

23. Mario Alberto ROLLIER. — Estrazione dal solfato di Radio del deposito attivo ad evoluzione lenta (*).

È noto che i vantaggi di conservare il radio sotto forma di cloruro o di bromuro in soluzione acquosa sono precipuamente due: quello di poterne con facilità estrarre l'emanazione per semplice aspirazione esercitata al disopra della soluzione, o per ebollizione, e quello di poter con facilità suddividere la quantità totale di radio in preparati minori prendendo l'aliquota desiderata della soluzione e portando a secco. Si evitano così le pesate di polveri, pericolose per i rischi di perdite e di contaminazioni. Nel caso di preparati di radio conservati sotto forma di sali solidi l'estrazione dell'emanazione, che rimane occlusa ed aderente alla polvere o ai cristalli, si può fare soltanto ⁽¹⁾ per forte riscaldamento o, meglio ancora, per fusione. Tuttavia numerose esperienze condotte per estrarre l'emanazione da *solfato di radio* hanno sempre dato scarsi risultati e la quantità di emanazione estratta è stata, anche con forti riscaldamenti, sempre inferiore di molto a quella corrispondente all'equilibrio radioattivo. Ciò è dovuto con tutta probabilità ad una occlusione infrareticolare di emanazione il cui volume, è bene ricordarlo, non supera a 0° e 760 mm i $\frac{2}{3}$ di mm³ pro g di radio elemento ad equilibrio radioattivo raggiunto. D'altra parte il solfato di radio non si può portare a fusione, sia perchè la sua temperatura di fusione è troppo elevata (non è nota, ma non è certo inferiore a quella, di 1580°, del solfato di bario) sia perchè la fusione dei solfati degli elementi alcalino-terrosi, a partire dallo stronzio, non avviene senza che essi si decompongano in grado notevole, separando anidride solforica, ed è facile intuire quali e quanti inconvenienti porterebbe con sè il tentativo di fusione di un prodotto straordinariamente prezioso e presente sempre solo in piccole quantità quale il solfato di radio.

L'avere del radio sotto forma di solfato presenta inoltre l'inconveniente che non lo si può mescolare ad altre sostanze in polvere senza che

(*) Questo lavoro venne eseguito durante i mesi di aprile, maggio e giugno del 1943. La pubblicazione è stata ritardata, col consenso dell'Autore, per evitare che le truppe tedesche d'occupazione venissero a conoscenza dell'esistenza del materiale radioattivo presso l'Istituto Superiore di Sanità (N. d. R.).

⁽¹⁾ S. MAYER und E. SCHWEIDLER, « Radioaktivität », Leipzig, 1927, pag. 407.

poi il ricuperarlo senza perdite presenti delle difficoltà grandi, mentre il mescolare sali di radio solubili in acqua ad altre polveri non solo è facile, perchè basta far evaporare la soluzione del sale di radio assieme alla polvere cui lo si vuol mescolare, ma il ricupero è semplicissimo perchè basta lavare accuratamente con acqua per separare dalla polvere, ammessa insolubile, la totalità del sale di radio.

Per le ragioni esposte il possesso di radio sotto forma di solfato è un ottimo deposito di cui però è malagevole l'utilizzazione per qualsivoglia delle applicazioni dell'elemento radioattivo.

Per il presente lavoro venne utilizzato del solfato di Ra, contenente $\frac{1}{2}$ grammo di Ra elemento, costituente una massa iniziale di mg 702,5 di RaSO_4 nella quale, da cinque anni, si erano venuti accumulando i prodotti a vita lunga della disintegrazione radioattiva, cioè il *deposito attivo ad evoluzione lenta* (Radio D, E e polonio). Il peso di questo si può per semplicità computare come se fosse tutto costituito dall'elemento a vita più lunga, cioè dal Ra D o radio piombo, trascurando le piccole quantità degli altri due elementi che accanto ad esso si evolvono e che, in ogni caso, uguagliano all'incirca il centesimo e il decimillesimo del peso del Ra D, rispettivamente per il polonio e per il Ra E ⁽²⁾.

(²) Un calcolo preciso si può fare partendo dalle comode indicazioni contenute nel § 130, pag. 442 del libro « Radioactivité » di M.me Pierre Curie (Parigi, 1935) e dal grafico della formazione di Ra D e Ra F dal Ra riportato a pag. 443 di questo classico volume.

