del torio<sup>22</sup>. Nelle forma che gli ha dato M. Debierne, l'esperienza è suscettibile di grande precisione, e per questo motivo il dispositivo sperimentale sarà descritto in modo dettagliato.

Il composto di attinio era posto in una piccola bacinella piatta c, che occupava tutto il fondo di un contenitore a forma di parallelepipedo (fig. 54).



Fig. 54.

Nella parte centrale del contenitore e sopra l'attinio erano disposte due lamine metalliche  $l_1, l_2$ , molto sottili. Queste due lamine scorrevano in due scanalature parallele e potevano essere estratte rapidamente. Per rendere uniforme la temperatura ed evitare l'agitazione del gas, aspetto indispensabile in esperienze di questo tipo, il contenitore metallico era a doppia parete, e tra le due pareti erano disposti due tramezzi che permettevano di stabilire una circolazione di acqua tutto attorno al contenitore interno; anche il coperchio portava una doppia parete divisoria, percorsa dallo stesso flusso di acqua. Le due lamine rettangolari avevano dimensioni da 6 a 8 cm, ed erano parallele tra loro, sia a 4, mm sia a 2 mm l'una dall'altra.

Le lamine erano poste nello strumento al di sopra del sale di attinio e, la corrente d'acqua passava attorno al contenitore, consentendo il raggiungimento della condizione di regime. Dopo un tempo da 20 a 24 ore si toglieva il coperchio e si ritiravano le lamine attivate. Si poneva poi

 $<sup>^{22}\</sup>mathrm{Debierne},$  Le Radium, 1907.

una delle lamine nello strumento di misura, per determinare la distribuzione della radioattività indotta sulla faccia che era di fronte all'altra lamina.

Quando la condizione di regime è raggiunta, la concentrazione n dell'emanazione in uno strato di gas posto alla distanza x dalla sostanza attiva è data dalla formula

$$n = n_0 e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{D}}x}$$

dove  $n_0$  è la concentrazione a contatto della sostanza attiva. La concentrazione dell'emanazione può essere misurata sia mediante la ionizzazione prodotta nel gas, sia tramite la radioattività indotta sulle pareti solide. Il secondo metodo è più facilmente realizzabile. Secondo le esperienze di M. Debierne, i due metodi possono servire indifferentemente alla misura della concentrazione dell'emanazione dell'attinio, essendo il suo potere attivante proporzionale al suo potere ionizzante, in tutti i punti che non sono troppo vicini alla sostanza.



Lo strumento di misura è mostrato in figura 55. Comprende un condensatore C, il cui fondo presenta una stretta fessura f, e un carrello mobile M sul quale è posta la lamina l. Spostando il carrello, si possono portare davanti alla fessura le diverse parti della lamina attivata, e, in ogni posizione, la parte che agisce è una piccola banda di circa 2mm di larghezza.

La radioattività indotta dell'attinio diminuisce molto rapidamente, ed è necessario determinare l'attività nello stesso istante per tutte le parti della lamina. Si determinano così sperimentalmente le curve di decadimento con i tempi di attività di diverse bande posto a distanze note dal bordo della lamina attivata. Se si porta in ascisse il tempo e in ordinate i logaritmi delle correnti, si ottiene una serie di rette parallele la cui inclinazione indica una decadimento della metà in 36 minuti. Tracciando da un punto dato una parallela all'asse delle ordinate, si ottiene, per l'intersezione con le rette parallele, una serie di punti che permettono di calcolare l'attività nello stesso istante per tutte le parti della lamina. Si può allora costruire la curva che indica la variazione dell'attività indotta con la distanza. Questa curva rappresenta nello stesso tempo la variazione della concentrazione dell'emanazione con la distanza dalla sostanza attiva.



La figura 56 mostra il risultato ottenuto in numerosi esperimenti; in ascisse sono poste le distanze dalla sostanza attiva, e in ordinata i logaritmi dell'attività corrispondente nello stesso istante. Si vede che, per una stessa esperienza, i punti ottenuti si trovano sulla stessa retta, e ciò indica che la legge di decadimento è propria data da un esponenziale. L'inclinazione di questa retta permette di calcolare l'esponente dell'esponenziale, dal quale si può dedurre il coefficiente di diffusione.

Sono state eseguite numerose serie di esperienze facendo variare alcune condizioni. La retta I si riferisce ad un'esperienza dove la distanza tra le lamine era di 4mm, la retta II ad un'altra esperienza con una distanza di 2mm; in entrambi i casi la materia era posta nella parte inferiore del contenitore, e la diffusione avveniva verso l'alto. Per valutare l'impossibilità del formarsi di una corrente gassosa ascendente, per esempio in seguito ad una piccola emissione di calore dal sale di attinio, è stata disposta una esperienza in modo da far diffondere l'emanazione verso il basso. La sostanza impiegata era costituita da piccoli grani in grado però di attraversare una sottile rete metallica; era posta in una piccola bacinella parte superiore del contenitore a temperatura costante. Le due lamine erano poste al di sotto. Il risultato fu assolutamente identico al precedente; la retta III che rappresenta questa esperienza è parallela alle altre rette<sup>23</sup>.

Dopo l'insieme delle esperienze l'attività diminuisce della metà quando la distanza dalla sostanza attiva aumenta di 5,5 mm alla temperatura di  $15^{\circ}$  e alla pressione atmosferica ordinaria.

Ponendo

$$\lambda = 0, 18$$

si trova

$$D = 0,112$$

I valori ottenuti nelle diverse esperienze differiscono di meno del 2%.

 $<sup>^{23}</sup>$ M. Ramsay aveva creduto di osservare una ascesa dell'emanazione dell'attinio nell'aria; questa esperienza mostra che questo fenomeno in realtà non esiste.

Il coefficiente così ottenuto deve essere particolarmente esatto. Infatti, il metodo è semplice, le misure precise, e i risultati del tutto regolari e conformi alla teoria. Deriva da questo lavoro che l'emanazione dell'attinio si diffonde probabilmente più rapidamente delle emanazioni del radio e del torio, i cui coefficienti di diffusione sono noti con minore precisione. L'emanazione dell'attinio è quindi probabilmente quella delle tre emanazioni il cui peso molecolare è minore. Se si confronta il suo coefficiente di diffusione nell'aria con quello dell'anidride carbonica, la legge empirica, secondo la quale il coefficiente di diffusione varia in proporzione inversa alla radice quadrata del peso molecolare, porta ad assegnare all'emanazione dell'attinio un peso molecolare vicino a 70.

Questo stesso metodo è stato utilizzato per lo studio della diffusione dell'emanazione dell'attinio nell'aria a diverse pressioni e in altri gas diversi dall'aria<sup>24</sup>. Le dimensioni della camera di diffusione devono in alcuni casi essere modificate. La teoria dell'esperienza suppone, infatti, che la concentrazione dell'emanazione diviene quasi nulla all'estremità delle lamine. Quando il coefficiente di diffusione aumenta, l'emanazione diffonde ad una distanza maggiore della materia attiva, e si deve aumentare la lunghezza delle lamine.

I valori del coefficiente di diffusione dell'emanazione nei diversi gas sono indicati nella seguente Tabella:

Gas		D	
Aria	Debierne	0,112	a $15^\circ$ e a pressione atmosferica
Aria	Brubat	0,112	
Aria	Russ	0,123	
Idrogeno	Brubat	0,412	
Idrogeno	Russ	0,330	
Anidride carbonica	Brubat	0,077	
Anidride carbonica	Russ	0,073	
Gas solforoso	Russ	0,062	
Argon	Russ	0.106	

La diffusione dell'emanazione nell'argon è stata studiata allo scopo di assicurarsi se la legge empirica che lega il coefficiente di diffusione e la massa molecolare si applica ai gas monoatomici. Il confronto tra i coefficienti di diffusione dell'emanazione nell'aria e nell'argon è favorevole a questa legge.

Se la legge empirica si applicasse rigorosamente, il rapporto tra i coefficienti di diffusione di un gas A nei due gas  $B \in C$  sarebbe indipendente dalla scelta del gas di confronto A. Nella Tabella seguente sono rappresentati per diversi gas i rapporti tra i coefficienti di diffusione nell'aria e nell'anidride carbonica da una parte, nell'aria e nell'idrogeno dall'altra.

	$D_{CO_2}$	$D_{H_2}$
	$\overline{D_{aria}}$	$\overline{D_{aria}}$
Etere	0,71	3,8
Alcol metilico	0,66	3,8
Alcool	0,67	3,7
Acido formico	0,67	3,9
Acido acetico	0,67	3,8
Formiato d'etile	0,67	3,9
Benzene	0,70	3,9
Acqua	0,67	3,5
Monossido di carbonio	0,67	3,8
Emanazione dell'attinio	0,68	3,7

L'emanazione dell'attinio segue quindi bene la regola enunciata con lo stesso grado di approssimazione per gli altri gas.

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup>Sydney Russ, Phil. Mag., marzo 1909. Brubat, Comptes rendus, marzo 1909; Le Radium, 1909.

I coefficienti di diffusione dell'emanazione del torio nell'aria e nell'argon sono stati determinati da M. Russ per mezzo dello stesso metodo. I valori trovati sono

$$D_{aria} = 0,103$$
  $D_{argon} = 0,084$ 

Ne deriva che la massa molecolare dell'emanazione del torio sarà più grande di quella dell'emanazione dell'attinio, in un rapporto valutato secondo la legge empirica di 1,42.

Era importante rendersi conto se i coefficienti di diffusione delle emanazioni radioattive variassero come i coefficienti di diffusione dei gas in funzione della pressione e della temperatura. Il coefficiente di mutua diffusione di due gas è inversamente proporzionale alla pressione totale e aumenta con la temperatura.

La Tabella seguente dà i risultati delle esperienze fatte a diverse pressioni<sup>25</sup>. La temperatura non era esattamente la stessa e si è quindi effettuata una correzione considerando il coefficiente D proporzionale a  $T^2$ , dove T è la temperatura assoluta. Esperienze fatte alla temperatura del ghiaccio fondente hanno permesso di precisare che la piccola correzione così introdotta è sufficientemente esatta.

Nella Tabella sono indicate nella prima colonna la pressione dell'aria p, nella seconda la temperatura t, nella terza il valore del coefficiente di diffusione D per l'emanazione dell'attinio, nella quarta il valore del prodotto  $\frac{pD}{T^2}$ .

р	t	D	$\frac{pD}{T^2} \cdot 10^{-3}$
760	15	0,112	10,2
367	15	0,245	10,3
361	12	0,224	10
287	11, 5	0,33	11,6
235	14	0,343	9,9
209	13,5	0,404	10, 2
134	13,2	0,61	9,9
127	16,3	0,55	8,5
97	14, 8	0,93	10, 8
71,5	16, 1	1,165	10
52	15	1,62	10
36	16	2,29	10
25	13	3,65	11
9	12,3	9,1	10
765	0	0,095	9,8
764	0	0,096	9,9

Si vede che i coefficienti di diffusione dell'emanazione dell'attinio nell'aria variano molto con proporzionalità inversa della pressione dell'aria, non essendo gli scarti da questa legge sistematici.

L'insieme delle esperienze effettuate sulla diffusione dell'emanazione dell'attinio prova che la diffusione delle emanazioni è un fenomeno alquanto regolare, analogo alla diffusione dei gas ordinari, e ciò malgrado l'estrema diluizione delle emanazioni. Non vi è alcuna ragione teorica o sperimentale di supporre che le leggi di diffusione possano cessare di essere applicate quando la concentrazione di un gas diviene molto bassa. Il coefficiente di diffusione delle emanazioni può quindi essere definito e misurato con precisione. I valori sperimentali ottenuti avvicinano le emanazioni dei gas la cui massa molecolare è compresa tra 70 e 100. Se si vuole estendere alle emanazioni la legge empirica presentata, se ne può concludere che le masse molecolari delle emanazioni sono comprese tra questi limiti.

 $<sup>^{25}\</sup>mathrm{Brubat},$  loc. cit.

È interessante confrontare questi risultati con le previsioni che derivano da considerazioni teoriche. I corpi radioattivi hanno pesi atomici elevati. MM. Rutherford e Soddy hanno ammesso che le emanazioni radioattive sono gas di molecole monoatomiche e con peso atomico pure elevato. Per esempio, un atomo di emanazione del radio sarà formato a partire da un atomo di radio in seguito all'espulsione di una particella  $\alpha$  la cui massa atomica è uguale a 4, poiché è stato provato che questa particella rappresenta un atomo di elio. Se quindi il peso atomico del radio è uguale a 226, quello dell'emanazione del radio sarà uguale a 222. Ragionamenti analoghi portano a pensare che le emanazioni del torio e dell'attinio debbano pure avere un peso atomico elevato.

Le esperienze di diffusione non sembrano confermare queste previsioni. Importa tuttavia sottolineare che la teoria cinetica non prevede alcuna relazione semplice tra il coefficiente di diffusione dei due gas l'uno nell'altro e la loro massa molecolare. Nell'ipotesi di urti elastici tra molecole, il coefficiente di diffusione deve dipendere non solo dalle masse delle molecole, ma anche dalle loro dimensioni.

Un metodo più sicuro per la determinazione delle masse molecolari consiste nell'utilizzare il *fenomeno di effusione* o di scorrimento di un gas attraverso una piccola apertura. La velocità di effusione è esattamente proporzionale all'inverso della radice quadrata della massa molecolare.

# 6.7. Assorbimento dell'emanazione del radio da parte dei liquidi. Solubilità. Diffusione nei liquidi

Nel corso delle loro ricerche sulla produzione della radioattività indotta in presenza di sali di radio, P, Curie e M. Debierne hanno constatato che l'attività può essere trasmessa ai liquidi e, in particolare, all'acqua distillata<sup>26</sup>.

L'acqua può essere resa radioattiva con diversi procedimenti. Si può, per esempio, separare, mediante distillazione in vasi completamente chiusi, l'acqua da una soluzione di cloruro di bario radifero dopo alcune ore; l'acqua distillata così ottenuta è fortemente radioattiva. Un secondo procedimento, ancora più semplice, consiste nel mettere in un recipiente perfettamente chiuso due cristallizzatori che racchiudono, uno una soluzione di sale radifero, l'altro acqua distillata; dopo un tempo sufficiente l'acqua distillata viene attivata con la mediazione del gas del recipiente. Si può anche racchiudere una soluzione di sale radifero in una capsula di celluloide completamente chiusa, che si ottiene con un foglio di celluloide, i cui bordi si saldano quando sono bagnati con un poco di acetone. La celluloide funge da membrana semipermeabile perfetta impedendo il passaggio di sale attraverso le pareti, mentre l'attività della soluzione si trasferisce molto bene all'esterno.

Quando due sfere  $A \in B$ , di cui A contiene una soluzione acquosa di sale radifero, e l'altra B di acqua distillata, sono messe a contatto, l'attività della soluzione passa all'acqua distillata, e si stabilisce una condizione di regime dopo un certo tempo. Quando tale regime è ottenuto, e quando le due sfere hanno le stesso volume e contengono una pari quantità di liquido, il loro irraggiamento esterno ha lo stesso valore. Se tuttavia si separano le due sfere e le si mantiene chiuse, l'attività della A che contiene la soluzione radifera si troverà aumentata dopo un certo tempo, mentre l'attività della B contenente acqua distillata attiva decade lentamente con il tempo e finisce per svanire.

Essendo le due sfere in equilibrio come in precedenza, e avendo lo stesso irraggiamento esterno, le si può aprire e lasciarle per un certo tempo a contatto con l'aria. Si constata che le due sfere perdono quasi del tutto il loro irraggiamento esterno; ma se le si richiude, la B rimane inattiva, mentre l'attività della A si rigenera e riprende poco alla volta il suo valore primitivo.

Un sale radifero solido lasciato all'aria aperta non si disattiva in modo significativo. Ma un tale sale non è più in grado di produrre nelle sue vicinanze una attivazione tanto intensa come quella ottenibile con la soluzione dello stesso sale utilizzata nelle stesse condizioni.

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup>Curie e Debierne, Comptes rendus, 1901.

Tutte queste esperienze si possono spiegare con le proprietà dell'emanazione del radio che si comporta come un gas solubile in acqua. Questo gas prodotto dal radio si accumula nei grani di sale solido; ma se il sale è in soluzione, pure l'emanazione di discioglie e sfuggire nell'aria attraverso il liquido. Quando l'aria carica di emanazione si trova a contatto con l'acqua, questa si attiva assorbendo l'emanazione. Se quest'acqua è poi racchiusa in modo che l'emanazione non possa sfuggire, la disattivazione avviene lentamente col decadere dell'emanazione.

Numerose ricerche hanno dimostrato la presenza dell'emanazione del radio nell'acqua di diverse sorgenti, nell'acqua di mare e nei bacini petroliferi; l'emanazione del radio è assorbita più facilmente dal petrolio che dall'acqua.

Le esperienze di P. Curie e di M. Debierne relative all'assorbimento in acqua dell'emanazione del radio non potrebbero essere ripetute per le emanazioni del torio e dell'attinio il cui decadimento è troppo rapido.

L'emanazione del radio si scioglie nell'acqua in una proporzione determinata. Le prime esperienze al riguardo sono dovute a M. Traubenberg che ha studiato l'emanazione contenuta nell'acqua delle sorgenti di Friburgo, e ha mostrato che le leggi della solubilità dei gas nei liquidi si applicano a questa emanazione<sup>27</sup>. La presenza di una emanazione radioattiva nelle acque di sorgente venne osservata da M. Himstedt e M. J.J. Thomson.

M. v. Traubenberg si è servito di una pompa aspirante e premente che consentiva il passaggio di un volume d'aria stabilito per un gran numero di volte attraverso una data quantità di acqua, e di inviare poi quest'aria in un apparecchio che misurava la sua ionizzazione. Dopo un numero sufficiente di passaggi si stabilisce tra l'aria e l'acqua un regime permanente, e l'attività acquisita dall'aria assume un valore costante che può essere 100 volte maggiore di quello osservata per l'aria in condizioni comuni.

Siano  $v_1$  e  $v_2$  i volumi d'acqua e di aria impiegati,  $\alpha$  il coefficiente di solubilità dell'emanazione nell'acqua,  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  le concentrazioni dell'emanazione nell'acqua e nell'aria. Si ha

$$\alpha = rac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

e la ionizzazione misurata è proporzionale a  $\gamma_2$ . Si elimina poi l'aria attiva, e la si sostituisce con un uguale volume di aria comune di attività trascurabile; si ristabilisce poi la circolazione dell'aria nell'acqua fino ad ottenere una nuova condizione di regime; la concentrazione dell'emanazione nell'aria diviene allora  $\gamma_2$ , e questa concentrazione è valutata tramite la ionizzazione nello strumento di misura. Se si scrive che l'emanazione contenuta nell'acqua dopo la prima circolazione si è suddivisa, al momento della seconda circolazione, tra l'acqua e l'aria come un gas il cui coefficiente di solubilità è  $\alpha$ , si ottiene la relazione

$$\gamma_1 v_1 = \gamma_2 \alpha v_1 = \gamma_2' (\alpha v_1 + v_2)$$

da cui

$$\frac{\gamma_2'}{\gamma_2} = \frac{\alpha v_1}{v_1 \alpha + v_2} \qquad \alpha = \frac{v_2}{v_1} \frac{\frac{\gamma_2'}{\gamma_2}}{1 - \frac{\gamma_2'}{\gamma_2}}$$

Se l'attività dell'aria normale non è trascurabile, le concentrazioni  $\gamma_2$  e  $\gamma'_2$  che intervengono nella misura del coefficiente  $\alpha$  sono misurate dagli eccessi dell'attività dell'aria che ha sguazzato nell'acqua rispetto a quella normale.

Il coefficiente di solubilità così determinato era  $\alpha = 0,34$  alla temperatura ambiente. Si è potuto constatare d'altra parte che l'emanazione studiata era quella del radio.

Invece di utilizzare il metodo della circolazione sotto la forma indicata, si può così operare in un altro modo che consiste nell'agitare con un volume di liquido dato un certo volume di aria contenente emanazione del radio<sup>28</sup>. Per questo ci si può servire di due sfere di uguale volume

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup>Traubenberg, Phys. Zeit., 1904.

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup>Hofmann, Phys, Zeit., 1905. - Kofler, Phys. Zeit., 1907.

poste una sopra l'altra e comunicanti mediante un rubinetto a larga uscita; la sfera inferiore è riempita di liquido, quella superiore di gas. Si fa circolare il liquido e il gas nelle due sfere attraverso il rubinetto di comunicazione. Quando si valuta che l'equilibrio è stato raggiunto, si raddrizza lo strumento, si chiude il rubinetto, e il liquido e il gas si trovano separati. Si può allora procedere alla misura dell'attività del gas. L'acqua attiva è poi rimessa a nuovo con lo stesso volume di aria fresca, e l'attività acquistata da quest'aria è misurata come in precedenza.

Ecco i risultati ottenuti per la solubilità dell'emanazione del radio nell'acqua e in altri liquidi a diverse temperature:

		Acqua (Hofr	$\operatorname{nann})$	Petrolio (Hof	$\operatorname{mann})$
$\alpha$ per l'acqua, a temperatura ambiente		Temperatura	α	Temperatura	α
v. Traubenberg	0,34	3°	0,245	$-21^{\circ}$	22,7
Mache <sup>29</sup>	0,33	20	0,23	+3	12,87
Hofmann	0,23	40	0, 17	20	9,55
Kofler	0,27	60	0,135	40	8,13
		70	0, 12	60	7,01
		80	0, 12		

Temperatura an	nbiente		
Liquido	α		
Acqua	0,30	circa	
Petrolio	9,55	"	Hofmann
Toluene	11,75	"	"
Alcool	5,6	"	Kofler
Acqua marina	0,165	"	"

Si vede che, conformemente a ciò che avviene per gli altri gas, il coefficiente di solubilità dell'emanazione in un liquido decresce all'aumentare della temperatura. L'emanazione è, d'altra parte, molto più solubile nei liquidi organici che nell'acqua, e a bassa temperatura il coefficiente di assorbimento per questi liquidi può divenire molto grande ( $\alpha = 67$  a  $-79^{\circ}$  per il toluene).

L'emanazione è meno solubile nelle soluzioni saline, e tanto meno quanto la concentrazione in sale è maggiore. Secondo M. Kofler il coefficiente ottenuto con le soluzioni equimolecolari sarà lo stesso e uguale a 0,16 per una soluzione di concentrazione normale (*NaCl*, *CuSO*, *KCl*).

Per le miscele di alcool e di acqua il coefficiente di solubilità dell'emanazione del radio varia in modo continuo con la proporzione relativa di due liquidi.

La diffusione dell'emanazione del radio nell'acqua è stata studiata con un metodo analogo a uno di quelli utilizzati per lo studio della diffusione nei gas<sup>30</sup>. L'esperienza consisteva nel far assorbire l'emanazione in contenitori chiusi da un liquido contenuto in vaso a forma cilindrica allungata. Si potevano parti porzioni del liquido a diverse altezze e misurarne l'attività in un condensatore. La teoria dell'esperienza è assolutamente analoga a quella che è stata stabilita per la diffusione dell'emanazione del torio. La concentrazione dell'emanazione n è espressa in funzione della profondità di penetrazione x nel liquido dalla seguente formula:

$$n = n_0 e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{D}}x}$$

essendo  $n_0$  la concentrazione dell'emanazione alla superficie del liquido, D il coefficiente di diffusione dell'emanazione all'interno del liquido e  $\lambda$  il coefficiente di decadimento dell'emanazione.

Si trova, per l'emanazione del radio,  $\sqrt{\frac{\lambda}{D}x} = 1,6$  per l'acqua e 0,75 per il toluene.

Si ottiene pertanto nel caso dell'acqua

$$D = 0,66 \frac{cm^2}{giorno}$$

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup>Wallstabe, Phys. Zeit., 1903.

Il valore trovato da M. Stéfan per il coefficiente di diffusione dell'ossido di carbonio in acqua è  $1,36 \frac{cm^2}{giorno}$ ; l'emanazione si diffonde quindi nell'acqua più lentamente che nell'ossido di carbonio.

Assorbimento dell'emanazione del radio da parte dei solidi

Le sostanze solide che sono state attivate in presenza di sali radiferi perdono, in genere, la loro attività secondo una legge caratteristica indipendente dalla natura della sostanza. P. Curie e M. Danne hanno mostrato che, 3 ore dopo l'inizio della disattivazione, l'attività decresce della metà in un periodo di circa 28 minuti. Hanno tuttavia trovato che per certe sostanze la decrescenza è molto più lenta<sup>31</sup>. Il fenomeno è estremamente manifesto con la celluloide e il caucciù. La paraffina e la cera lo presentano in grado minore; si fa già sentire con l'allume e il piombo. Questo effetto si può attribuire all'assorbimento di una certa quantità di emanazione dai corpi solidi, soprattutto da quelli che sono porosi. Si constata che la celluloide, che è stata attivata per un tempo lungo, emette poi emanazione per parecchi giorni; tuttavia finisce per disattivarsi completamente.

L'esperienza ha mostrato che i tubi di porcellana sono attraversati a caldo dall'emanazione del radio così come per i tubi di ferro. Il quarzo a caldo non ne è attraversato. Il vetro a freddo assorbe molto poca emanazione, il rame ne assorbe un poco di più e il piombo ancora di più. In alcune esperienze la quantità di emanazione assorbita dal vetro, il rame e il piombo in contenitori chiusi era dell'ordine della frazione  $10^{-6}$  della quantità presente nei contenitori impiegati.

M. Rutherford ha mostrato che il carbone di legna, e soprattutto il carbone di noce di cocco, assorbe molto l'emanazione del radio a temperatura ordinaria<sup>32</sup>, ma che poi la emette quando è scaldato al rosso. La proporzione dell'emanazione non assorbita dal carbone cresce regolarmente con la temperatura; e la legge di accrescimento è rappresentata nella figura 57.



L'assorbimento è particolarmente completo a 15°, diviene poi nullo a 400° per la quantità di emanazione impiegata<sup>33</sup>. Quando si impiegano grandi quantità di emanazione, l'assorbimento non è più completo alla temperatura ordinaria; sembra prodursi una specie di saturazione.

La schiuma di mare e di platino, il nero di platino, assorbono facilmente l'emanazione del radio, così come avviene per il carbone, e il potere assorbente sembra dipendere dallo stato fisico della sostanza, in particolare dalle condizioni della sua superficie<sup>34</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup>P.Curie e Danne, Comptes rendus, 1905.

<sup>&</sup>lt;sup>32</sup>Rutherford, Nature. 1907.

<sup>&</sup>lt;sup>33</sup>Henriot, Le Radium, 1908.

<sup>&</sup>lt;sup>34</sup>Laborde, Comptes rendus, 1909.

## 6.8. Condensazione delle emanazioni

MM. Rutherford e Soddy hanno scoperto il fatto importante che le emanazioni radioattive si condensano con il freddo come i gas liquefacibili a temperature molto basse<sup>35</sup>. Quando si fa passare lentamente dell'aria ricca di emanazione del radio in un tubo lungo e stretto, avvolto a spirale e immerso nell'aria liquida, l'emanazione si condensa nel tubo, e si può condurre l'esperienza in modo tale che non si constata del tutto la presenza di emanazione nel gas che sfugge dalla serpentina. Se poi si riscalda nuovamente la serpentina, l'emanazione passa dallo stato condensato a quello gassoso e può di nuovo essere trasportata da una corrente d'aria.

Si può evidenziare in modo molto evidente la condensazione dell'emanazione del radio, mediante la sua azione sul solfuro di zinco fosforescente. Per questo si può impiegare il dispositivo mostrato in figura 58.



Una soluzione di sale di radio è posta in A in un recipiente di vetro, che comunica mediante un tubo con altri due serbatoi in vetro  $B \in C$ , la cui parete è ricoperta da solfuro di zinco fosforescente. Chiuso il rubinetto R, si fa il vuoto nei serbato  $B \in C$ ; se poi si apre il rubinetto R, l'aria ricca di emanazione che si trovava nel serbatoio A si espande nei serbatoi  $B \in C$  e li rende luminosi. Si chiude poi il rubinetto R e si immerge il serbatoio C nell'aria liquida. Dopo un'ora, si constata che il serbatoio B ha perso la propria luminosità, mentre il serbatoio C è ancora luminoso; l'emanazione ha, infatti, abbandonato il serbatoio B ed è andata a condensarsi in Cnella parte raffreddata; tuttavia il serbatoio C non è molto luminoso, poiché la fosforescenza del solfuro di zinco è minore alla temperatura dell'aria liquida che a quella ambiente. Si chiude poi il rubinetto R', interrompendo la comunicazione tra i due serbatoi  $B \in C$ , e si ritira il serbatoio C dal vaso D contenente aria liquida, e li si lascia tornare alla temperatura ambiente. Il serbatoio C è allora vivamente illuminato mentre il serbatoio B è sempre scuro; l'emanazione, che all'inizio dell'esperienza era distribuita nei due serbatoi, si trova, infatti, solo nel serbatoio C. In questa esperienza la condensazione dell'emanazione avviene tanto più rapidamente quanto più la pressione del gas è debole, e la diffusione dell'emanazione del serbatoio B verso quello C è facilitata quando si riduce la pressione. Si può così evidenziare che il serbatoio B può conservare ancora una certa luminosità allorché l'emanazione è già del tutto contenuta nel serbatoio C; infatti, questo serbatoio, avendo acquistato una certa radioattività indotta in presenza dell'emanazione, si disattiva solo progressivamente dopo l'abbandono da parte dell'emanazione, e la scomparsa completa della radioattività indotta richiede qualche ora.

<sup>&</sup>lt;sup>35</sup>Rutherford e Soddy, Phil. Mag., 1903.



MM. Rutherford e Soddy hanno determinato la temperatura della condensazione dell'emanazione del radio nel modo seguente: Una lenta corrente gassosa con velocità costante poteva essere inviata in una spirale di rame lunga 3m e immersa in un bagno di etilene liquido (fig. 59). L'etilene era costantemente agitato e si poteva abbassare la sua temperatura circondando con aria liquida il vaso che lo conteneva. La temperatura della spirale era determinata mediante una resistenza elettrica che si è mostrata all'incirca proporzionale alla sua temperatura assoluta. Sono stati fatti, a tal riguardo, alcuni tentativi preliminari: si faceva passare nella spirale una corrente di intensità nota, e si misurava la differenza di potenziale tra le due estremità. Questa determinazione è stata eseguita a  $0^{\circ}$ , alla temperatura di ebollizione dell'etilene liquido  $-103,5^{\circ}$ , alla temperatura della solidificazione dell'etilene  $-169^{\circ}$ , e alla temperatura dell'aria liquida che si valutava con le Tavole di Baly secondo la proporzione di ossigeno. La curva che dava la resisteva della spirale in funzione della temperatura era tra  $0^{\circ}$  e  $-192^{\circ}$  una linea approssimativamente retta passante per lo zero assoluto.

Ecco in cosa consisteva l'esperienza. Il gas contenente l'emanazione del radio passava nella spirale raffreddata al di sotto della temperatura della condensazione. Dopo aver condensato l'emanazione, si inviava nella spirale una corrente di ossigeno o di idrogeno e si lasciava crescere la temperatura. Il gas che passava nella spirale penetrava poi in un condensatore cilindrico dove era misurata la sua attività. Questa attività era nulla finché la temperatura della spirale rimaneva sufficientemente bassa; ma, aumentando la temperatura, si osservava in un momento dato la produzione di una corrente nel condensatore; questa corrente aumentava molto rapidamente con il crescere della temperatura, e raggiungeva un valore massimo. Ecco come esempio i risultati ottenuti con una corrente di idrogeno corrispondente ad un flusso di  $1,38 \, cm^2/s$ :

Femperatura	Intensità della corrente nel
	condensatore
-160°	0
-156	0
-154,3	1
-153,8	21
-152.5	24

Questi valori indicano che l'emanazione condensata si volatilizza completamente in un intervallo di temperatura molto ristretto. La Tabella seguente contiene i risultati ottenuti con diversi flussi di ossigeno e idrogeno. Si è indicato con  $T_1$ , la temperatura alla quale inizia la volatilizzazione, e con  $T_2$  quella alla quale si ottiene la metà dell'effetto massimo.

	Flusso gassoso	$T_1$	$T_2$
Idrogeno	$0,25cm^2/s$	-151,3	-150
"	0,32	-153,7	-151
"	0,92	-152	-151
"	1,38	-154	-153
"	2,3	-162, 5	-162
Ossigeno	0,34	-152, 5	-151,5
22	0,58	-155	-153

Quando la corrente di questo gas non è troppo rapida, i risultati ottenuti sono concordanti; ma per la velocità corrispondente ad un flusso di  $2,3 \, cm^2/s$ , la temperatura di volatilizzazione era molto più bassa, ciò che si spiega ammettendo che, il regime di temperatura non si poteva stabilire in questo caso tra il gas e il metallo, essendo la parete interna ad una temperatura più alta della sua massa. MM. Rutherford e Soddy hanno concluso che la temperatura di condensazione dell'emanazione del radio è vicina a  $-152^\circ$ , e che è molto ben definita.

Le esperienze relative alla condensazione dell'emanazione del torio sono state eseguite in un modo poco diverso. Una corrente gassosa di velocità costante passava sull'ossido di torio, poi nella spirale raffreddata alla temperatura dell'aria liquida, e infine nel condensatore delle misure. L'emanazione era condensata nella spirale, e non si osservava alcuna emanazione nel condensatore. Si eliminava quindi il contenitore di aria liquida e si lasciava risalire la temperatura lentamente, e si misurava la ionizzazione ottenuta nel condensatore per diverse temperature della spirale; questa ionizzazione può caratterizzare la quantità di emanazione trasportata nel condensatore.

Ecco la temperatura alla quale si cominciava ad avere una ionizzazione misurabile, cioè per la quale una piccola quantità di emanazione sfuggiva alla condensazione:

	Corrente del gas per	Temperatura
	secondo $cm^2$	
Idrogeno	0,71	-155°
Idrogeno	1,38	-159
Ossigeno	0,58	-155

La condensazione dell'emanazione del torio si estende per un intervallo di temperatura molto più grande di quanto si ha per il radio. Una temperatura di  $-150^{\circ}$  è necessaria per assicurare la condensazione quasi completa, ma la temperatura deve innalzarsi fino a  $-120^{\circ}$  perché si possa osservare una concentrazione maggiore. La figura 60 rappresenta la proporzione di emanazione non condensata in funzione della temperatura per una corrente di ossigeno di flusso uguale a  $1,38 \, cm^2/s$ .



In altre esperienze MM. Rutherford e Soddy introducevano nella spirale fredda una fissata quantità di emanazione, contenuta in gas; la proporzione di emanazione che era rimasta non condensata ad una temperatura data, era valutata estraendo rapidamente questa emanazione

per mezzo di una pompa, e trasportandola nello strumento di misura. La temperatura di condensazione così trovata per l'emanazione del radio si è mostrata ben definita e vicina a  $-150^{\circ}$ , conformemente ai risultati ottenuti con il metodo della corrente d'aria. Per l'emanazione del torio la condensazione inizia a  $-120^{\circ}$  e si estende su un intervallo di temperatura di circa trenta gradi. La proporzione di emanazione condensata ad una temperatura data dipende dalla pressione e dal tipo di gas, dalla concentrazione dell'emanazione e dal tempo durante il quale essa rimane nella spirale; questa proporzione è più grande nell'idrogeno che nell'ossigeno, ed aumenta quando la pressione del gas diminuisce e quando l'emanazione rimane per lungo tempo nella spirale.

M. Rutherford ha supposto che la temperatura vera di condensazione dell'emanazione del radio è intorno a  $-150^{\circ}$ , mentre quella dell'emanazione del torio è intorno a  $-120^{\circ}$ , ma che la condensazione dell'emanazione del torio non può avvenire così bruscamente come quella dell'emanazione del radio, poiché di queste due emanazioni la prima è molto più diluita nel gas che la contiene della seconda, e che, di conseguenza, le particelle essendo relativamente più distanti, si raggruppano con maggiore difficoltà. Questo raggruppamento è d'altronde facilitato da tutte le condizioni che favoriscono la diffusione, e in questo modo si spiega l'influenza del tipo e della pressione del gas sul fenomeno.

È certo che le condizioni nelle quali avviene la diffusione giocano un ruolo importante per quanto concerne la rapidità di condensazione ad una data temperatura, e che, di conseguenza, il fenomeno che si osserva dipende da molteplici cause. Tuttavia si può notare che, anche indipendentemente da queste cause, non si vede alcun motivo perché esista una temperatura vera di condensazione.

Se le emanazioni condensate potessero essere assimilate a gas liquefatti, aventi ad una data temperatura una pressione di vapore saturante, la temperatura di condensazione dipenderebbe necessariamente dalla quantità di emanazione contenuta in un volume di aria stabilito, e una corrente di gas passante sull'emanazione proporzionale alla pressione del vapore saturante che corrisponde a questa temperatura. La curva che dà la proporzione di emanazione condensata in funzione della temperatura della spirale nelle esperienze di MM. Rutherford e Soddy dovrebbe in tal caso presentare qualche analogia con la curva che rappresenta la variazione della pressione del vapore saturante di un fluido in funzione della temperatura. Si osserverebbe quindi un accrescimento progressivo più o meno rapido, ma non ci potrebbe aspettare l'osservazione di un effetto brusco.

Si è visto che con l'emanazione del torio il fenomeno è progressivo; con quello del radio sembra molto brusco; tuttavia M. Rutherford ha osservato che operando con grandi quantità di questa emanazione, si può constatare il suo trasporto da una corrente d'aria già a  $-155^{\circ}$ , quando la volatilizzazione completa si ha a  $-152^{\circ}$ . Inoltre P. Curie e M. Dewar, così come M. Ramsay e M. Rutherford, hanno constatato in diverse esperienze, che se una quantità relativamente grande di emanazione del radio è condensata alla temperatura dell'aria liquida, in un recipiente che comunica con una pompa a mercurio, l'emanazione è costantemente trasportata in una certa misura a questa temperatura così bassa, fintanto che si continua a far funzionare la pompa. Si osserva quindi da un certo punto di vista fenomeni analoghi a quelli che si avrebbero con un gas liquefatto, ma, d'altra parte, la temperatura di condensazione dell'emanazione del radio non sembra dipendere troppo dalla concentrazione. È d'altra parte certo che nelle esperienze di condensazione l'emanazione non era presente in quantità sufficiente a produrre una effettiva liquefazione, essendo la pressione del vapore divenuta saturante. Si può anche ricordare che, come per i gas per i quali vale questa condizione, la condensazione non avviene sempre alla stessa temperatura. All'interno del gas si produce, in genere, per abbassamento della temperatura, una supersaturazione, a meno che il gas non contenga centri di condensazione costituiti da polveri.

Si può pensare con più verosimiglianza che la condensazione delle emanazioni molto diluite a bassa temperatura presenta piuttosto una analogia con l'assorbimento dei gas da parte delle pareti solide fredde. Si sa che questo fenomeno è selettivo, cioè che certi materiali assorbono gas con maggiore o minore facilità. È così che il carbone di legna assorbe molto facilmente alla temperatura dell'aria liquida il gas comune dell'aria e l'argon, ma il neon e l'elio non sono assorbiti. Si è visto in precedenza che il carbone assorbe l'emanazione in modo consistente alla temperatura ambiente. Nelle stesse condizioni le pareti di vetro, di piombo, di rame assorbono questa emanazione molto poco e ad un diverso livello, mentre la celluloide e il caucciù l'assorbono in maggiore quantità.

Se la condensazione delle emanazioni a bassa temperatura è assimilabile ad un assorbimento esercitato dalla parete solida, questo assorbimento è probabilmente selettivo, e ci si dovrà attendere di trovare che, da una parte, la proporzione dell'emanazione non condensata nelle condizioni determinate cresce con regolarità con la temperatura, e che, d'altra parte, questa proporzione dipende dalla natura delle pareti sulla quale si genera tale condensazione. L'andamento generale del fenomeno è conforme a questo modo di vedere; il procedere della condensazione è del tutto progressivo per l'emanazione del torio e anche per quella dell'attinio; per l'emanazione del radio la condensazione si forma più bruscamente.

Si constata d'altra parte che è estremamente difficile condensare quantità molto grandi di emanazione del radio mescolata all'aria. Se, per esempio, si fa circolare, in una serpentina immersa nell'aria liquida, una corrente d'aria contenente emanazione ad uno stato relativamente concentrato, si nota che l'emanazione si condensa all'ingresso nella serpentina, e che una grossa parte sfugge alla condensazione. Sembra quindi che in questo caso si produca come per il carbone una saturazione della parete. Forse anche il fenomeno è dovuto al fatto che il gas che trasporta l'emanazione non condensata è stato privato dei centri di condensazione per facilitare il fenomeno.

Il ruolo della parete nei fenomeni di condensazione è ancora poco conosciuto. Esperienze recenti di M. Laborde<sup>36</sup> sembrano provare che la temperatura di condensazione dell'emanazione del radio, determinata con il metodo Rutherford, non è la stessa per le serpentine metalliche e quelle di vetro, essendo in queste ultime compresa tra  $-177^{\circ}$  e  $-179^{\circ}$ , mentre con le serpentine metalliche (rame, ferro, stagno, argento) si ottengono temperature di condensazione comprese tra  $-153^{\circ}$  e  $-155^{\circ}$ .

Si vedrà in seguito che l'emanazione del radio è stata liquefatta quando di trovava in condizioni di concentrazione confrontabili con quelle per le quali si osserva la liquefazione dei gas ordinari. È probabile che il fenomeno di condensazione delle emanazioni diluite a bassa temperatura e il fenomeno di liquefazione siano distinti.

M. Goldstein ha osservato la condensazione dell'emanazione dell'attinio nelle seguenti condizioni: un recipiente la cui parete è ricoperta da solfuro di zinco fosforescente e che è immerso nell'aria liquida, comunica mediante un tubo a gomito con un recipiente con l'attinio; si fa poi il vuoto nello strumento. Si constata in queste condizioni che l'emanazione dell'attinio rende luminoso il solfuro di zinco, e che la luminosità è limitata da un anello posto al di sopra del livello dell'aria liquida.