« On peut de même traiter l'évolution lente comme un problème de deux substances, où la substance mère, le radium, considérée comme un ensemble avec ses dérivés jusqu'à Ra C' inclusivement, produit Ra D qui de son côté forme un ensemble avec les corps Ra E et Ra F (fig. 163, II). Attribuant au premier ensemble la constante du radium et au second celle du radium D, on trouve que la moitié de Ra (D + E + F) est formée en 22 ans et que l'équilibre avec le radium est réalisé en 140 ans environs. La quantité de radium D passe alors par un maximum et diminue ensuite suivant la loi de décroissance du radium. D'une manière plus précise, l'accroissement de Po est représenté par un problème de trois substances:

$\text{Ra} \rightarrow \text{Ra D} \rightarrow \text{Po}$. La courbe représentée dans la fig. 163, III, correspond à la formule:

$$\frac{\lambda_F N_F}{\lambda_{\text{Ra}} N_{\text{Ra,D}}} = \left[1,01428 e^{-\lambda_{\text{Ra}} t} - 1,01749 e^{-\lambda_D t} + 0,01749 e^{-\lambda_F t} \right].$$

Dalle curve contenute nel grafico a cui si riferisce più sopra, entrando con un

Poichè la quantità di Ra D formata da 1 g di Ra in un anno è di circa 0,4 mg ⁽³⁾ la quantità formata da $\frac{1}{2}$ g in cinque anni è di circa 1 mg e questa quantità rappresenta con sufficiente approssimazione, ai nostri scopi, l'accumulo del deposito attivo ad evoluzione lenta.

Dovendosi estrarre dal solfato di radio il deposito attivo ad evoluzione lenta, è risultato contemporaneamente conveniente di trasformare questo solfato di Ra in un sale solubile per poter preparare con esso un'intensa sorgente di neutroni senza pregiudicare la destinazione ulteriore ad altri scopi del sale di Ra temporaneamente a questo impegnato.

Per far ciò le operazioni eseguite furono le seguenti:

- a) trasformazione di 700 mg di solfato di radio nel corrispondente cloruro
- b) estrazione del deposito ad evoluzione lenta
- c) preparazione di una sorgente di neutroni impiegando la *totalità* del cloruro di radio ottenuto.

Di queste operazioni, di esecuzione assai rara, mi accingo a dare un breve resoconto.

a) TRASFORMAZIONE DEL SOLFATO DI RADIO IN CLORURO.

L'esigenza fondamentale di qualsiasi trattamento chimico eseguito su sali di radio puri è che esso riesca a colpo sicuro e col minimo assoluto di perdite. Dato lo straordinario pregio del materiale non conviene lesinare sulla perfetta aderenza allo scopo degli apparecchi e oggetti impiegati nella manipolazione: solo crogioli di quarzo e reagenti del più alto grado di purezza devono essere presi in considerazione e sono stati adoperati in questo lavoro. Tutte le operazioni eseguite sui sali di radio sono state provate prima « in bianco » su piccole quantità dei corrispondenti sali di bario per evitare qualsiasi imprevisto sperimentale. La doppia necessità di una buona protezione personale dalla contaminazione radioattiva e di una libertà di movimenti che permetta manipolazioni delicate

valore del tempo di 1750 giorni (= circa 5 anni) si ottiene sulle ordinate un valore pari a 12,5 atomi transf. nell'unità di tempo per il polonio e 15 per il Ra D, onde, eseguendo i calcoli, risulta che la quantità di polonio presente in un preparato di mg 493 di Ra vecchio di 5 anni è = $1,488 \cdot 10^{-5}$ g e quella di Ra D nelle stesse condizioni = $1,023 \cdot 10^{-3}$ g.

(3) M.me PIERRE CURIE, op. cit., pag. 439.

ha fatto scegliere la sola protezione di guanti di gomma da chirurgia e di camici chiusi che venivano lasciati nel locale di lavoro. La protezione più efficace contro la contaminazione per emanazione si è avuta facendo tutti i lavori o sotto cappa, o sopra filtri a depressione collegati con pompe ad acqua, cioè sempre in corrente d'aria che allontanasse l'emanazione dall'operatore. L'aspirazione delle cappe era abbastanza forte (portata dei ventilatori 30 m³ora) per mantenere una costante aerazione dell'intero ambiente di lavoro. L'attrezzatura del reparto del laboratorio chimico dell'Istituto Superiore di Sanità assegnato a questa ricerca si è rivelata a questo proposito eccellente. Nelle manipolazioni dei crogioli e delle capsule contenenti il sale radioattivo solido o in soluzione si è sempre evitato il contatto diretto con le mani, anche protette dai guanti, e si sono sempre adoperate pinze, bacchette di vetro ecc.; del resto l'osservazione della Signora M. Curie la quale, assimilando, malgrado la differenza del meccanismo d'azione, il comportamento delle sostanze radioattive a quello di veleni dice che v'è luogo di osservare nel loro maneggio le regole di prudenza che s'impongono nella manipolazione di sostanze chimicamente tossiche ⁽⁴⁾, è stata confermata dal fatto che controlli eseguiti ai contatori di Geiger e Müller hanno rivelata pressochè nulla la contaminazione radioattiva dell'operatore.