La condensazione dell'emanazione dell'attinio alle basse temperature, è stata studiata da M. Henriot<sup>37</sup> nel modo seguente: l'emanazione liberata da un sale di attinio molto attivo si diffonde in un vuoto spinto attraverso un insieme di tubi metallici molto stretti e curvati ad U. Essa è osservata all'uscita di questi tubi per mezzo di scintillazioni che produce su uno schermo di solfuro di zinco, e che viene esaminata mediante un piccolo microscopio. Il fascio di tubi immerso in un bagno costituito da una miscela di aria liquida e di etere di petrolio. Si lascia salire gradualmente la temperatura, e si osserva l'aspetto delle scintillazioni aprendo per un istante un rubinetto che stabilisce la comunicazione tra l'attinio e lo schermo. Si constata che la proporzione dell'emanazione non condensata aumenta molto rapidamente verso  $-143^{\circ}$ , e continua poi ad aumentare fin verso  $-100^{\circ}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>36</sup>Laborde, Comptes rendus, 1909.

<sup>&</sup>lt;sup>37</sup>Henriot, Le Radium, 1908.

In altre esperienze si faceva variare la temperatura del sale di attinio contenuto in una piccola cassetta di ottone. L'emanazione che si liberava dal sale era eliminata periodicamente con una brusca corrente d'aria, trasportata in un condensatore a gas e misurata con un metodo opportuno. Si constata che l'arrivo dell'emanazione si può osservare quando la temperatura del sale raggiunge  $-140^{\circ}$ , che la quantità di emanazione trasportata aumenta poi rapidamente ma progressivamente con la temperatura fino alla temperatura di 120°, e deve ancora crescere oltre quella (fig. 61).



Quando si lascia permanere l'emanazione dell'attinio per un tempo determinato in una serpentina immersa in un bagno refrigerante, la proporzione dell'emanazione non condensata cresce regolarmente con la temperatura. Il fenomeno di condensazione è campionato su un grande intervallo di temperatura, e tanto più quanto maggiore è la pressione<sup>38</sup>. Lo stesso fenomeno è osservato per l'emanazione del torio. La condensazione sensibilmente completata è ottenuta per le emanazioni dell'attinio e del torio a temperatura molto vicine.

# 6.9. Proprietà chimiche delle emanazioni

Diverse esperienze sono state effettuate da MM. Rutherford e Soddy<sup>39</sup> per vedere se le emanazioni presentano sotto l'aspetto chimico analogie con i gas noti. L'esperienza ha mostrato che le emanazioni possono passare attraverso soluzioni acide senza essere molto assorbite. L'emanazione del torio può passare senza alterazioni in un tubo di platino scaldato il più possibile, e ciò anche quando questo tubo è riempito di nero di platino. In altre esperienze l'emanazione del torio era trasportata in un tubo di vetro contenente del cromato di piombo scaldato al rosso, oppure passava con una corrente di idrogeno nella polvere di magnesio scaldata al rosso o nel nero di palladio pure al rosso; infine la si inviava con una corrente di ossido di carbonio nella polvere di zinco al rosso. In alcuni casi non si sono osservate modifiche dell'emanazione del torio al di fuori del consueto decadimento.

Si può eseguire la seguente esperienza: l'emanazione emessa dall'ossido di torio è trasportata da una corrente di ossido di carbonio; si mescola dell'aria a tale corrente attiva e si fa passare la miscela in un tubo che contiene soda caustica; l'emanazione non è assorbita dalla soda caustica, ma rimane con l'aria e, se la si invia in un condensatore di misura, si constata che la sua attività

<sup>&</sup>lt;sup>38</sup>Kinishita, Phil. Mag., 1908.

<sup>&</sup>lt;sup>39</sup>Rutherford e Soddy, Phil. Mag. 1902.

è la stessa del caso in cui la corrente di gas carbonico è sostituita da una corrente d'aria della stessa velocità, rimanendo il dispositivo sperimentale invariato. Questa esperienza prova che l'attività del gas che è passato sull'ossido di torio non deve essere considerata come una specie di modifica poco profonda di questo gas o come una attività temporanea appartenente a questo gas, ma come la proprietà di un agente che si trova nel gas allo stato di miscela.

L'emanazione del radio si comporta come quella del torio; essa non si mostra sensibile all'azione di vari reagenti chimici molto energici.

MM. Ramsay e Soddy<sup>40</sup> hanno fatto passare per parecchie ore scariche elettriche attraverso ossigeno contenente emanazione di radio e messo in presenza di alcali; l'ossigeno era poi assorbito dal fosforo. L'emanazione rimaneva invariata nello strumento; introducendo aria in questo, si poteva trasportare la miscela in un condensatore di misure e verificare che l'attività non aveva subito alcuna variazione anomala.

Basandosi sui risultati dei tentativi descritti, si possono considerare le emanazioni radioattive come gas che non hanno affinità chimiche, e assimilarle ai gas, detti *inerti*, della famiglia dell'argon. Si può, nello stesso tempo, ammettere, seguendo questa analogia, che le emanazioni radioattive abbiano una molecola monoatomica.

## 6.10. Irraggiamento e carica delle emanazioni

Le tre emanazioni emettono un irraggiamento ionizzante. Esso non contiene raggi penetranti; è completamente composto di raggi assorbibili, del tipo  $\alpha$ . Abbiamo visto come questo fatto è stato evidenziato dall'emanazione del radio dalle esperienze di P. Curie. Per l'emanazione del torio si può impiegare il seguente dispositivo: una corrente d'aria che passa sulla sostanza attiva trasporta l'emanazione nel contenitore B (fig. 62) il cui coperchio contiene una finestra chiusa da una sottile lamina di alluminio o di mica. Si misura la ionizzazione dell'aria nello spazio compreso tra il coperchio del contenitore B e la piastra A che formano il condensatore.



Si constata che all'inizio dell'esperienza l'irraggiamento è completamente fermato da uno spessore di mica di  $0,0015\,cm$ , seguito da uno spessore di alluminio di  $0,0013\,cm^{41}$ . Ma poco a poco il contenitore *B* comincia ad acquisire la radioattività indotta, e nello stesso tempo compaiono raggi più penetranti; questi raggi non sono quindi dovuti direttamente dall'emanazione.

Lo stesso dispositivo può essere utilizzato con l'emanazione dell'attinio. Anche in questo caso vi sono solo raggi assorbibili all'inizio dell'esperienza, ma appaiono anche i raggi penetranti molto più rapidamente che nel caso dell'emanazione del torio. Questo fatto è in relazione con lo sviluppo più rapido della radioattività indotta.

Le emanazioni non portano carica elettrica. P. Curie, da una parte, M. Rutherford dall'altra, hanno osservato che la velocità di diffusione delle emanazioni del radio e del torio non è modificata dalla presenza di un campo elettrico normale alla direzione della diffusione. M. Rutherford faceva passare una corrente d'aria carica di emanazione del torio in un condensatore cilindrico di grande lunghezza, formato da un tubo metallico con un elettrodo cilindrico coassiale. Stabilendo una differenza di potenziale tra il tubo e l'elettrodo, si poteva produrre un

<sup>&</sup>lt;sup>40</sup>Ramsay e Soddy, Proc. Roy. Soc., 1903.

<sup>&</sup>lt;sup>41</sup>Rutherford, Phil. Mag., 1905.

162

campo elettrico radiale normale alla direzione del moto dell'emanazione. Non si è potuto constatare alcuna influenza da parte di un tale campo elettrico sul moto dell'emanazione, e risulta da queste esperienze che, per un campo medio di 1 volt/cm, la velocità di spostamento dell'emanazione nella direzione di questo campo è certamente inferiore a  $10^{-3} \text{ cm/s}$ ; la mobilità di una particella di emanazione sarà quindi solo una piccola frazione di quella di uno ione gassoso il cui ordine di grandezza è 1,5 cm/s, mentre il coefficiente di diffusione nell'aria è, al contrario, maggiore (circa 0,1 per le emanazioni, 0,03 in media per uno ione gassoso). Ne deriva che il rapporto tra la carica e' che potrebbe avere una particella di emanazione e la carica elementare e è tale che

$$\frac{e'}{e} < \frac{10^{-2}}{1.5} \frac{0.03}{0.1} \quad oppure \quad \frac{e'}{e} < 2 \times 10^{-6}$$

È probabile, da ciò, che l'emanazione del torio non sia carica.

M. Mc Clelland ha eseguito un'esperienza diretta che consiste nell'introdurre bruscamente l'emanazione del radio in un condensatore a gas impiegato come cilindro di Faraday, dove la cassa che costituisce l'armatura esterna del condensatore è collegata all'elettrometro. Non si è constatata alcuna deviazione dell'elettrometro dopo l'introduzione dell'emanazione<sup>42</sup>. Le esperienze di questo tipo presentano una difficoltà nell'isolamento del cilindro di Faraday a causa dell'azione dei raggi penetranti che attraversano il metallo e rendono l'aria circostante conduttrice; ne deriva che una piccola carica può passare inosservata.

#### 6.11. Produzione ed emissione di emanazioni

Le emanazioni radioattive sono prodotte ed emesse dai composti solidi o dalle soluzioni del radio, del torio o dell'attinio, e questa emissione è in stretto legame con l'attività dei prodotti che la determinano.

M. Giesel ha per primo posto all'attenzione il fatto che un sale solido di radio, preparato a partire da una soluzione, non ha una attività costante<sup>43</sup>; la sua attività tende ad aumentare a partire dalla preparazione e raggiunge un valore limite pressoché costante dopo circa un mese. L'inverso avviene per la soluzione. Quando la si prepara, essa è dapprima molto attiva, ma lasciata all'aria aperta si disattiva rapidamente, e assume infine una attività limite che può essere alquanto inferiore al valore iniziale. Queste variazioni nell'attività si spiegano molto bene ponendosi dal punto di vista dell'emanazione. La diminuzione dell'attività della soluzione corrisponde principalmente alla perdita dell'emanazione che sfugge nello spazio; questa riduzione è assai minore se la soluzione è in una provetta sigillata. Una soluzione disattivata all'aria aperta riprende un'attività molto maggiore quando la si richiude in una provetta sigillata. Il periodo dell'aumento dell'attività del sale che, dopo essere disciolto, viene riportato allo stato solido, è quello durante il quale l'emanazione si immagazzina di nuovo nel radio solido.

Ecco qualche esempio a tale proposito:

Una soluzione di cloruro di bario radifero è racchiusa in un contenitore; lo si apre, si versa la soluzione in una vaschetta e se ne misura l'attività:

Attività misurata immediatamente	67
Attività misurata dopo 2 ore	20
Attività misurata dopo 2 giorni	0,25

Questa soluzione, lasciata all'aria aperta per 2 giorni, è quindi divenuta circa 300 volte meno attiva.

Una soluzione di cloruro di bario radifero che è rimasta all'aria è racchiusa in una provetta di vetro sigillata, e si misura l'irraggiamento di questa provetta. Si trovano i seguenti risultati:

<sup>&</sup>lt;sup>42</sup>Mc Clelland, Phys. Zeit., 1904.

<sup>&</sup>lt;sup>43</sup>Giesel, Wied. Ann., t. LXIX, p. 91.

#### 6.11. PRODUZIONE ED EMISSIONE DI EMANAZIONI

Attività misurata immediatamente	27
Attività misurata dopo 2 giorni	61
Attività misurata dopo 3 giorni	70
Attività misurata dopo 4 giorni	81
Attività misurata dopo 7 giorni	100
Attività misurata dopo 11 giorni	100

L'attività iniziale di un sale radifero solido dopo la sua preparazione può dipendere dal tempo durante il quale il sale è rimasto disciolto se questo tempo è breve. Il sale solido contiene infatti una certa quantità di emanazione che è accompagnata da radioattività indotta; quando si scioglie il sale e si lascia la soluzione per 1 giorno o in condizioni nelle quali l'emanazione sfugge facilmente, la radioattività indotta si estingue progressivamente; se allora si fa evaporare rapidamente la soluzione, il sale secco ottenuto non contiene inizialmente né l'emanazione né la radioattività indotta; questo sale possiede allora l'attività totale minima che è in grado di manifestare in condizioni di misura assegnate. Se, al contrario, un sale solido preparato da lungo tempo è sottoposto a soluzione e ad una essicazione immediata, l'emanazione contenuta nel sale è eliminata, ma la radioattività indotta rimane con il sale la cui attività iniziale sarà pertanto accresciuta. Tuttavia, in questo caso, il sale ha una bassa attività per le prime ore seguenti alla essicazione; questo calo è dovuto alla eliminazione della radioattività indotta che avviene rapidamente, mentre l'accumulo dell'emanazione richiede un tempo assai più lungo. Si osserverà sempre anche un eccesso di attività iniziale del sale sulla sua attività minima, quando il sale è ottenuto mediante evaporazione rapida di una soluzione che era conservata al chiuso e che, di conseguenza, conteneva emanazione e radioattività indotta.

Ecco i valori delle attività iniziali ottenuti con un cloruro la cui attività limite era 800 e si manteneva in soluzione per un tempo dato; poi si seccava il sale e si misurava la sua attività immediatamente:

Attività limite	800
Attività iniziale dopo scioglimento ed essicazione immediata	440
Attività iniziale dopo che il sale è rimasto disciolto per 5 giorni	120
Attività iniziale dopo che il sale è rimasto disciolto per 18 giorni	130
Attività iniziale dopo che il sale è rimasto disciolto per 32 giorni	114

In questa esperienza il sale disciolto si trovava in un contenitore coperto solo da un vetro da orologio.

Due scioglimenti fatti con lo stesso sale sono stati conservati in una provetta sigillata per parecchi mesi; una di esse era 8 volte più concentrata dell'altra. Dopo una essicazione rapida l'attività del sale della soluzione concentrata era due volte maggiore dell'attività del sale della soluzione meno concentrata. Ma, dopo un giorno, i due campioni di sale avevano la stessa attività, e l'incremento di attività continuò esattamente allo stesso modo per entrambi fino al limite. La differenza nelle attività iniziali era dovuta ad un eccesso di radioattività indotta nella soluzione che, avendo il volume minore, ha potuto evaporare più rapidamente.

È utile rendersi conto dei dettagli indicati al fine di poterli prendere in considerazione per il confronto tra le attività dei sali radiferi.





Le Tabelle seguenti indicano l'aumento dell'attività di un sale radifero solido a partire dal momento in cui questo sale è essiccato dopo lo scioglimento fino a quando raggiunge la sua attività limite<sup>44</sup>; in queste Tabelle si è indicato con I l'intensità dell'irraggiamento, posta l'intensità limite pari a 100, e il tempo era contato a partire dal momento in cui il prodotto è stato essiccato. La Tabella I (fig. 63, curva I) è relativa all'irraggiamento totale; la Tabella II (fig. 63, curva II) riguarda solo i raggi penetranti (raggi che hanno attraversato 3 cm di aria e 0,01 mm di alluminio).

TAI	BELLA I	[		TABE	LLA II
Tempo		Ι	r	Гетро	Ι
0		21		0	
1	giorno	25		1	giorne
3	giorni	44		3	giorni
5		60		6	
10		78		15	
19		93		23	
33		100		46	
67		100			

I risultati ottenuti nelle diverse serie di misure non sono assolutamente in accordo, con divergenze che possono derivare da piccole perdite di emanazione subite dal sale solido; ma il carattere generale delle curve ottenute rimane il medesimo. La ripresa dell'attività si ha solo dopo un mese, i raggi più penetranti sono quelli più profondamente affetti dall'effetto dello scioglimento.

L'intensità iniziale dell'irraggiamento che può attraversare  $3 \, cm$  di aria e  $0,01 \, mm$  di alluminio era solo l'1% dell'intensità limite, allorché l'intensità iniziale dell'irraggiamento totale era uguale al 21% dell'irraggiamento totale limite.

Si vede, di conseguenza, che l'irraggiamento penetrante di un sale radifero privato di emanazione e di radioattività indotta è praticamente annullato; *il radio al minimo di attività emette solo raggi assorbibili*, e si vedrà poi che questi raggi sono di tipo  $\alpha$ ; la presenza di raggi

 $<sup>^{44}\</sup>mathrm{M}.$  Curie, Thèse de doctorat, 1903.

 $\beta$  e  $\gamma$  nell'irraggiamento del radio è legata alla presenza dell'emanazione, la quale, d'altra parte, non interviene qui direttamente, ma in virtù della radioattività indotta che l'accompagna<sup>45</sup>.

Quando una soluzione radifera, che non conteneva in modo significativo emanazione, è posta in un contenitore chiuso, i suo irraggiamento penetrante, dapprima nullo, aumenta in funzione del tempo allo stesso modo dell'irraggiamento penetrante di un sale solido a partire dalla sua essiccazione.

La produzione di emanazione ha quindi luogo sia quando il sale è sciolto sia quando è allo stato solido. La quantità di emanazione che si accumula in un contenitore chiuso, contenente un sale di radio solido o disciolto, tende verso un valore limite. Questo limite è raggiunto in un mese *ed è lo stesso sia con il sale solido che con la sua soluzione*; dipende solo dalla quantità di radio contenuta nel vaso chiuso,

Ecco come ce se ne può assicurare. Una certa quantità di un sale radifero solido solubile è introdotta in un flacone di vetro secco della forma mostrata nella figura 66,a.



Essendo la chiusura sigillata, si compie una leggera aspirazione dell'aria del flacone, poi si chiudono i rubinetti e si lascia il flacone per un mese. Dopo questo tempo, si apre il tubo B sotto l'acqua, e si lascia penetrare qualche centimetro cubo di acqua nel flacone in modo da sciogliere rapidamente il sale radifero; la quantità di liquido deve essere tale che il tubo B risulti immerso nella soluzione. L'emanazione contenuta nella soluzione e nel flacone è allora trasportata da una corrente d'aria che passa nella soluzione, e trasportata in un condensatore di misura; questa operazione si compie in modo molto preciso quando il volume della soluzione è piccolo. Si chiudono poi i rubinetti e si abbandona la soluzione radifera per un mese; dopo si misura di nuovo l'emanazione accumulata e la si trasporta allo stesso modo nello stesso condensatore. I risultati ottenuti nelle due misure sono molto vicini.

La quantità limite di emanazione che si può accumulare in un contenitore chiuso con la presenza di una certa quantità di radio è indipendente dalla forma e dalle dimensioni del vaso, così come si può vedere da esperienze analoghe a quelle descritte. La produzione dell'emanazione non è quindi un fenomeno analogo all'emissione di un vapore la cui pressione può divenire saturante.

 $<sup>^{45}</sup>$ Secondo alcune ricerche, una parte molto piccola dell'irraggiamento  $\beta$  (al più 1%) potrebbe tuttavia essere attribuibile al radio stesso.

P. Curie e M. Debierne hanno effettuato un gran numeri di esperienze sulla produzione della radioattività indotta in un recipiente chiuso contenente sale radifero<sup>46</sup>. Hanno trovato che, per un dato dispositivo sperimentale, l'attività indotta che si sviluppa sulle pareti del recipiente o sulle lamine in esso poste tende lentamente verso un valore limite. Se si opera per mezzo di una soluzione radifera con diverse pressioni, dalla pressione atmosferica fino a quella della tensione di vapore saturato della soluzione, si trova che l'attivazione limite è la stessa, e che essa si stabilisce con la stessa velocità per qualunque pressione. Quando la sostanza attivante è un sale solido, si può operare sia a pressione atmosferica, sia con un vuoto molto perfetto; nei due casi l'attivazione limite è all'incirca la stessa. Si ottiene ancora lo stesso risultato sostituendo l'aria con l'idrogeno. Di conseguenza, il valore limite della radioattività indotta e la velocità della sua evoluzione non dipendono dalla natura e dalla pressione del gas contenuto nel recipiente, ma solo dalla quantità di radio presente, essendo l'attivazione molto maggiore con una sale disciolto che con uno solido. L'intensità dell'attivazione può servire a misurare la quantità di emanazione presente nel recipiente attivante. Le esperienze descritte provano quindi che il regime secondo il quale questa quantità di emanazione si sviluppa è indipendente dalla natura e dalla pressione del gas.

Né la produzione né il decadimento dell'emanazione possono quindi esserne influenzate. D'altra parte il regime di stabilisce così lentamente che il ritardo dovuto alla diffusione dell'emanazione in una contenitore grande è trascurabile; è per queste che le condizioni come la natura e la pressione del gas, che modificano la velocità di diffusione, rimangono senza effetto; queste stesse condizioni interverranno nelle esperienze fatte con le emanazioni del torio o dell'attinio.

La teoria più semplice consiste nel supporre che la produzione dell'emanazione dal radio è continua e costante, e che lo stato di regime che si stabilisce in un contenitore chiuso risulta da una compensazione tra la quantità di emanazione prodotta in un dato tempo, e quella che scompare durante lo stesso tempo in virtù del decadimento spontaneo.

Abbiamo visto chem se si indica con q la quantità di emanazione presente al tempo t in un contenitore non contenente radio e con  $q_0$  quella presente al tempo t = 0 nello stesso contenitore, si può scrivere

$$q = q_0 e^{-\lambda t}$$

essendo  $\lambda$  la costante che caratterizza il decadimento spontaneo dell'emanazione.

Si ha, quindi

$$\frac{dq}{dt} = -\lambda q_0 e^{-\lambda t} = -\frac{q_0}{q} q_0 e^{-\frac{t}{\theta}}$$

dove

$$\frac{dq}{dt} = -\lambda q = -\frac{q}{\theta}$$

la quantità di emanazione che si perde per unità di tempo in virtù del decadimento spontaneo è quindi rappresentata da  $\lambda q$  o da  $\frac{q}{\theta}$ .

Sia, d'altra parte,  $\Delta$  la quantità di emanazione prodotta nell'unità di tempo da un grammo di radio. Se p grammi di radio sono presenti in un recipiente chiuso, l'accumulo di emanazione in esso avverrà secondo la seguente legge:

$$\frac{dq}{dt} = p\Delta - \lambda q$$

Integrando questa equazione si ottiene

$$q = \frac{p\Delta}{\lambda} + Ae^{-\lambda t}$$

essendo A una costante arbitraria.

<sup>&</sup>lt;sup>46</sup>Curie e Debierne, Comptes rendus.

Indicando con  $q_0$  il valore di q al tempo t = 0, si trova

$$q = q_0 e^{-\lambda t} + \frac{p\Delta}{\lambda} \left( 1 - e^{-\lambda t} \right)$$

Il primo termine  $q_0 e^{-\lambda t}$  rappresenta ciò che rimane al tempo t della quantità iniziale  $q_0$ . Il secondo termine rappresenta l'emanazione che si accumula in presenza di radio. Se, in particolare,  $q_0 = 0$ , cioè se nel contenitore non vi è emanazione al tempo t = 0, la formula diviene

$$q = \frac{p\Delta}{\lambda} \left( 1 - e^{-\lambda t} \right)$$

ossia

$$q = p\Delta\theta \left(1 - e^{-\frac{t}{\theta}}\right)$$

Quando il sale di radio si trova allo stato solido, la quantità di emanazione q è presente quasi interamente contenuto in una sostanza. Quando il sale è disciolto e la soluzione è racchiusa in un contenitore, la quantità q è suddivisa tra la soluzione e l'aria circostante; il decadimento dell'emanazione è molto lento purché la distribuzione sia conforme alle leggi della solubilità dei gas nei liquidi, almeno in una forma approssimata; il ritardo apportato dalla diffusione diviene importante solo con grandi quantità di liquido e con contenitori aventi parti capillari.

La quantità limite di emanazione, che si può accumulare in un recipiente chiuso contenente una quantità data di radio, si può indicare con  $q_{\infty}$ ; può essere teoricamente raggiunta solo per  $t = \infty$ . Si ha, di conseguenza,

$$q_{\infty} = p\Delta\theta$$

(6.11.1) 
$$q = q_{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\theta}} \right)$$

La quantità  $q_{\infty}$  si ottiene moltiplicando la quantità di emanazione prodotta nell'unità di tempo per la costante di tempo  $\theta$  che caratterizza il decadimento dell'emanazione. Per l'emanazione del radio  $\theta = 133$  ore circa; di conseguenza  $q_{\infty}$  è la quantità che sarà emessa in 133 ore, se non ci fosse il decadimento spontaneo.

Ponendo

$$q' = q_{\infty} e^{-\frac{t}{\theta}}$$

si ottiene la relazione

$$q+q^{'}=q_{\sim}$$

Di conseguenza, la curva di accumulazione dell'emanazione e la curva del suo decadimento a partire dal suo valore limite sono tali che la somme delle loro ordinate è costante e uguale a questo valore limite. Queste curve sono dette *complementari*. Esse sono rappresentate in figura 64 conformemente alla teoria, adottando come valore di  $\theta = 133, 2$  ore.



Se si considera che la parte dell'irraggiamento di un sale solido, che può essere eliminata dall'effetto del dello scioglimento, è proporzionale alla quantità di emanazione q presente nel sale, e se si suppone che il sale solido non perde emanazione verso l'esterno, allora la curva che esprime q in funzione del tempo per un sale che è stato riportato alla sua minima attività. Le curve sperimentali della figura 63 devono quindi potersi confondere con la curva considerata. L'andamento generale delle curve è effettivamente favorevole a questo modo di vedere, e, conformemente alla teoria, la metà dell'eccesso dell'irraggiamento limite su quello iniziale è ottenuto in un tempo vicino ai quattro giorni; tuttavia la concordanza non è molto precisa, poiché il sale poteva perdere un poco di emanazione verso l'esterno.

Si possono ottenere curve più conformi alla teoria, misurando l'accrescimento di attività di un sale che, dopo essere stato riportato alla sua attività minima, è stato chiuso in una provetta sigillata. Si misura in funzione del tempo l'intensità dell'irraggiamento penetrante del sale, essendo il dispositivo sperimentale lo stesso di quello utilizzato per lo studio della diminuzione dell'emanazione con il metodo degli elettrodi esterni. L'intensità dell'irraggiamento è proporzionale alla radioattività indotta formatasi nel sale, e questa è pure proporzionale alla quantità di emanazione q presente nell'ampolla dopo il tempo t.

La formula 6.11.1 si può scrivere

$$\frac{q_{\infty}-q}{q_{\infty}} = e^{-\frac{t}{\theta}} = e^{-\lambda t}$$

L'eccesso dell'attività limite sull'attività effettiva decresce quindi secondo la legge di decadimento dell'emanazione. Se si pone in ascisse il tempo e in ordinate il logaritmo della differenza  $(q_{\infty} - q)$ , i punti ottenuti devono disporsi su una retta, la cui inclinazione permette di calcolare la costante  $\lambda$ . Si vede quindi un mezzo per determinare il coefficiente caratteristico del decadimento dell'emanazione del radio.

Numerose esperienze fatte a questo scopo hanno dato risultati del tutto conformi alla teoria. La diminuzione del logaritmo decimale di  $(q_{\infty} - q)$  per ora è esattamente la stessa di quella osservata sulle rette della figura 48. Si è ottenuto per questa diminuzione nelle tre esperienze consecutive i valori

#### 0,00317 0,00326 0,00322

Una di queste esperienze è rappresentata nella figura 65.

Fig. 65.





Questo metodo, tuttavia, non avendo fornito risultati così concordanti come i metodi di misura del decadimento dell'emanazione, non è stato possibile utilizzare i valori ottenuti per la determinazione della costante  $\lambda$ . Il metodo ha, d'altra parte, l'inconveniente che l'errore commesso sulla misura dell'intensità limite si ripercuote su ciascuna delle differenze  $(q_{\infty} - q)$ .

## 6.12. Dosaggio del radio per la misura dell'emanazione emessa

La teoria precedente permette di stabilire un modo di dosaggio del radio per l'emanazione che emette in un dato tempo. Questo procedimento di dosaggio è stato proposto da diverse parti ed è stato effettivamente utilizzato in diversi laboratori per lavori anche di grande importanza. Il metodo che è stato applicato più spesso è quello che consiste nell'espellere mediante ebollizione l'emanazione limite contenuta in una soluzione che racchiude il radio, e nel trasportare questa emanazione in uno strumento di misura. Ho studiato in particolare un metodo di dosaggio del radio tramite l'emanazione che emette<sup>47</sup>. Questo metodo, impiegato frequentemente nei laboratori di radioattività di Parigi da parecchi anni, si è mostrato alquanto pratico e offre risultati di grande precisione; è per questo che sarà descritto con maggior dettaglio. Il metodo consiste nel trasportare con una corrente di aria fredda l'emanazione emessa da una piccola quantità (alcuni centimetri cubi) di una soluzione contenente radio.

Le due forme di apparecchiatura in vetro (recipienti in cui un gas passa attraversi un liquido) usati per contenere la soluzione, sono rappresentati in figura 66. Il contenitore a è chiuso da un tappo che si toglie per introdurre la soluzione; è munito di un tubo A destinato a portare l'aria sul fondo del contenitore e di un tubo di scarico B; questi due tubi sono a rubinetto. Il contenitore b non ha né rodaggio né rubinetti. La soluzione è introdotta da C per mezzo di una pipetta a punta lunga e sottile; dopo l'introduzione della soluzione il tubetto C è chiuso; il tubo A serve per l'arrivo dell'aria, e il tubo B è di scarico. Entrambi sono stirati per ottenere una punta sottile, e vengono sigillati mentre si accumula l'emanazione di modo che l'apparecchiatura è rigorosamente chiusa e non vi è alcuna perdita di emanazione. Il contenitore a non offre la stessa sicurezza, poiché la sua chiusura richiede due rubinetti; è tuttavia più pratico e serve per l'uso corrente, mentre il recipiente b è impiegato per ricerche di precisione. Il volume totale è, in generale, di  $25 \, cm^3$ ; ma si possono impiegare contenitori più piccoli o più grandi. Si introduce nel recipiente un piccolo volume della soluzione di modo che il tubo A sia immerso nella soluzione per qualche millimetro. Lo strumento di misura dell'attività dell'emanazione prodotta dalla soluzione è un condensatore a gas dotato di due rubinetti (fig. 38). Il trasporto dell'emanazione contenuta in un tale recipiente della forma a nel condensatore di misura avviene nel modo seguente: la tubatura B è unita con un piccolo tubo di caucciù di piccola lunghezza a una

 $<sup>^{47}\</sup>mathrm{M.}$  Curie, Le Radium, 1910.

delle tubature del condensatore, nel quale si è fatto in precedenza il vuoto; chiuso il rubinetto A, si stabilisce la comunicazione tra il recipiente e il condensatore; l'aria carica di emanazione contenuta nel recipiente è aspirata nel condensatore il cui volume è di circa 20 volte più grande di quello del recipiente. La maggior parte dell'emanazione contenuta contenuta nel recipiente è estratta durante questa operazione. Si chiude poi la comunicazione con il condensatore, si apre poco alla volta il rubinetto A e si lascia rientrare nel contenitore aria inattiva che, gorgogliando nella soluzione, trasporta l'emanazione ivi contenuta. Quando la pressione atmosferica viene ristabilita, si fa una nuova aspirazione aprendo il rubinetto dalla parte del condensatore mentre il rubinetto A è chiuso. Con una serie di aspirazioni e di reintroduzioni di aria è possibile in pratica togliere la totalità dell'emanazione contenuta nel recipiente per tempi di accumulazione superiori a qualche ora. È bene operare sempre allo stesso modo; ho ottenuto eccellenti risultati producendo tre aspirazioni seguite da tre reintroduzioni di aria, dopo che, aperto il rubinetto A, si lasciva rientrare nel condensatore una corrente d'aria, attraversante il recipiente a pressione atmosferica, e avente sempre all'incirca la stessa velocità regolata tramite una manovra sul rubinetto del condensatore. Nelle mie esperienze l'insieme di tre aspirazioni e tre reintroduzioni di aria richiede 5 minuti; la corrente d'aria regolare passa poi per 10 minuti. Il liquido si trova dopo ogni operazione in una condizione perfettamente definita e rimane solo una quantità di emanazione trascurabile rispetto a quella che si forma in qualche ora. Le quantità di emanazione estratte ad intervalli di tempo uguale sono del tutto uguali per tempi di accumulazione superiori a 4 ore.

Quando si impiega un recipiente della forma b, l'apertura delle tubature avviene rompendo le loro punte nei tubi di caucciù che le collegano al condensatore e alla beuta; i rubinetti che servono per la manovra sono quelli del condensatore e della beuta. Dopo l'operazione si richiudono di nuovo i punti delle tubature con la fiamma.

Al termine dell'operazione, la pressione atmosferica non è ancora ristabilita nel condensatore. Lo si lascia a pressione ridotta e si attende che, in conseguenza del formarsi della radioattività indotta, la corrente d'aria raggiunga il valore massimo, che può essere facilmente misurata con grande esattezza. È utile ristabilire la pressione atmosferica nel condensatore solo qualche minuti prima della misura, poiché, se lo strumento non fosse perfettamente chiuso, la piccola perdita di emanazione risultante si troverebbe diminuita. Si può compiere una misura della corrente di saturazione entro 3 ore e 30 minuti e 4 ore, a partire dall'aspirazione dell'emanazione. È bene eseguire due serie di misure ad intervallo di mezzora.

Il valore della corrente di saturazione per una stessa quantità di emanazione dipende dalle dimensioni del condensatore e dalla densità del gas contenuto; queste condizioni influiscono infatti sul modo in cui vengono utilizzati i raggi emessi dall'emanazione e la radioattività indotta. Più le dimensioni del condensatore sono grandi e più la densità del gas è alta, e la corrente è intensa. Se le dimensioni del condensatore rimangono invariate, basta precisare l'influenza della densità del gas e riportare tutte le misure ad una densità considerata normale. La correzione da applicare, a tale scopo, è stata determinata dall'esperienza. Con una certa quantità di emanazione presente in un condensatore collegato ad un manometro, e con la corrente al valore massimo, si eseguiva la misura della corrente aumentando per gradi la quantità di aria contenuta nel condensatore, in modo da avere il valore della corrente per una serie di pressioni, compresa quella atmosferica, e con uno scarto nei due sensi dal valore di qualche centimetro di mercurio. La curva sperimentale così ottenuta ha permesso di stabilire la correzione dovuta alla variazione della pressione dell'aria atmosferica; la correzione dovuta alla variazione della temperatura ambiente è stata dedotta ammettendo che la temperatura interviene solo per modificare la densità dell'aria. Con le dimensione dei condensatori impiegati, la formula di correzione è la seguente:

$$\varepsilon = i [0,0007 (760 - p) + 0,002 (t - 15)]$$

dove  $\varepsilon$  rappresenta la correzione da aggiungere alla corrente misurata *i*, per ricondurla al valore che avrebbe avuto, se l'aria del condensatore fosse stata alla pressione di 760*mm* di mercurio

e alla temperatura di  $15^{\circ}$ , allorché la pressione e la temperatura dell'aria nel momento del riempimento finale fosse stata effettivamente p millimetri di mercurio e t gradi. La correzione può raggiungere il 2% del valore misurato, e il suo impiego è utile per misure precise.

Il condensatore usato per una misura è poi ripulito dall'emanazione contenuta; ciò si ottiene facendo il vuoto, e lasciando poi rientrare l'aria inattiva secca e filtrata. Quando questa operazione è stata ripetuta parecchie volte, il condensatore è lasciato a riposo per un giorno per consentire l'estinzione della radioattività indotta; lo si può poi riutilizzare per una nuova misura. Tuttavia, può mantenere una piccola attività che si deve considerare come correzione alle misure e che deve essere la più piccola possibile. L'esperienza mostra che i condensatori di analoghe dimensioni sono perfettamente interscambiabili.

L'aria carica di emanazione che penetra nel condensatore è molto umida; l'interposizione di due tubi seccanti può produrre errori come l'assorbimento di piccole quantità di emanazione da questi materiali. Questa interposizione può essere evitata se si ha cura di utilizzare dell'ambra per le parti isolanti del condensatore; l'ambra conserva infatti nell'aria umide le proprie proprietà isolanti ad un grado sufficiente, affinché la misura possa essere fatta con precisione con un metodo zero; l'ebanite non può offrire lo stesso servizio. Dopo ogni operazione è bene deumidificare il condensatore.

Abbiamo visto che la quantità di emanazione q accumulata nel tempo t è data dalla formula

$$q = \Delta p \theta \left( 1 - e^{-\frac{t}{\theta}} \right)$$

Se l'emanazione non subisse decadimento spontaneo, la stessa quantità di emanazione q sarebbe ottenuta in un tempo  $t_r$ , che si può chiamare tempo ridotto e che è tale che

$$q = \Delta p t_r$$

Di conseguenza

$$t_r = \theta \left( 1 - e^{-\frac{t}{\theta}} \right)$$

Il tempo ridotto aumenta con t e tende verso il valore  $\theta$  quando t tende all'infinito. In pratica il limite è raggiunto con una grande approssimazione per t = 30 giorni.

La quantità

$$\frac{q}{t_r} = \Delta p$$

deve essere costante per un dato contenitore, contenente un peso fisso p di radio. Sia R il valore di questo rapporto. Per due contenitori contenenti pesi diversi  $p \in p'$  di radio, i rapporti corrispondenti  $R \in R'$  dovranno verificare la relazione

$$\frac{R'}{R} = \frac{p'}{p}$$

Basterà quindi conoscere il valore del rapporto R per una soluzione contenente una quantità nota di radio, per poter dosare per confronto il radio contenuto in tutte le altre soluzioni. Per provare che l'impiego del metodo è legittimo, è necessario assicurarsi che il rapporto R è indipendente dal tempo di accumulazione e che è proporzionale alla quantità percentuale della soluzione in radio,

Se la costante di tempo  $\theta$  dell'emanazione è nota, il tempo ridotto  $t_r$  può essere facilmente calcolato per un valore qualsiasi del tempo di accumulazione t. Si può, in particolare, costruire una Tabella che fornisce i valori di  $t_r$  corrispondenti a valori di t crescenti per intervalli opportuni. Una Tabella di questo tipo è, dopo numerosi anni, di uso comune nel mio laboratorio. Si può ammettere che il valore di  $\theta$  è molto vicino a 133,2 ore. È un valore che è stato adottato come base per la costruzione della Tabella che è riprodotta alla fine del Volume (Tabella B).

L'esperienza prova che il rapporto R si mantiene molto costante e può essere misurato con grande precisione per tempi di accumulazione compresi tra 15 e 48 ore. Per tempi di accumulazione di solo qualche ora, la misura è meno definita, nel senso che il modo di recupero dell'emanazione diviene più importante; anche i risultati sono meno buoni. Infine per tempi

di alcuni giorni, R conserva approssimativamente lo stesso valore di 1 giorno, ma le misure sono meno concordanti, e il valore trovato per R è spesso troppo piccolo, con lo scarto che può raggiungere il 5%.

Quando si impiegano contenitori a rubinetto, il valore di R troppo piccolo si può attribuire a un difetto di chiusura, ma con contenitori interamente chiusi questa causa d'errore è eliminata. È possibile che per tempi di accumulazione lunghi possa prodursi una parziale occlusione dell'emanazione nel vetro. Si può anche evidenziare che, se si ottenesse sempre per t = 30 giorni un valore  $\frac{q}{t_r}$  costante e inferiore a quello ottenibile per t = 1 giorno, questo fatto farebbe pensare che il valore ammesso per  $\theta$  è troppo grande; infatti, se, per esempio, si modifica del 5% il valore di  $\theta$ , il tempo ridotto che corrisponde a  $t = \infty$  è modificato nella stessa proporzione, mentre i tempi ridotti che corrispondono ai tempi di accumulazione inferiori a 2 giorni subiscono una riduzione inferiore all'1%. I risultati ottenuti con valori di t compresi tra 5 e 30 giorni non sono molto regolari perché ce se ne possa servire allo scopo di fissare il valore della costante.

Ecco, a titolo d'esempio, alcune delle numerose serie di misure effettuate:

tore a rubinetti	II: Conten	itore senza rubinetti	III. Conten	itore senza rubinetti
R	t ore	R	t ore	R
2,13	16,8	14,34	45,5	2,19
2,10	26,4	14,18	2580	2,13
2,15	21,5	14,27	48	2,16
2,13	21, 2	14,28		
2,13	26,3	14,22	IV. Conten	itore senza rubinetti
2,15	4,23	14,38	t ore	R
1,97	17,35	14, 17	17,28	2,68
2,14	2,42	14,47	44,75	2,68
	21,68	14,07	27,07	2,68
	0,908	14,38		
	24,3	14,32		
	tore a rubinetti R 2,13 2,10 2,15 2,13 2,13 2,13 2,13 2,15 1,97 2,14	R $t$ ore $2,13$ 16,8 $2,10$ 26,4 $2,15$ 21,5 $2,13$ 26,3 $2,15$ 4,23 $1,97$ 17,35 $2,14$ 2,42 $21,68$ 0,908 $24,3$	Rt oreR2,1316,814,342,1026,414,182,1521,514,272,1321,214,282,1326,314,222,154,2314,381,9717,3514,172,142,4214,4721,6814,070,90814,3824,314,32	R $t$ ore $R$ $t$ ore $2,13$ 16,814,3445,5 $2,10$ 26,414,182580 $2,15$ 21,514,2748 $2,13$ 21,214,28 $2,13$ 26,314,22IV. Conten $2,15$ 4,2314,38 $t$ ore $1,97$ 17,3514,1717,28 $2,14$ 2,4214,4744,75 $21,68$ 14,0727,07 $0,908$ 14,38 $24,3$ 14,32

Impiegando un tempo di accumulazione tra 1 e 2 giorni e operando con grande cura, si può raggiungere una precisione dello 0,5%. L'errore prevedibile sulla costante  $\theta$  non può influenzare i risultati in modo significativo se t < 48 ore.

I valori di R per due diversi contenitori sono esattamente proporzionali ai pesi dei radio contenuto nelle soluzioni. Si può preparare una soluzione campione con un sale di radio puro, e determinare in valore assoluto l'intensità di corrente di saturazione che l'emanazione, fornita da questa soluzione per unità di tempo, può produrre in un condensatore di forma stabilita. Questo campionamento serve poi da base per tutti i dosaggi; è questa una operazione delicata che deve essere fatta con la massima cura in virtù della sua importanza. Ecco come viene eseguita questa operazione.

Il sale di radio utilizzato era il cloruro di radio perfettamente puro (peso atomico 226,5). Il sale che cristallizza da una soluzione contenente acido cloridrico è essiccato in forno e privato della sua acqua di cristallizzazione. Poi si sceglie qualche frammento che conserva la forma di cristallo, li si pone in un crogiolo di platino e pesato dopo l'essiccazione con le stesse precauzioni usate per la determinazione del peso atomico. Il peso del cloruro di radio anidrico utilizzato era da 0,02g a 0,03g.

Il sale è introdotto in un flacone di vetro a tappo smerigliato, perfettamente adattato; questo flacone ha una capacità di circa  $250 \, cm^3$ ; ha un peso di circa  $1 \, mg$ . Versando sul sale un poco d'acqua che era stata ridistillata in un apparecchio di platino, si deve ottenere la soluzione del sale priva di qualsiasi residuo. Il volume della soluzione è allora ridotto a circa  $150 \, cm^3$ , ed è aggiunta una goccia di acido cloridrico molto puro; il peso totale della soluzione è determinato da una pesata precisa al milligrammo. La soluzione così preparata può essere conservata per qualche tempo senza che si osservi una alterazione della sua limpidezza.

La quantità di cloruro di radio puro, utilizzato per una misura della attività dell'emanazione liberata, era in generale di circa  $10^{-4}g$ ; era quindi necessario predisporre contenitori con una soluzione molto più diluita della soluzione principale. Perciò si campiona su quella prelievi di liquido destinati alla preparazioni di soluzioni ausiliarie. Il liquido prelevato (da 1 a  $2 cm^3$ ) è accuratamente pesato; si aggiunge una quantità opportuna ( $150 cm^3$ ) di acqua perfettamente pura e si pesa la soluzione così ottenuta. Per ognuna di queste soluzioni ausiliarie la quantità utilizzata per un contenitore è da 0,5g a 1,5g; si determina questa quantità pesando il contenitore prima e dopo l'introduzione del liquido; si aggiunge un poco d'acqua pure per riportare il volume a circa  $2 cm^3$ , poi si chiude il contenitore che è pronto per l'utilizzo.

Per ogni contenitore si compivano in genere tre misure. Si misura per un tempo di accumulazione t la corrente di saturazione ottenibile in un condensatore di forma data da 3 a 4 ore dopo l'introduzione dell'emanazione, cioè quando la corrente ha raggiunto il suo valore massimo. L'intensità della corrente è misurata per mezzo di un quarzo piezoelettrico in grammi per secondo; è riferita ad un'ora di tempo ridotto e riportata a pressione normale e ad una temperatura di 15°. Il valore così ottenuto è indicato con R. Sia p il peso del sale contenuto nel recipiente, Il rapporto  $\frac{R}{p}$  deve essere costante per uno stesso condensatore a gas e una stessa lamina di quarzo piezoelettrica; la conoscenza di questo rapporto basta per effettuare dosaggi di radio.

Ecco un esempio di una determinazione di questo tipo:

			R	$\frac{R}{P}$ (medio)
			5,24	1
		Contenitore $a$	5,21	$2,257\cdot 10^4$
	Soluzione		5,24	
	ausiliare I			
			3,165	
		Contenitore $b$	3,17	$2,269\cdot 10^4$
Soluzione				
principale				
contenente			3,164	
$0,0245 g$ di $RaCl^2$				
puro				
			5,17	
		Contenitore $c$	5,11	$2,259 \cdot 10^4$
	Soluzione		5,11	
	ausiliare II			
			4,55	
		Contenitore $d$	4,60	$2,267\cdot 10^4$
			4,53	

Si vede che la concordanza è molto buona, non superando lo scarto massimo lo 0,5%. I tempi di accumulazione erano da 1 a 2 giorni.

Per ottenere un valore assoluto, si deve far intervenire la costante della lamina di quarzo utilizzata; questa costante è nota mediante esperienze di campionatura. Si può così calcolare l'intensità i di corrente massima per l'emanazione ottenuta per grammo di sale e per ora di tempo ridotto. Ho trovato come media di alcune serie di misure concordanti:

$$i = 2,00 \cdot 10^4 E.S$$

per grammo di  $RaCl^2$  e ora di tempo ridotto, o

$$i = 2,62 \cdot 10^4 E.S.$$

per grammo di  $RaCl^2$  e ora di tempo ridotto.

Questo valore è ottenuto con le seguenti condizioni sperimentali: il condensatore di misura è un vaso cilindrico di  $12,5\,cm$  di altezza e di  $6,7\,cm$  di diametro interno (volume, circa  $440\,cm^3$ ). L'elettrodo centrale è un'astina del diametro di  $3\,mm$  che arriva fino a  $1\,cm$  dal fondo. Una piccola differenza di queste dimensioni non comporta variazioni significative nei risultati delle misure, di modo che la riproduzione della condizioni sperimentali indicate non presenta difficoltà. La corrente di saturazione è sempre stata raggiunta; la differenza di potenziale tra le armature del condensatore era di 800V.

Le soluzioni di radio di tenore noto possono servire per campionare strumenti di misura prima di servire per il dosaggio. Se la sensibilità alla corrente è nota per uno strumento di misura in valore assoluto, si possono utilizzare i dati indicati prima per effettuare dosaggi senza l'aiuto di una soluzione campione.

La preparazione di soluzioni campione diluite è una operazione difficile che richiede la massima cura, onde evitare la formazione di precipitati insolubili. La conservazione di queste soluzioni si presenta pure difficoltà. Sembra che una soluzione che appare limpida può tuttavia aver subito una perdita si sale di radio, mediante assorbimento da parte del vetro. Per facilitare la conservazione di soluzioni ausiliarie, è bene addizionarle con una piccola quantità di sale di bario puro, potendo il bario sostituire il radio nelle reazioni che tendono a non rendere quest'ultimo solubile. Recipienti preparati con queste soluzioni ausiliarie si conservano senza alterazioni per parecchi mesi offrendo un flusso di emanazione costante.

Il metodo del mescolamento a freddo si può utilizzare per il dosaggio di quantità di radio molto più piccole di quelle usate per il campionamento. Aumentando la sensibilità del dispositivo di misura e la quantità di liquido, si può per esempio, dosare fino a  $10^{-9}g$  di radio. Se tuttavia si utilizzasse una quantità di liquido troppo grande, il metodo diverrebbe inapplicabile, e sarebbe necessario operare eliminando l'emanazione mediante ebollizione; d'altronde, anche operando così, ci si può chiedere se in queste condizioni l'espulsione dell'emanazione sia completa. Quando si tratta di dosare il radio in un minerale, si può procedere nel modo seguente: invece di utilizzare una soluzione del minerale per dosarla direttamente, si inizia con estrarre il più completamente possibile il bario radifero che vi è contenuto, e ciò offre la possibilità di dosare il radio in un volume di soluzione ridotto.

La teoria suppone che la produzione dell'emanazione da parte del radio è costante. Dalle esperienze effettuate finora non vi è dubbio che sia così, almeno in prima approssimazione. Ma queste esperienze non consentono di affermare che non avvenga una lenta variazione nel flusso di emanazione dei sali di radio, a partire dalla loro preparazione. Uno studio sistematico di questo flusso potrà darci informazioni, e si vede che un tale studio è realizzabile con grande precisione con il metodo indicato.

L'emissione di emanazione da parte di sali solidi di radio è relativamente modesta a temperatura ordinaria, ed è per questo motivo che l'attività di questi sali non è significativamente affetta dalle correnti d'aria. P. Curie e M. Debierne hanno constatato che per un sale solido, ben essiccato, il potere attivante, cioè la capacità di produrre la radioattività indotta in un contenitore chiuso, costituisce solo una piccola frazione, per esempio il 2,5%, del potere attivante della soluzione del sale stesso<sup>48</sup>; il potere attivante può d'altra parte essere considerato come una misura della quantità di emanazione che è liberata nel recipiente chiuso in ogni unità di tempo. Si può assegnare un valore pienamente determinato al flusso di emanazione che fornisce all'esterno un sale solido; questo flusso dipende, infatti, dalle diverse condizioni come la grandezza della superficie libera per una massa data e lo stato di schiacciamento. Per i sali solubili, la facoltà di emettere l'emanazione all'esterno è molto influenzata dalle condizioni di umidità dell'aria circostante, essendo il sale tanto meno permeabile all'emanazione di quello più secco; per i sali insolubili questo effetto non è osservabile. Si vedrà così che i sali divengono meno permeabili all'emanazione quando sono stati sottoposti ad un riscaldamento intenso e prolungato.

<sup>&</sup>lt;sup>48</sup>Curie e Debierne, Comptes rendus, 1901.

Facendo il vuoto sul sale radifero si ritira tutta l'emanazione disponibile. Tuttavia la radioattività indotta di un cloruro radifero attorno al quale si era creato il vuoto per 6 giorni non è affetto da un calo significativo da questa operazione, e rimane sempre ben più elevata dell'attività minima dello stesso ottenuta dopo soluzione ed essiccazione. La radioattività del sale è quindi dovuta in larga parte all'emanazione presente all'interno dei grani, che non può essere eliminata con il vuoto.

Se l'emanazione del radio mostra una resistenza per il passaggio dai grani nell'aria circostante, non è così per il suo passaggio del radio solido in un liquido. Quando si agita del solfato radifero con acqua per una giornata intera, la sua attività dopo questa operazione è la stessa di quella di una porzione dello stesso solfato lasciato all'aria aperta.

# 6.13. Azione della temperatura sull'emissione delle emanazioni radioattive per i materiali solidi

Così come dapprima osservato da M. Dorn, l'emissione di emanazione dai sali di radio solidi è resa più facile a temperature elevate. Ho studiato con un certo dettaglio l'effetto del riscaldamento sui sali di radio<sup>49</sup>.

Quando si scalda un composto radifero, questo composto emette emanazione e perde attività. La perdita è tanto maggiore quanto maggiore e prolungato è il riscaldamento. Scaldando un sale radifero per 1 ora a 130° gli si fa perdere il 10% del suo irraggiamento totale; al contrario, un riscaldamento di 10 minuti a 400° produce poco effetto. Un riscaldamento al rosso di qualche ora elimina il 77% dell'irraggiamento totale.

La perdita di attività per riscaldamento è più importante per i raggi penetranti e meno per quelli assorbibili. Un riscaldamento molto intenso di qualche ora elimina circa il 77% dell'irraggiamento totale, ma lo stesso elimina quasi del tutto l'irraggiamento che può attraversare 3 cm di aria e 0, 1 mm di alluminio. Il cloruro di bario radifero in fusione per qualche ora (intorno agli  $800^{\circ}$ ), elimina il 98% dell'irraggiamento totale in grado di attraversare 0, 3 mm di alluminio. Si può dire che *i raggi penetranti tendono a scomparire dopo un riscaldamento forte e prolun*gato. Ciò può essere confrontato coi risultati analoghi ottenuti per l'irraggiamento del radio quando possiede la sua minima attività dopo il discioglimento. In questo caso l'irraggiamento penetrante è quasi del tutto assente. I due casi comportano la stessa interpretazione: l'irraggiamento penetrante essendo dovuto alla radioattività indotta che accompagna l'emanazione, si trova temporaneamente soppresso quando il sale è stato privato dell'emanazione che conteneva, e la radioattività indotta corrispondente si è estinta. L'irraggiamento assorbibile restante è inseparabile dal radio; costituisce circa il 22% del totale nello strumento di misura impiegato.

Quando un sale radifero ha perso una parte della propria attività per riscaldamento, questa bassa attività non si mantiene; l'attività del sale di rigenera spontaneamente alla temperatura ordinaria e tendo verso un valore limite. Ho osservato il fatto molto curioso che questo limite è più elevato dell'attività limite del sale prima del riscaldamento, almeno è così per il cloruro che contiene, in genere, acqua di cristallizzazione. Ecco degli esempi: un campione di cloruro di bario radifero che, dopo essere stato preparato allo stato solido, ha raggiunto dopo lungo tempo una attività limite, possiede un irraggiamento totale rappresentato dal valore 470. Questo campione è poi riscaldato al rosso per qualche ora; due mesi dopo il riscaldamento, raggiunge una attività limite con un irraggiamento totale nel rapporto 1,45. Un campione di cloruro di bario radifero che, dopo essere stato preparato allo stato solido, ha raggiunto una attività limite uguale a 62, è mantenuto in fusione per qualche ora; poi il prodotto fuso è polverizzato. Questo prodotto riprende una nuova attività limite uguale a 140, cioè due volte più grande di quella che ci poteva attendere, quando era stato preparato allo stato solido senza essere stato particolarmente riscaldato durante l'essiccazione.

Ecco, a titolo d'esempio, valori che indicano quale è la legge di incremento dell'attività di composti radiferi dopo il riscaldamento, Le Tabelle I e II danno l'intensità dell'irraggiamento I

<sup>&</sup>lt;sup>49</sup>M. Curie, Tesi di Dottorato.

in funzione del tempo, supponendo l'intensità limite uguale a 100, e contando il tempo a partire dal termine del riscaldamento.



La Tabella I (fig. 67, curva I) è relativa all'irraggiamento totale di un campione di cloruro di bario radifero. La Tabella II (fig. 67, curva II) è relativa all'irraggiamento penetrante di un campione di solfato di bario radifero; si misurava l'intensità dell'irraggiamento che attraversava  $3 \, cm$  di aria e  $0,01 \, mm$  di alluminio. I due prodotti hanno subito un riscaldamento al rosso ciliegia per 7 ore.

ТА	BELLA	Ι	TAI	BELLA	II
Tempi		I.	Tempi		Ι
0		16, 2	0		0,8
0, 6	giorno	25,4	0,7	giorno	13
1	"	27,4	1	"	18
2	giorni	38	1,9	"	26,4
3	"	46,3	6	giorni	46, 2
4	"	54	10	"	55, 5
6	"	67,5	14	"	64
10	"	84	18	"	71,8
24	"	95	27	"	81
57	"	100	36	"	91
			50	"	95,5
			57	"	99
			84	"	100

Le curve I e II ricordano la curva di accumulazione dell'emanazione (fig. 64) con la quale esse dovrebbero essere confuso se le condizioni dell'esperienza fossero state perfette.

Quando due campioni di uno stesso sale radifero, di cui uno soltanto ha subito una alterazione di attività per riscaldamento, sono lasciati disciolti per qualche ora e poi essiccati, non si constata alcuna differenza nell'attività di questi due prodotti a partire dalla essiccazione.

Un sale radifero che è stato disciolto e poi essiccato ad una temperatura molto modesta (inferiore a 100°), possiede sempre lo stessa capacità di suscitare l'attività indotta, e di conseguenza libera verso l'esterno sempre tanta emanazione. Inoltre il suo potere attivante non è diverso da quello di un campione dello stesso sale, che, dopo essere stato preparato allo stato solido, è rimasto in questa condizione per un tempo sufficiente al raggiungimento della radioattività limite.

Per i sali radiferi solidi, la capacità di provocare la radioattività indotta è fortemente influenzata dal riscaldamento. Durante il riscaldamento i composti radiferi liberano più emanazione che alla temperatura ordinaria; ma, quando sono poi riportati alla temperatura ordinaria, non solo la loro radioattività è ben inferiore a quella che si aveva prima del riscaldamento, ma anche il loro potere attivante è notevolmente diminuito. Durante il tempo che segue il riscaldamento, la radioattività del prodotto va aumentando e può anche superare il valore iniziale. Il potere attivante si ristablisce poi in parte; tuttavia, dopo un riscaldamento prolungato al rosso, il potere attivante viene in larga parte soppresso, senza poter essere recuperato spontaneamente nel tempo. Si può restituire al sale radifero il suo potere attivante iniziale sciogliendolo in acqua e essiccandolo in un forno ad una temperatura di 120°. Sembra quindi che la calcinazione abbia l'effetto di mettere il sale in uno stato fisico particolare, nel quale l'emanazione si libera molto più difficilmente di quando lo stesso prodotto solido non è stato scaldato a temperatura elevata, e ne deriva del tutto naturalmente che il sale raggiunge una radioattività limite più elevata che aveva prima del riscaldamento. Per rimettere il sale nello stato fisico precedente al riscaldamento, basta discioglierlo ed essiccarlo, senza scaldarlo al di sopra di 150°.

Ecco alcuni esempi numerici:

Si è indicato con a l'attività indotta limite sviluppata in un vaso chiuso su una lamina di rame da un campione di carbonato di bario radifero di attività 1600.

Poniamo per il prodotto non riscaldato: a = 100.

Si trova

1	giorno dopo il riscaldamento	a = 3, 3
4	giorni "	a = 7, 1
10	22	<i>a</i> = 15
20	22	<i>a</i> = 15
37	"	a = 15

La radioattività del prodotto era diminuita del 90% a causa del riscaldamento, ma, dopo un mese, aveva già ripreso il suo valore iniziale.

Ecco un'esperienza dello stesso genere fatta con cloruro di bario radifero di attività 3000. Il potere attivante è determinato come prima.

Potere attivante del prodotto non riscaldato: a = 100.

Potere attivante dopo un riscaldamento al rosso di 3 ore:

2	giorni dopo il riscaldamento	2,3
5	>>	7,0
11	>>	8,2
18	>>	8,2
Potere attivante del prodotto		
noi	n riscaldato disciolto e poi	
	essiccato a 150°	
Potere attivante del prodotto		
	riscaldato, disciolto e poi	
	essiccato a 150°	

Ci si può proporre di dosare il radio con l'emanazione liberata dopo il riscaldamento in condizioni stabilite. Questo metodo è stato impiegato per il dosaggio del radio nei minerali radioattivi. Ricerche sono state fatte nel mio laboratorio per studiare le condizioni di applicazione di questo metodo. Lo strumento utilizzato era un tubo di quarzo di piccolo volume, lungo e stretto, chiuso da un lato e munito all'altro lato di un rubinetto a tre vie. Al fondo del tubo si poneva un pezzo di platino a forma di barchetta contenente una piccola quantità di cloruro di bario radifero. Il tubo di quarzo poteva essere riscaldato ad una temperatura elevata in un forno elettrico; la temperatura era misurata per mezzo di una coppia termoelettrica. Sono stati fatti tentativi per assicurarsi che l'emanazione del radio non attraversasse il quarzo, ance a temperatura elevata.

L'esperienza consisteva nel riscaldare dapprima il sale fino fino alla fusione e poi nel levare con la massima accuratezza possibile l'emanazione emessa; per questo la si aspirava in un condensatore a gas nel quale si era fatto il vuoto, si lasciava poi rientrare l'aria inattiva nel tubo di quarzo e si faceva una nuova aspirazione. Ripetendo un certo numero di volte alternativamente queste due operazioni, per mezzo di una opportuna manopola del rubinetto a tre vie, si arrivava a trasportare in modo completo l'emanazione disponibile dal tubo nel condensatore. Lo strumento era poi chiuso e inutilizzato per un tempo stabilito allo scopo di lasciare accumulare di nuovo l'emanazione nel sale: al termine di questo tempo t il sale era nuovamente portato ad una temperatura elevata e nota, e si procedeva di nuovo all'estrazione dell'emanazione. Si misurava l'attività di questa con la corrente di saturazione massima da essa prodotta nel condensatore (da 3 a 4 ore dopo l'aspirazione).

Le esperienze hanno mostrato che la quantità di emanazione q liberata dal sale durante la fusione era esattamente la stessa di quella ottenuta con lo stesso sale e per lo stesso tempo di accumulazione quando il sale è disciolto, e quando si impiega il metodo di dosaggio prima descritto. È utile evidenziare che nelle esperienze con il sale fuso, il suo volume era molto piccolo, essendo la quantità di sale impiegata di gran lunga inferiore al decigrammo. Ecco alcuni valori a titolo di esempio:

q mediante fusione	p mediante scioglimento
113	113
111	108
132	130
136	133

È stata fatta una serie di esperienze con tempi di accumulazione vicini ai 3 giorni. Il sale era dapprima riscaldato da 2 a 3 ore alla temperatura T, ed era tolta l'emanazione disponibile; poi si aveva l'accumulazione dell'emanazione a temperatura ordinaria, ed è solo prima dell'estrazione che la temperatura T era di nuovo ristabilita con lo stesso tempo di riscaldamento. L'emanazione era quindi estratta e misurata. La temperatura T è indicata nella prima colonna della Tabella. Nella seconda colonna si trova la quantità q di emanazione ottenuta con un cloruro di bario radifero, essendo tale quantità riferita ad un tempo di accumulazione di un'ora. Nella terza colonna questa stessa quantità q è data per un solfato di bario radifero che conteneva la stessa quantità di radio che ha fornito i valori della seconda colonna. Infine nell'ultima colonna appare il valore q per un sale disciolto, contenente la stessa quantità di radio dei due sali studiati mediante riscaldamento; in questo caso l'estrazione dell'emanazione è stata eseguita con il metodo del passaggio in un liquido.

TEMPERATURA	q	q	q
Т	(cloruro)	(solfato)	per soluzione
1200°	113	106	113
	(sale fuso)	(riscaldamento di	
		3 ore)	
1060	113	59 (riscaldamento	
	(sale fuso)	di 3 ore)	
860	71	59 (riscaldamento	
	(riscaldamento di	di 3 ore)	
	3 ore)		
850	72,3		
	(riscaldamento di		
	3,5 ore)		
850	56		
	(riscaldamento di		
	2  ore)		
650	32,5		
	(riscaldamento di		
	2  ore)		
350	6		
	(riscaldamento di		
	2  ore)		

Si può constatare che la quantità di emanazione ottenuta con il sale fuso è uguale a quella che si può estrarre dallo stesso prodotto disciolto, e costituisce un massimo che non è stato raggiunto per il sale solido non fuso; anche alla temperatura di 1200° il solfato non può liberare l'intera emanazione contenuta; tuttavia dopo un riscaldamento di 3 ore a questa temperatura questo sale conserva solo una piccola parte dell'emanazione che vi era accumulata.

Si vede inoltre che se il sale non è stato fuso, la quantità di emanazione liberata ad una data temperatura dipende non solo dalla temperatura, ma anche dal tempo di riscaldamento.

Si può concludere pertanto che il dosaggio del radio tramite l'emanazione non è legittima con l'impiego del metodo di riscaldamento quando è ottenuta la fusione del prodotto radifero. Questa condizione non è, in genere, stata realizzata per i minerali studiati con questo procedimento.

Le precedenti esperienze mostrano anche che alla stessa temperatura il cloruro non fuso libera l'emanazione più facilmente del solfato.

Si potrebbe pensare che l'emanazione si liberi dal sale solido a causa di un fenomeno di diffusione, in modo tale che la perdita verso l'esterno è in ogni istante proporzionale alla quantità di emanazione q accumulata nel sale. Si potrebbe indicare con  $\mu q$  il tasso di perdita, essendo  $\mu$  un coefficiente che crescerebbe con la temperatura. Se non intervenisse alcun altro fenomeno, si avrebbe per il tasso di accumulazione dell'emanazione, ad una temperatura data,

$$\frac{dq}{dt} = p\Delta - \lambda q - \mu q$$

essendo p il peso del radio contenuto nel materiale,  $\Delta$  la quantità di emanazione prodotta nell'unità di tempo da un grammo di radio e  $\lambda$  il coefficiente che caratterizza il decadimento spontaneo dell'emanazione. Si vede che con questa ipotesi si avrebbe

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_0 = p\Delta$$

indicando con  $\left(\frac{dq}{dt}\right)_0$  il tasso di accumulazione per t = 0, cioè per tempi di accumulazione molto brevi a partire dall'istante in cui il sale è stato privato dell'emanazione.

Uno studio completo a tale riguardo è stato fatto da M. Kolowrat<sup>50</sup> che ha misurato per diverse temperature il valore di  $\left(\frac{dq}{dt}\right)_0$ . Si elimina l'emanazione del sale mentre è fuso; si stabilisce poi una temperatura determinata T che viene mantenuta per 3,75 ore; dopo questo tempo l'emanazione liberata è tolta mediante aspirazione e misurata. Il sale viene poi di nuovo fuso, e si può estrarre ancora l'emanazione che era rimasta incorporata e misurarla. Per il sale considerato si conosce pertanto:

- (1) La quantità di emanazione prodotta totale per ora e liberata integralmente solo con la fusione, altrimenti detta *flusso di emanazione*  $p\Delta$ ;
- (2) La quantità di emanazione liberata verso l'esterno per ora, ad una temperatura determinata e nelle condizioni sperimentali;
- (3) La differenza tra queste due quantità che rappresenta l'emanazione rinchiusa nel sale; è questo per brevi tempi di accumulazione il valore della quantità  $\left(\frac{dq}{dt}\right)_0$ .

Si trova che il valore di  $\left(\frac{dq}{dt}\right)_0$  non è indipendente dalla temperatura T, ma che è, al contrario, una funzione di questa, che è dapprima decrescente quando si innalza la temperatura; è solo a temperatura ordinaria che si ha  $\left(\frac{dq}{dt}\right)_0 = p\Delta$ . Quando la temperatura cresce, la differenza

$$\pi = p\Delta - \left(\frac{dq}{dt}\right)_0$$

tende ad aumentare e rappresenta l'emanazione emessa verso l'esterno con un procedimento diverso dalla diffusione.

La legge secondo la quale  $\pi$  varia in funzione di T è rappresentata in figura 68. Per il cloruro di bario radifero il valore di  $\pi$  rimane nullo fino a circa 350°; a partire da questa temperatura aumenta rapidamente fino a 830°; si ha poi una perturbazione che porta ad una diminuzione di  $\pi$  e a un minimo verso i 900°; questo minimo è seguito da un nuovo aumento rapido fino alla temperatura di fusione intorno ai 950°; a questa temperatura  $\pi$  raggiunge il valore  $p\Delta$ , cioè l'emanazione è totalmente liberata dal sale fuso. Si può pensare che la perturbazione che si ha intorno ai 900° sia determinata da una trasformazione molecolare del sale che sembra verificarsi a questa temperatura.

<sup>&</sup>lt;sup>50</sup>Kolowrat, Il Radio, 1907 e 1909.


Risultati analoghi sono stati ottenuti con il fluoruro di bario radifero; tuttavia il valore di  $\pi$  diventa apprezzabile solo verso i 600°. Si constata pure, nella curva relativa al fluoruro, una deviazione analoga a quella per il cloruro.

L'emanazione può così essere emessa dal sale invece che da un fenomeno di diffusione; questa emissione, che cresce con la temperatura, non dipende dalla quantità di emanazione presente, ma solo dalla quantità di radio; esiste quindi una sorta di potere emissivo che è funzione della temperatura, e che si potrebbe essere tentati di interpretare come un fenomeno di proiezione di particelle di emanazione dagli strati di sale che comunicano più facilmente con l'esterno.



Le curve della figura 69 indicano la legge secondo la quale l'emanazione è assorbita dal sale, quando questo è mantenuto ad una data temperatura T per 28 ore. Nelle altre esperienze, alcune di queste curve sono state prolungate per parecchi giorni. Le curve relative a diversi valori di T si possono distinguere bene dalla tangente all'origine, valore di  $\left(\frac{dq}{dt}\right)_0$ , che per il valore limite di q, si  $q_{\infty}$ . Una perturbazione nella forma delle curve è riportata dalla variazione irregolare di  $\left(\frac{dq}{dt}\right)_0$  vicino a 900°. La curva superiore rappresenta la legge di accumulazione teorica quando l'emanazione è interamente assorbita.

Si può tentare di porre la relazione tra  $q \in t$  sotto la forma

$$\frac{dq}{dt} = p\left(\Delta - a\right) - \lambda q - \mu q$$

dove a rappresenta un termine indipendente dal tempo e da q, ma dipendente da T. Si avrà, in questo caso,

$$q = q_{\infty} \left[ t - e^{-(\lambda + \mu)t} 
ight]$$
  
 $q_{\infty} = rac{p \left( \Delta - a 
ight)}{\lambda + \mu}$ 

con

L'esperienza sembra provare che il coefficiente  $\mu$  assume un valore apprezzabile solo con una temperatura elevata (probabilmente al di sopra di 800°), di modo che alle temperature medie la perdita di emanazione a caldo sarà indipendente da q e potrebbe essere dovuta principalmente ad un fenomeno di proiezione la cui natura è ancora sconosciuta.

Quando si lascia accumulare l'emanazione ad una temperatura più alta  $T_1$  e si innalza poi rapidamente la temperatura fino ad un valore  $T_2$ , si produce una brusca emissione di emanazione. Contrariamente a ciò che si potrebbe prevedere, la quantità di emanazione così emessa non uguale all'eccesso della quantità presente sulla quantità che sarebbe in equilibrio con il sale alla temperatura T; si constata che essa è piuttosto determinata dall'eccesso della quantità presente su quella accumulata durante lo stesso tempo alla temperatura  $T_2$ . Parecchie esperienze di questo tipo sono rappresentate dalla curva della figura 70.



L'accumulazione avviene alla a temperatura ordinaria; dopo un tempo stabilito (circa 20 ore), la temperatura è portata a 729° per qualche ora, e l'emanazione disponibile è tolta ad intervalli di tempo ravvicinati; poi si lascia il sale recuperare la temperatura ordinaria. Si può calcolare la quantità di emanazione contenuta nel sale ad un momento dato e rappresentarla con una curva in funzione del tempo. Si vede che questa curva presenta fluttuazioni; la quantità assorbita passa per un minimo e aumenta poi secondo una legge che tende a confondersi con la legge di accumulazione alla temperatura di 729°, che è rappresentata da una curva punteggiata sotto la figura. La quantità assorbita ad una temperatura T dopo un tempo t è quindi la stessa di quando la temperatura T è stata stabilita dall'inizio dell'accumulazione, o che è stata inizialmente accumulata a freddo, poi scaldata alla temperatura T per un tempo opportuno.

Per rendere conto di queste esperienze, M. Kolowrat ha proposto la seguente spiegazione: le molecole di emanazione formate durante un tempo dato possono essere in parte assorbite dal sale, ma tutte le molecole non sono trattenute con lo stesso grado di coesione; quelle che sono maggiormente trattenute non possono liberarsi se non ad un temperatura più elevata. Il numero di molecole che possono essere liberate ad una temperatura data costituisce una frazione determinata del numero di molecole formate per unità di tempo; questa frazione cresce con la temperatura e diviene uguale a 1 alla temperatura di fusione. Un brusco innalzamento della temperatura determina la liberazione di tutte le particelle prima legate nel sale con un grado di coesione inferiore a quello corrispondente alla temperatura stabilita.

In questa teoria la legge di accumulazione ad una temperatura costante deve avere la forma  $q = q_{\infty} \left(1 - e^{-\lambda t}\right)$ , dove  $\lambda$  è la costante di decadimento dell'emanazione, e  $q_{\infty}$  la quantità di emanazione che rimane assorbita nella condizione di regime, e che è tanto minore quanto maggiore è la temperatura.

L'esperienza prova che l'emanazione non è più assorbita dal sale dopo la sua emissione, anche quando se ne diminuisce la temperatura.

Se si studiano diversi campioni di uno stesso sale radifero in quantità uguali, ed emittenti, di conseguenza, per uno stesso tempo di accumulazione, la stessa quantità di emanazione al momento della fusione, si constata che la proporzione dell'emanazione emessa ad una stessa temperatura, nelle stesse condizioni, può variare da un campione all'altro e sembra dipendere dallo stato fisico del sale e forse dalla presenza di impurità. Si può pure pensare che possa esistere una persistenza degli effetti di riscaldamento in una certa misura. Uno stesso campione di sale dà risultati alquanto regolari quando si ha cura di far fondere il sale prima di ogni esperienza.

La liberazione dell'emissione del torio dai composti solidi è relativamente facile a temperatura ordinaria; è per questo motivo che l'attività del sale è fortemente influenzata dalle correnti

### d'aria.

I caratteri generali della produzione e dell'emissione dell'emanazione del torio sono gli stessi di quelli evidenziati per l'emanazione del radio. In particolare gli effetti di scioglimento e riscaldamento di manifestano in modo analogo.

MM. Rutherford e Soddy<sup>51</sup> hanno confrontato i flussi di emanazione di diversi composti solidi del torio in condizioni assegnate, trasportando con una corrente d'aria di velocità nota l'emanazione prodotta da un peso conosciuto di sostanze poste in un contenitore piatto, e inviando questa corrente d'aria in un condensatore di misura. Dopo 10 minuti si raggiunge uno stato stazionario. L'esperienza ha mostrato che, per le velocità della corrente d'aria impiegata, la corrente di saturazione era proporzionale al peso del materiale fino a 20°. Deriva da questi studi che i composti del torio hanno un potere di emettere l'emanazione che varia entro ampi limiti. È così che l'idrato di torio emette a pesi uguali emanazione da due a tre volte maggiore di quella dell'ossido di torio commerciale. Il nitrato di torio allo stato solido libera solo  $\frac{1}{200}$  della quantità di emanazione fornita da un uguale peso di ossido di torio. Diversi campioni di carbonato si comportano in modo alquanto diverso a secondo del modo in cui sono preparati.

Per l'ossido di torio la capacità di liberare emanazione è due o tre volte maggiore nei gas umidi rispetto a quelli secchi.

L'emissione di emanazione è facilitata da un innalzamento di temperatura<sup>52</sup>. L'ossido di torio scaldato al rosso in un tubo di platino emette tre o quattro volte di più che a freddo. Finché la temperatura è mantenuta costante, la velocità di emissione dell'emanazione conserva questo valore elevato, ma recupera il suo valore iniziale nel momento del raffreddamento. Se tuttavia il prodotto è stato scaldato al bianco, il potere emissivo è di gran lunga ridotto, e dopo il raffreddamento esso scende ad un valore di solo il 10% di quello iniziale.

IL potere di liberare emanazione diminuisce per l'ossido di torio con il diminuire della temperatura; alla temperatura dell'acido carbonico solido è dieci volte inferiore rispetto alla temperatura ordinaria; riprende il proprio valore iniziale mediante un ulteriore riscaldamento.

L'effetto delle variazioni di temperatura è reversibile finché non si raggiunge la temperatura di d'emanazione. Quando questa è stata superata, l'effetto del riscaldamento può essere eliminato facendo passare il prodotto per lo stato di scioglimento. L'effetto del riscaldamento consiste quindi, come nel caso dei sali di radio, in una alterazione delle proprietà del prodotto che è reso meno permeabile all'emanazione, senza alterarne la produzione.

L'emissione dell'emanazione del torio è favorita dal discioglimento. L'azotato di sodio disciolto libera tre o quattro volte più emanazione della corrispondente quantità di ossido di torio. Quando si scioglie rapidamente in acqua calda una certa quantità di azotato di torio contenuto in un flacone, l'emanazione accumulata in questo sale si libera e può essere trasportata in uno strumento di misura da una corrente d'aria rapida che attraversa la soluzione per 25 secondi. La corrente di ionizzazione è immediatamente misurata, poi la soluzione è lasciata a se stessa per 10 minuti. Al termine di questo tempo si raggiunge la condizione di regime tra la produzione e il decadimento dell'emanazione; si trasporta allora l'emanazione accumulata operando esattamente come nel caso precedente, e si compie una nuova misura. Si trova che l'emanazione limite che si è accumulata nel sale disciolto produce la stessa corrente dell'emanazione che era accumulata nel sale solido. È quanto si può prevedere se la produzione di emanazione è la stessa nel sale solido e in quello disciolto, e se il sale solido non emette emanazione all'esterno, condizione realizzata in modo approssimativo per l'azotato<sup>53</sup>.

L'azotato di torio solido deve contenere una quantità di emanazione limite che può essere calcolata supponendo una produzione costante e un decadimento che segue la legge esponenziale

<sup>&</sup>lt;sup>51</sup>Rutherford e Soddy, Phil. Mag., 1902.

<sup>&</sup>lt;sup>52</sup>Rutherford, Phys. Zeit., 1901.

<sup>&</sup>lt;sup>53</sup>Rutherford, Radioattività, 1901.

caratteristica. Si ha allora per questa quantità limite  $q_{\infty}$ 

$$q_{\infty} = \frac{p\Delta}{\lambda}$$

dove  $\Delta$  indica la quantità di emanazione prodotta per secondo e per grammo di torio, p il numero di grammi di torio utilizzato,  $\lambda$  la costante di decadimento dell'emanazione. Si trova

$$q_{\infty} = 87 p\Delta$$

la quantità limite è quindi 87 volte maggiore di quella che si forma ogni secondo.

Poche esperienze sono state sinora eseguite sull'emissione dell'emanazione dell'attinio. Si sa tuttavia che questa emissione è estremamente facile alla temperatura ordinaria per i composti solido, la cui attività è, per questo motivo, fortemente influenzata dalle correnti d'aria. L'idrato emette l'emanazione più facilmente, l'ossalato ne libera molto meno.

Le esperienze di condensazione che sono state descritte in precedenza, mostrano che a bassa temperatura l'emissione dell'emanazione da un composto di attinio solido è impedita. Questa emissione si osserva solo a partire da  $-140^{\circ}$  ed aumenta poi rapidamente con la temperatura oltre i 120°. La curva rappresentativa del fenomeno (fig. 61) richiama la curva (fig. 68) che rappresenta l'emissione di emanazione all'esterno di un sale di radio in funzione della temperatura, salvo che la curva relativa all'attinio non presenti la perturbazione osservata con i sali di radio. Tutto avviene come se, dal punto di vista della sua permeabilità all'emanazione, l'attinio si trovava a  $-140^{\circ}$  in condizioni paragonabili a quelle nelle quali il cloruro di radio si trova a  $350^{\circ}$ .

Abbiamo visto che l'emissione di emanazione da parte di un composto solido alla temperatura ordinaria avviene con difficoltà per un sale di bario radifero e in modo relativamente facile per i composti di torio e le sostanze attinifere. Vi è una differenza di natura tra i materiali che intervengono nei due casi. Il radio è generalmente diluito nei sali di bario; l'attinio si trova allo stato di traccia con terre rare; il torio X, sorgente dell'emanazione del torio, è diluito nei composti del torio. Si può quindi pensare che la maggiore o minore facilità con la quale si liberano le emanazioni potrebbe dipendere dalla natura dei materiali all'interno dei quali si producono piuttosto che dalla natura stessa dell'emanazione. Questo modo di vedere è stato confermato da esperienze recenti<sup>54</sup> che comportano lo studio dell'emissione dell'emanazione da parte di composti insolubili diversi contenenti tracce di radio. Alla soluzione che conteneva un sale del metallo scelto, si aggiungeva una soluzione contenente una quantità nota e molto piccola di radio, poi si precipitava il metallo, allo stato di sale insolubile o di idrato, mediante un appropriato reattivo. Il precipitato trasportava il radio in proporzione più o meno grande per i diversi composti studiati; è così che il radio è quasi completamente trasportata con un precipitato di idrato di ferro o di uranio, mentre gli idrati di torio, di didimio o di alluminio ne trasportano solo una piccola parte. Il precipitato separato dal liquido era essiccato con un forno a 120°; poi si misurava separatamente l'emanazione emessa dal liquido e dal solido dopo 20 ore di accumulazione in vaso chiuso. Si trova così che, per i sali solidi di bario e di piombo, l'emanazione raccolta costituisce costituisce circa il 3% dell'emanazione accumulata, mentre per altri composti l'emissione è molto più importante. Ecco il rapporto della quantità di emanazione raccolta rispetto a quella accumulata per alcuni dei composti studiati.

<sup>&</sup>lt;sup>54</sup>Herszfinkel, Comptes rendus, 1909.

Idrato di ferro	0, 29
Idrato di uranio	0,20
Idrato di bario	0,035
Fluoruro di didimio	0,20
Fluoruro di bario	0,05
Cromato di ferro	0,34
Cromato di bario	0,045
Solfato di piombo	0,033
Solfato di bario	0,028

Nelle esperienze eseguite sull'emanazione del radio, queste hanno fornito in generale, una soluzione, e in alcuni casi ne possono derivare inconvenienti. L'impiego del radio diluito in composti permeabili all'emanazione (idrato di ferro o di uranio, cromato di ferro, fluoruro di didimio) permette di ottenere alla temperatura ordinaria un'alta proporzione dell'emanazione accumulata.

# 6.14. Le emanazioni sono gas di materia. Separazione dell'emanazione del radio allo stato puro. Misura di volume.

Abbiamo visto che le emanazioni radioattive si comportano come gas; tuttavia, in tutte le esperienze che sono state descritte finora, la presenza di una emanazione era sempre rivelata unicamente dalle sue proprietà radioattive. Per provare che le emanazioni sono proprio dei gas, si può cercare di isolarle, misurando il loro volume a una pressione determinata e osservando la produzione di uno spettro caratteristico. Le esperienze di questo tipo sono molto importanti, poiché è provato senza alcun dubbio che la radioattività nel caso delle emanazioni è connessa a gas materiali di natura ben definita, è provato pure che questi gas non sono stabili, ma subiscono un decadimento spontaneo, cosa mai osservata in uno dei gas ordinari.

L'opinione secondo la quale le emanazioni sono gas materiali è stata sostenuta da MM. Rutherford e Soddy dopo la scoperta delle emanazioni radioattive, e quando ancora le loro proprietà erano ancora poco conosciute. I risultati dell'esperienza hanno sostenuto questa opinione in tutti i punti, e i lavori recenti relativi all'emanazione del radio sono in grado di stabilirlo in modo definitivo. Delle tre emanazioni, quella del radio è la sola che si possa tentare di isolare, poiché la sua persistenza è molto grande; le emanazioni del torio e dell'attinio decadono così rapidamente che non possono accumularsi in quantità significative.

L'emanazione del radio è ottenuta a partire da sali di radio solidi o disciolti; essa è contenuta nei gas che sono costantemente liberati da questi sali. Una soluzione di sale di radio sufficientemente concentrata determina una emissione di gas osservabile e continuo, così come l'ha per primo osservato M. Giesel<sup>55</sup>; i gas formati sono principalmente l'ossigeno e l'idrogeno, e la composizione della miscela è vicina a quella dell'acqua, di modo che si può ammettere che vi sia una scomposizione dell'acqua sotto l'azione del radio; tuttavia si può constatare un eccesso di idrogeno. Un sale di radio solido, che è non stato rigorosamente essiccato, produce gas che restano nel sale e si liberano per soluzione o fusione; si ottiene pure in questo caso ossigeno e idrogeno, con la miscela contenente una proporzione maggiore di idrogeno di quella corrispondente al gas tonante. Infine si trova, in genere, nei gas emessi un poco di acido carbonico e tracce di elio. Quest'ultimo gas si forma in modo continuo in presenza di radio, così come hanno stabilito MM. Ramsay e Soddy in un lavoro di considerevole importanza, e i cui risultati hanno ottenuto numerose conferme<sup>56</sup>.