Al pericolo della radiazione penetrante non vi è riparo, dato che non si possono eseguire le manipolazioni dietro pesanti schermi di piombo, se non nel rimanervi esposti il minor tempo possibile. Una certa protezione agli occhi si è avuta adoperando grandi occhiali di vetro al piombo di 3 mm di spessore usati nel lavorare coi raggi X. Del resto anche questo pericolo è limitato alla lavorazione del solfato di radio non ancora « disemanato »: dal momento che l'emanazione è asportata dal solfato non le si permette più di accumularsi fino alla fine delle operazioni, e con la scomparsa dei prodotti della sua immediata disintegrazione cessa praticamente anche il pericolo inerente ad una prolungata esposizione dell'organismo ai raggi γ .

La tecnica ampiamente descritta da L. R. Hafstad ⁽⁵⁾ per l'estrazione del deposito attivo ad evoluzione lenta dai capillari di rado, ed adoperata

⁽⁴⁾ M.me PIERRE CURIE, op. cit., pag. 365.

⁽⁵⁾ Gazz. chim. ital., Franklin Inst., 221, 191 (1936).

dallo scrivente in altra occasione ⁽⁶⁾ è stata estesa a questa trasformazione del solfato di radio in cloruro perchè offriva le migliori garanzie di piccole perdite specie per l'apparecchio di filtrazione in depressione colà descritto. Il controllo della presenza di sostanze radioattive e di eventuali perdite è stato unicamente eseguito con schermi a solfuro di zinco come quelli descritti nel già citato lavoro di Hafstad.

Per passare dal solfato di radio al cloruro lo si deve prima trasformare in carbonato, per azione dei carbonati alcalini, e quindi trattare questo con acido cloridrico. Quest'operazione costituisce una delle fasi fondamentali della lavorazione della pechblenda per estrarne il radio: i solfati grezzi di bario e radio vengono trattati, per convertirli in carbonati e poi in cloruri, con una soluzione calda di Na_2CO_3 secondo lo schema descritto da Maria Curie ⁽⁷⁾ o vengono fusi con carbonati alcalini o miscele di carbonati alcalini secondo un processo modificato descritto da Meyer e Schweidler ⁽⁸⁾. Per la trasformazione del solfato di radio puro ci siamo attenuti a quest'ultimo procedimento.

Descrizione dell'esperimento. — Il solfato di radio è contenuto in tubicini di vetro chiusi da doppio coperchio smerigliato ed il secondo coperchio è tenuto fisso da un sottile filo metallico sigillato. Il tubicino di vetro è attraversato da un breve filo di platino che è in contatto col sale di radio ed ha lo scopo di convogliare verso l'esterno le cariche positive che altrimenti si accumulerebbero nell'interno del vetro rischiando di provocarne l'esplosione. Questo tubicino di vetro è rinchiuso a sua volta in un tubo di vetro più grande saldato alla fiamma il quale è contenuto in una provetta a fondo piano chiusa con tappo di sughero e sigillata. Quest'ultima si insedia in un cilindro di piombo a pareti spesse nel quale da cinque anni era conservata. Tutti questi recipienti di vetro erano fortemente anneriti dal prolungato effetto della radiazione penetrante.

Rotti i sigilli ed aperti, con tutte le precauzioni, i tubicini a doppio coperchio si è constatato che il solfato di radio era in entrambi i preparati

⁽⁶⁾ M. A. ROLLIER, Gazz. chim. ital., 66, 797 (1936).

⁽⁷⁾ M.me PIERRE CURIE, op. cit., pag. 144-145; MEYER e SCHWEIDLER, op. cit., pag. 395.