La produzione di gas da una soluzione di bromuro o di cloruro di radio è circa  $0,4 cm^3$  per grammo di radio e per ora.

 $<sup>^{55}\</sup>mathrm{Giesel},$  Berichte d. d. chem. Gesel, 1903.

<sup>&</sup>lt;sup>56</sup>Ramsay e Soddy, Phys. Zeit., 1903.

6.14. LE EMANAZIONI SONO GAS DI MATERIA. SEPARAZIONE DELL'EMANAZIONE DEL RADIO ALLO STATO PURC

I primi lavori relativi all'isolamento dell'emanazione del radio sono dovuti a MM. Ramsay e Soddy<sup>57</sup>. L'emanazione accumulata con altri gas in presenza di una soluzione di 60 mg di bromuro di radio era trasportata con questi gas in un eudiometro F, nel quale si produceva una esplosione (fig. 71).



L'eccesso di idrogeno contenente l'emanazione era lasciato a contatto con della soda in grado di assorbire le tracce di acido carbonico. Si creava allora un vuoto molto elevato nella parte restante dello strumento, si lasciava poi penetrare l'idrogeno e l'emanazione attraverso un tubo D riempito di anidride fosforica. Si circondava poi il tubo capillare A con aria liquida per condensarvi l'emanazione; per seguire i progressi della condensazione, si osservava la luminosità del vetro a contatto con l'emanazione. Si lasciava poi salire il mercurio al livello G, e si faceva un buon vuoto mediante il rubinetto C; poi, chiuso quest'ultimo, si toglieva l'aria liquida, e si lasciava salire il mercurio in modo da sospingere l'emanazione nella parte capillare del tubo A; si misurava quindi il suo volume in funzione del tempo, e si cercava di produrre il suo spettro facendo passare la scarica nel tubo per mezzo di elettrodi che vi erano contenuti.

Il volume così ottenuto in una esperienza è stato  $0,124\,mm^3$  a pressione atmosferica; il volume della bolla luminosa andava diminuendo e scompariva quasi del tutto in un mese. In un'altra esperienza il volume ottenuto era  $0,025\,mm^3$  a pressione atmosferica, ma questa volta il volume aumentava, e dopo 23 giorni era divenuto dieci volte maggiore. Si constatava allora nel tubo la presenza del gas elio il cui spettro molto brillante poteva essere osservato.

MM. Ramsay e Soddy hanno concluso dalle loro esperienze che l'emanazione è un gas che obbedisce alla legge di Boyle-Mariotte, e che il volume dell'emanazione in equilibrio con 1g di radio è circa  $1mm^3$  a pressione normale e alla temperatura ordinaria.

La determinazione del volume dell'emanazione presenta difficoltà che provengono da una parte dall'incertezza relativa alla purezza di questo gas, dall'altra dalla variazione irregolare del volume osservato. Per quanto riguarda quest'ultimo punto, si sa attualmente che vi è

<sup>&</sup>lt;sup>57</sup>Ramsay e Soddy, Proc. Roy. Soc., 1904.

una produzione di elio in presenza dell'emanazione; come conseguenza di questa produzione, il volume gassoso dovrebbe andare aumentando, mentre il decadimento dell'emanazione tende a farla diminuire, e, secondo l'attuale teoria, il volume finale potrebbe essere maggiore di quello iniziale. In questa teoria l'elio è uno dei prodotti del decadimento dell'emanazione; risultano dalla emissione, dall'emanazione e dalla radioattività indotta che l'accompagna, di particelle materiali che costituiscono i raggi  $\alpha$ , e che sono atomi di elio portanti una carica elettrica. Queste particelle, espulse a grande velocità, possono penetrare nelle pareti del vaso che contiene l'emanazione ed essere da esse assorbite. Il modo in cui varia il volume del gas dipende dalla proporzione di elio assorbito, la quale dipende da condizioni assai varie, come la forma del tubo, la natura delle pareti, ecc. M. Ramsay ha d'altronde mostrato che l'elio non è particolarmente assorbite dal vetro in condizioni ordinarie; l'assorbimento risulta quindi dal fatto che la velocità delle particelle è notevole.

I risultati ottenuti più tardi da MM. Ramsay e Cameron<sup>58</sup> per la misura del volume dell'emanazione sono stati diversi. La quantità di radio utilizzata era 0,0877g. Il gas estratto dalla soluzione contenente una piccola quantità di sale insolubile era sottoposto ad una esplosione ed essiccata sull'anidride fosforica. L'emanazione era poi condensata alla temperatura dell'aria liquida, e il si faceva il vuoto nello strumento per eliminare l'idrogeno che era rimasto con l'emanazione. Mentre si fa il vuoto, si porta via sempre un poco di emanazione, cosa di cui ci si può assicurare osservando la luminosità dei tubi. Vi è qui, quindi, una causa di incertezza relativa al volume dell'emanazione che corrisponde ad una quantità data di radio; se non si fa un vuoto molto spinto, rimane idrogeno; se si fa il vuoto per troppo tempo, si porta via una quantità considerevole di emanazione.

Le esperienze hanno confermato che l'emanazione obbedisce alla legge di Boyle quando le misure sono fatte rapidamente e quando la pressione varia tra 20mm e 200mm di mercurio, mentre il volume varia tra  $1mm^3$  e  $10mm^3$  circa. Il volume iniziale dell'emanazione era difficile da determinare. Si osservava, in generale, durante la prima ora dopo la separazione, una contrazione molto rapida in virtù della quale il volume dimezzava; poi il volume in certe esperienze rimaneva costante, in altre variava senza che una legge di variazione comune a tutte le esperienze potesse essere stabilita. In certe esperienze il volume diminuiva seconda la stessa legge di decadimento dell'emanazione. Il volume iniziale osservato variava tra 0,182mm e 0,337mm per l'emanazione prodotta in circa quattro ore. MM. Ramsay e Cameron consideravano il numero maggiore come il più esatto e adottavano per il volume dell'emanazione che si trova in equilibrio con 1g di radio il valore di  $7mm^3$  a pressione normale. Questo valore era assai più elevato di quello ottenuto in precedenza.

Il volume occupato dall'emanazione che è in equilibrio radioattivo con 1g di radio è una costante importante. Inoltre il valore di questa costante è in relazione diretta con la velocità di decadimento del radio. Se, infatti, l'emanazione è prodotta alle spese del radio, questo scompare tanto più rapidamente quanto più è rapida la formazione di emanazione, e d'altra parte la quantità di emanazione che corrisponde all'equilibrio è proporzionale alla velocità di formazione. È anche possibile, avanzando certe ipotesi, valutare numericamente la vita media del radio dal tasso di produzione dell'emanazione. La conoscenza di questo presenta quindi un interesse considerevole. Ricerche riguardanti la misura più esatta possibile del volume dell'emanazione sono state riprese da M. Rutherford, M. Debierne e MM. Ramsay e Gray.

M. Rutherford utilizzò 0,25g di radio<sup>59</sup>. I gas liberati erano sottoposti all'esplosione nel contenitore C (fig. 72); essendo la parte superiore dello strumento sotto vuoto, il gas restante era sospinto nel contenitore D in cui si trovava a contatto del potassio che assorbe l'acqua e il gas carbonico; il tubo a U era quindi immerso in un bagno refrigerante per far condensare l'emanazione, e si creava il vuoto sull'emanazione condensata con il rubinetto B. Poi l'emanazione era introdotta per mezzo del rubinetto A nel vaso E, nel quale si era creato un buon vuoto in precedenza; richiuso questo rubinetto, si spingeva l'emanazione nel tubo capillare e se

<sup>&</sup>lt;sup>58</sup>Soc. Chim. Londres, 1907.

<sup>&</sup>lt;sup>59</sup>Rutherford, Phil. Mag., 1908.

ne misurava il volume. La purezza dell'emanazione era controllata dalle caratteristiche dello spettro ottenuto per mezzo di elettrodi esterni applicati sui tubi capillari.



Tracce di gas carbonico saranno visibili in modo molto persistente nello spettro ottenuto. Per eliminare i gas carbonati era necessario lasciare l'emanazione senza ossigeno a contatto prolungato con la potassa e creare il vuoto sull'emanazione condensata ad una temperatura intermedia tra quella dell'aria liquida e quella della condensazione, per poter togliere i gas che si condensano più difficilmente dell'emanazione.

Le esperienze hanno mostrato che l'emanazione obbedisce alla legge di Boyle, come annunciato da M. Ramsay. La variazione di volume a partire dal momento in cui l'emanazione è rimossa nel tubo capillare non avviene allo stesso modo nelle diverse esperienze; qualche volta il volume inizia ad aumentare, altre volte si produce una contrazione iniziale, e si raggiunge un minimo che è in genere seguito da un aumento. M. Rutherford ha ammesso che il volume minimo è quello che si deve adottare; questo minimo si ha in meno di un giorno a partire dall'inizio.

Per rapportare il volume misurato ad una quantità data di radio, si confronta l'irraggiamento penetrante del tubo che conteneva l'emanazione in equilibrio con la radioattività indotta che essa produce, con l'irraggiamento penetrante di un'ampolla che contiene una quantità nota di radio in equilibrio con l'emanazione e la radioattività indotta. L'irraggiamento penetrante proveniente dalla radioattività indotta offre una misura della quantità di radio corrispondente, e questo modo di procedere elimina l'incertezza proveniente dalle operazioni effettuate sulle miscele gassose. M. Rutherford ha trovato per il volume dell'emanazione che è in equilibrio con 1g di radio circa  $0,6mm^3$ , media dei tre valori seguenti, ottenuti in tre esperienze consecutive e a pressione normale:

$$0,50^{mm^3}$$
  $0,66\,mm^3$   $0,58\,mm^3$ 

M. Rutherford ha segnalato che l'emanazione del radio è assorbita molto rapidamente dalle pareti del tubo, quando si fa passare nel gas una scarica per produrre uno spettro. Per questo motivo il volume dell'emanazione deve essere misurato prima del passaggio della corrente nel tubo.

Il metodo sperimentale utilizzato da M. Debierne<sup>60</sup> è un poco differente da quello di M.

<sup>&</sup>lt;sup>60</sup>Comptes rendus, maggio 1909.

Ramsay e di M. Rutherford. Esso consiste nel separare l'emanazione e l'elio contenuto nella miscela gassosa facendo assorbire gli altri gas da appropriati reattivi. Con il rame e l'ossido di rame, l'ossigeno viene assorbito; l'idrogeno dà vapore acqueo, e i gas carbonati danno acido carbonico; l'acqua è assorbita dall'anidride fosforica, il gas carbonico dal potassio fuso; infine l'azoto è assorbito dal litio leggermente riscaldato. L'emanazione è separata dall'elio per condensazione per mezzo di aria liquida. Un particolare dispositivo è impiegato per ottenere una condensazione frazionata ed osservare separatamente i gas condensati a diverse temperature e l'elio non condensato. Dopo la purificazione, l'emanazione e l'elio non si trovano più in alcun momento a contatto con un rubinetto; il lubrificante dei rubinetti è in effetti attaccato in presenza di emanazione e origina gas carbonati. L'elio è raccolto contemporaneamente all'emanazione.

Lo strumento utilizzato è rappresentato nella figura 73.



L'emanazione è fornita da una soluzione contenente circa 0,2g di radio. Prima dell'esperienza, l'aria è completamente eliminata dallo strumento; per questo si crea un buon vuoto a più riprese. Si lascia poi che i gas si accumulino, essendo la comunicazione della soluzione con il resto dello strumento intercettata dal mercurio. Quando la quantità di gas è sufficiente, si crea un vuoto spinto con il rubinetto R. Si chiudono poi i rubinetti  $R \in R'$  e, aspirando il mercurio dal recipiente A, si stabilisce la comunicazione tra la soluzione e lo strumento. Una parte del gas è poi introdotta nel tubo ad assorbimento con una manovra del rubinetto R'; il gas si espande nei tubi assorbenti, che si scaldano dall'esterno al posto in cui si trovano il rame, l'ossido di rame e il litio. Quando si è ottenuto l'assorbimento, si introduce una nuova porzione di gas, e si continua a procedere così fino a che tutto il gas disponibile è stato utilizzato. Infine si lascia il gas residuo per 24 ore a contatto con i materiali assorbenti. Si utilizza quindi il mercurio contenuto nel recipiente B per spingere il gas nel tubo di assorbimento, e si fa arrivare il mercurio al livello a. Si determina poi la condensazione dell'emanazione nel tubo capillare laterale, che è immerso in un vaso Dewar circondata di aria liquida e contenente limatura di rame. La temperatura è misurata mediante un termometro a pentano. completata la condensazione, si toglie l'aria liquida e si lascia salire progressivamente la temperatura; quando ha raggiunto un valore fissato, si isolano i gas volatilizzati lasciare che il mercurio raggiunga il livello b. Utilizzando parecchi tubi capillari laterali è possibile realizzare un frazionamento del gas basato sulla facilità di condensazione. Il gas non condensato (elio) è allora sottoposto di nuovo all'azione dei reattivi assorbenti per eliminare le tracce di idrogeno e di gas carbonico

Le diverse porzioni di gas sono chiuse dal mercurio nei tubi capillari. Le si isola dallo strumento chiudendo questi tubi con la fiamma nella parte occupata dal mercurio. Si taglia poi l'estremità dei tubi; si stabilisce la pressione atmosferica e, poiché il fondo dei tubi è pure occupato dal mercurio, le bolle di gas si trovano racchiuse tra due fili di mercurio a pressione atmosferica. Si può osservare il volume della bolla misurando la sua lunghezza, nota la sezione del tubo. Se si vuole osservare anche lo spettro, si raccoglie l'emanazione nel tubo a forma di forcella, come quello che chiude lo strumento nella figura, del quale un ramo forma un tubo ad elettrodi, e l'altro è destinato a raccogliere una bolla di gas nel modo indicato.

La porzione di gas più fortemente radioattiva e contenente la maggior parte dell'emanazione è quella che si condensa tra  $-175^{\circ}$  e  $-150^{\circ}$ . Il gas non condensabile dà lo spettro dell'elio puro. Il volume dell'emanazione subisce in genere una contrazione iniziale molto forte; dopo questa diminuzione il volume è ben definito; il volume misurato in queste condizioni è stato utilizzato per calcolare il volume dell'emanazione saturata di 1g di radio. L'irraggiamento penetrante della bolla gassosa era perciò confrontato con quello emesso da un'ampolla contenente una quantità ben nota di cloruro di radio perfettamente puro. Il volume era proporzionale alla attività per bolle preparate con tempi di accumulazione dell'emanazione varianti da tre giorni a un mese. I valori ottenuti in quattro esperienze erano  $0,60 mm^3, 0,52 mm^3, 0,61 mm^3, 0,59 mm^3$ . La media  $0,58 mm^3$  è in buon accordo con il valore indicato da M. Rutherford.

Lo spettro dell'emanazione non presentava differenza con quello ottenuto da MM. Rutherford e Royds. La legge di decrescenza dell'emanazione pura a pressione atmosferica è stata studiata per tutte le bolle, e sono constatate differenze con la legge osservata per l'emanazione diluita<sup>61</sup>. Pertanto, anche a questa forte concentrazione, la legge di decadimento non è variata (fig. 48,XI).

I risultato ottenuti da M. Rutherford e da M. Debierne per mezzo di dispositivi diversi sono in ottimo accordo. Questi risultati sono stati confermati anche da MM. Ramsay e  $\text{Gray}^{62}$  che utilizzando 0, 2g di radio hanno ottenuto per il volume dell'emanazione saturata da 1g di radio il valore  $0, 60 \, mm^3$ , media delle tre esperienze concordanti. Il dispositivo sperimentale era lo stesso di quello utilizzato in precedenza da M. Ramsay, ma con alcuni perfezionamenti apportati per evitare il contatto tra l'emanazione e il grasso del rubinetto. Inoltre, si teneva conto dell'emanazione che è trasportata con l'idrogeno mentre si faceva il vuoto sull'emanazione condensata; la proporzione dell'emanazione trasportata era valutata dal suo irraggiamento penetrante. Si introduceva così una correzione relativa ai gas non condensabili (idrogeno ed elio) che non si potevano eliminare totalmente. La correzione era dedotta dall'osservazione della pressione per diversi volumi quando l'emanazione è parzialmente liquefatta. Infine il volume misurato era quello ottenuto dopo la contrazione iniziale, e non il volume iniziale.

MM. Ramsay e Gray hanno espresso l'opinione che la contrazione iniziale è dovuta alla penetrazione di gas incondensabili residui (idrogeno ed elio) nel vetro tramite l'emanazione.

I risultati di diversi lavori portano ad ammettere per il volume dell'emanazione saturata da un grammo di radio a pressione atmosferica il valore  $0,6mm^3$ . Questo valore è in buon accordo con diverse previsioni della teoria delle trasformazioni radioattive.

## 6.15. Liquefazione dell'emanazione del radio.

Nelle diverse esperienze relative alla misura del volume dell'emanazione, se ne può osservare la pressione per diversi volumi. Si può così far variare la temperatura immergendo il tubo capillare che contiene l'emanazione in un bagno refrigerante. Per una pressione e una temperatura opportune, si è potuto osservare la liquefazione dell'emanazione e misurare la pressione del

<sup>&</sup>lt;sup>61</sup>Tuttavia l'emanazione non condensata e mescolato all'elio in piccole quantità sembra decrescere un poco più lentamente (diminuzione della metà in 4,1 giorni). Un'analoga osservazione è stata fatta da M. Rutherford. <sup>62</sup>Chem. Soc. 1909.

vapore saturante. Esperienze a questo proposito sono state pubblicate da M. Rutherford<sup>63</sup> e da MM. Ramsay e Gray<sup>64</sup>. La liquefazione dell'emanazione si manifesta per la comparsa di un punto fosforescente brillante sul fondo del tubo capillare; questo punto scompare riducendo la pressione. I tubi capillari utilizzati hanno un diametro di circa  $0,05\,mm$ ; l'osservazione è fatta al microscopio.

Ecco i valori della pressione p del vapore saturante dell'emanazione a diverse temperature t.

Rutherford			
${\cal P}$ in centimetri	t	Temperatura assoluta	
76	$-65^{\circ}$	208°	
25	-78	195	
5	-101	172	
0,9	-127	146	

Ramsay e Gray			
P in centimetri	Temperatura assoluta	${\cal P}$ in centimetri	Temperatura
			assoluta
50	$202,6^{\circ}$	2000	321,7
80	212,4	2500	334,5
100	217,2	3000	346,0
200	234,5	3500	356,0
400	255,3	4000	364,4
500	262, 8	4500	372,9
1000	290,3	4745	377,5 (crit.)
1500	307,6		

Le esperienze di MM. Ramsay e Gray erano svolte in uno strumento di compressione. La proporzione dei gas non condensabili era valutata con l'osservazione della pressione della miscela gassosa ad una stessa temperatura in presenza di volumi di liquido diversi. Si effettuava poi una correzione dovuta alla pressione di questi gas.

La temperatura di ebollizione dell'emanazione a pressione atmosferica è  $-65^{\circ}$  secondo M. Rutherford,  $-62^{\circ}$  secondo MM. Ramsay e Gray. La temperatura critica è  $104,5^{\circ}$ .

L'emanazione liquida è incolore e trasparente alla luce trasmessa; essa appare fosforescente probabilmente a causa dell'eccitazione della luminosità del vetro; il colore della fosforescenza dipende dal tipo di vetro. Mediante l'abbassamento della temperatura essa si solidifica e cessa di trasmettere la luce; la temperatura di fusione misurata con un termometro al pentano è intorno ai  $-71^{\circ}$ . L'emanazione solida è luminosa; la luce emessa, molto brillante a freddo, passa per raffreddamento dal blu al giallo, e diviene rossa arancio alla temperatura dell'aria liquida. Mediante riscaldamento i colori si succedono nell'ordine inverso. Per le pressioni inferiori a 50 cm di mercurio, l'emanazione, secondo MM. Ramsay e Gray, è allo stato solido o gassoso.

Da una valutazione approssimata la densità dell'emanazione liquida sarà vicina di 5 alla temperatura di ebollizione a pressione atmosferica.

I risultati precedenti hanno portato a qualche riflessione riguardo il peso atomico dell'emanazione. MM. Ramsay e Gray hanno evidenziato che, dalle differenze tra i pesi atomici, gli omologhi superiori dello xeno nella famiglia dei gas inerti avrebbero pesi atomici 175, 219, 263. Se si portano in ordinate i pesi atomici, e in ascisse da una parte le temperature assolute di ebollizione, dall'altra le temperature critiche assolute per l'argo, il cripto e lo xeno, dai punti ottenuti si possono far passare delle circonferenze, e se i punti relativi all'emanazione fossero su cerchi, i pesi atomici di questo sarebbero 176. La considerazione delle pressioni critiche porta allo stesso risultato. Tuttavia una estrapolazione di questo tipo deve essere fatta con cautela.

<sup>&</sup>lt;sup>63</sup>Rutherford, Phil. Mag., 1909.

<sup>&</sup>lt;sup>64</sup>Ramsay e Gray, Soc. chim. de Londres., 1909.

#### 6.16. Spettro dell'emanazione del radio

Prove in vista dell'osservazione dello spettro dell'emanazione sono state fatte da MM. Ramsay e Soddy al corrente delle loro ricerche relative all'isolamento dell'emanazione. Durante questi tentativi sono state osservate righe brillanti a più riprese, ma, in genere, esse non erano persistenti. Nelle ulteriori esperienze eseguite, MM. Ramsay e Collie hanno ottenuto uno spettro brillante che essi hanno attribuito all'emanazione<sup>65</sup>. Questo spettro era poco persistente, tuttavia è stato possibile intraprendere una misura delle lunghezze d'onda delle righe principali. Dopo la scomparsa del nuovo spettro, appariva quello dell'idrogeno; dopo parecchi giorni si poteva constatare la comparsa dello spettro dell'elio.

MM. Rutherford e Royds hanno fotografato lo spettro dell'emanazione pura ottenuto con il metodo prima descritto<sup>66</sup>. L'emanazione destinata all'osservazione dello spettro è stata condensata abbassando la temperatura in una provetta di volume  $50 mm^3$ , dotata di elettrodi di platino. L'emanazione corrispondeva a 0,13g di radio, e la sua pressione valutata in base al volume occupato era di 1,1*mm* di mercurio. Lo spettro era molto brillante, soprattutto nel verde e nel violetto; scompariva quando di immergeva nell'aria liquida un tubo adattato lateralmente a quello principale; di conseguenza questo spettro apparteneva a un gas condensabile; lo si faceva ricomparire lasciando che l'emanazione si volatilizzasse. La presenza dell'idrogeno poteva essere evitata, prendendo la precauzione di fare il vuoto nel tubo e riscaldandolo prima di introdurre l'emanazione. Il numero delle linee osservate è circa 100; alcune di esse non esistono negli spettri stellari. Lo spettro scompare facendo passare la corrente per un certo tempo; nello stesso tempo la pressione diminuisce nel tubo a causa dell'occlusione dell'emanazione da parte delle pareti del vetro.

M. Royds ha così ottenuto lo spettro dell'emanazione del radio per mezzo di un reticolo concavo. Questo spettro è del tutto conforme a quello ottenuto per mezzo di un prisma e si estende fin verso l'ultravioletto.

	S	pettro dell'emai	nazione del rad	10	
Intensità	Rutherford	Ramsay e	Intensità	Rutherford	Ramsay e
	e Royds	Collie		e Royds	Collie
5	5721	5725	15	4350,3	
8	5589		7	4340,9	
3	5393		4	4225,8	
4	5084, 5		10	4203,7	
4	4979,0	4985	7	4188, 2	
10	4861,3		20	4166,6	
4	4817,2		10	4114,9	
5	4721,5		2	4102, 2	
10	4681,1	4690	4	4045,4	
10	4644,7	4650	15	4018,0	
8	4625,8	4630	12	3982,0	
7	4609,9		7	3957,7	
4	4604,7		4	3917,3	
7	4578,7		4	3888,9	
9	4509,0		6	3867,6	
10	4460, 0		10	3753,6	
8	4435,7		7	3739,9	
6	4391,8		10	3664,6	
4	4372,1		5	3622,2	

1 11,

<sup>65</sup>Ramsay e Collie, Proc. Roy. Soc., 1904.

<sup>&</sup>lt;sup>66</sup>Rutherford e Royds, Phil. Mag., 1908; Royds, Phil. Mag., 1909.

# CAPITOLO 7

# RADIOATTIVITÀ INDOTTA

# 7.1. Produzione di radioattività indotta

La radioattività indotta è una attività trasmessa a corpi inizialmente inattivi, posti nelle vicinanze di corpi che hanno la proprietà di emettere una emanazione radioattiva. Questi sono il radio, il torio e l'attinio. L'uranio, il polonio e altre sostanze che non producono emanazione non determinano la formazione di radioattività indotta.

La scoperta del fenomeno della radioattività indotta è relativamente antica.

Ecco quali sono le caratteristiche essenziali di questo fenomeno, come sono state stabilite con le prime ricerche<sup>1</sup>:

- (1) L'attività di una lamina esposta all'azione di una sostanze attivante aumenta con i tempi di esposizione e si avvicinano ad un certo limite secondo una legge asintotica.
- (2) L'attività di una lamina, che è stata attivata e che è stata poi sottratta all'azione attivante, scompare progressivamente e tende a zero secondo una legge asintotica.
- (3) In condizioni del tutto uguali, la radioattività indotta su diverse lamine è indipendente dalla natura della lamina. Il vetro, la carta, i metalli, si attivano con la stessa intensità.
- (4) La radioattività indotta su una stessa lamina ha un valore limite tanto più elevato quanto l'attività della sostanza attivante è grande.
- (5) In condizioni uguali, la radioattività indotta acquisita da un corpo è, in genere, aumentata quando questo corpo porta una carica elettrica negativa.

La radioattività è indipendente dalla natura della sostanza sulla quale di manifesta, in condizioni analoghe; questa sostanza non gli fa in certo qual modo da supporto. Si può pure constatare che la radioattività indotta sviluppata su superficie solide non porose è un fenomeno superficiale; essa può essere eliminata per attrito con uno strato di materia di spessore molto piccolo. Queste considerazioni hanno condotto M. Rutherford a proporre il nome di *deposito attivo* per l'agente attivo che è presente su una superficie attiva. Il termine deposito attivo evoca l'idea di un qualcosa di materiale. La radioattività indotta si presenta come una proprietà collegata ad una materia depositata in quantità minima sulla superficie attivata.

La radioattività indotta consiste in tutti i casi in una emissione di raggi eterogenei e ciò comporta la presenza di un irraggiamento assorbibile ed uno penetrante.

## 7.2. Radioattività indotta dovuta al radio

P. Curie e M. Debierne hanno fatto una serie di esperienze che hanno precisato il modo di produzione della radioattività indotta nel caso del radio<sup>2</sup>.

Quando si produce l'attivazione di una sostanza nelle vicinanze del radio all'aria aperta, si ottengono risultati irregolari; il fenomeno è, al contrario, molto regolare quando si opera in contenitori chiusi. La materia attiva era posta in una piccola ampolla di vetro a, aperta in o(fig. 74), per mezzo di una contenitore chiuso. Diverse placche A, B, C, D, E poste nella scatola chiusa divengono radioattive dopo un giorno di esposizione. L'attività è la stessa, qualunque sia la natura della placca, a parità di dimensioni (piombo, rame, alluminio, vetro, ebanite, cera, cartone, paraffina). L'attività di una faccia di una delle lamine è tanto maggiore quanto lo spazio libero di fronte a questa faccia è grande.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>P. Curie e Madame Curie, Comptes rendus, 1899. - Rutherford, Phil. Mag., 1900.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Curie e Debierne, Comptes rendus, marzo 1901.



Fig. 76.

Se si ripete l'esperienza precedente con l'ampolla a completamente sigillata, non si ottiene alcuna attività indotta.

L'irraggiamento del radio non interviene direttamente nella produzione della radioattività indotta. È così che, nella precedente esperienza, la lamina D, protetta dall'irraggiamento da uno schermo di piombo di spessore PP, è attivata quanto B ed E.

La radioattività si trasmette attraverso l'aria dal materiale radiante fino al corpo da attivare. Essa può anche trasmettersi più lontano mediante capillari molto stretti.

La radioattività indotta è a sua volta più intensa e più regolare, se si sostituisce il sale radifero attivante solido con una sua soluzione acquosa.

Alcune sostanze divengono luminose, quando le si pone in un recipiente attivante (corpi fosforescenti e fluorescenti, vetro, carta, cotone, acqua, soluzioni saline). Il solfuro di zinco fosforescente è particolarmente brillante in queste condizioni. La radioattività di questi corpi luminosi è tuttavia la stessa di quella di un pezzo di metallo o altro corpo che si attiva nelle stesse condizioni senza divenire luminoso.

Qualunque sia la sostanza che si attiva in un vaso chiuso, essa assume una attività che aumenta con il tempo e finisce per raggiungere un valore limite, sempre lo stesso, quando si opera con lo stesso materiale attivante e lo stesso dispositivo sperimentale.

La radioattività indotta limite, osservata con un opportuno dispositivo, è indipendente dalla natura e dalla pressione del gas che si trova nel recipiente attivante (aria, idrogeno, acido carbonico), essa dipende solo dalla quantità di radio che vi si trova allo stato di soluzione, e sembra essergli proporzionale.

Mentre si crea il vuoto in un recipiente chiuso contenente un sale solido di radio, il contenitore si disattiva parzialmente, e l'attivazione di ristabilisce poi molto lentamente quando si interrompe la comunicazione con lo strumento per fare il vuoto.

Quando il gas attivo contenuto in un vaso con radio è spostato in un altro contenitore, esso conserva per un tempo molto lungo la proprietà di rendere radioattivi i corpi solidi portati a contatto con esso. La proprietà attivante del gas scompare in funzione del tempo secondo una legge esponenziale; essa dimezza in un periodo vicino a 4 giorni.

Le caratteristiche essenziali del fenomeno possono essere interpretate ammettendo che la radioattività indotta si produce solo in presenza dell'emanazione, e che, a parità di condizioni, essa ha una intensità proporzionale alla quantità di emanazione contenuta nel recipiente attivante.

P. Curie e Debierne hanno osservato che l'attività indotta di corpi posti in un contenitore attivante dipende essenzialmente dallo spazio libero esistente davanti ad esso<sup>3</sup>. Se nel recipiente si pongono una serie di lamine di rame tra loro parallele, ma a distanza sempre maggiori, si constata che quando la distanza tra le lamine è piccola, per esempio 1 mm, le superfici rivolte di fronte si attivano solo debolmente. Al contrario, se la distanza tra le lamine è grande, per esempio 3 cm, le superfici di fronte si attivano fortemente. Il potere di attivazione è quindi lo stesso nelle diverse parti del recipiente, e ciò è legato alla distribuzione dell'emanazione, ma

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Curie e Debierne, Comptes rendus, dicembre 1901.

le pareti si attivano, in prima approssimazione, proporzionalmente alla grandezza dello spazio libero posto davanti ad esse.

Se il contenitore attivante è in vetro, esso è completamente illuminato, ma non in modo uniforme. I tubi di uno stesso contenitore sono tanto più luminosi e radioattivi quanto sono più larghi. In uno stesso recipiente quando si raggiunge il regime, le parti di uguale forma hanno uguale attività, che siano o meno nelle immediate vicinanze della soluzione attivante.

La radioattività indotta ottenuta con una quantità di radio relativamente importante può raggiungere una intensità molto elevata. Nelle esperienze descritte sopra l'attività delle lamine era, a parità di superficie, parecchie migliaia di volte maggiore di quella dell'uranio. Si può ottenere una radioattività indotta ancora più grande.

# 7.3. Legge di decadimento della radioattività indotta dovuta al radio.

Quando una lamina che è stata attivata in presenza dell'emanazione del radio è tolta dal recipiente attivante, la sua attività scompare quasi completamente in meno di un giorno. La legge, secondo la quale l'attività varia in funzione del tempo, dipende dal tempo durante il quale la lamina è rimasta nel contenitore attivante, altrimenti detto del *tempo di esposizione*. Questa legge dipende anche dal modo in cui i raggi sono utilizzati, e varia utilizzando l'irraggiamento totale o solo quello penetrante. Ma in tutti i casi l'irraggiamento conserva dopo 3 o 4 ore una parte molto piccola del suo valore iniziale.

Se nel contenitore attivante la concentrazione dell'emanazione rimane invariata, l'attività di una lamina contenuta cresce con il tempo di esposizione. Tuttavia si raggiunge un limite in meno di un giorno, e l'attività indotta della lamina rimane poi stazionaria. La legge della variazione di questa attività in funzione del tempo, dopo che la lamina è stata tolta, è pressoché indipendente dal tempo di esposizione tra un giorno e un grande numero di giorni. L'attivazione è allora detta *saturata*, o a *lunga esposizione*.

I. Ecco come varia in funzione del tempo l'irraggiamento di una lamina che ha subito una lunga esposizione:

(1) Si utilizza l'irraggiamento totale  $\mathscr{J}$ . La variazione di  $\mathscr{J}$  in funzione del tempo t è rappresentata dalla curva della figura 75, I. L'intensità dell'irraggiamento decresce dapprima rapidamente e raggiunge circa la metà del valore iniziale in un tempo di circa 15 minuti. Poi segue una legge di decadimento più lenta. Questa legge non è semplice, ma tende asintoticamente verso una legge esponenziale semplice, con la quale si può confondere per t = 3 ore. L'intensità dell'irraggiamento diminuisce poi della metà in un periodo di tempo vicino ai 28 minuti.

Il primo studio dettagliato della legge di disattivazione è stato svolto da P. Curie e M. Danne<sup>4</sup>. Questo lavoro ha portato a risultati sperimentali che sono stati esposti, e ha inoltre permesso di stabilire che la curva in apparenza complessa può essere rappresentata da una formula numerica semplice che consiste in una differenza tra due esponenziali. Una mezzora dopo l'inizio della disattivazione la legge di decadimento è rappresentata dalla formula

$$\mathscr{J} = \mathscr{J}_0 \left[ K e^{-\lambda t} - (K - 1) e^{-\lambda' t} \right]$$

dove i coefficienti hanno i valori seguenti

$$\lambda' = 0,000538 \, sec^{-1}$$
  
 $\lambda = 0,000413 \, sec^{-1}$   
 $K = 4,2$ 

Il secondo esponenziale diventa trascurabile rispetto al primo dopo qualche ora, e allora la legge di decadimento è un esponenziale semplice caratterizzato da un dimezzamento in 28 minuti.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Curie e Danne, Comptes rendus, 1903.

Nella formula precedente,  $\mathscr{J}_0$  non è l'intensità iniziale realmente osservata; è l'intensità iniziale che si osserverebbe se la legge espressa dalla formula si applicasse sin dall'inizio, cioè  $\mathscr{J}_0$  è l'intensità iniziale ottenuta per estrapolazione della formula verso l'origine dei tempi. La curva così estrapolata è indicata sulla figura con linea tratteggiata.



(2) Se invece di utilizzare l'irraggiamento totale, si utilizzano solo i raggi che hanno attraversato uno spessore di alluminio di 0.5 mm o superiore, cioè i raggi  $\beta \in \gamma$ , si trova che l'intensità dell'irraggiamento è approssimativamente rappresentata *dall'inizio della disattivazione* dalla formula di Curie e Danne, senza che si osservi la rapida riduzione iniziale che è stata segnalata nel caso in cui i raggi utilizzati sono principalmente i raggi  $\alpha$ .

Vedremo poi che la formula di Curie e Danne non rappresenta la legge di disattivazione in maniera rigorosa. I coefficienti dei due esponenziali sono stati leggermente modificati, e il coefficiente K può dipendere in una certa misura dalle condizioni sperimentali. Tuttavia questa formula dà una buona approssimazione per la rappresentazione della curva. Essa è d'altronde servita da modello per l'analisi matematica di altre curve analoghe che si presentano in radioattività. Il metodo di analisi sarà esposto in dettaglio più avanti. II. L'insieme delle curve ottenute per tempi di esposizione varianti da qualche secondo a 24 ore è stato oggetto di studi fatti da P. Curie e M. Danne<sup>5</sup>, e da Miss Brooks<sup>6</sup>; P. Curie e M. Danne hanno mostrato che *in tutti i casi la legge di disattivazione diviene infine dopo qualche ora la stessa legge esponenziale caratterizzata da un dimezzamento in circa* 28 *minuti*. Le curve che rappresentano l'intensità dell'irraggiamento totale in funzione del tempo per diversi tempi di esposizione sono state tracciate nella figura 76. Le curve della figura 77 rappresentano il logaritmo dell'intensità di questo irraggiamento in funzione del tempo; conformemente ai risultati sperimentali prima esposti, ogni curva tende verso una retta, e tutte queste rette limite sono parallele tra loro. Le curve ottenute utilizzando solamente i raggi  $\beta$  e  $\gamma$  sono quelle della figura 78; esse rappresentano l'intensità dell'irraggiamento penetrante in funzione del tempo per diversi tempi di esposizione.



Fig. 76.

 $<sup>{}^{5}</sup>$ Curie e Danne, Comptes rendus, 1903.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Miss Brookes Rutherford, Radioactivity.



(1) Consideriamo in particolare la curva relativa ad un tempo di esposizione molto breve (circa 1 minuto) e all'irraggiamento totale (fig. 75, II). Per i primi 10 minuti dopo di che la lamina è stata tolta dal contenitore attivante, l'attività decresce rapidamente e diviene circa 8 volte più piccola. La disattivazione rallenta tuttavia, e dopo 15 minuti assume un valore stazionario che persiste per circa 20 minuti. La decrescenza riprende poi di nuovo, e tende verso la legge esponenziale caratteristica finale.

Le curve che corrispondono ai tempi di attivazione compresi tra 1 minuto e 24 ore hanno forme intermedie tra questi due tipi estremi. Al crescere del tempo di esposizione, il calo iniziale di riduce di importanza; nello stesso tempo il plateau di intensità costante diviene più corto fino a scomparire.



1) La curva relativa ad un tempo di esposizione molto breve e all'irraggiamento penetrante  $\beta$  e  $\gamma$  è diversa all'inizio dalla curva ottenuta con gli stessi tempi di esposizione, utilizzando l'irraggiamento totale. Non solo non si osserva un calo iniziale così significativo, ma, al contrario, l'irraggiamento, molto piccolo all'inizio, inizia a crescere ed aumenta fino a t = 35 minuti circa; si raggiunge allora un massimo, dopo il quale si stabilisce la progressiva decrescenza secondo una legge che tende verso quella esponenziale finale.

Quando il tempo di esposizione aumenta, la curva si deforma progressivamente. L'intensità iniziale non è più nulla, e il suo rapporto con l'intensità massima tende a crescere; inoltre, i tempi che corrispondono al massimo si spostano verso l'origine. Per tempi di esposizione di 24 ore il massimo si trova nell'origine.

Si vede che l'evoluzione dell'attività indotta ha le caratteristiche di un fenomeno molto complesso. Tuttavia lo studio sperimentale del fenomeno ha mostrato che tutti i risultati possono essere rappresentati numericamente mediante combinazioni lineari di tre distinte funzioni esponenziali (vedere Cap. XIII). La teoria delle trasformazioni radioattive rende conto di ciò ammettendo che il deposito attivo del radio è composto da tre sostanze radioattive distinte, ognuna delle quali decade seconda una legge esponenziale propria. La prima di queste sostanze è detta radio A; essa è prodotta direttamente dall'emanazione e decade molto rapidamente producendo la seconda sostanza, il radio B; questa decade a sua volta producendo radio C. I tassi di decadimento del radio B e C differiscono di poco. Ognuna ha un proprio irraggiamento; l'intensità relativa di questi irraggiamenti varia con la proporzione delle sostanze e la natura degli schermi utilizzati, e la loro sovrapposizione basta a rendere conto di tutti i fenomeni descritti.

In particolare, il rapido calo iniziale dell'irraggiamento totale è dovuto al decadimento del radio A; esso scompare con l'impiego di uno schermo con uno spessore superiore a  $0,1\,mm$ , poiché il radio A non emette raggi penetranti.

Fig. 78.

È d'altronde utile sottolineare che la forma delle curve ottenute dipende in una certa misura dal dispositivo sperimentale utilizzato, poiché da esso dipende il modo in cui le diverse parti dell'irraggiamento sono utilizzate per ionizzare il gas.

Le considerazioni precedenti si applicano alle sostanze che non assorbono molto emanazione (rame, vetro, ecc.). La figura 79 rappresenta la curve ottenute da P. Curie e M. Danne con diversi tempi di esposizione, per la disattivazione di sostanze come la celluloide o il caucciù che si impregnano di emanazione e la emettono solo progressivamente; la velocità di disattivazione è in questo caso diminuita; si vede che questo fenomeno è già molto evidente con il piombo. La curva di disattivazione normale dopo l'attivazione saturata è mostrata con un tratto più grosso sulla figura.



Si può constatare che tutte le sostanze la cui curva di disattivazione si discosta da quella normale, come indica la figura, sono suscettibili di liberare emanazione e attivano i corpi loro vicini. Lo stesso effetto può essere osservato in modo minore con i metalli o il vetro che emettono poca emanazione per un tempo di un'ora o due dopo essere stati tolti dal contenitore attivante. I corpi porosi assorbono l'emanazione con una particolare facilità. Noi abbiamo visto che il carbone, la schiuma di mare, il nero di platino sono molto attivo sotto questo profilo.

Si constata che la legge di decadimento della radioattività indotta è assai più rapida nel caso del radio rispetto alla legge di decadimento dell'emanazione. Quando si elimina bruscamente l'emanazione del radio da un contenitore nel quale è rimasta per almeno un giorno, la legge di decadimento dell'irraggiamento risulta modificata, ed è, a partire da questo momento, conforme ad una delle curve che stabiliscono la scomparsa dell'attivazione saturata, a seconda che si utilizza l'irraggiamento totale o quello penetrante.

Quando l'emanazione è bruscamente introdotta in un recipiente, la radioattività indotta inizia dapprima a stabilirsi sulle pareti del vaso e su tutta la lamina solida che è posta nel contenitore. P. Curie e M. Danne hanno trovato che se si indica con  $\mathscr{J}_1$  il valore limite dell'attività  $\mathscr{J}$  acquisita dalla lamina, la differenza ( $\mathscr{J}_1 - \mathscr{J}$ ) varia in funzione del tempo secondo la stessa legge che caratterizza la disattivazione di una lamina dopo attivazione saturata. Con l'attivazione o disattivazione della lamina, l'irraggiamento tende al suo valore limite secondo la stessa legge. La curva di attivazione e quella di disattivazione dopo una lunga esposizione sono complementari quando le misure sono fatte nelle stesse condizioni.

Nella figura 45 la curva II rappresenta l'accrescimento dell'irraggiamento totale in un recipiente dopo l'introduzione dell'irraggiamento (elettrodi interni); questa curva è complementare a quella del decadimento dell'irraggiamento totale per questo stesso recipiente quando l'emanazione ne è stata tolta dopo essere rimasta per circa 24 ore (fig. 75, I). Anche la curva di accrescimento dell'irraggiamento penetrante (fig. 45, I) è complementare della curva di scomparsa di questo irraggiamento (fig. 75, I, curva prolungata con tratto punteggiato e fig. 78, esposizione 20,5 ore).

Se si considera che una certa quantità di emanazione è scomparsa, mentre si è formata una certa quantità di radioattività indotta, l'incremento dell'irraggiamento in un contenitore nel quale si immette l'emanazione, prova che la quantità di radioattività indotta la cui formazione accompagna la distruzione di una certa quantità di emanazione, origina un irraggiamento molto più importante di quello dell'emanazione corrispondente.

# 7.4. Radioattività indotta a evoluzione lenta

La radioattività indotta dovuta al radio costituisce un fenomeno il cui ordine di grandezza è facile da osservare. Quando questa radioattività indotta è scomparsa sui corpi attivati, non si conserva, in generale, alcuna attività apprezzabile. Tuttavia è solo una questione di ordine di grandezza, e tutti i corpi che sono stati attivati conservano, in realtà, dopo la scomparsa della radioattività indotta ad evoluzione rapida, una attività residua, assai spesso molto piccola per poter essere misurata.

P. Curie ed io abbiamo osservato, infatti, che tutti i corpi che rimangono per lungo tempo (un mese, per esempio) a contatto con l'emanazione del radio molto concentrato acquistano una radioattività indotta che lascia un importante residuo, dopo che il corpo ha subito la disattivazione per un giorno<sup>7</sup>. In queste esperienze, la legge di decadimento a partire dall'inizio della disattivazione era la stessa di quella ordinaria, ma l'attività essendo ridotta ad una frazione del suo valore iniziale che era, per esempio, uguale a  $\frac{1}{20000}$ , non diminuisce più, ma evolve con una lentezza estrema, e talvolta va anche crescendo. Lamine di rame, di alluminio, di vetro hanno così conservato una attività residuale per sei mesi. In un importante lavoro su questa radioattività indotta ad evoluzione lenta, M. Rutherford ha mostrato che essa aumenta per anni.

Impiegando emanazione molto concentrata, è facile ottenere una attività residua importante, a condizione di lasciare l'emanazione a contatto prolungato con i corpi da attivare. Si può, per esempio, ottenere una attività da 20 a 100 volte più grande di quella dell'uranio, a parità di superficie.

## 7.5. Attività indotta dovuta al torio

Quando un composto di torio è posto in un contenitore chiuso, contenente aria a pressione atmosferica, la distribuzione dell'emanazione in questo contenitore non può divenire uniforme come nel caso di un sale radifero. L'attività indotta, a parità di tempi di esposizione, è sempre tanto maggiore più si trova vicino al composto attivo. Una attivazione intensa può essere ottenuta dall'impiego di un elettrodo carico negativamente che penetra nel contenitore e sul quale il deposito attivo si concentra preferibilmente. Si può ottenere così un filo attivato, la cui attività è a parità di superficie 10000 maggiore di quella dell'ossido di torio.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>M. Curie, Tesi di dottorato, Parigi, 1903.

La produzione dell'attività indotta è legata alla presenza dell'emanazione. Si ottiene l'attività indotta su una lamina posta al di sopra di uno strato di ossido di torio ricoperto da un foglio molto spesso in grado di arrestare i raggi  $\alpha$ , cioè la parte principale dell'irraggiamento ionizzante, ma assai permeabile per lasciar passare l'emanazione. Al contrario, l'attivazione non si manifesta all'esterno di una scatola sigillata contenente ossido di torio e avente una delle sue pareti costituita da una lamina sottile di mica che lascia passare i raggi  $\alpha$  e di conseguenza anche i raggi  $\beta$  e  $\gamma$ . L'intensità della radioattività indotta si può considerare proporzionale alla quantità di emanazione presente. In tal modo l'ossido di torio carbonizzato produce molto poca attività indotta rispetto all'ossido non carbonizzato. Si può far scorrere una lenta corrente d'aria, carica di emanazione del torio, in un lungo tubo metallico contenente elettrodi isolati simili ed equidistanti, come nell'esperienza per la misura del decadimento dell'emanazione (fig. 43). Quando si stabilisce la condizione di regime, cosa che avviene assai rapidamente, si misura la corrente di ionizzazione ottenibile tra ognuno degli elettrodi e il tubo. Questa corrente misura la concentrazione dell'emanazione nelle vicinanze di ogni elettrodo, richiedendo la radioattività indotta un tempo molto lungo per svilupparsi. Dopo qualche ora si tolgono gli elettrodi e se ne misura l'attività; essa è, per ogni elettrodo, circa proporzionale alla concentrazione dell'emanazione che era stata mantenuta di fronte a questo elettrodo<sup>8</sup>.

L'attività indotta dovuta al torio cresce col tempo di esposizione, e tende verso un valore limite che è raggiunto solo dopo circa quattro giorni; l'attivazione è allora detta *saturata*. Se il corpo attivato è poi sottratto all'azione dell'emanazione, la sua attività decresce in funzione del tempo. La legge di decadimento è stata studiata da M. Rutherford<sup>9</sup>. Essa è rappresentata da una curva nella figura 80, I, contando il tempo t, in ascissa, a partire dall'inizio della disattivazione, e ponendo l'intensità dell'irraggiamento  $\mathscr{J}$  in ordinate. La curva nel suo insieme corrisponde ad una legge esponenziale semplice secondo la formula

$$\mathscr{J} = \mathscr{J}_0 e^{-\lambda i}$$

dove  $\mathscr{J}$  è l'intensità iniziale dell'irraggiamento. Il valore del coefficiente dell'esponenziale è  $\lambda = 1, 8 \cdot 10^{-2} sec^{-1}$ . Questo valore è tale che l'intensità dell'irraggiamento dimezza in un periodo di circa 11 ore.

Durante alcune delle prime ore la legge di disattivazione è più lenta di quella indicata dalla formula sopra.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Rutherford, Radioattività.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Rutherford, Radioattività.





Quando il corpo da attivare è posto in presenza dell'emanazione del torio la cui concentrazione è mantenuta costante, l'attivazione I acquisita dal corpo può essere rappresentata in funzione del tempo t da una semplice legge.

$$I = I_{\infty} \left( 1 - e^{-\lambda t} \right)$$

essendo  $\lambda$  lo stesso coefficiente che interviene nella precedente formula e  $I_{\infty}$  il valore limite dell'attività indotta. Se in particolare, poniamo

$$I_{\infty} = \mathscr{J}_{o}$$

si vede che le curve di attivazione e di disattivazione dopo l'attivazione saturata (fig. 80, II e I) sono complementari e che si ha di conseguenza

$$\mathcal{J} - I = \mathcal{J}_0$$

Durante le prime ore l'attivazione è d'altra parte più lenta rispetto a quanto indicato dalla formula, di modo che le curve I e II rimangono complementari anche in questa regione iniziale.

Se, invece di utilizzare l'irraggiamento totale, si utilizzano solo i raggi penetranti, le curve ottenute non subiscono modifiche significative. Le Tabelle seguenti danno i valori dell'intensità dell'irraggiamento in funzione dei tempi per l'attivazione e per la disattivazione dopo attivazione saturata:

# 7.5. ATTIVITÀ INDOTTA DOVUTA AL TORIO

Attivazione		Disattivazione	
Tempi in ore	Attività	Tempi in ore	Attività
1,58	6,3	0	100
3,25	10,5	7,9	64
5,83	29	11,8	47,4
9,83	40	23,4	19,6
14,00	59	29,2	13,8
23,41	77	32,6	10,3
29,83	83	49,2	3,7
47,00	90	62,1	1,86
72,50	95	71,4	0,86
96,00	100		

Quando una lamina è stata attivata per un tempo breve in presenza dell'emanazione del torio, la legge della variazione della radioattività indotta in funzione del tempo non è più la stessa dopo una lunga esposizione. L'attività in questo caso comincia con una crescenza, passa per un massimo, e decresce poi secondo una legge che tende versa quella esponenziale semplice caratteristica della decrescenza dopo lunga esposizione. Questa influenza del tempo di esposizione è stata messa in evidenza da M. Rutherford<sup>10</sup>. Dopo una esposizione del tempo del valore iniziale, e decresce poi secondo la legge ordinaria di dimezzamento in circa 11 ore. Le curve di evoluzione della radioattività indotta del torio in funzione del tempo per diversi tempi di esposizione sono state costruite da Miss Brooks<sup>11</sup>. Queste curve sono rappresentate nelle figure 81 e 82.



<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Rutherford, Phil. Mag., 1903.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Miss Brooks, Phil. Mag., 1904.



Dopo una esposizione di 10 minuti in aria contenente l'emanazione, ma priva di polvere, l'attività indotta raggiunge in 3h7min un valore cinque volte maggiore del valore iniziale e decresce poi secondo la legge normale.

Quando il tempo di esposizione aumenta, il massimo si sposta verso l'origine; nello stesso tempo il rapporto tra l'attività iniziale e l'attività massima va aumentando e tende verso l'unità. Si può supporre che per un tempo di esposizione molto breve l'attività iniziale sarà pressoché nulla. In tutti i casi si ottengono curve della stessa forma, misurando l'attività totale o l'attività dovuta ai raggi penetranti.

Al corrente del suo lavoro sulla radioattività indotta del torio, Miss Brooks ha osservato che la presenza di polveri nell'aria del contenitore attivante può influenzare i risultati ottenuti. L'intensità dell'attivazione ottenuta per un tempo di esposizione di 5 minuti dipende in questo caso dal tempo durante il quale l'aria del recipiente è rimasta a contatto con l'emanazione, e cresce con questo tempo fino ad un massimo che è raggiunto per 18 ore. L'attivazione ottenuta in queste condizioni è 20 volte maggiore di quella che si sarebbe ottenuta con aria introdotta da poco; inoltre essa non subisce un forte aumento durante le prime ore seguenti la fine dell'esposizione, come avviene normalmente per una esposizione di 5 minuti con aria priva di polveri. Si può pensare che le particelle di polvere contenute nell'aria possano acquistare, come tutti i corpi solidi, la radioattività indotta, e che questa evolva su queste particelle secondo le leggi ordinarie. Se poi si introduce nel recipiente attivante un elettrodo carico negativamente, come si fa di solito quando si vuole ottenere la radioattività indotta del torio, questo elettrodo raccoglie anche le polveri, la cui attivazione può corrispondere ad un tempo di esposizione molto più lungo di quello utilizzato per l'elettrodo stesso. Le polveri radioattive possono così essere trasportate verso l'elettrodo positivo che può acquistare una attivazione significativa.

La legge di decrescenza finale dell'attività indotta del torio è stata studiata in numerosi lavori; il dimezzamento avviene in un tempo il cui valore è vicino a 10h36min.

## 7.6. Radioattività indotta dovuta all'attinio

L'attività indotta prodotta in presenza di composti di attinio è limitata nell'aria a pressione ordinaria ad una distanza di qualche centimetro dalla sostanza attiva; essa non può essere ottenuta ad una distanza maggiore se non operando a pressione ridotta. Questo fatto si spiega con la rapida scomparsa dell'emanazione dell'attinio, la quale, diffondendosi nell'aria, non può propagarsi a grande distanza dalla sostanza attiva. Più spesso l'attivazione è ottenuta facendo passare sull'attinio una corrente d'aria che trasporta l'emanazione e la porta a contatto con i corpi da attivare. Le esperienze di M. Debierne sulla misura della costante dell'emanazione dell'attinio hanno mostrato che, tranne a distanze molto piccole dall'attinio, la radioattività indotta su un corpo solido è proporzionale alla concentrazione dell'emanazione a contatto di questo corpo solido, a parità di condizioni. L'emanazione può quindi essere considerata, come nel caso del radio e del torio, la causa diretta della radioattività indotta.

Un corpo solido che si trova a contatto dell'emanazione dell'attinio a concentrazione invariabile, assume una attività indotta che cresce con il tempo fino ad un valore limite, che è raggiunto in qualche ora. Quando il corpo attivato è poi sottratto all'azione dell'emanazione, la sua attività scompare completamente in un tempo di alcune ore. La legge dell'evoluzione dell'attività indotta, a partire dal momento in cui il contatto con l'emanazione è eliminato, dipende dal tempo di esposizione; ma, per qualsiasi tempo, i risultati ottenuti utilizzando la totalità dell'irraggiamento sono praticamente gli stessi di quelli ottenuti utilizzando solo i raggi penetranti.

Si può così evidenziare che, per qualsiasi tempo di esposizione, la legge di variazione osservata per la radioattività indotta diviene la stessa 15 minuti dopo il termine dell'esposizione. Questa legge limite è stata studiata da M. Debierne e poi da numerosi osservatori. È una legge esponenziale semplice della forma

$$\mathscr{J} = \mathscr{J}_0 e^{-\lambda i}$$

dove  $\mathcal{J}_0$  è l'intensità all'istante in cui si iniziano le misure e che è presa come origine del tempo, e  $\mathcal{J}$  l'intensità al tempo t. La legge esponenziale può essere caratterizzata sia dal coefficiente  $\lambda$  sia dal periodo di tempo T necessario affinché l'intensità diminuisca della metà del suo valore; questo tempo è vicino ai 36 minuti.

La legge di evoluzione della radioattività indotta dell'attinio varia con il tempo di esposizione da 1 minuto a qualche ora<sup>12</sup>.

L'influenza del tempo di esposizione si fa sentire soprattutto durante i primi 10 minuti dopo il termine dell'esposizione. Per un tempo di esposizione molto lungo, l'intensità decresce dapprima più lentamente di quanto indichi la legge limite. Per un tempo di esposizione molto breve (meno di un minuto), l'intensità, dapprima molto piccola, aumenta rapidamente, passa per un massimo che si raggiunge in 9 minuti circa, e decresce poi secondo la legge limite caratteristica. Le curve che corrispondono a tempi di esposizione intermedi presentano forme intermedie; quando il tempo di esposizione cresce, il rapporto tra l'intensità iniziale e quella massima tende a crescere e il massimo si avvicina all'origine dei tempi (fig. 83).

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>Miss Brooks, Phil. Mag., 1904.



Lo studio preciso della curva relativa ad un tempo di esposizione molto breve è stato svolto da M. Bronson. Questa curva è rappresentata in figura 83. La legge di decrescenza limite corrisponde a

# T = 35,7 minuti

# 7.7. Relazione tra le radioattività indotte e le emanazioni

Abbiamo visto che esiste in tutti i casi una stretta relazione tra l'emanazione e la radioattività indotta corrispondente. I corpi radioattivi che non liberano emanazione (polonio, uranio) non producono radioattività indotta. Quest'ultima si manifesta in presenza dell'emanazione, anche quando è separata dal corpo che la genera, e si può ammettere che l'intensità della radioattività indotta è proporzionale, a parità di condizioni, alla quantità di emanazione presente. Si è così portati ad ammettere che la radioattività indotta è direttamente prodotta dall'emanazione, come l'emanazione è prodotta dalla sostanza radioattiva.

Come mostrato, i risultati ottenuti nello studio delle emanazioni radioattive di spiegano semplicemente con l'ipotesi che una sostanza radioattiva (radio, polonio, attinio) produce con continuità e costanza emanazione, la quale ha la proprietà di decadere secondo una legge caratteristica e immutabile. Si stabilisce così un equilibrio di regime tra la produzione e la distruzione, e la quantità di emanazione raggiunge un limite invariabile quando la produzione è esattamente compensata dalla distruzione.

Si può immaginare allo stesso modo l'evoluzione della radioattività indotta in presenza di emanazione. Quando la concentrazione e la distribuzione dell'emanazione nello strumento è mantenuta costante, la radioattività indotta assume un valore limite che rimane poi costante; questo limite è raggiunto quando la distruzione spontanea della radioattività indotta compensa la sua continua produzione e costante a partire dall'emanazione.

Le leggi di evoluzione delle radioattività indotte sono complesse; la loro analisi dettagliata troverà posto nel seguito di questa Opera.

# 7.8. Natura delle radioattività indotte

Le leggi di evoluzione delle radioattività indotte sono completamente indipendenti dalla natura del corpo attivato. Ogni emanazione produce una radioattività indotta caratteristica, le cui proprietà non dipendono né dalla natura della materia attivata né dall'intensità dell'attivazione. Tutto avviene come se l'attivazione consistesse in un reale *deposito di sostanza attiva* sulla superficie attivata.

D'altra parte il fenomeno di attivazione non dà luogo ad alcuna alterazione visibile della superficie attivata né ad alcun aumento del peso del corpo attivato. Il deposito attivo si comporta quindi come una materia solida presente in quantità infinitesimale sulla superficie attivata.

Si possono effettuare diverse esperienze che confermano questo modo di vedere. Se, per esempio, si elimina per sfregamento uno strato superficiale molto sottile su una lamina di metallo attivata, si elimina nello stesso tempo, del tutto o almeno in larga parte, l'attività. Questa si trova allora concentrata nella porzione di materia tolta, ed è possibile ottenere in questo modo una forte attività indotta, portata da essa stessa una piccola quantità di materiale inattivo.

I depositi attivi possono anche essere concentrati con un altro procedimento. Quando si lava con acqua una superficie metallica attivata, l'attività indotta non è in genere molto alterata; ma se, al contrario, si fa un lavaggio con acidi diluiti o concentrati, i depositi attivi sono disciolti. Se una tale soluzione è evaporata a secco, il residuo dell'evaporazione è molto attivo; contiene allo stato concentrato tutta l'attività che era passata nella soluzione. M. Rutherford ha trovato che il deposito attivo del torio è solubile negli acidi solforici, cloridrici o fluoridrici diluiti o concentrati, ma molto meno nell'acido azotico, e che la diminuzione del deposito attivo in soluzione avviene secondo la stessa legge che si ha per lo stato solido<sup>13</sup>. Se, infatti, si evaporano, a intervalli di tempo uguali, volumi uguali della soluzione, l'attività del residuo è la stessa che se il deposito attivo fosse rimasto sul corpo attivato.

Uno studio dettagliato delle proprietà dei depositi attivi è stato fatto da M. Lerch<sup>14</sup> che ha mostrato che i depositi attivi del radio e dell'attinio sono solubili negli acidi. I depositi attivi non sono solubili nell'alcool e nell'etere. Quando il deposito attivo ottenuto su del metallo è stato disciolto, la soluzione contiene una certa quantità del metallo attivato; se lo si riprecipita con un opportuno reattivo chimico, l'attività è in genere trasportata nella precipitazione. Si può così trasportare il deposito attivo con precipitati di diverso materiale; se, per esempio, si aggiunge alla soluzione una soluzione di cloruro di bario, e si precipita il bario con acido solforico, il solfato di bario che si forma è fortemente attivo.

Il deposito attivo può così essere estratto dalla sua soluzione mediante elettrolisi. Quando la soluzione attiva è elettrolizzata, il deposito attivo è in genere depositato sul catodo. È allora possibile immergere dei metalli nella soluzione del deposito attivo, e questo si deposita; alcuni metalli si attivano in queste condizioni, mentre altri rimangono inattivi. Queste esperienze mostrano che i depositi attivi sembrano avere le proprietà dei metalli. Tuttavia è possibile anche attivare l'anodo mediante elettrolisi, in particolare nel caso on cui l'anione è assorbito; quando un anodo di argento è immerso in una soluzione cloridrica del deposito attivo del torio, questo anodo diviene fortemente attivo, e la sua attività decresce secondo la legge normale.

Sembra così che i depositi attivi sono materiale ai quali sarà possibile assegnare proprietà chimiche definite. Tuttavia, quando si estrae il deposito attivo dalla sua soluzione mediante elettrolisi o per precipitazione su un metallo, la legge di evoluzione dell'attività indotta così estratta può a volte essere diversa dalla legge normale. Tutte le anomalie osservate possono essere spiegate attribuendo ad ogni deposito attivo una natura complessa, e considerandoli come composti di parecchi componenti, ognuno dei quali ha la propria legge di evoluzione, e che possono essere separati mediante processi chimici.

Azione della temperatura sulla radioattività indotta

Quando una lamina attivata è sottoposta ad un debole incremento di temperatura, la sua attività non è modificata in modo significativo. Ma un riscaldamento ad una temperatura elevata agisce molto energicamente sulla radioattività indotta. Così, per esempio, un filo di platino

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>Rutherford, Phys. Zeit., 1902.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>Lerch, Ann. der Phys., 1903.

che è stato attivato dal torio può perdere la sua attività quasi del tutto con un riscaldamento a temperatura molto elevata.

Lo studio di questo fenomeno ha mostrato che non si tratta in questo caso di una distruzione della radioattività indotta, ma di un *trasporto o distillazione*<sup>15</sup>. L'attività abbandona i corpi caldi e compare su quelli freddi che si trovano nelle vicinanze. Se, per esempio, un filo attivato, posto lungo l'asse di un tubo cilindrico, è fortemente riscaldato da una corrente elettrica, l'attività persa dal filo si sposta sulla superficie interna del cilindro. Se durante il riscaldamento si invia una corrente d'aria nel tubo cilindrico, la proporzione di attività trasmessa al tubo risulta diminuita. Un riscaldamento di mezzo minuto a 1460° basta per far perdere a un filo attivato dal torio il 99% della propria attività<sup>16</sup>.

La distillazione della radioattività indotta è stata l'obiettivo di numerose ricerche. P. Curie e M. Danne<sup>17</sup> hanno trovato che l'effetto del riscaldamento non consiste solo in un trasporto parziale dell'attività di un corpo attivato caldo ad uno freddo, ma che, inoltre, le leggi dell'evoluzione dell'attività che è distillata e di quella che è rimasta si corpi attivati non sono le stesse; hanno mostrato che questo fatto può essere interpretato ammettendo che i costituenti del deposito attivo si separano parzialmente per distillazione. Questo modo di analisi dei depositi attivi è stato impiegato frequentemente.

#### 7.9. Azione del campo elettrico sul deposito della radioattività indotta

M. Rutherford ha osservato che il deposito della radioattività indotta dovuta al torio avviene preferibilmente sui corpi carichi negativamente. Consideriamo una scatola metallica B (fig. 84) che contiene ossido di torio, e nella quale si fa penetrare un elettrodo isolato C. Se non esiste alcuna differenza di potenziale tra la scatola e l'elettrodo, la superficie interna della scatola e l'elettrodo divengono attivi; ma se si stabilisce un campo elettrico nella scatola, collegandola al polo positivo di una batteria di 300 volt, mentre l'elettrodo è collegato al polo negativo della stessa batteria, si constata che l'attività indotta è interamente concentrata sull'elettrodo negativo  $^{18}$ . Si può così ottenere un filo attivato la cui attività è, a parità di superficie, 10000 volte maggiore di quella dell'ossido di torio impiegato. Se l'elettrodo centrale è carico positivamente, non si attiva in modo misurabile.



La stessa esperienza può essere fatta per la radioattività indotta del radio, e basta per questo introdurre nella scatola B della emanazione di radio. Tuttavia la concentrazione della radioattività indotta al catodo è in questo caso meno completa, e un elettrodo positivo può anche acquisire la radioattività indotta, in proporzione molto minore di quella che si avrebbe per lo stesso elettrodo se fosse stato negativo.

M. Debierne ha mostrato che la radioattività indotta dell'attinio è ugualmente concentrata al catodo.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Miss Gates, Phys. Rev., 1903.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>V. Lerch, Ann. de Phys., 1903.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>Curie e Danne, Comptes rendus, 1904.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>Rutherford, Radioattività.

Quando il campo elettrico non è intenso, la proporzione della radioattività portata al catodo è meno grande. Nelle esperienze con l'ossido di torio (fig. 84), la scatola B era un cilindro del diametro di  $5,5\,cm$ . Quando la differenza di potenziale V tra la scatola e l'elettrodo raggiungeva i  $50\,volt$ , l'attività si trovava principalmente concentrata sull'elettrodo. Per  $V = 3\,volt$ , la metà del deposito attivo si trovava sull'elettrodo, e l'altra metà sulle pareti della scatola. Per V = 0 l'elettrodo portava il 13% della radioattività indotta totale. Si trovava in tutti i casi che, a regime, la somma delle attività indotte sull'elettrodo e sulle pareti rimaneva costante, avendo così il campo elettrico come effetto principale la sola influenza sulla distribuzione della radioattività indotta, e non la modifica della sua produzione. L'azione del campo durante l'attivazione non interviene più, almeno in prima approssimazione, a modificare la legge di evoluzione della radioattività indotta dopo la fine dell'esposizione.

Con una pressione ridotta il fenomeno è modificato<sup>19</sup>. Così nel caso di esperienze con l'ossido di torio, la proporzione di attività indotta depositata sull'elettrodo centrale, impiegato come catodo, rimane pressoché costante per pressioni comprese tra quella atmosferica e quella di un centimetro di mercurio. Ma quando la pressione dell'aria nella scatola era al di sotto di 1 cm di mercurio, la proporzione di attività indotta al catodo era diminuita, e si riduceva ad una piccola frazione del suo valore primitivo quando l'esperienza era fatta alla pressione di 0, 1 mm di mercurio. In questo caso l'attività indotta appariva sulle pareti del contenitore, anche in un forte campo.

Queste esperienze hanno portato ad ammettere che le particelle del deposito attivo, formatesi nel gas contenente l'emanazione, possiedono una carica positiva o sono trasportate da *trasportatori* carichi positivamente. Questi trasportatori seguono le linee di campo elettrico e di concentrano agli spigoli e ai bordi del catodo quando ha la forma di una piastra<sup>20</sup>.

Nelle attuali teorie della radioattività, le particelle dei depositi attivi derivano da quelle dell'emanazione. Le emanazioni emettono raggi  $\alpha$ , cioè particelle cariche positivamente e dotate di grande velocità; la massa di una particelle  $\alpha$  è uguale, dai recenti lavori, a quella di un atomo di elio, mentre la massa di una molecola di emanazione è molto maggiore. Il residuo della molecola di emanazione, dopo l'emissione di una particella  $\alpha$ , è considerato come una particella del deposito attivo. Questa particella deve subire un movimento di rinculo corrispondente all'emissione della particella  $\alpha$ , e si è così portati a pensare che anch'essa è emessa; tuttavia la sua velocità di emissione deve essere molto inferiore a quella della particella  $\alpha$ , e a causa di ciò essa è rapidamente fermata dalle molecole del gas circostante, se questo di trova a pressione atmosferica. Se la particella non è carica, essa è, a partire da questo momento, sottoposta al solo moto di diffusione; se è carica, è più sensibile all'azione di un campo elettrico. In un gas a bassa pressione il fenomeno può essere state fermate dalle molecole gassose, e la loro velocità può in tal caso essere sufficiente a renderle insensibili all'azione del campo elettrico.

Rimarrebbe da spiegare come una particella del deposito attivo possa acquistare una carica positiva. Sembra pure, a *priori*, poco logico ammettere che il resto di una molecola di emanazione non carica che emette una carica positiva con la particella  $\alpha$ , possa portare una carica ugualmente positiva. Tuttavia non vi è alcuna obiezione importante. Si vedrà, infatti, che l'emissione di una particella  $\alpha$  è in genere accompagnata da una emissione di cariche negative, portate da elettroni di bassa velocità. Abbiamo ancora informazioni molto incomplete sull'emissione di cariche elettriche dai corpi radioattivi dal punto di vista quantitativo, e non possiamo trarre conclusioni certe. Inoltre non bisogna perdere di vista che il gas nel quale avviene l'emissione delle particelle del deposito attivo, è fortemente ionizzato e contiene cariche elettriche libere positive e negative. Ogni ione gassoso può intervenire per attrarre le particelle aventi una carica di segno contrario alla sua, a condizione che la velocità delle particelle non sia troppo grande. Così la carica di una particelle del deposito attivo in certi casi potrebbe essere acquisita da quelle nel gas circostante.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup>Rutherford, Phil. Mag., 1900.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup>Febble, Phys. Zeit. 1902.



M. Rutherford ha fatto un tentativo di determinazione della mobilità dei trasportatori del deposito attivo del torio e del radio<sup>21</sup>. Ecco quale era il metodo impiegato. L'emanazione è distribuita uniformemente tra le piastre parallele  $A \in B$  (fig. 85) poste ad una distanza d. Se una forza elettromotrice alternata  $E_0$  è applicata alle piastre, la stessa quantità di elettricità indotta è depositata su ogni piastra. Se in serie con la forza elettromotrice alternata si dispone una forza elettromotrice fissa E inferiore in valore assoluto a  $E_0$ , il campo tra le piastre è alternativamente diretto da A verso B o da B verso A.

Durante una semi-alternanza il campo assume un valore  $\frac{E_0+E}{d}$  e il verso AB, durante la semi-alternanza seguente ha il valore  $\frac{E_0-E}{d}$  e il verso **BA**. Se si suppone che la velocità u di un mediatore del deposito attivo è proporzionale al campo h, in modo da avere u = kh, dove k è la mobilità, allora questo mediatore si sposterà in modo diseguale tra le due semialternanza successive, e l'attività indotta sarà diversamente distribuita tra le piastre. Se le alternanze sono sufficientemente frequenti, i trasportatori poco distanti dall'elettrodo A potranno solo raggiungerlo, mentre tutti gli altri saranno nel corso delle alternanze successive condotti all'elettrodo B.

Siano T la durata di una semi-alternanza,  $x_1$  il cammino percorso durante il tempo T quando il campo è  $h_1$ , e  $x_2$  quello percorso nel tempo T quando il campo è  $h_2$ :

$$x_1 = kh_1t \qquad x_2 = kh_2t$$

I trasportatori raccolti dall'elettrodo A durante il tempo 2T possono essere suddivisi in due gruppi.

- (1) Il primo gruppo comprende la metà dei trasportatori che sono stati prodotti durante il tempo T, con verso del campo BA, nello strato di gas di spessore  $x_2$  adiacente alla piastra. Il numero di questi trasportatori è uguale per unità di superficie dell'elettrodo a  $\frac{1}{2}nx_2T$ , se *n* è la produzione per  $cm^3$ .
- (2) Il secondo gruppo comprende i trasportatori che sono stati lasciati nello stesso strato al termine della precedente semi-alternanza; il loro numero può essere calcolato come segue. In uno strato di spessore dx, posto alla distanza x dalla piastra A, sono prodotti ndx trasportatori per unità di tempo e di superficie. Il percorso che faranno nel tempo T è inferiore a  $x_2 - x$ , se l'istante della produzione t, contato dopo l'inizio dell'alternanza, è tale che

$$T-t \le \frac{x_2 - x}{kh_1}$$

Pertanto non supereranno la distanza  $x_2$  i trasportatori prodotti nello strato considerato durante il tempo  $\frac{x_2-x}{kh_1}$ ; questi trasportatori sono nel numero di  $\frac{n(x_2-x)}{kh_1}dx$ , e il loro numero in tutto lo

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup>Rutherford, Phil. Mag., 1903.

strato di spessore  $x_2$  è dato da

$$\int_0^{x_2} \frac{n(x_2 - x) \, dx}{kh_1} = \frac{n}{kh_1} \frac{x_2^2}{2} = \frac{n}{2} \frac{x_2^2}{x_1} T$$

Di conseguenza la piastra A raccoglie nel tempo 2T un numero di trasportatori uguale a

$$\frac{n}{2}Tx_2\left(1+\frac{x_2}{x_1}\right) = \frac{n}{2}Tx_2\left(\frac{x_2+x_1}{x_1}\right)$$

Il rapporto  $\rho$  tra questo numero con la produzione 2nT è dato da

$$\rho = \frac{1}{4} \frac{x_2 \left( x_1 + x_2 \right)}{x_1 d}$$

0

$$\rho = \frac{1}{2} \frac{E_0 (E_0 - E) kT}{d^2 (E_0 + E)}$$

da cui si deduce

$$k = \frac{2\rho d^2 (E_0 + E)}{T E_0 (E_0 - E)}$$

essendo  $\rho$  determinato sperimentalmente, si può calcolare k. La teoria suppone che i trasportatori carichi partecipino solo all'attivazione, e che non avvengano tra loro significative ricombinazioni.

Ecco i risultati ottenuti per il deposito attivo del torio:

152 101 57 0,27 1,25	
225 150 57 0,38 1,17 <i>d</i>	l = 1, 3  cm
300 200 57 0,44 1,24	
273 207 44 0,37 1,47	d = 2 cm
300 200 53 0,286 1,45	

La mobilità media dedotta da parecchie esperienze era  $k = 1,3 \frac{cm}{s}$  per un campo di  $1 \frac{volt}{cm}$  e nelle condizioni ordinarie di temperatura e pressione. Questa mobilità è vicina a quella che possiedono gli ioni positivi nell'aria per i raggi Röntgen.

Le esperienze fatte con il deposito attivo del radio erano meno soddisfacenti, a causa dell'attivazione dell'elettrodo positivo. Tuttavia la mobilità dei trasportatori sembrava essere praticamente la stesso di quella dei depositi attivi del radio e del torio.

Nelle esperienze fatte sul deposito attivo del torio, M. Henning ha trovato che la relazione tra la proporzione di attività indotta depositata sul catodo e la differenza di potenziale applicata durante l'attivazione, poteva essere rappresentata da una curva molto simile a quella che rappresenta la legge di variazione della corrente nel gas ionizzato con la differenza di potenziale che produce questa corrente<sup>22</sup>.

M. Schmidt ha fatto esperienze analoghe sul deposito attivo del radio<sup>23</sup>. Elettrodi tra loro simili erano attivati in successione in uno stesso condensatore contenente sempre la stessa quantità di emanazione; il tempo di esposizione era sempre uguale a 5 minuti; la differenza di potenziale V tra l'elettrodo e l'armatura esterna variava da 0*volt* a 440*volt*, impiegando l'elettrodo come catodo. Al termine dell'esposizione, si ritirava l'elettrodo e se ne misurava l'attività  $\mathscr{J}$  in un opportuno strumento di misura; la misura era eseguita 25 minuti dopo il termine dell'esposizione, poiché la corrente rimaneva relativamente stazionaria per un tempo sufficiente all'esecuzione delle misure. I valori ottenuti non erano particolarmente costanti; tuttavia si è potuto costruire la curva  $\mathscr{J} = f(V)$  e constatare che la sua forma differisce

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup>Henning, Ann. d. Phys., 1902.

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup>H.-W. Schmidt, Phys. Zeit., 1908.

molto poco dalla curva che esprime l'intensità della corrente in funzione del voltaggio in un gas ionizzato.

Questi risultati rendono probabile che i trasportatori del deposito attivo carichi positivamente hanno una mobilità vicina a quella degli ioni positivi, e che, inoltre, possono, come questi ultimi, subire la ricombinazione, di modo che una particelle rimane carica positivamente per breve tempo.

Il gas non sembra contenere in proporzione notevole trasportatori di deposito attivo carichi negativamente. Un filo portato a un potenziale di +440 volt prende solo il 2% dell'attività che avrebbe acquisito se fosse stato portato ad un potenziale di -440 volt.

La relazione tra l'attività indotta del radio, depositato in un forte campo elettrico, e la pressione del gas p è stata studiata da M. Russ<sup>24</sup>. Questo lavoro ha mostrato che l'attività dell'anodo varia poco con la pressione del gas; decresce un poco quando quella aumenta. L'attività del catodo cresce con la pressione, dapprima rapidamente per le pressioni comprese tra 0,01 mm e 1 mm di mercurio, poi più lentamente; si raggiunge un valore limite per una pressione di circa 5 cm di mercurio. Fino alle pressioni più deboli utilizzate il catodo si mostra più attivo dell'anodo, ma il rapporto tra le attività che è uguale a 2 per p = 0,01 mm di mercurio, diviene uguale a 20 per p = 1 mm di mercurio e cresce ancora per pressioni più elevate.

Quando si opera con l'idrogeno, le attività dell'anodo e del catodo rimangono uguali tra loro e costanti per pressioni comprese tra  $0,01\,mm$  e  $1\,mm$  di mercurio.

Analoghe esperienze sono state fatte per i depositi attivi del torio e dell'attinio. L'attivazione era ottenuta in un contenitore cilindrico disposto orizzontalmente; la materia attiva era posta in una cavità ricavata nella parete. Due elettrodi isolati penetravano nelle due estremità del cilindro; essi erano collegati ai due poli di una batteria il cui centro era collegato al contenitore. Quando si operava con il torio, il catodo era 200 volte più attivo dell'anodo per p = 1 atm; per p = 2mm di mercurio, il catodo era 25 volte più attivo dell'anodo la cui attività non variava sensibilmente.

Con il deposito attivo dell'attinio il rapporto delle attività del catodo passava da 2 a 22 quando la pressione passava da una atmosfera a 2mm di mercurio, l'attività dell'anodo rimaneva pressoché invariata. Questo risultato anomalo ha indotto una ricerca più approfondita che ha mostrato che il rapporto tra le attività degli elettrodi nel caso dell'attinio dipende essenzialmente dalla distanza dalla sostanza attiva; questo rapporto è, per esempio, uguale a 5 per elettrodi posti a 4cm dall'attinio, per divenire uguale a 100 per elettrodi posti a 2mm dall'attinio.

Meccanismo di deposito della radioattività indotta. Emissione del deposito attivo.

Se il deposito attivo è dovuto a particelle solide emesse dall'emanazione, queste possono arrivare sulle pareti solide sia direttamente, in virtù dell'emissione, sia perché essendo state dapprima fermate dal gas, si diffondono poi verso le pareti che le possono fissare. In entrambi i casi la distanza alla quale una parete può assorbire le particelle attive non può essere illimitata. Le particelle emesse possono avere nel gas solo un percorso limitato; d'altra parte le particelle che giungono sulla parete per diffusione, possono giungere solo da una distanza limitata dalla loro rapidità di decadimento.

Lo studio dell'azione del campo elettrico sul deposito dell'attività indotta aveva portato a pensare che le particelle del deposito attivo sono emesse per proiezione in virtù del rinculo legato all'emissione delle particelle  $\alpha$ . La massa della particella  $\alpha$  è uguale a quella di un atomo di elio, e la massa di una molecola di emanazione è almeno dell'ordine di 100; in virtù del teorema di conservazione della quantità di moto, la velocità dell'atomo rimanente proiettato è certamente inferiore alla frazione 0,04 della velocità della particella  $\alpha$ , e la sua energia è inferiore alla stessa frazione dell'energia di quest'ultima. Si può quindi prevedere che il potere penetrante dell'atomo rimanente deve essere molto piccolo, e che questo atomo deve essere fermato molto rapidamente dalle molecole del gas a pressione atmosferica. Si sa, d'altra parte, che i raggi positivi delle ampolle di Crookes, la cui energia è dello stesso ordine di quelle degli atomi del deposito attivo emesso, hanno un potere di penetrazione molto piccolo e sono rapidamente

<sup>24</sup>Russ, Phil. Mag., 1908.

assorbite nei gas, anche a pressioni ridotte. Conformemente alle previsioni, l'esperienza ha mostrato che le particelle di materia radioattiva non possono essere scagliate ad una distanza apprezzabile se non nei gas a pressione molto piccola. In quelli a pressione atmosferica, queste stesse particelle perdono la loro velocità, ma possono percorrere distanze molto grandi, sia per diffusione, sia tramite un campo elettrico quando sono cariche.

Le particelle scagliate possono provenire non solo dall'emanazione, ma anche dal deposito attivo ottenuto su una lamina solida; quest'ultima può, infatti, essere sede di trasformazioni radioattive. Alcune trasformazioni sono accompagnate dall'emissione di particelle  $\alpha$ ; tale è la trasformazione del radio A in radio B. In altri casi vi è solo emissione di particelle  $\beta$  o elettroni negativi; tale è la trasformazione del radio B in radio C. Essendo la quantità di moto di una particella  $\alpha$ , in genere, molto superiore a quella di un elettrone, il moto di rinculo è molto minore nel secondo caso rispetto al primo, ed è più difficile evidenziarlo. Quando la lamina è posta in un gas a pressione atmosferica, le particelle scagliate sono assorbite da questo gas nelle immediate vicinanze della lamina; ora, queste particelle portano in genere una carica positiva e ritornano verso la lamina in virtù dell'attrazione elettrostatica. Se tuttavia la lamina è anche carica positivamente, le particelle cariche si trovano trasportate a distanza dal campo elettrico. Può succedere che una particella emesse con carica positiva perda la propria carica per ricombinazione; un tale caso si deve presentare facilmente, essendo il gas nelle vicinanze fortemente ionizzato. La particella riportata allo stato neutro non subisce più l'attrazione elettrostatica della lamina, ma può ancora spostarsi nel gas e fissarsi su una parete solida, forse per un effetto di coesione. Il trasporto del deposito attivo mediante questo processo è molto meno importante di quello in presenza di un campo elettrico. Questo trasporto sembra tuttavia esistere, ed è così che si interpreta probabilmente il fenomeno di volatilità apparente del radio B alla temperatura ordinaria. Il fenomeno di trasporto tramite un campo elettrico delle particelle che hanno perso la loro velocità senza essere state scaricate, è stato osservato per diversi materiali costituenti depositi attivi del radio, del torio e dell'attinio (Cap. XIII, XIV, XV).

Ecco una esperienza che mostra che l'emissione del deposito attivo da parte di una lamina attivata non può superare in aria a pressione atmosferica una distanza dell'ordine di un millimetro<sup>25</sup>. Una lamina fortemente attivata per 10 minuti era posta immediatamente dopo la fine dell'attivazione di fronte ad una lamina inattiva. Una corrente d'aria rapida passava tra le lamine. In queste condizioni non è stato osservato alcun trasporto dell'attività indotta; avrebbero potuto raggiungere la lamina opposta solo le particelle emesse dalla lamina attiva e non assorbite dal gas dopo un millimetro di percorso.

Il fenomeno della proiezione nel gas a pressione inferiore a  $0,01\,mm$  di mercurio è stata messa in evidenza da MM. Russ e Makower<sup>26</sup> che operavano con l'emanazione condensata alla temperatura dell'aria liquida e con lamine attivate. L'emanazione era condensata al fondo di un tubo di vetro verticale; quando la condensazione era la più completa possibile, si faceva sull'emanazione un vuoto molto spinto; poi, lasciando rientrare l'aria, si poneva nel tubo e ad una distanza variabile dall'emanazione un disco D destinato a ricevere la materia scagliata; infine si faceva di nuovo un vuoto molto buono nel tubo. Dopo qualche tempo si esaminava l'attività acquisita dalle due facce del disco; si constatava che l'attività della faccia ruotata verso l'emanazione era maggiore di quella della faccia opposta, raggiungendo il rapporto delle attività anche un valore 50; l'eccesso di attività era attribuito al deposito attivo ricevuto tramite la radiazione. E vantaggioso impiegare in queste esperienze meno emanazione possibile, poiché se si opera con molta emanazione, questa non rimane completamente condensata e si espande nel tubo in proporzioni tanto maggiori al crescere della quantità. L'attività comunicata al disco diminuiva progressivamente quando si aumentava la pressione del gas nel tubo. La legge di questa diminuzione ha permesso di calcolare un coefficiente di assorbimento approssimato della radiazione per il gas; questo coefficiente sarà dell'ordine di 0,5 nell'aria alla pressione di 1mm

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup>Debierne, Il Radio, 1909.

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup>Russ e Makover, Proc. Roy. Soc., 1909.

di mercurio, ciò che corrisponderebbe alla pressione atmosferica all'assorbimento praticamente completo della radiazione su una lunghezza dell'ordine di 0, 1 mm.

La composizione del deposito attivo ricevuto dal disco può dedursi dalla legge di variazione dell'attività in funzione del tempo al termine dell'esposizione. Si constata che la legge di decrescenza dopo lunga esposizione differisce notevolmente da quella ottenuta dopo attivazione nelle condizioni ordinarie in presenza dell'emanazione, potendo spiegare la differenza dal fatto che il disco riceve radio  $A \in B$ , mentre una lamina attivata nel modo ordinario riceve in genere direttamente solo il radio A. L'emissione del radio B e del radio C da una lamina attivata è pure stata osservata con lo stesso dispositivo sperimentale. Più radio A contiene la lamina, più emissione di radio  $B \in C$  si verifica. Quando il radio A è scomparso, vi è una emissione solo di radio C, il disco riceve allora una sola sostanza radioattiva; l'attività in questo caso decresce al termine dell'esposizione secondo una legge esponenziale semplice che caratterizza la disintegrazione del radio C, (dimezzamento in 19,5 minuti). Il modo di analisi che può servire per studi di questo tipo sarà evidenziato nel Capitolo XIII.

Propagazione del deposito attivo per diffusione

Dalle esperienze di P. Curie e M. Debierne, l'attività acquisita in un tempo dato da una lamina esposta in un recipiente che contiene emanazione di radio dipende dallo spazio libero ottenuto davanti alla lamina e cresce, in prima approssimazione, proporzionalmente a tale spazio. Queste esperienze erano eseguite in aria a pressione atmosferica, e le osservazioni riguardavano distanze da 1mm a 3cm. Il trasporto del deposito attivo del gas sulla lamina a questa distanza non poteva, da quanto detto in precedenza, essere dovuto a un fenomeno di emissione. Le particelle lanciate rimangono in queste condizioni nel gas, e se la lamina si comporta di fronte ad esse come un corpo assorbente, la concentrazione delle particelle è nulla a contatto con la lamina; si stabilisce di conseguenza un moto di diffusione verso questa, di modo che le particelle che si formano ad una certa distanza all'interno del gas possono raggiungere la lamina ed essere da essa assorbite. La causa più probabile di questo fenomeno di diffusione è l'attrazione elettrostatica esercitata dalla lamina sulle particelle elettricamente cariche. Si può tuttavia prevedere che le particelle formatesi a distanza troppo grande dalla lamina non potranno raggiungerla, poiché avranno subito nel frattempo la disintegrazione spontanea. La distanza alla quale la lamina può acquisire il deposito attivo nel gas dipende così dalla velocità di diffusione delle particelle e dalla loro vita media.

La legge secondo la quale l'attivazione di una lamina varia in funzione dello spazio libero posto davanti ad essa è stato studiato da M. Debierne<sup>27</sup> che ha confrontato i risultati ottenuti con quelli presumibili ammettendo che le particelle che diffondono sono tutte dello stesso tipo, e che sono sottoposte solo ad un moto di diffusione e alla disintegrazione spontanea. La prima di queste ipotesi è legittima, almeno in prima approssimazione; benché il gas contenga senza alcun dubbio del radio  $A, B \in C$ , le particelle di radio A sembrano essere le sole assorbite dalla lamina.

Consideriamo il fenomeno di diffusione tra due lamine parallele la cui distanza a è piccola rispetto alle loro dimensioni, e siano x la distanza contata a partire da una delle lamine, n la concentrazione delle particelle a questa distanza, D il coefficiente di diffusione,  $\lambda$  il coefficiente caratteristico della legge esponenziale di disintegrazione delle particelle, q il numero di particelle formate per unità di tempo e di volume. In un elemento di volume la cui base ds è parallela alla lamina e di altezza dx, il numero delle particelle che si formano per unità di tempo è qdxds, il numero di quelle distrutte nello stesso tempo è  $\lambda ndsdx$  e l'eccesso del numero di particelle che sono entrate nell'elemento di volume sul numero di quelle uscite è  $D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}dsdx$ . Se la concentrazione dell'emanazione rimane costante, si instaura una condizione di regime, e la concentrazione delle particelle di deposito attivo rimane pure stazionaria. L'equazione che

 $<sup>^{27}\</sup>mathrm{Debierne},$ Il Radio, 1909.
caratterizza il regime è quindi la seguente:

$$D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + q - \lambda n = 0$$

L'integrazione di questa equazione, effettuata tenendo conto delle condizioni ai limiti: n = 0 per x = 0 e per x = a, porta alla formula

$$n = \frac{q}{\lambda} \left( 1 - \frac{e^{mx} + e^{m(a-x)}}{1 + e^{ma}} \right)$$
$$m = \sqrt{\frac{\lambda}{D}}$$

dove

Questa formula rappresenta la legge di disintegrazione delle particelle tra due lamine parallele indefinite, poste alla distanza a l'una dall'altra.

Il numero di particelle che si depositano sull'unità di superficie della lamina per unità di tempo è uguale al valore del prodotto  $D\frac{\partial n}{\partial x}$  per x = 0. L'attività in condizione di regime  $\mathscr{J}$  che si stabilisce sulla lamina è proporzionale a questo stesso numero. Si trova

$$\mathscr{J} = \frac{q}{m\lambda} \frac{e^{ma} - 1}{e^{ma} + 1}$$

Secondo questa formula l'attività è proporzionale alla produzione q che è essa stessa proporzionale alla concentrazione dell'emanazione, ma la legge di variazione dell'attività è indipendente da questa concentrazione. Quando aumenta la distanza a,  $\mathscr{J}$  aumenta dapprima proporzionalmente ad a, poi sempre meno rapidamente, e tende asintoticamente al valore limite  $\frac{q}{m\lambda}$  che sarà raggiunto solo per una distanza infinita. Si può tuttavia esaminare per quale distanza l'attività limite è raggiunta con una approssimazione data. Se si tratta della diffusione del radio A, il coefficiente  $\lambda$  per questa sostanza è noto e uguale a  $3, 8 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ ; se inoltre il radio A si diffonde allo stato di atomi, la massa di una particella nel momento dell'emissione sarebbe, secondo le teorie attuali, molto poco diversa dalla massa di una molecola di emanazione, e il coefficiente di diffusione potrebbe essere vicino a quello dell'emanazione. Se si pone D = 0, 1 si trova che l'attività limite è raggiunta all'1% per una distanza da  $25 \, cm$  a  $30 \, cm$ ; se si pone D = 0, 03 come per gli ioni gassosi, si trova per la distanza limite circa  $15 \, cm$ ; questo valore del coefficiente di diffusione corrisponde meglio al valore probabile della mobilità delle molecole cariche.

Le esperienze sono state eseguite utilizzando una serie di lamine parallele poste in una grande campana a diverse distanze comprese tra 1mm e alcuni centimetri. Le lamine erano poste verticalmente per eliminare l'effetto della gravità che sarà studiato nel paragrafo seguente. L'emanazione era introdotta nella campana con aria a pressione atmosferica e vi rimaneva per uno o due giorni. Il gas era accuratamente essiccato, e la campana era mantenuta ad una temperatura molto costante, allo scopo di evitare il formarsi di risucchi nel gas. Si alzavano poi le lamine e se ne osservava l'attività in funzione del tempo, da cui si poteva dedurre il valore dell'attività per tutte le lamine in uno stesso istante. Si costruiva allora la curva rappresentante l'attività delle lamine in funzione della distanza. Le esperienze sono state eseguite con concentrazioni dell'emanazione varianti entro ampi limiti.

I risultati delle esperienze dal punto di vista qualitativo non sono del tutto conformi con la teoria precedente, e se ne discosta per quanto riguarda l'applicazione numerica. Si constata che la forma delle curve ottenute dipende dalla concentrazione dell'emanazione. In tutti i casi l'attività tende verso un limite quando la distanza aumenta, ma questo limite era sempre praticamente raggiunto per una distanza di solo alcuni centimetri. Alcune tra le curve ottenute con diverse concentrazioni dell'emanazione sono rappresentate in figura 86. La quantità di emanazione utilizzata è misurata dalla quantità di radio con la quale essa si trova in equilibrio; questa quantità di emanazione era ripartita in un volume di circa 13 litri. La distanza limite è indicata per ogni esperienza. Si vede che l'attività limite è raggiunta per una distanza inferiore quando l'emanazione è molto concentrata rispetto al caso contrario. Inoltre, per concentrazioni molto alte, la forma generale della curva è la stessa di quella della curva teorica, ma per le piccole concentrazioni la parte rettilinea si prolunga più a lungo, e il limite è raggiunto più bruscamente. L'esame delle curve di decrescenza dell'irraggiamento di diverse lamine permette di rendersi conto se il deposito è dovuto unicamente al radio A. Se, infatti, le lamine sono troppo ravvicinate (1mm di distanza), è evidente che il radio A formatosi nel gas che le separa raggiunge molto rapidamente la parete e non rimane nel gas; questo non può quindi contenere le sostanze  $B \in C$ , formatesi dopo la A. Al contrario, su lamine distanti qualche centimetro, le sostanze  $B \in C$  potrebbero essere depositate contemporaneamente alla sostanza A, e la forma della curva di disattivazione ne risulterà modificata.

Fig. 86.



Curva III, Emanazione da 0.4mg  $RaBr^2$ . Limite 38mm

Nelle condizioni sperimentali la differenza tra le curve di disattivazione è appena percettibile, e si vede così che, anche per grandi distanze il deposito sotto forma di radio  $B \in C$  è poco importante.

Si può quindi ammettere che una sola sostanza diffonde verso le lamine, ma il meccanismo di deposito non è così semplice come inizialmente supposto. L'influenza della concentrazione dell'emanazione sul fenomeno mostra che le particelle cambiano natura al crescere della concentrazione. Questo cambiamento potrebbe essere interpretato in due modi diversi. Si può ammettere che gli atomi di radio A subiscano tra loro una specie di raggruppamento in particelle più grosse, e che il coefficiente di diffusioni ne risulti così diminuito; la facilità con la quale questi agglomerati potrebbe formarsi dipenderebbe dalla concentrazione iniziale in atomi di radio A, e questa è proporzionale alla concentrazione dell'emanazione. Per ottenere con tale ipotesi una distanza limite dello stesso ordine di quella osservata, bisogna attribuire alle particelle supposte tutte delle stesse dimensioni un coefficiente di diffusione 140 volte più piccolo di quello dell'emanazione, e di conseguenza una massa notevolmente più grande di quella di una molecola di emanazione. La formazione di particelle simili a partire da atomi presenti nel gas in condizione di forte diluizione sembra poco verosimile. Le esperienze fatte con tempi di attivazione varianti da 1 minuto a 24 ore e con una forte concentrazione dell'emanazione, la stessa in tutti i casi, hanno dato risultati molto simili per quanto concerne la forma delle curve ottenute e il valore della distanza limite. Un tempo di un minuto è quindi sufficiente perché si possa prevalere l'influenza della concentrazione sulla natura delle particelle.

Si può supporre, d'altra parte, che alcune particelle si modifichino nel senso che cessino di essere assorbibili dalle pareti. Questo è, per esempio, il caso di particelle cariche che, tramite un fenomeno di ricombinazione, si trovano riportate allo stato neutro. La ricombinazione degli atomi di radio A, emessi dapprima con carica positiva, può aver luogo con ioni negativi contenuti nel gas. Per tener conto di questa ricombinazione, si deve ammettere che il numero delle particelle che divengono neutre per unità di volume e di tempo è uguale a  $\alpha nn'$ , indicando con n' la concentrazione in ioni negativi nel punto considerato e con  $\alpha$  il coefficiente caratteristico della velocità di ricombinazione. L'equazione da cui dipende la concentrazione di regime n delle particelle del deposito attivo diviene allora

$$D\frac{d^2n}{dx^2} + q - \left(\lambda + \alpha n'\right)n = 0$$

Sarebbe molto facile trattare il problema così completato, se la quantità n' fosse costante. In questo caso è come se la velocità di disintegrazione spontanea del deposito attivo fosse accresciuta, trovandosi aumentata la costante  $\lambda$  di una quantità costante, proporzionale alla concentrazione n' degli ioni negativi; questa concentrazione di regime n' sarà proporzionale alla radice quadrata del numero N di ioni di un segno prodotti per secondo e per unità di volume, poiché, essendo gli ioni molto più numerosi nel gas delle particelle del deposito attivo, la loro concentrazione di regime è determinata dalla loro mutua ricombinazione. L'attività limite delle lamine è raggiunta quando  $\sqrt{\frac{\lambda'}{D}a} = 5$ , dove  $\lambda' = \lambda + \alpha n'$ , si vede che questo limite sarà ottenuto per una distanza a di circa 2 cm, se, assegnando a D il valore 0,03, si assume per  $\lambda'$  il valore  $0, 2s^{-1}$ . Siccome  $\lambda = 3, 8 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ , si vede che la disintegrazione spontanea è, in queste condizioni, trascurabile rispetto alla ricombinazione, di modo che si ha  $\lambda' = \alpha n'$ . Adottando per il coefficiente  $\alpha$  lo stesso valore di quello che caratterizza la mutua ricombinazione degli ioni, cioè circa  $\alpha = 10^{-6} E.S$ , e ponendo  $\alpha n' = \sqrt{N\alpha}$ , si trova per N un valore di circa 2,5 · 10<sup>4</sup> ioni per centimetro cubo e per secondo, supponendo questa produzione uniforme nel volume. Nelle esperienze di M. Debierne la produzione degli ioni era, in generale, molto superiore al valore indicato potendo raggiungere il valore  $N = 10^{10}$ ; di modo che con i valori adottati per i coefficienti e con una distribuzione uniforme degli ioni, le distanze limiti prevedibili, tendendo conto della ricombinazione, sarebbero considerevolmente più piccole di quelle realmente osservate, e potrebbero assumere un valore inferiore a 1mm.

Sottolineiamo tuttavia che i valori dei coefficienti sono ancora poco noti, e che inoltre la regola di ricombinazione è determinabile con scarsa precisione. Infatti, la distribuzione degli ioni si presenta come un fenomeno molto complesso. Gli ioni sono prodotti in un punto determinato da raggi provenienti da altre regioni; la densità locale degli ioni dipende quindi dalla distribuzione del deposito attivo e dal modo in cui i raggi dell'emanazione o del deposito attivo sono utilizzati tra le lamine che si attivano. Inoltre l'ionizzazione da parte dei raggi  $\alpha$  presenta un difetto di uniformità particolare; gli ioni si distribuiscono in colonne di grande densità lineare lungo la direzione dei raggi. Infine la diffusione degli ioni verso la superficie delle lamine influenza pure la distribuzione. Sembra difficile in queste condizioni stabilire una teoria in grado di mostrare una soddisfacente verifica numerica. Si può tuttavia concludere che la regola di ricombinazione tende a ridurre la distanza alla quale il deposito attivo è recuperato nel gas, e siccome la sua importanza cresce con la concentrazione degli ioni, deve derivare che, conformemente all'esperienza, la curva di attivazione delle lamine in funzione dello spazio libero (fig. 80) assume una forma che dipende dalla concentrazione dell'emanazione.

È possibile che le particelle non cariche siano anche assorbite dalle superfici solide in proporzione notevole. Infine si può pensare che i fenomeni di aggregazione e di ricombinazione si producano in modo indipendente. Abbiamo visto che lo studio dello spostamento delle particelle in un campo elettrico porta ad attribuire loro una mobilità vicina a quella degli ioni gassosi che sono forse costituiti da aggregazioni di masse parecchie volte superiori a quelle di una molecola di aria. È inoltre certo, che in presenza di tracce di vapore acqueo, si trovano nei gas aggregazioni che trasportano il deposito attivo e che risentono molto dell'azione della gravità. Tuttavia M. Debierne non ha potuto constatare alcuna influenza della presenza del vapore acqueo sui fenomeni di diffusione; è quindi probabile che le particelle che risentono dell'azione della gravità hanno già perso prima di aggregarsi la capacità di fissarsi sulle pareti solide.

Le curve della figura 87 permettono di confrontare l'attivazione in funzione della distanza nell'aria e nell'idrogeno. Si vede che, in quest'ultimo gas, la curva ottenuta con una forte concentrazione dell'emanazione presenta, rispetto alla curva ottenuta con la stessa concentrazione in aria, uno scarto ancora maggiore della curva pure ottenuta nell'aria per una piccola concentrazione. Questo risultato si interpreta con la grande velocità di diffusione delle particelle nell'idrogeno. Si è potuto evidenziare, su certe curve ottenute con una forte concentrazione in emanazione, che l'attività delle lamine, dopo aver raggiunto un certo limite per una data distanza, va diminuendo leggermente quando la distanza tra le lamine continua a crescere. Sembra che vi siano in questo caso nei gas particelle aggregate che servono da centri di deposito per l'attività indotta. Questa causa può pure intervenire per diminuire la distanza alla quale è ottenuta l'attività limite.

Quando si tiene conto contemporaneamente della produzione, della ricombinazione, della disintegrazione spontanea, della diffusione e dell'azione del campo, si ottiene per la concentrazione n di particelle cariche l'equazione seguente:

$$D\frac{d^{2}n}{dx^{2}} + q - \left(\lambda + \alpha n'\right)n - \frac{d}{dx}(khn) = 0$$

dove k è la mobilità di queste particelle.

80 letivite 60 48 55 10 50 mm# 19 30 10

Fig. 87.

#### Durée de l'activation : 5 minutes.

I, Aria, forte concentrazione II, aria, debole concentrazione III, idrogeno, forte concentrazione È possibile trattare teoricamente il problema relativo alle particelle non cariche, ammettendo che derivino dalla ricombinazione di particelle cariche, e che possano subire la diffusione, la disintegrazione spontanea ed essere assorbite dalle superfici solide<sup>28</sup>.

#### 7.10. Azione della gravità sul deposito della radioattività indotta

Quando si ha attivazione su lamine poste in un contenitore attivante, mantenuto ad una temperatura molto costante, si può constatare un effetto importante della gravità sul deposito della radioattività indotta.

P. Curie aveva osservato che, quando l'emanazione del radio è contenuta in un recipiente chiuso la cui parete interna è ricoperta di solfuro di zinco fosforescente, la luminosità di questa sostanza, sotto l'effetto dell'emanazione, si concentra poco alla volta in zone poste verso il basso del contenitore. Quando lo si rovescia in modo da portare la fascia luminosa verso l'alto, questa scompare a poco a poco, e si riforma una nuova zona luminosa nella parte bassa. La posizione della fascia sembra indipendente da cause esterne diverse dall'orientazione, in particolare indipendente dalla vicinanza al magnete, o dalla temperatura.

Si poteva pensare che le polveri, che riempiono il vaso e che divengono radioattive per contatto con l'emanazione, cadano lentamente verso il fondo e producano sulla parete inferiore un eccesso di radioattività rispetto alla parete restante. Ho intrapreso lo studio di questo fenomeno con il metodo elettrico<sup>29</sup>.



In uno strato contenente emanazione si trovavano coppie di lamine parallele aventi tutte la stessa distanza; alcune coppie avevano le loro lamine orizzontali, altre verticali (fig. 88). Per ogni coppia, le facce di fronte potevano solo attivarsi, quelle esterne erano protette da lamine metalliche che le riparavano dal contatto. L'emanazione era fornita in quantità nota da una soluzione di 0,05g di cloruro di radio; la si lasciava rimanere nella campana per 2 o 3 giorni, poi la si toglieva, e si studiava in funzione del tempo l'intensità dell'irraggiamento delle facce attive delle diverse lamine. Le curve di decadimento di questa attività, ottenute con misure alternate, permettono di determinare per interpolazione l'attività delle diverse lamine nello stesso istante t, contando il tempo a partire dal momento in cui tutte le lamine sono state sottratte simultaneamente all'azione dell'emanazione. Per evitare l'effetto delle variazioni di

 $<sup>^{28}</sup>$ Uno studio teorico delle condizioni di deposito del radio A è stato pubblicato da M. Salpeter (Accademia delle Scienze di Cracovia)

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup>M. Curie, Comptes rendus, 1907.

temperatura, si poneva la campana per tutta la durata dell'attivazione in una scatola metallica riempita di cotone e installata in una cantina.

Si constata che tutte le lamine verticali e tutte quelle orizzontali guardanti verso il basso hanno, a parità di superficie, la stessa attività; ma le lamine orizzontali ruotate verso l'alto hanno una attività molto maggiore (da 2 a 5 volte maggiore nelle mie esperienze). È come se la radioattività indotta sospesa nel gas che avvolge le lamine si comportasse come una sostanza pesante e cadesse verso il basso.

Si è visto che la radioattività indotta si comporta come una sostanza solida che si forma allo stato di divisione estrema all'interno del gas che contiene l'emanazione e che si deposita sia per diffusione, sia per espulsione sulle pareti solide vicine. Ci si può chiedere come questa materia sia in grado di formare nel gas agglomerati molto importanti per acquisire una velocità di caduta, rivelata dal fenomeno che è stato descritto.

Si poteva, in particolare, supporre che i centri di aggregazione siano le polveri in sospensione nel gas. La presenza del gas è, infatti, indispensabile; il fenomeno di caduta non si manifesta quando l'attivazione ha luogo con pressione molto basse (2cm o 3cm di mercurio). Si possono eliminare le polveri facendo il vuoto nella campana e lasciando rientrare aria filtrata; questa operazione era ripetuta più volte; uno dei tamponi impiegati per filtrare l'aria era formato da cotone di vetro ben pressato su una lunghezza di 130cm. Tuttavia il fenomeno non è stato eliminato, né particolarmente modificato, essendo effettuate le diverse esperienze con la stessa concentrazione dell'emanazione nella campana.

Si constata, al contrario, che la presenza di vapore acqueo è necessaria per il verificarsi del fenomeno. Quando l'aria in una campana è perfettamente essiccata, il fenomeno non si manifesta più o quantomeno non in modo significativo. Si ottengono risultati analoghi producendo l'attivazione in un gas carbonico puro o nell'idrogeno puro. Il fenomeno non si manifesta in questi gas quando sono secchi, ma è presente nel gas carbonico umido. Per il verificarsi del fenomeno, non è necessario che il vapore acqueo nella campana sia saturo. L'importanza del fenomeno cresce con la concentrazione dell'emanazione e con la distanza tra le lamine; per distanze piccole (2mm) il fenomeno non avviene; è stato in genere osservato con una distanza tra le lamine da 1 a 3cm, ma non era significativo quando la concentrazione in emanazione era molto piccola.

Quando si opera con la stessa concentrazione dell'emanazione, la stessa distanza tra le lamine e lo stesso gas, l'attività acquisita da tutte le lamine è la stessa, se il fenomeno di caduta è eliminato. Ma, quando questo fenomeno si manifesta, l'attività delle lamine rivolte verso l'alto è aumentata e quella delle lamine rivolte verso il basso diminuita rispetto al valore ottenibile in assenza del fenomeno, mostrando così che la sorgente dell'attività acquisita dalle lamine è nel gas che le separa, e che una di esse può aumentare la propria attività solo a scapito dell'altra.

Quando si stabilisce un campo elettrico intenso tra le lamine orizzontali poste una di fronte all'altra, il fenomeno di caduta è mascherato. La lamina carica negativamente è allora sempre molto più attiva di quella carica positivamente, e ciò è vero anche per le facce rivolte verso l'alto e verso il basso.

L'aggregazione del deposito attivo contenuto nel gas è quindi legata alla presenza del vapore acqueo. Tuttavia non è così per quanto riguarda la formazione di aggregazioni molto importanti da poter subire l'azione della gravità. La relazione che esiste tra l'attivazione e la distanza libera non è influenzata in modo significativo dalla presenza di piccole quantità di vapore acqueo nell'aria che contiene l'emanazione.

La natura delle particelle soggette alla gravità si può dedurre dal confronto delle curve di decrescenza dell'attività per lamine che ricevono il deposito pesante e per quelle che non lo ricevono<sup>30</sup>. si trova così che questo deposito si compone di radio  $B \in C$  in proporzione variabile; il radio A non è presente, e ciò indica che il tempo necessario per la produzione del deposito è superiore alla vita media del radio A.

 $<sup>^{30}</sup>$  Wertenstein, Comptes rendus, 1909.

È pure interessante rendersi conto se l'effetto della gravità si esaurisce con la distanza delle lamine, come per il fenomeno della diffusione. Per questo si determina l'attività  $\mathscr{J}$  del deposito pesante in funzione dello spazio libero d al di sopra della lamina<sup>31</sup>. La legge di variazione dipende dalla proporzione di vapore acqueo nel gas; la si fa variare ponendo nel contenitore attivante una miscela di acqua e acido solforico in proporzione variabile. In tutti i casi, la quantità di deposito pesante è sensibilmente nulla per piccole distanze; sembra divenire apprezzabile quando la distanze si avvicina al valore limite che interviene nel fenomeno di diffusione, e continua poi a crescere. Se il gas è molto poco umido, l'attività  $\mathscr{J}$  tende verso un valore limite che è raggiunto ad una distanza tanto maggiore quanto più grande è la proporzione di vapore acqueo. Per un grado di umidità sufficientemente elevato, l'attività cresce fino alle più grandi distanze osservate senza alcuna indicazione di limite.

Questi fatti possono essere interpretati ammettendo che la grandezza delle particelle aggregate e che la loro velocità di caduta aumentino con il grado di umidità del gas. Le particelle attive formate ad una certa distanza dalla lamina non potrebbero aumentarne l'attività, a meno che possano raggiungerla prima di aver subito la disintegrazione spontanea.

Quando il limite è stato osservato, si può dedurre un valore approssimato della velocità di caduta e della grandezza delle particelle. Si può costruire una teoria approssimata del fenomeno, ammettendo che, conformemente alle indicazioni dell'esperienza, la produzione delle aggregazioni non avviene nello strato di gas dove si ha diffusione, ma che al di fuori di questo strato la produzione è uniforme nel volume. Si può così ammettere una velocità di caduta v, costante e uguale per tutte le particelle.



Siano allora x la distanza contata a partire dalla lamina inferiore (fig. 89), n la concentrazione delle particelle a questa distanza, l la distanza fra le due lamine e 2a la distanza limite relativa alla diffusione nelle condizioni sperimentali. Sia q il numero delle particelle formate per unità di tempo e di volume nella regione utile compresa tra x = a e x = l - a. In un elemento di volume compreso tra i piani x e x + dx e avente come base l'unità di superficie, qdx particelle sono formate per unità di tempo, e la disintegrazione spontanea ne fa scomparire  $\lambda ndx$ . D'altra parte, il numero di particelle che, per unità di tempo, attraversano in caduta la faccia inferiore è nv, e il numero di quelle che attraversano la faccia superiore è

$$v\left(n+\frac{dn}{dx}dx\right)$$

da cui un incremento  $v \frac{dn}{dx} dx$  del numero di particelle nell'elemento di volume. Quando è stabilito il regime permanente, la concentrazione rimane stazionaria e si può scrivere

$$v\frac{dn}{dx} = \lambda n - q$$

Integrando questa equazione e ricordando che per x = l - a, si deve avere n = 0, si trova

$$n = \frac{q}{\lambda} \left[ 1 - e^{-\frac{\lambda}{\nu}(l - a - x)} \right]$$

<sup>31</sup>Loc. cit.

Questa relazione dà la distribuzione delle particelle nello strato utile. Per x = a si trova

$$n = \frac{q}{\lambda} \left[ 1 - e^{-\frac{\lambda}{\nu}(l-2a)} \right]$$

Il numero delle particelle che attraversano il piano x = a per unità di tempo e di superficie è uguale a nv. Il numero di quelle che sono raccolte per unità di tempo sull'unità di superficie della lamina dopo un intervallo di tempo  $\frac{a}{v}$  risulta diminuito, in virtù della disintegrazione spontanea, e vale

$$N = \frac{qv}{\lambda} e^{-\frac{a\lambda}{v}} \left( 1 - e^{-\frac{\lambda}{v}(l-2a)} \right)$$
$$N = N_{\infty} = \frac{qv}{\lambda} 1 - e^{-\frac{a\lambda}{v}}$$

Si vede che, per  $l = \infty$ ,

$$N = N_{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{\lambda}{\nu}(l-2a)} \right)$$

Supponiamo che l'esperienza abbia fornito la distanza l per la quale il valore limite  $N_{\infty}$  è raggiunto con una approssimazione data. Se, per esempio, si pone

$$e^{-\frac{\lambda}{\nu}(l-2a)} = \frac{1}{100}$$

se ne può dedurre il valore di v quando di conoscono  $\lambda$ , l, 2a.

L'esperienza mostra che si può avere l = 3 cm nelle condizioni in cui 2a = 1, 5 cm; se la materia che subisce la caduta è considerata come radio B, si ha

$$\lambda = 4, 3 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$

In queste condizioni si trova circa

$$v = 10^{-4} \frac{cm}{s}$$

se si uguaglia la densità delle particelle all'unità, se ne deduce, applicando la formula di Stokes, un calore di circa  $0, 1 \mu$  per il raggio delle particelle. Queste dimensioni sono dello stesso ordine di quelle delle particelle visibili all'ultra microscopio nei fumi che cadono lentamente<sup>32</sup>.

# 7.11. Influenza delle condizioni di attivazione sulla forma della curva di disattivazione. Deposito attivo in sospensione nel gas.

Indipendentemente dal fenomeno di occlusione dell'emanazione da parte dei corpi solidi, la curva di disattivazione di questi può dipendere in una certa misura dalle condizioni di attivazione. In verità le differenze osservate da questo punto di vista sono piccole, e si può dire, in modo generale, che con una stessa strumentazione e con lamine attivate che non assorbono molto l'emanazione, le curve ottenute per uno stesso tempo di attivazione sono con buona approssimazione le stesse. È possibile far variare le dimensioni del contenitore attivante, la concentrazione dell'emanazione, la distanza libera di fronte alla lamina attivata. Si può anche produrre l'attivazione in un campo elettrico, e in questo caso si può studiare l'attività dell'anodo o del catodo. In tutti i casi la forma della curva di disattivazione rimane praticamente invariata. Tuttavia non avviene così in modo assoluto.

Si può assumere come curva normale di paragone quella che è ottenuta con una lamina attivata senza l'aiuto di un campo elettrico e con uno spazio libero molto piccolo (1mm), nel quale il deposito attivo non può mantenersi. Esaminando attentamente le curve relative a lamine attivate con uno spazio libero maggiore, si possono scoprire in alcuni casi piccole differenze che dimostrano che la lamina ha ricevuto dal gas un poco di deposito normale. Il gas nel recipiente attivante contiene una certa quantità di deposito attivo in sospensione, e ne può essere privato dal passaggio attraverso un tampone di cotone o applicando un campo elettrico intenso. La curva di disattivazione dopo breve esposizione per un filo attivato con

<sup>&</sup>lt;sup>32</sup>De Broglie, Il Radio, 1909.

un potenziale negativo elevato non è esattamente la stesso rispetto alla presenza di un campo stabilito immediatamente prima dell'esposizione<sup>33</sup>; nel primo caso il gas del recipiente era stato depurato dal deposito attivo applicando un campo elettrico che trasportava questo deposito verso l'elettrodo negativo. Le curve ottenute permettono di concludere che lo stato nel quale il deposito attivo giunge sui corpi attivati può dipendere dal tempo di permanenza del deposito attivo nel gas prima di fissarsi sui corpi.

Analogamente la curva di accrescimento della corrente in un contenitore nel quale si introduce emanazione, si può presentare in forma un poco diversa, a seconda che il gas contenente l'emanazione contenga deposito attivo, o ne sia stato privato prima dell'inserimento. Tutti gli effetti di questo tipo sono tanti più apprezzabili quanto maggiore è la concentrazione dell'emanazione, e se eccedono quando il gas non è privo di polveri; queste fungono infatti da centri per il deposito di radioattività indotta e, fissandosi sui corpi solidi, determinano una perturbazione nel modo normale di attivazione, soprattutto quando si opera con un campo elettrico. L'impiego del campo durante l'attivazione è quindi piuttosto da evitare quando si tratta di costruire curve normali.

Una differenza realmente grande esiste tra le curve che corrispondono alle facce di due lamine poste di fronte messe durante l'attivazione orizzontalmente una di fronte all'altra, in uno stesso contenitore nel quale non vi è campo elettrico. Se la distanza delle lamine è sufficiente, la faccia rivolta verso l'alto riceve il deposito pesante, mentre l'altra faccia non lo riceve. La curva di disattivazione della prima faccia può essere ottenuta con la sovrapposizione di una curva normale e di una relativa ad una attività pure normale, ma che sarebbe già evoluta durante la sua permanenza nel gas prima di essere stata depositata sulla lamina.

Così non vi è dubbio che i gas contenenti le emanazioni radioattive, contengono anche in sospensione i depositi attivi di tali emanazioni. Questi depositi attivi essendo solidi, devono tendere a formare agglomerati nel gas che li contiene. Abbiamo visto come l'esistenza di tali aggregazioni è resa probabile dalle esperienze sull'influenza della distanza libera e della gravità sul deposito della radioattività indotta, così come dalle esperienze sulla mobilità delle particelle dei depositi. In un gas contenente polveri, queste fungono da centri di aggregazione, e la mobilità di queste polveri attive dipende dalla loro dimensione.

M. Sella<sup>34</sup> ha osservato che il passaggio dell'effluvio tra un punto e una lastra posta in un contenitore attivante, priva completamente il gas dal deposito attivo che vi è contenuto; il deposito è allora raccolto dalla lastra. L'esperienza è stata fatta con aria contenente o non contenente polveri<sup>35</sup>. In entrambi i casi il passaggio dell'effluvio provoca un trasporto di deposito attivo, ma il fenomeno è accresciuto in presenza di polveri.

# 7.12. Radioattività acquisita dalle sostanze che rimangono in soluzione con le sostanze attive.

Quando si tratta un minerale radioattivo contenente radio, per poterlo estrarre, e finché il lavoro non è avanzato, si realizzano delle separazioni chimiche, dopo le quali la radioattività si trova interamente con uno dei prodotti della reazione, mentre l'altro prodotto è del tutto inattivo. Si separano così da un lato prodotti radianti che possono essere parecchie centinaia di volte più attivi dell'uranio, e dall'altro rame, antimonio, arsenico, ecc. assolutamente inattivi. Alcuni altri corpi (il ferro, il piombo) non erano mai separati ad uno stato del tutto inattivo. Con il concentrarsi dei corpi radianti, non è più così; alcune separazioni chimiche non forniscono più prodotti assolutamente inattivi; tutte le porzioni risultanti da una separazione sono sempre attive a gradi variabili.

<sup>&</sup>lt;sup>33</sup>Schmidt, Phys. Zeit., 1908.

<sup>&</sup>lt;sup>34</sup>Sella, Lincei Rendic., 1902.

<sup>&</sup>lt;sup>35</sup>Martinelli, Nuovo Cimento, 1908.

Dopo la scoperta della radioattività indotta, M. Giesel tentò di attivare il bismuto inattivo ordinario mantenendolo in soluzione con radio molto attivo<sup>36</sup>, e ne concluse che il polonio estratto dalla pechblenda era probabilmente bismuto attivato per la vicinanza col radio contenuto nella pechblenda.

Ho pure preparato del bismuto attivato mantenendolo in soluzione con una sale radifero molto attivo<sup>37</sup>. Le difficoltà di questa esperienza consistono nella cura estrema necessaria per eliminare il radio dalla soluzione. Se si pensa alla quantità infinitesimale di radio necessaria a produrre in un grammo di materia una radioattività molto notevole, non si è mai certi di aver lavato e purificato il prodotto attivato. I risultati ottenuti sembrano tuttavia stabilire con certezza che l'attivazione avviene e persiste dopo la separazione del radio. È così che frazionando il nitrato di bismuto attivato per precipitazione della soluzione azotica con acqua, ho trovato che, dopo una purificazione molto accurata, si fraziona come il polonio, essendo la parte più attiva precipitata nella prima. Se la purificazione è insufficiente, avviene il contrario, indicando che tracce di radio si trovavano ancora con il bismuto attivato. Ho così ottenuto bismuto attivato per il quale il verso del frazionamento indicava una grande purezza e che era 2000 volte più attivo dell'uranio. Questo bismuto diminuisce in attività con il tempo: tuttavia alcuni campioni conservano la loro attività senza una riduzione sensibile per parecchi anni.

Si può anche attivare piombo e argento lasciandoli in soluzione con il radio. Più spesso la radioattività così ottenuta non diminuisce molto con il tempo, ma non resiste in genere a parecchie purificazioni chimiche successive del metallo attivato.

L'interpretazione di questi risultati nella teoria materiale della radioattività consiste nell'ammettere che il metallo non ha acquisito in realtà alcuna radioattività nelle condizioni sperimentali, ma che ha portato con sé una sostanza radioattiva che si trovava nella soluzione del sale di radio. Si sa attualmente che le soluzioni di sale di radio possono contenere polonio, e in proporzione tanto maggiore quanto il sale di radio è stato preparato da più tempo; il polonio è, infatti, uno dei prodotti della disintegrazione del radio, e se ne trova separato durante la preparazione di questa sostanza. Contemporaneamente al polonio, si può separare da una soluzione di sale di radio del radiopiombo che mantiene l'attività del polonio, di modo che l'attività si può conservare per anni. Le tracce di radiopiombo e di polonio sono, in genere, così piccole, che la loro precipitazione con idrogeno solforato senza aggiunta preliminare di una sostanza che precipita con lo stesso reattivo, non è possibile.

Le esperienze di M. Debierne sull'attivazione del bario in soluzione con attinio, e quelle di Becquerel sull'attivazione del bario in soluzione con l'uranio hanno avuto una analoga interpretazione. Numerosi casi dello stesso tipo osservati in seguito si spiegano tutti allo stesso modo. La sostanza che realizza il mantenimento non è qualsiasi, è probabile che debba avere una affinità chimica con la sostanza portata.

## 7.13. Prova di attivazione con l'irraggiamento solo di una sostanza attiva. Prova di attivazione oltre alla presenza di sostanze radioattive

La radioattività indotta dovuta al radio, al torio o all'attinio si ha solo a contatto con l'emanazione emessa da questi corpi; è così anche per la radioattività indotta ad evoluzione lenta dovuta al radio. Quando la sostanza attiva è racchiusa in una provetta sigillata anche molto piccola, non produce l'attivazione delle sostanze poste al di fuori della provetta e che ricevono l'irraggiamento. I tentativi fatti per osservare un tale fenomeno non hanno dato risultati positivi<sup>38</sup>. Ne risulta che se un effetto di questo tipo esiste, è certamente piccolo, e sono necessarie grandi precauzioni per osservarlo con certezza.

Tentativi sono stati compiuti allo scopo di produrre la radioattività indotta al di fuori dell'azione delle sostanze radioattive.

 $<sup>^{36}\</sup>mathrm{Giesel},$ Società di Fisica di Berlino, gennaio 1900.

<sup>&</sup>lt;sup>37</sup>M. Curie, Tesi di dottorato.

<sup>&</sup>lt;sup>38</sup>Vedere Rutherford, Radioattività.

7.13. PROVA DI ATTIVAZIONE CON L'IRRAGGIAMENTO SOLO DI UNA SOSTANZA ATTIVA. PROVA DI ATTIVAZIONI

M. Villard<sup>39</sup> ha sottoposto all'azione dei raggi catodici un pezzo di bismuto posto come anticatodo in un tubo di Crookes; questo bismuto è stato così reso attivo, a dire il vero, in modo molto debole, poiché erano necessarie otto ore di pose per ottenere una impressione fotografica.

M. Mac Lennan espose diversi sali all'attivazione dei raggi catodici e li scaldò poi leggermente. Questi sali avevano allora acquisito la proprietà di scaricare i corpi carichi positivamente<sup>40</sup>.

Non si può affermare che nei casi citati vi sia stata produzione di radioattività nel vero senso del termine; tuttavia gli studi di questo tipo presentano un grande interesse. Se, servendosi di agenti fisici noti, era possibile creare in corpi inizialmente inattivi una notevole radioattività, potremmo sperare di avere così indicazioni relative alle cause della radioattività spontanea di alcuni materiali.

<sup>&</sup>lt;sup>39</sup>Villard, Soc. de Phys., 1900.

<sup>&</sup>lt;sup>40</sup>Mac Lennan, Phil. Mag., 1902.

### CAPITOLO 8

# Teorie delle trasformazioni dei corpi radioattivi

#### 8.1. Teoria della radioattività

Dall'insieme dei fenomeni sin qui descritti si possono dedurre le seguenti idee generali:

- (1) Esiste una serie di sostanze radioattive che manifestano da diversi punti di vista le proprietà note della materia allo stato gassoso o solido, e la cui radioattività non è permanente, ma scompare più o meno rapidamente con il tempo. Queste sono il polonio, le emanazioni radioattive, i depositi di radioattività indotta
- (2) Si constata in alcuni casi che la radioattività osservata aumenta con il tempo. È quanto succede per il radio appena preparato, per le emanazioni che sono introdotte nello strumento di misura, per i depositi di radioattività indotta del radio nella fase iniziale della loro evoluzione, per la radioattività indotta del radio ad evoluzione lenta, per il torio privato del torio X, ecc.

La spiegazione più soddisfacente di questi fenomeni è quella che consiste nell'ammettere che ogni volta che si osserva una diminuzione di radioattività, vi è disintegrazione di materia radioattiva, e che ogni volta che si osserva un aumento di attività, vi è produzione di materia radioattiva. Quando si osserva un aumento come quello che si ha, per esempio, per il radio che è stato ricondotto alla sua minima attività, o per il torio che è stato sottoposto al trattamento avente come scopo quello di separare completamente il torio X, si constata che l'attività che si riproduce progressivamente non è della stessa natura di quella che non si è potuta separare, ma della stessa natura di quella che ha potuto essere separata, e che essa possiede caratteristiche assolutamente distinte che impariamo a precisare in modo molto completo. Si può ammettere che ogni specie di raggi determinati può servire a caratterizzare una sostanza che ne è la sorgente, apparendo e scomparendo con essa.

Inoltre, è importante insistere sul fatto che la radioattività è una proprietà essenzialmente atomica, di modo che la creazione o distruzione di una specie di radioattività distinta dalle altre, corrisponde a una creazione, o distruzione, di atomi di una certa sostanza radioattiva.

Diremo, per esempio che il radio è la sorgente di produzione di atomi di un gas detto *emanazione*; che gli atomi di emanazione mostrano una disintegrazione spontanea accompagnata dalla produzione di atomi del deposito attivo, anche i quali, a loro volta, si disintegrano. Essendo la formazione di atomi del deposito attivo legata alla distruzione di atomi dell'emanazione, è naturale ammettere che gli atomi del deposito attivo si formano a spese di quelli dell'emanazione distrutti.

La distruzione del radio non si è potuta osservare direttamente; si può tuttavia supporre che questa distruzione avviene realmente, essendo troppo lenta per poter essere osservata, e che gli atomi di radio producono, disintegrandosi, atomi di emanazione.

Si può ammettere, in modo generale, che ogni sostanza radioattiva si sta disintegrando in modo più o meno rapido, e che nessuno stato stabile può essere raggiunto fintanto che la trasformazione produce un'altra sostanza, pure radioattiva. La stabilità non potrà essere ottenuta se non per la materia inattiva.

La teoria esposta è una teoria di trasmutazione di elementi chimici. Essa si trova tra quelle che sono state proposte per la spiegazione di fenomeni della radioattività, quasi dopo la scoperta dell'irraggiamento uranico. La forma precisa sotto la quale la teoria è adottata attualmente è opera di MM. Rutherford e Soddy. Ecco quella che è stata l'evoluzione delle idee a tale riguardo. Dall'inizio delle ricerche sulla radioattività, la spontaneità dell'irraggiamento dell'uranio portava a chiedersi quale potesse essere la sorgente dell'energia che si manifestava negli effetti prodotti da queste sostanze, energia ad emissione molto piccola secondo ogni evidenza, ma la cui origine rimaneva misteriosa. Diverse ipotesi sono state allora proposte in grado di fornire una spiegazione del fenomeno. Ho segnalato le diverse ipotesi possibili in un articolo di molti anni fa su tale questione<sup>1</sup>. Queste ipotesi erano le seguenti:

- (1) L'irraggiamento è una emissione di materia accompagnata da una perdita di peso delle sostanze radioattive.
- (2) L'irraggiamento è accompagnato da una diminuzione dell'energia utilizzabile delle sostanze radioattive. La radioattività apparterrebbe, per esempio, agli elementi di grande peso atomico la cui evoluzione non sarebbe ancora completata.
- (3) L'irraggiamento è una emissione secondaria provocata da raggi analoghi ai Röntgen. Questi raggi eccitatori esisterebbero nello spazio e non sarebbero assorbiti se non da elementi di grande peso atomico.
- (4) L'irraggiamento sarebbe prodotto alle spese del calore del mezzo dell'ambiente circostante, contrariamente al principio di Carnot. Si avrebbe così l'esempio di una meccanismo sufficientemente piccolo per trasformare in lavoro esterno la forza viva delle molecole. L'irraggiamento sarebbe, in qualche modo, il riflesso del moto non coordinato delle molecole.

Le ipotesi 1° e 2° sono ammesse dalla teoria di disgregazione degli elementi radioattivi. L'ipotesi 3° ha dato luogo a qualche esperienza di controllo che è stata citata nel Cap. IV, e i cui risultati non si sono mostrati favorevoli all'ipotesi.

Una ipotesi analoga alla 4° è stata proposta da M. Crookes che supponeva che l'energia liberata dalle sostanze radioattive fosse sottratta all'energia cinetica delle molecole del gas circostante<sup>2</sup>. Tuttavia MM. Elster e Geitel hanno trovato che l'irraggiamento non è più intenso nell'aria, a pressione atmosferica, rispetto al miglior vuoto ottenibile<sup>3</sup>.

L'interesse teorico della natura della radioattività si è trovato considerevolmente accresciuto dopo la scoperta delle sostanze fortemente radioattive che producono un'emissione di energia assai più importante di quella osservata con l'uranio. In una conferenza svoltasi nel giugno 1900, a Parigi, ho avuto l'occasione di ritornare sulle possibili cause dei fenomeni radioattivi<sup>4</sup>, e di insistere sul fatto che si potevano considerare principalmente due ipotesi fondamentali. L'una era quella secondo la quale l'emissione di energia delle sostanze radioattive era considerata come incompatibile con i principi dell'energetica, in particolare con il principio di Carnot. L'altra ipotesi, presa in particolare considerazione, era quella secondo la quale gli atomi radioattivi sono in via di trasformazione. Ecco come era esposta: ■La sostanza radioattiva sarà della materia in cui vige uno stato di moto interno violento, della materia che si sta disgregando. Se è così, il radio deve perdere costantemente peso... Adottando questa teoria siamo tenuti ad ammettere che la materia radioattiva non si trova in uno stato chimico ordinario; gli atomi non si sono formati allo stato stabile, poiché vengono irraggiate particelle più piccole dell'atomo, e i sub-atomi sono in movimento. La materia radioattiva subisce quindi una trasformazione chimica che è la sorgente dell'energia irraggiata; ma non si tratta di una consueta trasformazione chimica, poiché esse lasciano l'atomo invariato. Nella materia radioattiva, vi è qualche cosa che si modifica, è per forza di cose l'atomo, poiché è all'atomo che è connessa la radioattività<sup>5</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>M. Curie, Rev. Gén. des Sc., 1899.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Crookes, Comptes rendus, 1899.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Elster e Geitel, Wied. Ann., 1898.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>M. Curie, Revue scientifique, 1900.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Queste righe da me scritte nel 1900, d'accordo con P. Curie, dimostrano in modo chiaro che, già in quest'epoca, una teoria della trasmutazione atomica degli elementi radioattivi ci appariva del tutto probabile. Se P. Curie ha continuato ad esaminare anche la possibilità di altre interpretazioni, è perché la questione era ancora lontana dall'essere chiarita dal punto di vista sperimentale. P. Curie ha mantenuto, per alcuni anni, nelle sue pubblicazioni, una forma molto generale del concetto di fenomeni radioattivi.

Si può d'altronde sottolineare che la teoria, secondo la quale tutta la produzione o distruzione di radioattività è legata alla produzione o disintegrazione di atomi radioattivi, ammette come base essenziale il fatto sperimentale che la radioattività è un fenomeno atomico. Da questo

base essenziale il fatto sperimentale che la radioattività è un fenomeno atomico. Da questo punto di vista la teoria delle trasformazioni dei corpi radioattivi offre una naturale estensione delle idee fondamentali che ci hanno portato, P. Curie ed io, alla scoperta del polonio e del radio.

Lo studio dei raggi  $\beta$  e della loro identificazione con i raggi catodici ha dato luogo a diverse visioni di un atomo radioattivo. È così che M. Perrin<sup>6</sup> propose per un atomo l'immagine di un piccolo sistema planetario nel quale i corpuscoli più lontani dal centro di attrazione si potrebbero allontanare più facilmente. Becquerel<sup>7</sup> propose di considerare l'atomo come composto di particelle cariche positivamente o negativamente, conformemente alle teorie di M. J. J. Thomson; le particelle cariche negativamente costituiranno i raggi  $\beta$ , le particelle cariche positivamente i raggi  $\alpha$ , e vi sarebbero anche particelle non cariche costituenti l'emanazione e in grado di formare un deposito materiale di radioattività indotta sui corpi solidi; le particelle di questo deposito subirebbero a loro volta una suddivisione accompagnata da una emissione di raggi materiali.

M. Rutherford ha ammesso, dal 1900, che le emanazioni e i depositi di radioattività indotta erano di natura materiale. In seguito alle loro esperienze sulla natura chimica delle emanazioni, MM. Rutherford e Soddy le assimilarono a gas inerti della famiglia dell'argon. Infine, al corrente delle ricerche sulla separazione del torio X a partire dal torio, questi stessi scienziati hanno ammesso, nel 1902<sup>8</sup>, che il torio X è una sostanza chimica distinta dal torio e da esso prodotta in modo continuo, ma che subisce nello stesso tempo una disintegrazione spontanea in base ad una legge caratteristica. La radioattività costante del torio risulta così da un equilibrio tra la produzione del torio X e la sua disintegrazione spontanea. MM. Rutherford e Soddy hanno considerato che la radioattività è dovuta, in modo generale, ad una disintegrazione atomica. Risultava, inoltre, da un lavoro di M. Rutherford nel 1905, che i raggi  $\alpha$  sono, con tutta probabilità, particelle cariche positivamente, di dimensione atomica, emesse con grande velocità dalle sostanze radioattive. Si poteva quindi ammettere che l'origine di una tale particella comporta la distruzione dell'atomo dal quale proviene. Diverse esperienze sulle emanazioni radioattive (diffusione, condensazione a bassa temperatura, discioglimento in liquidi, ecc) avevano nello stesso periodo appoggiato l'ipotesi sulla natura materiale delle emanazioni radioattive. Basandosi sull'insieme di questi fatti, MM. Rutherford e Soddy hanno esposto, nel 1903, una teoria dettagliata dei fenomeni della radioattività, considerata come risultato dalla disintegrazione degli atomi; essi hanno indicato nello stesso tempo diverse conseguenze della teoria proposta<sup>9</sup>.

La scoperta dell'emissione spontanea di calore da parte del radio, di P. Curie e M. Laborde, risale al 1903<sup>10</sup>. Questa scoperta molto importante ha mostrato come è considerevole l'emissione di energia dal radio. Un grammo atomo di radio libera in ogni ora una quantità di calore paragonabile a quello emesso dalla combustione nell'ossigeno di un grammo atomo di idrogeno. P. Curie e M. Laborde si esprimevano al riguardo così: ■L'emissione continua di una tale quantità di calore non si può spiegare con una trasformazione chimica ordinaria, Se si ricerca l'origine della produzione di calore in una trasformazione interna, questa trasformazione deve essere di natura più profonda e deve essere dovuta ad una modifica dello stesso atomo di radio. Una siffatta trasformazione, se esiste, avviene con estrema lentezza, poiché le proprietà del radio non subiscono variazioni notevoli nel corso di parecchi anni. Se quindi l'ipotesi precedente era esatta, l'energia messa in gioco nella trasformazione degli atomi sarà straordinariamente grande■. P. Curie e M. Laborde indicano nella stessa Nota che l'emissione di calore potrebbe pure spiegarsi ammettendo che il radio utilizzi una energia esterna.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Perrin, Revue scientifique, 1901.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Becquerel, Comptes rendus, 1901.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Rutherford e Soddy, Phil. Mag., 1902.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Rutherford e Soddy, Phil. Mag,m 1903.

 $<sup>^{10}\</sup>mathrm{Curie}$ e Laborde, Comptes rendus, marzo 1903.

Nello stesso periodo, M J. J. Thomson sosteneva l'opinione secondo la quale l'emissione di energia del radio doveva essere attribuita ad una trasformazione atomica, e evidenziava che le quantità di energia messe in gioco nelle contrazioni di atomi poteva essere considerevole<sup>11</sup>.

Infine, è nel 1903 che si ha la scoperta di MM. Ramsay e Soddy del fatto estremamente importante che il radio produce con continuità elio<sup>12</sup>. Si otteneva così per la prima volta la formazione di un elemento chimico ugualmente ben definito, l'elio, a partire da un altro elemento chimico ugualmente ben definito e dotato di radioattività, il radio, ed era un argomento per così dire decisivo in favore della teoria di trasmutazione delle sostanze radioattive.

Si vede quanto è considerevole il numero dei fatti acquisiti verso l'anno 1903, e quanto importante è il movimento di idee che ne fu la conseguenza. Una base più solida era stabilita per la teoria della trasformazione atomica delle sostanze radioattive. Questa teoria, sotto la forma precisa datagli da M. Rutherford e Soddy, si è mostrata di grande utilità per la ricerca sperimentale ed è stata verificata in dettaglio in un gran numero di punti, alcuni dei quali molto importanti. A MM. Rutherford e Soddy si devono numerose idee ardite e ingegnose che hanno dato vita concreta alla teoria, e sono servite da punto di partenza di numerose ricerche. Citiamo, per esempio, l'opinione che le emanazioni sono gas radioattivi e che le radioattività indotte sono dovute a depositi di sostanze solide; che la radioattività indotta ad evoluzione lenta del radio è dovuta a materiali che possono essere identificati con corpi radioattivi contenuti nei minerali di uranio, e che in particolare il polonio è un prodotto della disgregazione del radio; che il radio si deve formare in modo continuo nei minerali di uranio, che le particelle  $\alpha$  sono atomi di elio. Diversi calcoli approssimati proposti da M. Rutherford, si sono mostrati di grande aiuto per i progressi della teoria.

#### 8.2. Teoria della trasformazione di una solo sostanza

Le basi della teoria possono essere presentate come segue:

(1) Tutta la materia radioattiva semplice si disintegra spontaneamente secondo una legge esponenziale propria e che può servire a caratterizzarla. Se  $N_0$  atomi di questa materia esistono al tempo t = 0 e N atomi al tempo t, si avrà

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

dove  $\lambda$  è una costante caratteristica, detta *costante radioattiva* della sostanza considerata, ed e è la base dei logaritmi naturali. Si ha, nello stesso tempo,

$$\frac{dN}{dt} = -N_0 \lambda e^{-\lambda t} = -\lambda N$$

Di conseguenza il numero di atomi che si disintegrano nell'unità di tempo è una frazione sempre identica e uguale a  $\lambda$  del numero N di atomi presenti nel periodo considerato. Una reazione chimica che si produce secondo questa legge, cioè una reazione tale che la velocità di reazione sia, in ogni istante, proporzionale al numero delle molecole della sostanza che subisce la trasformazione, si chiama in chimica una *reazione monomolecolare irreversibile*.

Il tempo necessario affinché il numero degli atomi dimezzi è pure una costante caratteristica della trasformazione. Questo tempo T, che si può chiamare *periodo*, si calcola scrivendo

$$e^{-\lambda T} = \frac{1}{\lambda}$$
  $T = \frac{\log 2}{\lambda \log e}$ 

dove log indica il logaritmo decimale.

Si può infine definire una terza costante legata a  $\lambda$  e a T, che può sempre fungere da

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Thomson, Nature, 1903.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>Ramsay e Soddy, Nature, 1903.

costante caratteristica della trasformazione. Per questo la si può scrivere

$$N = N_0 e^{-\frac{I}{\theta}}$$

e la costante  $\theta$  è allora un tempo che si può chiamare *vita media* della sostanza. Sia, infatti, N il numero di atomi esistenti al tempo t. Il numero di atomi distrutti nel tempo dt è uguale a  $\lambda Ndt$ ; questi atomi sono esistiti per il tempo t. Di conseguenza la vita media di un atomo si calcolerà con la formula

$$\frac{1}{N_0}\sum t\lambda Ndt = \frac{1}{N_0}\int_0^\infty \lambda Ntdt = \frac{\lambda}{N_0}\int_0^\infty N_0 t e^{-\lambda t} dt = \frac{1}{\lambda} = \theta$$

L'integrale  $\int_0^\infty \lambda Nt dt$  rappresenta l'area S compresa tra la curva N = f(t) e gli assi. Il tempo  $\theta$  è una ascissa media tale che  $N_0 \theta = S$ . Si ha, per esempio, per l'emanazione del radio,

 $\lambda = 2,085 \cdot 10^{-6} s^{-1}$  T = 3,85 giorni  $\theta = 5,55 \text{ giorni} = 133,2 \text{ ore}$ 

(2) L'irraggiamento di una sostanza radioattiva semplice è proporzionale al numero di atomi che si disintegrano nell'unità di tempo, e di conseguenza anche al numero di atomi presenti in un dato istante.

Una sostanza radioattiva che in via di distruzione conserva tuttavia inalterate le sue proprietà fino al limite di osservazione raggiungibile. È per questo che la costante radioattiva dell'emanazione del radio non dipende dalla sua concentrazione, e non si modifica al diminuire della quantità di emanazione. Se ne deve concludere che l'emanazione che rimane ancora dopo un certo tempo è esattamente della stessa natura dell'emanazione iniziale. Si vede anche che la trasformazione non può riguardare tutti gli atomi insieme, ma solo una frazione in un tempo dato. Si può immaginare che in ogni unità di tempo un certo numero di atomi si disintegrino subendo, in qualche modo, una esplosione, mentre gli atomi restanti rimangono inalterati.

Un atomo che subisce una esplosione è un atomo che, per un motivo qualsiasi, non ha più una configurazione stabile; dopo l'esplosione si ha una redistribuzione permanente o temporanea dell'atomo in una nuova configurazione che costituisce un atomo chimicamente diverso da quello iniziale.

L'irraggiamento è l'indice della trasformazione dell'atomo. Questa è accompagnata dall'espulsione di particelle materiali, che portano cariche elettriche e dotate di grandi velocità, e di emissione di perturbazioni elettromagnetiche nello spazio circostante.

## 8.3. Caso di due e tre sostanze

Diverse ipotesi si possono fare per quanto riguarda la trasformazione di una sostanza radioattiva A in un'altra sostanza radioattiva B. Si può supporre che ogni atomo della materia Adia luogo, disintegrandosi, alla produzione di n atomi di materia B. Si avrà allora, indicando con le lettere A, B i numeri degli atomi delle due sostanze al tempo t, e con a, b le loro costanti radioattive,

$$A = A_0 e^{-at}$$

dove  $A_0$  è il valore di A al tempo t = 0,

(8.3.1) 
$$\frac{dA}{dt} = -aA$$

Ogni atomo di A produce, distruggendosi,  $n_1$  atomi di B, dove velocità di distruzione spontanea è uguale a bB. Si avrà quindi per B

$$\frac{dB}{dt} = n_1 a A - bB$$

Se A si distrugge molto lentamente, rimane pressoché costante e si può allora porre

$$n_1 a A = \Delta$$

Se inoltre si ha B = 0 per t = 0, si trova

$$B = B_0 \left( 1 - e^{-bt} \right) \quad con \quad B_{\infty} = \frac{\Delta}{b}$$

Questo è il caso che abbiamo già trattato per stabilire la legge di accumulazione dell'emanazione del radio in un contenitore chiuso.

Quando le velocità di distruzione di  $A \in B$  sono confrontabili, i numeri di atomi di  $A \in B$  al tempo t si calcolano risolvendo il sistema di equazioni differenziali

(8.3.2) 
$$\begin{cases} \frac{dA}{dt} = -aA\\ \frac{dB}{dt} = -bB + n_1 aA \end{cases}$$

Essendo il valore di A noto attraverso la formula 8.3.1, il valore ottenuto per B è il seguente:

$$B = \frac{n_1 a A_0}{b - a} e^{-at} + \left( B_0 + \frac{n_1 a A_0}{a - b} \right) e^{-bt}$$

essendo  $A_0 eB_0$  i rispettivi valori di A e B al tempo zero. Si può considerare B come la somma di due termini

$$B = B_1 + B_2$$
$$B_1 = \frac{n_1 a A_0}{b - a} \left( e^{-at} - e^{-bt} \right) \qquad B_2 = B_0 e^{-bt}$$

Il termine  $B_1$ , corrisponde alla quantità di B che all'istante t risulta dalla trasformazione di A inizialmente presente. La soluzione si deduce così dal sistema quando si ammettono le condizioni iniziali

$$A = A_0 \quad B = 0 \quad per \ t = 0$$

Il termine  $B_2$  rappresenta la quantità di B che rimane ancora dopo il tempo t della quantità  $B_0$  inizialmente presente. Questa soluzione è della stesso forma di quella della 8.3.1. Essa rappresenta la soluzione completa del sistema con le condizioni iniziali

$$A = 0$$
  $B = B_0$  per  $t = 0$ 

In queste condizioni, infatti, il sistema si semplifica e si riduce ad una sola equazione analoga alla 8.3.1

$$\frac{dB}{dt} = -bB$$

Esaminiamo ora il caso di tre sostanze A, B, C presenti inizialmente in quantità  $A_0, B_0, C_0$ , e proviene ognuna dalla trasformazione della precedente. I valori di A, B, C al tempo t soddisfano il sistema di equazioni differenziali (409)

(8.3.3) 
$$\begin{cases} \frac{dA}{dt} = -aA\\ \frac{dB}{dt} = -bB + n_1 aA\\ \frac{dC}{dt} = -cC + n_2 bB \end{cases}$$

essendo  $n_1$  il numero di atomi di B provenienti da un atomo di A, e  $n_2$  il numero di atomi di C provenienti da un atomo di B.

I valori di A e di B sono noti con il precedente calcolo, per cui basta trovare il valore di C. Si ottiene (409)

$$C = C_1 + C_2 + C_3$$
  

$$C_1 = n_1 n_2 a b A_0 \left[ \frac{e^{-at}}{(b-a)(c-a)} + \frac{e^{-bt}}{(a-b)(c-b)} + \frac{e^{-ct}}{(a-c)(b-c)} \right]$$
  

$$C_2 = \frac{n_2 b B_0}{c-b} \left( e^{-bt} - e^{-ct} \right)$$
  

$$C_3 = C_0 e^{-ct}$$

Il termine  $C_1$ , rappresenta la quantità di materia C che all'istante t risulta dalla trasformazione della sostanza A inizialmente presente.

Il termine  $C_2$  rappresenta la quantità di materia C che all'istante t risulta dalla trasformazione della materia B inizialmente presente.

Il termine  $C_3$  rappresenta la quantità di materia C che all'istante t resta della quantità  $C_0$  inizialmente presente.

Si può evidenziare che il termine  $C_2$  è la soluzione di un sistema analogo al 8.3.2, e deducibile dal sistema 8.3.3 per eliminazione di tutti i termini relativi ad A. Il termine  $C_2$  è la soluzione di una equazione analoga a 8.3.1, alla quale si riduce il sistema 8.3.3, quando si sopprimono tutti i termini relativi ad A e a B.

È d'altronde evidente che se la materia C è inizialmente presente da sola, la quantità di questa sostanza all'istante t, data da  $C_3$ , corrisponde al problema di una sola sostanza; se la materia C deriva da una materia B che era anche presente all'istante iniziale, bisogna aggiungere alla soluzione  $C_3$  una soluzione  $C_2$ , corrispondente al problema di due sostanze, e se la sostanza B deriva da una sostanza A presente all'inizio, si aggiunge un nuovo termine  $C_1$  ai precedenti, che corrisponde solo al problema delle tre sostanze.

La soluzione completa per C è una combinazione lineare delle tre funzioni esponenziali  $e^{-at}, e^{-bt}, e^{-ct}$ .

#### 8.4. Caso generale

Le formule relative a due, tre e quattro sostanze sono state date da P. Curie<sup>13</sup>, da M. Rutherford<sup>14</sup> e da M. Grüner<sup>15</sup>. I risultati ottenuti possono essere generalizzati per il caso di un numero qualsiasi m di sostanze derivanti l'una dall'altra per trasformazioni successive (*famiglia di sostanze radioattive*).

Indichiamo con

$$N_1, N_2, ..., N_i, ..., N_m$$

il numero di atomi all'istante t; con

$$\lambda_1, \lambda_2, ..., \lambda_i, ..., \lambda_m$$

le costanti radioattive; con

$$n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots; n_{m-1}$$

il numero degli atomi radioattivi simili tra loro, prodotti per disintegrazione degli atomi considerati.

Si dovrà risolvere il sistema di equazioni

(8.4.1) 
$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1 \\ \frac{dN_1}{dt} = -\lambda_2 N_2 + n_2 \lambda_2 N_1 \\ \dots & \dots \\ \frac{dN_1}{dt} = -\lambda_m N_m + n_{m-1} \lambda_{m-1} N_{m-1} \end{cases}$$

La soluzione che fornisce  $N_m$  è una combinazione lineare di *m* funzioni esponenziali, caratterizzate dagli *m* coefficienti  $\lambda$ .

Questa soluzione si può mettere sotto la forma di una somma di m termini

$$(8.4.2) N_m = N_{m,1} + N_{m,2} + \dots + N_{m,r}$$

 $<sup>^{13}</sup>$ P. Curie, Comptes rendus, 1903 e 1904.

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>Rutherford, Radioattività.

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Grüner, Arch. des Sc. phys. er nat., 1907.

Il termine  $N_{m,1}$  rappresenta la quantità di  $N_m$  che all'istante t risulta dalla trasformazione della materia 1. Sia  $N_{1,0}$  la quantità di questa sostanza all'istante 0. Si trova

$$N_{m,1} = n_1 n_2 \dots n_{m-1} \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{m-1} N_{1,0} \left[ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1) (\lambda_3 - \lambda_2) \dots (\lambda_m - \lambda_1)} + \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_3 - \lambda_2) \dots (\lambda_m - \lambda_2)} + \dots + \frac{e^{-\lambda_m t}}{(\lambda_1 - \lambda_m) (\lambda_2 - \lambda_m) \dots (\lambda_{m-1} - \lambda_m)} \right]$$

Il termine seguente  $N_{m,2}$  corrisponde al termine che si scrive nella soluzione di un problema in cui intervengono le (m-1) sostanze 2, 3, ..., m. Si può quindi scrivere applicando la stessa formula generale

$$N_{m,2} = n_2 n_3 \dots n_{m-1} \lambda_2 \lambda_3 \dots \lambda_{m-1} N_{2,0} \left[ \frac{e^{-\lambda_2 t}}{(\lambda_3 - \lambda_2) \dots (\lambda_m - \lambda_1)} + \dots + \frac{e^{-\lambda_m t}}{(\lambda_2 - \lambda_m) \dots (\lambda_{m-1} - \lambda_m)} \right]$$

I termini seguenti si ottengono con lo stesso procedimento fino all'ultimo per il quale si trova

$$N_{m,m} = N_{m,0}e^{-\lambda_m t}$$

I risultati teorici precedenti permettono di trovare la soluzione di tutti i problemi relativi alle trasmutazioni radioattive. Ecco alcune applicazioni:

1° Si consideri una famiglia di m sostanze radioattive, di cui esista solo la prima al tempo t = 0. Quali saranno all'istante t le rispettive quantità di tutte le sostanze?

La soluzione di questo problema è fornita direttamente dalla teoria. Basta porre nelle formule

$$N_{2,0} = N_{3,0} = \dots = N_{m,0} = 0$$

Si trova

$$\begin{cases} N_{1} = N_{1,1} = N_{1,0}e^{-\lambda_{1}t} \\ N_{2} = N_{2,1} = n_{1}\lambda_{1}N_{2,0}\left(\frac{e^{-\lambda_{1}t}}{\lambda_{2}-\lambda_{1}} + \frac{e^{-\lambda_{1}t}}{\lambda_{1}-\lambda_{2}}\right) \\ \dots \\ N_{m} = N_{m,1} = n_{1}n_{2}\dots n_{m,1}\lambda_{1}\lambda_{2}\dots\lambda_{m-1}N_{1,0}\left[\frac{e^{-\lambda_{1}t}}{(\lambda_{2}-\lambda_{1})\dots(\lambda_{m}-\lambda_{1})} + \dots + \frac{e^{-\lambda_{m}t}}{(\lambda_{1}-\lambda_{m})\dots(\lambda_{m-1}-\lambda_{m})}\right]$$

2° Si lascia che avvenga durante il tempo  $\tau$  l'evoluzione considerata nel problema precedente. si separa poi il materiale iniziale restante (porzione I) dai materiali derivati (porzione II). Quali saranno all'istante t, a partire dalla separazione, le quantità di questi materiali nella porzione II?

Questo problema si riconduce al precedente se si evidenzia che l'evoluzione dell'insieme dei materiali nelle porzioni I e II non è alterata dalla separazione. La quantità di una sostanza qualsiasi nella porzione II all'istante t è la differenza tra la quantità di questa stessa sostanza e dell'insieme e tra la quantità presente nella porzione I. L'evoluzione della porzione I avviene allo stesso modo del problema già trattato, essendo modificata solo la quantità iniziale del materiale primario; questa quantità vale  $N_{1,0}e^{-\lambda_1\tau}$ .

La quantità della sostanza di ordine m presente nell'insieme all'istante t è

$$n_1n_2...n_{m-1}\lambda_1\lambda_2...\lambda_{m-1}N_{1,0}\left[\frac{e^{-\lambda_1(t+\tau)}}{(\lambda_2-\lambda_1)...(\lambda_m-\lambda_1)}+...+\frac{e^{-\lambda_m(t+\tau)}}{(\lambda_1-\lambda_m)...(\lambda_{m-1}-\lambda_m)}\right]$$

La quantità della stessa sostanza allo stesso istante nella porzione I è

$$n_1 n_2 \dots n_{m-1} \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{m-1} N_{1,0} e^{-\lambda_1 \tau} \left[ \frac{e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_2 - \lambda_1) \dots (\lambda_m - \lambda_1)} + \dots + \frac{e^{-\lambda_m t}}{(\lambda_1 - \lambda_m) \dots (\lambda_{m-1} - \lambda_m)} \right]$$

La differenza rappresenta la soluzione del problema considerato, per quanto riguarda la sostanza di ordine m (8.4.3)

$$N_m = n_1 n_2 \dots n_{m,1} \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{m-1} N_{1,0} \left[ \frac{\left( e^{-\lambda_1 \tau} - e^{-\lambda_2 \tau} \right)}{(\lambda_1 - \lambda_2) \dots (\lambda_m - \lambda_2)} e^{-\lambda_1 t} + \dots + \frac{\left( e^{-\lambda_m \tau} - e^{-\lambda_2 \tau} \right)}{(\lambda_1 - \lambda_m) \dots (\lambda_{m-1} - \lambda_m)} e^{-\lambda_m t} \right]$$

3° Un caso particolarmente interessante è quello in cui la vita media della prima sostanza è notevolmente maggiore di quella delle sostanze derivate; in altre parole, la costante radioattiva della prima sostanza è molto piccola rispetto a tutte le altre costanti della serie. Questo è il caso dell'emanazione del radio e dei costituenti della radioattività indotta che essa produce: radio A, B, C. La quantità di una qualunque delle sostanze è, nel caso più generale, rappresentata da una somma di termini esponenziali in  $e^{-\lambda_1 t}, e^{-\lambda_2 t}$ , ecc. Dopo un tempo sufficientemente lungo rispetto alle vite medie delle sostanze 2, 3, ..., m tutti gli esponenziali divengono trascurabili rispetto a  $e^{-\lambda_1 t}$ . Si ottengono allora, a partire da uno stato iniziale qualsiasi, le soluzioni limite seguenti derivate dalle soluzioni 8.4.2 del problema generale:

(8.4.4) 
$$\begin{cases} N_1 = N_{1,0}e^{-\lambda_1 t} \\ N_2 = \frac{n_1\lambda_1N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1}e^{-\lambda_1 t} \\ \dots \\ N_m = \frac{n_1n_2\dots n_{m,1}\lambda_1\lambda_2\dots\lambda_{m-1}N_{1,0}}{(\lambda_2 - \lambda_1)\dots(\lambda_m - \lambda_1)}e^{-\lambda_1 t} \end{cases}$$

Tutte le sostanze della serie hanno quindi la stessa legge di decadimento limite che è quella della sostanza primaria. Le quantità di tutte le sostanze conservano tra loro rapporti costanti, e si dice allora che esse sono in equilibrio di regime radioattivo.

È così che la legge di decadimento dell'emanazione del radio ha potuto essere determinata dalla misura dell'irraggiamento emesso dalla radioattività indotta che l'accompagna; sono necessarie alcune ore affinché la legge esponenziale semplice caratteristica dell'emanazione si possa stabilire.

Le formule 8.4.4 si presentano sotto una forma semplificata se, nelle differenze delle costanti radioattive, si trascura  $\lambda_1$  rispetto alle altre costanti della serie. Si ottengono così valori approssimati

(8.4.5) 
$$\begin{cases} N_1 = N_{1,0}e^{-\lambda_1 t} \\ N_2 = \frac{n_1\lambda_1N_{1,0}}{\lambda_2}e^{-\lambda_1 t} \\ \dots \\ N_m = \frac{n_1n_2\dots n_{m,1}\lambda_1N_{1,0}}{\lambda_m}e^{-\lambda_1 t} \end{cases}$$

Le relazioni seguenti si hanno allora tra le quantità  $N_1, N_2, --, N_m$ :

$$N_1\lambda_1 = \frac{N_2\lambda_2}{n_1} = \dots = \frac{N_m\lambda_m}{n_1n_2\dots n_{m-1}}$$

Queste relazioni sono verificate con un grado di approssimazione tanto maggiore quanto più piccoli sono i rapporti

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2},...,\frac{\lambda_1}{\lambda_m}$$

Nel caso particolare in cui  $n_1 = n_2 = ... = n_m = 1$ , cioè nel caso in cui ogni atomo che si disintegra produce un solo atomo della sostanza successiva, queste relazioni divengono

$$N_1\lambda_1 = N_2\lambda_2 = \ldots = N_m\lambda_m$$

Il numero degli atomi delle sostanze a confronto sono quindi inversamente proporzionali alle costanti radioattive, o proporzionali alle vite medie delle sostanze.

Il numero degli atomi che si disintegrano per unità di tempo sono in questo caso gli stessi per tutte le sostanze.

La possibilità di un equilibrio di regime è determinata dalla condizione che le vite medie delle sostanze derivate siano brevi rispetto alla vita media della sostanza primaria. Il regime si stabilisce tanto più rapidamente quanto le vite medie delle sostanze derivate sono più brevi.

Quando la vita media della sostanza primaria è così lunga che il suo decadimento non può essere osservato per alcun valore accessibile di tempo, l'equilibrio di regime diviene un equilibrio radioattivo praticamente permanente, cioè le quantità delle sostanze derivate raggiungono esse stesse valori limite costanti. L'esponenziale  $e^{-\lambda_1 t}$  può in questo caso essere uguagliato all'unità per tutti i valori del tempo, e le formule 8.4.5 divengono

(8.4.6) 
$$\begin{cases} N_1 = N_{1,0} \\ N_2 = \frac{n_1 \lambda_1 N_{1,0}}{\lambda_2} \\ \dots \\ N_m = \frac{n_1 n_2 \dots n_{m,1} \lambda_1 N_{1,0}}{\lambda_m} \end{cases}$$

Questo caso è applicabile alle sostanze radioattive che si sono mostrate invariabili nei limiti dell'esperienza (radio, uranio).

Le relazioni tra le quantità delle sostanze della serie divengono allora rigorose, e queste relazioni si possono dedurre direttamente dalle equazioni differenziali 8.4.1, quando si fa intervenire la condizione di regime permanente, uguagliando a zero tutte le derivate.

Per ogni sostanza la velocità di produzione è esattamente compensata dalla velocità di disintegrazione. Poiché la sostanza primaria rimane costante, il numero  $n_1\lambda_1N_{1,0}$  di atomi della prima sostanza derivata, prodotta per unità di tempo, è pure costante. Sia  $\Delta$  questo numero che si può chiamare *tasso* della sostanza considerata. Quando la sostanza primaria è la sola presente inizialmente in quantità  $N_{1,0}$ , le quantità delle sostanze derivate all'istante *t* si ottengono sostituendo, nelle formule del problema (1),  $e^{-\lambda_1 t}$  con 1 e  $n_1\lambda_1N_{1,0}$  con  $\Delta$ .

Si trova così

(8.4.7) 
$$\begin{cases} N_1 = N_{1,0} \\ N_2 = \frac{\Delta}{\lambda_2} \left( 1 - e^{-\lambda_1 t} \right) \\ \dots \\ N_m = n_2 \dots n_{m,1} \frac{\Delta}{\lambda_m} \left[ 1 - \frac{\lambda_1 \lambda_m e^{-\lambda_1 t}}{(\lambda_3 - \lambda_2) \dots (\lambda_m - \lambda_2)} - \dots - \frac{\lambda_2 \dots \lambda_m e^{-\lambda_m t}}{(\lambda_2 - \lambda_m) \dots (\lambda_{m-1} - \lambda_m)} \right] \end{cases}$$

Per grandi valori di t si ottengono le soluzioni limite corrispondono al regime permanente

(8.4.8) 
$$\begin{cases} N_1 = N_{1,0} \\ N_2 = \frac{\Delta}{\lambda_2} \\ \dots \\ N_m = n_1 n_2 \dots n_{m,1} \frac{\Delta}{\lambda_m} \end{cases}$$

Se dopo il tempo  $\tau$  si separa la sostanza primaria costante delle sostanze derivate che si sono accumulate, la legge di evoluzione di queste ultime si ottiene dalle formule del problema (2) nelle quali si è posto

$$e^{-\lambda_1 t} = 1$$

е

$$n_1\lambda_1N_{1,0} = \Delta$$

Si ottengono così le seguenti formule: (8 4 9)

$$N_{2} = \frac{\Delta}{\lambda_{2}} \left( 1 - e^{-\lambda_{1}t} \right) e^{-\lambda_{1}t}$$

$$N_{m} = n_{2} \dots n_{m,1} \frac{\Delta}{\lambda_{m}} \left[ \frac{\lambda_{3} \dots \lambda_{m}}{(\lambda_{3} - \lambda_{2}) \dots (\lambda_{m} - \lambda_{2})} \left( 1 - e^{-\lambda_{1}t} \right) e^{-\lambda_{1}t} + \dots - \frac{\lambda_{2} \dots \lambda_{m}}{(\lambda_{2} - \lambda_{m}) \dots (\lambda_{m-1} - \lambda_{m})} \left( 1 - e^{-\lambda_{1}t} \right) e^{-\lambda_{m}t} \right]$$

Se si fa in modo che si stabilisca il regime permanente prima di separare la sostanza primaria, si può porre  $\tau = \infty$ , e le formule precedenti divengono

(8.4.10) 
$$\begin{cases} N_2 = \frac{\Delta}{\lambda_2} e^{-\lambda_1 t} \\ \dots \\ N_m = n_2 \dots n_{m,1} \frac{\Delta}{\lambda_m} \left[ \frac{\lambda_3 \dots \lambda_m}{(\lambda_3 - \lambda_2) \dots (\lambda_m - \lambda_2)} e^{-\lambda_1 t} + \dots - \frac{\lambda_2 \dots \lambda_m}{(\lambda_2 - \lambda_m) \dots (\lambda_{m-1} - \lambda_m)} e^{-\lambda_m t} \right] \end{cases}$$

Confrontando le formule 8.4.10 e 8.4.7, si trova che i termini che si corrispondono hanno una costante per tutti i valori del tempo. Queste somme rappresentano i valori delle soluzioni limite 8.4.8. Ne risulta la seguente proposizione del tutto generale:

Quando una famiglia di sostanze radioattive deriva da un sostanza primaria costante, e quando si considera l'evoluzione della famiglia a partire da uno stato iniziale in cui la sostanza primaria è la sola presente, la quantità di ogni sostanza derivata tende verso un limite che corrisponde all'equilibrio radioattivo, e l'eccesso della quantità che corrisponde all'equilibrio sulla quantità realmente presente decresce per ogni sostanza secondo una certa legge. Se, dopo aver ottenuto l'equilibrio, si separa la sostanza primaria, la quantità di ogni sostanza derivata decresce secondo una certa legge, e questa legge è la stessa della precedente. *Le due evoluzioni considerate sono dette complementari*. Se si rappresenta con una curva la legge di variazione rispetto al tempo per una delle sostanza in ciascuna delle due evoluzioni, la somma delle relative ordinate, nelle due curve, per uno stesso valore del tempo rimane costante e misura la quantità di questa sostanza nell'equilibrio radioattivo. *Le due curve sono dette complementari*.

La stessa proposizione si applica agli equilibri di regime ad un livello di approssimazione tanto maggiore quanto l'evoluzione della sostanza primaria è più lenta.

La teoria delle trasformazioni radioattive che è stata esposta suppone che la disintegrazione degli atomi di una sostanza radioattiva semplice comporti la formazione diretta di una sola specie di atomi radioattivi. Questa ipotesi si è mostrata, in generale, sufficiente; tuttavia non sembra in grado di rendere conto della parentela probabile tra la famiglia dell'attinio da una parte, e le famiglie dell'uranio e del radio, dall'altra. L'attività relativa attribuibile all'attinio e ai suoi derivati nei minerali di uranio è minore di quella che si potrebbe prevedere in base all'ipotesi precedente. Si è così portati a considerare la possibilità di altre modalità di trasformazione, nelle quali due specie di atomi radioattivi possono derivare direttamente da una stessa sostanza primaria; la disintegrazione è allora detta *multipla*. Si può pensare a due modi di disintegrazione multipla:

1° Un atomo radioattivo di una data specie produce numerosi atomi radioattivi di specie diverse; 2° tra gli atomi radioattivi di una certa specie, una data proporzione è utilizzata per la produzione di un certo elemento radioattivo, mentre un'altra parte è utilizzata nello stesso tempo per la formazione di un diverso elemento radioattivo. M. Soddy<sup>16</sup> ha mostrato che la seconda modalità di disintegrazione multipla permette di stabilire tra l'uranio, il radio e l'attinio un legame conforme ai risultati sperimentali dedotti dallo studio dei minerali di uranio.

Siano N il numero di atomi di una sostanza primaria all'istante t, e  $N_0$  il valore di N per t = 0. Supponiamo che un numero di atomi  $\lambda_1 N$  sia distrutto per unità di tempo con formazione di un pari numero di atomi di una sostanza radioattiva A, e che nello stesso tempo un numero di atomi  $\lambda_2 N$  dia origine ad una sostanza B. Indichiamo con A e B i numeri di atomi delle

<sup>16</sup>Soddy, Phil. Mag., 1909.

sostanze  $A \in B$ , e con  $a \in b$  le costanti radioattive di queste sostanze. Avremo per la sostanza primaria

$$N = N_0 e^{-a_1 \lambda_1 t}$$

Se la vita media  $\frac{1}{\lambda_1 + \lambda_2}$  della sostanza primaria è lunga rispetto alle vite medie  $\frac{1}{a}$  e  $\frac{1}{b}$  delle sostanze  $A \in B$ , si potrà stabilire un equilibrio radioattivo, e in questo caso si avrà

$$aA = \lambda_1 N$$
  $bB = \lambda_2 N$   $\frac{aA}{bB} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ 

Il numero di atomi delle sostanze  $A \in B$  che subiscono durante lo stesso tempo la disintegrazione spontanea stanno nel rapporto delle costanti radioattive  $\lambda_1 \in \lambda_2$  relative ai due modi di disintegrazione. Questi numeri possono essere assai diversi tra loro se le costanti considerate sono pure molto diverse.

#### 8.5. Relazione tra la ionizzazione e le quantità di sostanze radioattive

La teoria suppone che l'irraggiamento di una sostanza radioattiva è proporzionale al numero di atomi distrutti per unità di tempo. Indichiamo con  $K_1, K_2, ..., K_m$  il numero di ioni prodotti in uno spazio determinato al momento della disintegrazione di un atomo. Il numero totale  $\mathcal{J}$  di ioni prodotti in questo spazio è espresso dalla formula

$$\mathscr{J} = K_1\lambda_1N_1 + K_2\lambda_2N_2 + \ldots + K_m\lambda_mN_m$$

Il numero di ioni così prodotti in una camera di ionizzazione e sufficiente per valutare l'intensità dell'irraggiamento, dipende non solo dal numero di atomi distrutti, ma anche dai coefficienti K, che possono variare in valore relativo secondo la forma e le dimensioni della camera. Questi coefficienti si chiamano *coefficienti di attività* delle sostanze in un dato strumento di misura. Quando vi è equilibrio radioattivo, il numero di ioni prodotti dalle diverse sostanze stanno tra loro come i numeri

$$K_1, \ \frac{K_2}{n_1}, \ \ldots, \ \frac{K_m}{n_1 n_2 \ldots n_{m-1}}$$

Se si rappresenta su un grafico la variazione di  $\mathscr{J}$  in funzione del tempo, la curva ottenuta si ha aggiungendo le ordinate corrispondenti delle curve relative alle diverse sostanze e che rappresentano i prodotti  $\lambda N$  in funzione del tempo, essendo state queste ordinate preliminarmente moltiplicate per i coefficienti di attività. La curva che ne deriva per  $\mathscr{J}$  ha una forma che dipende dalla camera di ionizzazione utilizzata.

## 8.6. Indipendenza delle costanti radioattive da tutte le condizioni esterne

L'irraggiamento di una sostanza radioattiva essendo proporzionale alla quantità di questa sostanza, ogni agente in grado di seguire la legge di disintegrazione della sostanza deve assumere la legge di variazione dell'irraggiamento, esattamente allo stesso modo. Se, in particolare, una sostanza ha una attività costante, questa attività potrebbe trovarsi modificata da un agente in grado di alterare la legge di disintegrazione molto lenta di questa sostanza. Se, per esempio, la distruzione fosse resa due volte più rapida, l'attività potrebbe ancora apparire costante, ma sarebbe due volte maggiore di prima.

Non si è finora constatata alcuna influenza di questo tipo, e dobbiamo considerare che, per ora, le costanti radioattive si sono mostrate insensibili ad ogni intervento esterno. È significativo, in particolare, che queste costanti non sembrano influenzate dalla temperatura che rappresenta un fattore così importante nelle reazioni chimiche. Questo fatto è in accordo con l'ipotesi che la trasformazione delle sostanze radioattive non sarebbe di natura molecolare, ma potrebbe essere una trasformazione atomica, e le proprietà dell'atomo non dipendono dalla temperatura. L'indipendenza dell'irraggiamento dalla temperatura fu verificato da H. Becquerel per l'uranio e da P. Curie per il radio.

Esperienze dirette fatte da P. Curie sulla legge di decadimento dell'emanazione del radio hanno mostrato che questa è indipendente dalla temperatura tra  $-180^{\circ}$  e  $450^{\circ}$ . M. rutherford

ha osservato che la legge di disintegrazione dell'emanazione del torio non è modificata alla temperatura dell'elio liquido.

L'effetto della temperatura sulla radioattività indotta del radio è stata oggetto di numerosi lavori. Il deposito attivo del radio è complesso, e le esperienze non hanno sempre una semplice interpretazione. Tuttavia non vi sono per ora ragioni sufficienti per pensare che le costanti radioattive delle sostanze che costituiscono questo deposito possano essere alterate dall'azione della temperatura.

I tentativi fatti per esaminare l'influenza di pressioni molto alte sulle trasformazioni radioattive non hanno dato risultato positivi.

Diverse esperienze, relative al trattamento chimico delle sostanze radioattive o dei depositi di radioattività indotta, sono a favore dell'ipotesi che lo stato di combinazione chimica e l'influenza di agenti chimici non modifichino le costanti radioattive. È così che il deposito radioattivo del torio decresce in soluzione secondo la stessa legge di quando non è disciolto; l'emanazione del radio conserva la sua legge di decadimento quando è sottoposta all'azione di agenti chimici molto energici. Si possono citare esempi di questa natura; tuttavia le esperienze non sono, in generale, di grande precisione, e effetti poco importanti potrebbero passare inosservati.

Infine si può dire che le costanti radioattive sembrano indipendenti dalla concentrazione della materia attiva entro limiti molto grandi. Le esperienze sull'emanazione del radio sono particolarmente dimostrative a questo riguardo, essendo stata variata la concentrazione in un rapporto da 1 a  $10^{13}$ .

P. Curie ha fatto notare che se le costanti radioattive sono indipendenti dalle condizioni sperimentali in modo assoluto, queste possono servire per stabilire *campioni di tempo assoluto*.

#### 8.7. Considerazioni a sostegno della trasformazione atomica dei corpi radioattivi.

Ecco un riassunto delle considerazioni che portano per ora ad adottare la teoria della trasformazione atomica:

1° La teoria di una trasformazione atomica delle sostanze radioattive interpreta bene l'emissione considerevole di energia osservata per il radio, e il fatto che l'emissione non è influenzata dalla temperatura e si manifesta ancora alla temperatura dell'idrogeno liquido, alla quale qualunque attività chimica è di solito bloccata. Questa teoria spiega nello stesso tempo l'indipendenza dell'irraggiamento dalla temperatura.

2° I raggi emessi sono di natura corpuscolare. I raggi assorbibili sono costituiti, in larga parte, da particelle  $\alpha$  che hanno dimensioni atomiche. L'espulsione di una tale particella deve comportare la distruzione dell'atomo.

3° Vi è continua produzione di elio e di altri elementi radioattivi. Vi è dunque certamente formazione di un elemento chimico distinto in presenza di un altro elemento chimico distinto. Inoltre si è stabilito che le particelle  $\alpha$  sono atomi di elio. Si può quindi ammettere che gli atomi di radio producono atomi di elio.

4° La teoria comprende tutte le manifestazioni di attività temporanea: polonio, emanazioni radioattive, radioattività indotta, torio X, uranio X, attinio X, ecc, e ne fornisce una semplice spiegazione. Essa rende conto pure degli aumenti e delle diminuzioni di attività che si possono osservare. Tutti i fenomeni di attività temporanea hanno del resto un carattere tale da farli sembrare connesse a sostanze materiali o gassose.

5° La teoria è in accordo con l'ipotesi fondamentale secondo la quale la radioattività è un fenomeno atomico. Essa sviluppa questa ipotesi e la estende ai fenomeni di attività temporanea, considerati come appartenenti a sostanze chimiche distinte. Essa riceve una conferma importante nei lavori recenti che mostrano senza dubbio come l'emanazione del radio sia un gas isolabile e caratterizzato da un proprio spettro.

6° La radioattività costante dell'uranio, del radio, dell'attinio, del torio, non è in disaccordo con la teoria. Basta ammettere che la disintegrazione di queste sostanze è molto lenta. I lavori recenti sulla produzione del radio nei minerali radioattivi hanno confermato l'ipotesi che il radio segue una legge di decadimento spontaneo.

NOTA. M. Rutherford ha ammesso che certe trasformazioni radioattive possono aver luogo senza emissione di raggi. Le esperienze tendono a provare sempre più che esistono effettivamente trasformazioni che non comportano alcuna emissione di raggi  $\alpha$ , ma che vi sia sempre almeno emissione di raggi  $\beta$ . Tuttavia la possibilità di una trasformazione atomica non accompagnata da irraggiamento non è evidentemente esclusa. Se una sostanza inattiva si trasforma in una pure inattiva, ciò non si potrà constatare con i procedimenti di studio della radioattività, ma si potrà constatare la trasformazione di una sostanza inattiva in una attiva, alcuni esempi dei quali vedremo nel seguito di questa Opera.

#### 8.8. Scarto a partire dalla semplice legge delle trasformazioni radioattive

Abbiamo visto che, in base alla teoria adottata, ogni sostanza radioattiva semplice si trasforma secondo una legge tale che il numero di atomi distrutti nell'unità di tempo è proporzionale al numero di atomi presenti. Una simile legge esprime semplicemente che la probabilità affinché un atomo si trovi distrutto durante un tempo dato è la stessa per tutti gli atomi e indipendente dal loro numero, essendo tale probabilità proporzionale al tempo di osservazione. È quindi una cosa diversa da una *legge media* o *legge dei grandi numeri*, e ci si deve aspettare che non sia verificata se non con una certa approssimazione, tanto maggiore quanto maggiore è il numero di atomi che viene coinvolto.

Non potendo precisare le cause che determinano in un momento dato la disintegrazione di un certo atomo, ammettiamo che queste cause sono regolate dalla legge dei grandi numeri, e che la disintegrazione di un atomo individuale è l'effetto del caso.

M. E. v. Schweidler ha applicato a questo problema le formule del calcolo delle probabilità<sup>17</sup>. Sia  $\lambda dt$  la probabilità che un atomo si disintegri nel tempo dt; se questa probabilità è supposta indipendente dall'istante considerato e dal numero di atomi,  $\lambda$  è una costante, e se si indica con N il numero di atomi e con -dN il numero di quelli che si sono disintegrati nel tempo dt, si avrà

$$\frac{dN}{N} = \lambda dt$$
$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

essendo  $N_0$  il numero di atomi al tempo t = 0.

La legge di decadimento così ottenuta è quindi proprio quella che si ammette per una sostanza radioattiva semplice. Tuttavia è solo una legge limite per un gran numero di atomi. Praticamente, ci sono scarti a partire da questa legge, e il valore di N deve presentare oscillazioni attorno ad valore medio al tempo t che è assegnato dalla formula precedente. Queste oscillazioni si traducono in oscillazioni proporzionali dell'irraggiamento attorno al valore medio al tempo t che è dato da una legge esponenziale semplice. L'importanza delle oscillazioni può essere valutata a priori.

Consideriamo una serie di intervalli di tempo uguali a  $\delta$  e il cui numero è sufficientemente grande. Se il tempo totale  $m\delta$  è piccolo rispetto alla vita media della sostanza considerata, la teoria ammette che il numero di atomi distrutti in questi intervalli di tempo sono tutti uguali tra loro. Non è così in realtà, e si verificano degli scarti tanto più significativi quanto il numero di atomi coinvolti è piccolo. Indichiamo con mZ il numero totale di atomi trasformati nel tempo  $m\delta$ , di modo che Z è il valore medio del numero di atomi distrutti nel tempo  $\delta$ . In realtà, in un particolare intervallo di tempo,  $Z + \Delta$  atomi si troveranno disintegrati, essendo  $\Delta$  lo scarto a partire dal valore medio per l'intervallo di tempo considerato. Si chiama *scarto relativo* il rapporto

$$i = \frac{\Delta}{Z}$$

 $<sup>^{17}\</sup>mathrm{E.}$ v. Schweidler, Congresso di Radiologia, Liegi, 1905.

Ad ognuno di questi intervalli di tempo corrisponde un certo scarto relativo, e si chiama scarto relativo medio la quantità

$$\bar{i} = \sqrt{\frac{\sum i^2}{m-1}}$$

Lo scarto medio  $\overline{\Delta}$  è uguale a  $\overline{i}Z$ . Si può dimostrare che si hanno tra  $\overline{i}, \overline{\Delta}, Z$  le relazioni molto semplici

$$\overline{i} = \frac{1}{\sqrt{Z}}$$
  $\overline{\Delta} = \sqrt{Z}$ 

La relazione precedente può essere verificata con l'esperienza. Consideriamo una sostanza radioattiva che ionizza l'aria in uno strumento di misura. Le oscillazioni della velocità di disintegrazione si ripercuotono sulla ionizzazione ottenuta, e, se la si misura con i metodi consueti, si può cercare di mettere in evidenza le irregolarità della corrente. Queste irregolarità sono state effettivamente osservate. Per evidenziarle si utilizza uno strumento di misura molto sensibile, compensando nel modo più esatto possibile la corrente di ionizzazione che si studia, poiché l'ampiezza delle irregolarità è in generale solo una piccola parte della corrente stessa.

Supponiamo che si misurino le quantità di elettricità messe in libertà nella camera di ionizzazione in intervalli di tempo uguali  $\delta$ . Queste quantità sono proporzionali a numero di atomi distrutti negli stessi intervalli. Gli scarti relativi sulle quantità di elettricità raccolte sono gli stessi di quelli sul numero di atomi distrutti. Si può così determinare sperimentalmente lo scarto relativo medio  $\bar{i}$ . D'altra parte il numero Z è proporzionale alla quantità di elettricità q raccolta in media per intervallo di tempo  $\delta$ , e si ha

$$q = i\delta$$

essendo i la corrente media.

Se si conserva un valore costante a  $\delta$ ,  $\overline{i}$  deve variare in ragione inversa a  $\sqrt{i} \in \overline{\Delta}$  come  $\sqrt{i}$ .

Se la sorgente di raggi emette solo raggi  $\alpha$  (polonio), e se la disintegrazione di un atomo è accompagnata dall'emissione di una sola particella  $\alpha$ , si ha

$$q = Zne$$

essendo N il numero di ioni prodotti da una particella  $\alpha$  ed e la carica elementare; si suppone che i raggi siano completamente assorbiti nella camera di ionizzazione, e che N si trovi in tal modo ben definito. Si sa, infatti, che tutte le particelle  $\alpha$  emesse da una sostanza radioattiva semplice, distribuita in uno strato estremamente sottile, possono percorrere in aria la stessa distanza e produrre lo stesso numero di ioni lungo questo percorso.

Si ottiene quindi la funzione

$$\bar{i} = \sqrt{\frac{Ne}{i\delta}}$$

Il prodotto Ne rappresenta la quantità di elettricità liberata nel gas che assorbe una particella  $\alpha$ . Il valore di questo prodotto per una particella  $\alpha$  del polonio è di circa  $7, 5 \cdot 10^{-5} u.E.s.$ 

La formula indicata permette di prevedere il valore dello scarto medio  $\overline{i}$ , e di confrontarlo con il valore sperimentale.

Il metodo descritto è stato utilizzato da M. Kohlrausch<sup>18</sup> che operava opponendo sullo stesso strumento di misura due correnti di ionizzazione di senso inverso fornito da due campioni di polonio di attività molto vicine. Si constatava che la compensazione non può essere mantenuta con esattezza, e si osservavano irregolarità che si sono mostrate conformi alla teoria. L'intervallo di tempo  $\delta$  utilizzato era uguale a un minuto, e le correnti di ionizzazione impiegate erano dell'ordine di  $10^{-10}A$ . Lo scarto medio osservato era in accordo con quello calcolato.

MM. E. Meyer e E. Regener<sup>19</sup> hanno eseguito esperienze analoghe compensando l'effetto della corrente di ionizzazione. In queste condizioni l'elettrometro mostra oscillazioni attorno ad

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>Kohlrausch, Acad. Vienne, 1906.

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup>Meyer e Regener, Deutsch. phys. Gesell., 1908.

una posizione media. Queste oscillazioni sono rappresentate in figura 90. Il tempo in minuti è mostrato in ascisse, le posizioni dell'elettrometro in ordinate; la figura rappresenta solo i punti di inversione del movimento dell'elettrometro, e questi punti sono stati congiunti con linee rette; in realtà il movimento non era uniforme.



Queste oscillazioni non hanno una spiegazione semplice dal punto di vista teorico. Tuttavia si può prevedere che la loro ampiezza debba variare proporzionalmente alla radice quadrata della corrente, e si trova, in effetti, che l'ampiezza media delle oscillazioni varia come  $\sqrt{i}$ , quando *i* varia nel rapporto da 1 a 100.

Le oscillazioni della corrente sono state osservate con i raggi  $\alpha$  e con i raggi penetranti.

M. Geiger<sup>20</sup> ha tentato di sopprimere l'oscillazione dell'elettrometro inviando lo stesso fascio di raggi  $\alpha$  del polonio in due camere a ionizzazione separate da un foglio di alluminio sottile che i raggi erano in grado di attraversare. Le correnti ottenute nelle due camere erano uguali e di verso opposto e potevano compensarsi. Se le oscillazioni avevano effetto sull'intensità della radiazione, cioè sul numero di particelle del fascio, la compensazione una volta stabilita tra le due correnti doveva mantenersi, poiché le irregolarità della radiazione dovevano riguardare ognuna delle correnti allo stesso modo. L'importanza delle oscillazioni osservate, ha potuto, infatti, essere ridotta di molto con questo procedimento; tuttavia queste non sono del tutto scomparse, e ciò deve probabilmente attribuirsi al fatto che i raggi utilizzati non erano paralleli; quando la soppressione di un raggio diminuiva le correnti nelle due camere, il rapporto tra le diminuzioni dipendeva dalla direzione del raggio.

L'oscillazione relativa della corrente di ionizzazione è meno importante per i raggi penetranti che per i raggi  $\alpha$ . Questo fatto si spiega con la considerazione che per ottenere la stessa ionizzazione, si devono utilizzare molte più particelle  $\beta$  che  $\alpha$ .

Due metodi di conteggio diretta delle particelle  $\alpha$  sono state applicati recentemente da M. Rutherford<sup>21</sup> e da M. Regener<sup>22</sup>. Il primo di questi metodi consiste nell'osservare l'effetto singolo di ogni particella  $\alpha$  con un metodo elettrometrico; il secondo metodo nel contare le particelle  $\alpha$  per mezzo di scintillazioni che esse producono su uno schermo di solfuro di zinco. Queste esperienze, di cui si tratterà nel Capitolo seguente, permettono di studiare la legge di emissione delle particelle  $\alpha$ ; questo è stato in effetti l'andamento di un fenomeno che segue la legge del caso, ed esperienze più complete permetteranno di precisare l'analogia. È così possibile

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup>Geiger, Phil. Mag., 1908.

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup>Rutherford, Proc. Manch. Phil. Soc., 1908.

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup>Regener, Deutsch. phys. Ges., 1908.

determinare direttamente il numero di atomi distrutti in un tempo dato; si ottiene nello stesso tempo, con il valore dello scarto relativo medio, una relazione tra il numero delle particelle  $\alpha$  fornite dalla disintegrazione di un atomo, il numero di ioni prodotti per ogni particella  $\alpha$  nel gas, e la carica di uno ione o carica elementare.

#### 8.9. Possibili cause di disintegrazione di atomi radioattivi

Se la teoria della trasformazione degli atomi radioattivi rende bene conto dell'insieme dei fenomeni osservati, il meccanismo di questa trasformazione rimane ancora completamente sconosciuto. Per chiarire questo meccanismo si può cercare se la proprietà radioattiva è connesse a certe altre caratteristiche atomiche, cioè se le sostanze fortemente radioattive si differenziano per qualche altro aspetto dalla materia ordinaria. Si deve sottolineare che l'esperienza non ha dato a tale riguardo indicazioni particolari. Tra le sostanze fortemente radioattive, il solo radio ha potuto essere studiato dal punto di vista chimico; questo elemento si comporta assolutamente come un metallo alcalino-terroso; ne ha le proprietà chimiche, e il suo spettro è del tutto analogo a quello degli altri elementi della famiglia; le proprietà fisiche dei sali solidi e disciolti sono del tutto confrontabili. Nella sua famiglia il radio costituisce l'ultimo elemento con il peso atomico più alto.

Le sostanze radioattive sono, in generale, elementi a peso atomico elevato. L'uranio e il torio sono i due elementi che hanno il maggior peso atomico. Si poteva supporre che il radio, elemento molto attivo, avesse un peso atomico ancora maggiore. Si vede che non è così, tuttavia il peso atomico è elevato, e il radio si colloca al di sotto del torio. Questi tre elementi costituiscono ciascuno una fine serie, ma questo aspetto non sembra generalizzabile. Esperienze recenti hanno stabilito l'esistenza di una radioattività molto debole del potassio (39), e del rubidio (85,4), mentre l'omologo superiore di questi metalli, il cesio (135) non è stato riconosciuto come attivo. D'altra parte elementi che, nell'ordine discendente dei pesi atomici, sono molto vicini al radio non sembrano radioattivi (bismuto, piombo, tallio, mercurio, ecc.)

Un tentativo è stato fatto per scoprire la differenza tra la materia radioattiva e quella inattiva. Ci si è chiesti se per il radio l'accelerazione dovuta alla gravità sia la stessa delle altre sostanze. Esperienze al riguardo sono state fatte da M. J.J. Thomson<sup>23</sup> che ha utilizzato le oscillazione di un pendolo costituito in parte da un sale di radio. M. Sagnac<sup>24</sup> ha confrontato le masse di due ampolle di uguale peso, contenenti l'una bario, l'altro radio, utilizzando le oscillazioni di una bilancia di torsione. Queste esperienze non hanno portato ad alcun risultato positivo.

Per rendersi conto del meccanismo della trasformazione, si può anche cercare di influenzarla con azioni esterne. Abbiamo visto che anche in questo caso finora non si è ottenuto alcun risultato positivo. Le costanti radioattive delle sostanze variabili e l'intensità dell'irraggiamento delle sostanze costanti si mostrano indipendenti dalle condizioni esterne nei limiti osservativi. Questo risultato può apparire sorprendente soprattutto per quanto riguarda l'effetto possibile della concentrazione. Si potrebbe pensare, infatti, che l'irraggiamento emesso da certi atomi sia di natura tale da influenzare le trasformazioni degli atomi che ricevono tale irraggiamento e, se così fosse, l'influenza della concentrazione sarebbe importante.

La mancanza di indicazioni sperimentali, riduce a concezioni puramente teoriche sui meccanismi della trasformazione e sulle loro possibili cause. Si incontra d'altronde una reale difficoltà nell'immaginare perché alcuni atomi si disintegrano appena formati, mentre altri persistono senza modifiche per un tempo per così dire indefinito. È difficile sfuggire alla conclusione che, o gli atomi formati non sono assolutamente simili tra loro, o la loro disintegrazione è avviata da circostanze accidentali dovute a cause esterne. Secondo il primo modo di vedere si potrebbe sperare di trovare operazioni, suscettibili di dividere una sostanza radioattiva semplice in due parti di diversa vita media. Nel secondo modo di vede si dovrebbe riuscire a modificare le

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup>J.J. Thomson, Int. El. Congress., Saint Luois, 1904.

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup>Sagnac, Journ. de Phys., 1906.

costanti radioattive mediante l'azione di agenti esterni come la temperatura, la pressione, il campo magnetico o elettrico, l'azione di radiazioni, le azioni chimiche, ecc.

L'esperienza non si è ancora pronunciata a favore di nessuna delle due ipotesi.

Un abbozzo di teoria è stato proposto per spiegare la disintegrazione degli atomi con la diminuzione progressiva della loro energia interna, in virtù dell'emissione costante di radiazione elettromagnetica legata al moto degli elettroni che costituiscono la struttura atomica. M. J.J.  $\mathrm{Thomson}^{25}$  ha studiato teoricamente le configurazioni stabili che possono assumere elettroni negativi in numero determinato, contenuti all'interno di una sfera avente una carica positiva uniformemente distribuita nel suo volume e ruotanti su uno stesso piano; questi elettroni di trovano distribuiti ad intervalli regolari su anelli concentrici. La radiazione emesse da un simile anello è, a parità di condizioni, tanto più debole quanto maggiore è il numero degli elettroni; questo irraggiamento sarà nullo se la carica negativa degli elettroni è distribuita uniformemente sul perimetro dell'anello. Si vede così che la perdita di energia per radiazione elettromagnetica può essere molto variabile da un atomo all'altro. Tuttavia questa perdita di energia porta necessariamente ad una diminuzione più o meno rapida della velocità di rotazione e, poiché la stabilità di una certa configurazione è ottenuta solo per velocità superiori ad un certo valore critico, ne deriva che a un dato momento la disposizione diviene instabile e subisce una brusca modifica. Un tale cambiamento corrisponderebbe alla trasformazione dell'atomo. Rimarrebbe tuttavia da spiegare la differenza di vita degli atomi singoli e la legge esponenziale di decadimento.

 $<sup>^{25}\</sup>mathrm{J.J.}$  Thomson, Phil. Mag., 1904.

# Tavole di funzioni esponenziali relative all'emanazione del radio<sup>26</sup>

Queste Tavole contengono, per diversi valori del tempo t, i valori delle funzioni  $e^{-\lambda t}$  e  $\frac{1}{\lambda} \left(1 - e^{-\lambda t}\right)$ , dove  $\lambda$  è la *costante radioattiva dell'emanazione*. Esse permettono, di conseguenza, di calcolare:

(1) la frazione di una quantità di emanazione che rimane dopo un tempo t da una quantità presente inizialmente, il cui decadimento segue la formula

$$q = q_0 e^{-\lambda}$$

(2) la quantità di emanazione q accumulata in un tempo t in un recipiente chiuso contenente la sostanza radifera, supponendo la quantità prodotta per ora nota e uguale a  $\Delta$ , e la quantità iniziale nulla. Si ha in questo caso

$$q = \frac{\Delta}{\lambda} \left( 1 - e^{-\lambda t} \right)$$

La funzione  $\frac{1}{\lambda} \left( 1 - e^{-\lambda t} \right)$ , uguale anche a  $\theta \left( 1 - e^{-\frac{t}{\theta}} \right)$ , dove  $\theta$  è la *vita media*, rappresenta il tempo ridotto.

Le Tabelle A e B sono state ottenute ponendo

$$\lambda = 0,0075 \, ora^{-1}$$

In ciascuna delle Tabelle A e B, l'intervallo dell'argomento t aumenta verso la fine; ma le differenze, riportate nelle colonne speciali, sono sempre date per ora. Se quindi t è l'argomento proposto e  $\tau$  l'argomento immediatamente inferiore che si trova nelle Tabelle, si avrà

$$f(t) = f(\tau) \mp (t - \tau) \,\delta$$

il segno – si riferisce alla Tabella A e il segno + alla Tabella B;  $\delta$  è il valore della differenza data nelle Tabelle, preso indipendentemente dal segno. Si, debba, per esempio, trovare  $f(t) = \frac{1}{\lambda} \left(1 - e^{-\lambda t}\right)$  per

$$t = 5^g 22^h 15^m = 5^g 22^h 25$$

Si ha  $\tau = 5^g 20^h$ ,  $f(\tau) = 86,675h$ ,  $\delta = 0,3447$  e si ottiene con il calcolo

 $f(t) = 86,675 + 2,25 \times 0,3447 = 87,45$ 

Interpolando in questo modo si introdurrà un errore che non supererà mai da 4 a 5 unità dell'ultimo decimale per la Tabella B. In pratica, si sopprime generalmente l'ultimo decimale dopo aver eseguito l'interpolazione; ma se si vuole che l'errore non superi una unità dell'ultima cifra decimale, si ricorrerà alle differenze del secondo ordine date nell'ultima colonna, e si utilizzerà la formula

$$f(t) = f(\tau) \mp (t - \tau) \,\delta \mp \frac{t - \tau}{2} \left(1 - \frac{t - \tau}{h}\right) \delta^{t}$$

essendo  $\delta$ ,  $\delta'$  prese senza tener conto del segno e indicando h il valore, in ore, dell'intervallo di t al punto corrispondente, cioè, secondo il caso, 2,3,4,6,8,12 o 24 ore. Ritornando all'esempio sopra, si ha

$$\delta = 0,010$$
  $h = 4$ 

 $<sup>^{26}\</sup>mathrm{I}$  calcoli relativi a queste Tavole sono stati effettuati da M. Kolowrat.

e si calcola facilmente

$$f(t) = 86,675 + 2,25 \times 0,3447 + \frac{2,25}{2} \times \left(1 - \frac{2,25}{4}\right) \times 0,010 = 87,456$$

Bisogna sottolineare che all'inizio di ogni Tabella le differenze  $\delta$ ,  $\delta'$  sono date con lo stesso numero di decimali dei valori delle funzioni  $f(\tau)$ ; ma a partire da t = 5 giorni vi è per  $\delta$  un decimale in più e, a partire da t = 18 giorni, due decimali in più; disposizioni analoghe si hanno nella colonna dei  $\delta'$ . Per evitare ogni possibilità di errore, i decimali supplementari sono inseriti in caratteri diversi.

# TABELLA 1

				1		1	t ·	ł
t					4		5	:81
		_~3u					par	par/
			0,40			· ·	beure	heure
jours.	beures.			jours,	heupes,		.0.00	0.0000.
· ·	0	1.00000		1	:4	0.75201	56.	
	( <b>r</b>	g.ggs53	797.	1	15	0.74639	502	
	- 21	0.08511	742		16	0.74082	-397	
	3	0.02225	736		1.2	0.73528	-589.	
	5	0.07065	730		18	0.70070	540	
	1 2	0.06310	796		i.e.	a	545	
		a office	719		19	an an Read	542	
	, o	6. 1000	715		240	0.71094 	537	
	2	a gaogu	709		31	0.71303	533	
	10	0.99170	703		22	0.70833	529	
	9	0.93475	699	· · ·	-23	0.70204	595	
	10	0.92779	663	2.	0	0.09768	529	
	11	0.92081	688	2	t	0.69366	517	
	4.9	0.gr3g3	683	2	2	0.68729	516	
	13	0.90710	6-8	2	3	0.68215	500	
	- 14	0.90032	645	່ວ່	4	0.67706	Sal	8
	15	0.89360	672	3	6.1	0.66698	6.6	8 N
	6	0.88602	008	- si	8	0.65705	490	. · ·
	17	0.88020	663	6	10	0 64726	40 <u>9</u>	7
		0.8-3-2	657		12	0.63763	482	7
	10.	o 86aun	653	5	Â.	0.628:3	470	7
	19	a Sham	648			0.6(808	468	7.
	20	0.00071	643		: é ·	a fracha	461	7
	21	0.00420	639	2	10	0.00907	454	7
	.99	0.01700	633	- <u>P</u> -	3.0	0.00000	447	7
	-23	0.84130	620	2	29	0.39130	640	- ÷
*	0.:	0.83527	624		0 	0.36370	43.2	9
I	1	0.82903	620	3	3	0,56978	422	a l
Ŧ	2	0.81183	614	3	6	0.50711	413	9
t	3	a. 8.66g	6	3	9	0.54471	506	a
1	4	0.81058	665	3	12.	0.53959	305	- á
τ.	- 5	0.80453	Ras	3	15	0.52074	386	a 6
t	6	0.79852	5	3	18 8	0.50916	3-8	
ι τ Ι	- 1	o. 79255	+97 	3	21	0.49783	28.	<u> </u>
i	ź.	0, 78663	993	6	0	0.486 15	76	9
	, in	0.58055	D88 :	6	3	0.47502	106	19 10
	y y	a sales	583		6	o. 46533	300	0
	1.0	a - 179999	579	2		0.45408	340	8
	11	0. /0910	575	1	12	0.44486	337	8
	13	0,-700-30	-570	4	.5	0 1360B	330	8
	15	0.73708	567	4.	1 - J	o dia Maria	323	7

# TABELLA A (seguito)

				1 1	L		1		
	¢		5	8	t i	1		8	
7		profit .	pár -	par			يلامين	pár	par
	1	· · ·	heure	heure			~ +	heuce	heure
jeans,	hearten		0:00	0.0000	jours.	permanan (		0.09	0.0000
,		- Labore				a	o 11005		
	10.	9.43939 . /.584	3.5	7		1.0	a salita	0807	3т
4	21	0.41002	368	7		.0	o, roato	6772	3'e
- 2		0.00007	3004	9	1.2	10	0.10070	073 *	.8),
3	4	0.39495	2914	9	1.0	0	0.09055	0704	40
3	8	0.38989	2829	9	10	8	0.09072	0660	41
5	13	0.37158	2744	8	13	10	0.08543	o6o 1	-3.+
5	16.	o.3665g	2661	8	- 14		o. 08046	0384	34
Ş	90 :	0.74994	258±	8	- 4 <u>9</u> - 1	8	0.07077	1000	34
-6	¢.	0.33960	250.8	8	- 14 - 1	16.	0.07136	0.010	3.0
6	4	0.32955	9634	<del>.</del>	15	o	0.06701	6680	3.0
6	8	0.31982	4364		15	8·	0.06329	0561	
- 6	l (à l	0.31037	40-0	141	(5	16	0.05951		
6	16	0.30119	ண்டுக	2	+6	4	0.05513	n ton	_9*1  adit
6	20	0,29229	2330 Q	7.	- 6	8	0.05987	-19-	34
7	• ·	0.28365	3100	17	16	16	0.01979	-9098	2.8
- 1	4	0.07507	2094	.0	17	0	0.04580	0303	21
5	8.	0.29574	2031	.0	17	8	0.04416	6341	21
	é.	0.25025	197*	10	1.07	16	0.01150	0 57 1	20
	16	0.25158	1915	6	18		0.63016	6368	100
4	20	6:255.6	1855	6			0.03570	02800	-36
: 8		6.23663	1801	5	10		6,000,0	03567	34
à	Ă	a minal	1751	5	1.9		n thanks	o7344	3.2
ie l		A 100 878 1	1692	5	19	**	0.00990	· 001144	28
	- 100 - 100	a -1856	164a	5	30		0,00793	019 <sup>60</sup>	÷1
<u></u>	100	n himil	1600	5	30	12	0.02497	01791	17
0	10	0.01019	1554	5	31	0	0.03302	ា6ភា	1.8
- <b>P</b>	90	0720099	1501	5	ai	12	0.02080	01694	11
- 9	<u>.</u>	0.19790	:465	4	22	•	0.01966	0:345	1.0
9	<u>-</u>	-0.19763	1912	4	32	12	0.01742	01250	.12
્9	ķ	0.18937	1377	6.1	23	0	0.01592	01137	lin I
9	13	0,18687	1824	61	33	13	0.01455	01014	0.94
. 9	18	0.17391	1268	5.1	- 24	Ó.	0.01330	000.51	0.00
10	9	0.16530	1310	51	24	<b>‡ 2</b>	0.01916	00870	0.00
10	6	0.15863	1150	5.0	25	0	0.01111	00000	0.75
10	LU :	0,15107	TTOR	5.1	- 25	12	0.01015	0.02148	66
<u>‡ 0</u>	18	0.14447	100	1 6	26	•	0.00928	العدر سب	
	- <b>9</b>	0.13807	+00 *	47	27.	a	0.00775	and in	1.00
ti i	6	0.13199	1013	[1]]	38	0	0.0055	00.240	199
11	+ 3	e tibig	ogu s	1 1 1	20	ů.	0,0051	004	0.8%
- 11	18	0.12063	0931	日間	30		0.00550	00371	077
12	0	0.11533	0681	41		ф <sup></sup>	0.00000		-
			0861	34		-	a sa		

# TABELLA B

,		TEMPS						8.
		réduit	8.			rédeu	8.	per .
		$\frac{1}{2}(1-e^{-\lambda t})$	v.			10-04	beure.	beure
jours.	neures	A		Jonner	bettes.	X		0.0
				-				
	0	0,000			76	.33, o65	[ .	
	1	0.996	0,990:		1,5	33.814	0.740	
	*	1.985	0:999	1	16	34.558	0.743	
	3	2.967	0,902	1	17	35.296	0.730	
1	4	3.941	0.9/4		18	36.028	0.701	
	5	\$ 997	o.you a dha	L	19	3655	0.797	
	6	5.867	a.gov		30	37.477	0.722	
	2	6,819	0.016		21	38, 193	. a. 910 a. a	
	-8	7.765	0.038	· ·	22	38.904	a nation	
	9	8.703	0,031		- 38	39.610	0.700	
	10	9.634	0,035	2	÷	40.310	0.605	
	11	10.559	0,017	2	t	41.005	0.600	
	12	11.476	0.010	2	2	41.695	0.681	
	13	12.386	0.905	*	3	42.379	0.680	
	7 <b>4</b>	12,290	o 897	2	4	43.059	0.672	10
	10	14,187	0.890	2	6	44-403	0.663	10
	10	13.977	0.884	2	8	40.727	0.652	10
	17	15,901	0.877	3	10	47.031	0.642	10
	10	10.838	0.870		12	48.310	0.633	09
		17.700	0.864	9	19 .0 i	49.089	0.623	69
		10.0/2	0.858			bo .maij to .cho	0.614	<b>09</b>
	22	19,480	o.851		10	52.057	0.605	-09
	-13	ar ung	o.845		- 32	52 16n	0.596	-09
!	0	21, 065	0.838	3	- <u>,</u> [	55,686	0.587	99
.		32,706	0.832	3	3	57,369	0.576	13
	2	23,622	0.826	3	6	59.053	0.563	13
	3	24.442	0.820	3	9	60.705	0.551	13
T	- 4 I	15.255	0.815	3	13	62.321	0.559	13
1	5	26,063	0.000	3	ιó	63;goi	0.037	13
+	6	\$6.865	0.002	3	18	65.646	0.015	12
*	7	27.660	0.790	3	21	66.956	0.303 n len	
1	18	28.450	0.790	4 ]	•	68-433	9.492 0.381	
· •	9	29.233	0.700	- 4	3	69.877	5. 644 5. 644	
· •	1,0	30.011	0.772	- 4	6	71.289 -	n Ma	10
•		30.783	e66	- 4	9	72.66g	0.450	10
•	12	31.549	0.76	- 4	10	74.019	0.650	10
·	13	32.310	0.755	4	15	75.339	0.430	10
			· · · ·					

jauga.	e besro	e34	5 piir houre atos	&' par: bears s.0000	joirs.	beutes.	e-14,	6 par bruce 6.00	6 par heore otoeo
	18 91 94 18 19 10	0.42528 0.41582 0.46557 0.39455 0.38289 0.37158 0.36059 0.36059	315 308 3001 2914 2829 2744 2664	7799988	13 13 13 13 14 14	6 13 18 0 8 16 8	0, 11025 0, 10540 0, 10076 0, 09633 0, 09673 0, 08543 0, 08543 0, 08543	0809 0773 0739 0704 0669 0653 0553	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
6666667	0 4 8 <u>1</u> 9 0	0.33950 0.31955 0.31037 0.30119 0.29729 0.28365	2584 2509 2633 2353 2293 2293 2224 2150	8 7 7 7 7 7	4 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	16 8 16 8 16 8	0.07136 0.05329 0.05951 0.05951 0.051813 0.05287 0.05287	0531 0519 0489 0461 0434 049 0489 0388	34 34 34 24 34 34 34 34
	48.28.89.4	0.27597 0.25974 0.25924 0.25158 0.24414 0.23693 0.23693	2031 1974 1915 1805 1805	9 9 9 9 9 9 9 9	17 17 18 18 19	12 0 16 8 16 0 16	0.04689 0.0416 0.0416 0.03916 0.03579 0.03579 0.03371	6363 6371 6371 6380 6380 63567 63346	21 26 18 26 28 28 28 28
	N 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	0.22373 0.21654 0.20393 0.19790 0.19790 0.19750 0.1985 0.18637	1699 1664 1600 1554 1507 1669 1619		20 20 21 21 22 22 23	0 12 0 12 0 12 0	0.0233 0.02497 0.02952 0.02952 0.02955 0.01965 0.01742 0.01742	0314 0198 01791 01637 0154 0154 0154	59 11 17 18 18 18
9 9 10 10 10	13 18 0 6 13 4 8 4 9	0, (8687 0, 17391 0, 16530 0, 15863 0, 15107 0, 15449 0, 15807	1377 (324 (268 (7)1 (159 (159 (108 (108) (013)	1999 - 1999 1999 - 1999 - 1999 1999 - 1999 - 1999 - 1999 1999 - 199	73 74 24 25 25 25 25 25	33 8 12 0 12 0 2	0.01455 0.01330 0.01110 0.01111 0.01015 0.00928 0.00775	01111 01014 00954 00871 00737 00738 00535	11 014 040 044 044 044 044

1013

096 s

0991 0881

084 i.

6.

‡3ł

į₿

ò.

0.13199

e téfig

6.12063

0.11533

ÉR.

 $^{**}$ 

t c

í¢.

**≬**∓

<u>ģ</u>4,

轩

3+

a8

**19** 

 $3_0$ 

60

9

Q.

ø

0.00567

0.00551

0.00659

0.00000

905#E

00444

00Å 11

-

3.66

0.84

0 Tř

-

## TABELLA B (seguito)