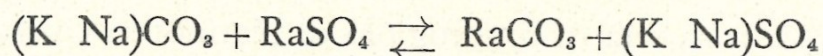
⁽⁸⁾ MEYER e SCHWEIDLER, op. cit., pag. 397.

colorato in bruno nocciola, come era da prevedersi. Il solfato di radio di entrambi i preparati si è introdotto in un crogiolo di platino. Quivi lo si è trattato con circa 5 cm³ di una soluzione costituita da 50 % di acqua regia (1/3 HNO₃, 2/3 HCl concentrati purissimi) e 50 % di acqua distillata, alla ebollizione per mezz'ora. Questo trattamento aveva lo scopo di disciogliere quella parte del deposito attivo ad evoluzione lenta che si trovasse sulla superficie dei granuli di polvere di RaSO₄ e non all'interno di essi. Poscia si è travasata per decantazione l'acqua regia su un filtro di vetro poroso (Jena 3 G-4) nell'apparecchio filtrante a depressione in cui si era introdotto a raccogliere l'acqua regia, un crogiolino di quarzo A. Si è lavato il RaSO₄ con acqua distillata travasandola per decantazione sullo stesso filtro e facendo in modo che la massima parte del solfato di radio rimanesse indisturbata in fondo al crogiolo di platino. Sul fondo del filtro di vetro poroso, bagnato ed aderente ad esso, si era posto un dischetto di carta da filtro che raccogliesse le piccole quantità di RaSO₄ che eventualmente fossero passate dal crogiolo nel filtro. Il RaSO₄ si è poi essiccato a 100° senza muoverlo dal crogiolo e ad esso si sono aggiunti il contenuto e le ceneri del dischetto di carta da filtro sopra menzionato.

Anche i tubicini di vetro che contenevano i preparati di solfato di radio si sono lavati per estrarne il deposito attivo, eventualmente aderente alle pareti, con pochi cm³ di una soluzione di acqua regia di ugual composizione e poi con acqua distillata ed entrambi i liquidi sono andati a raggiungere l'acqua regia principale attraverso il filtro di vetro poroso e il dischetto di carta da filtro.

Nell'asciugare il solfato di radio si è riunito in un massello solido aderente al fondo del crogiolo di platino.

A questi 0,702 g di RaSO₄ si è aggiunta una miscela equimolecolare costituita da g 3,7 di K₂CO₃ anidro e g 2,8 di Na₂CO₃ anidro entrambi puri per analisi: il forte eccesso della miscela dei carbonati rispetto al solfato (g 6,5 contro 0,7) fa sì che l'equilibrio



sia fortemente spostato verso destra. (La prova in bianco con BaSO₄ e le stesse proporzioni aveva dato un residuo di BaSO₄ assolutamente trascura-

bile, evanescente). La fusione della miscela dei carbonati su soffieria è facile, avviene al rosso appena incipiente e al rosso vivo essi sono perfettamente liquidi. Durante questo trattamento del solfato di radio, durato due ore, si è frequentemente agitato il crogiolo di platino perchè il solfato si disperdesse uniformemente fra i carbonati. Poscia si è lasciato raffreddare e carbonato di radio con solfati e carbonati alcalini in eccesso sono solidificati in un massello occupante il terzo inferiore del crogiolo di platino.

L'operazione del distacco del massello dal fondo del crogiolo di platino, dissoluzione in acqua dei carbonati e solfati alcalini e trasporto di questo liquido contenente in sospensione il carbonato di radio e il poco solfato residuo sullo stesso filtro di vetro poroso già adoperato è la più fastidiosa dell'intero procedimento per la sua lunghezza e per il costante pericolo che qualche frazione del prezioso carbonato possa perdersi. Sotto il filtro si sono raccolte le liscivie di carbonati alcalini che si sono portate a secco in stufa a 80° : se ne è successivamente controllata la radioattività all'elettrometro, ed è risultata trascurabile. Il carbonato di radio raccolto sul crogiolo di vetro è pure debolmente colorato in bruno: lo si lava accuratamente con acqua distillata, poi, dopo aver sostituito sotto la campana dell'apparecchio a filtrazione un crogiolo di quarzo B al bicchiere dei carbonati alcalini, si tratta il RaCO_3 con pochi cm^3 di una soluzione calda di due parti d'acqua distillata e una di HCl conc.: si osserva un vivace sviluppo di anidride carbonica e la soluzione cloridrica di cloruro di radio, che contiene anche cloruro di Ra D, cioè, poichè sono isotopi, cloruro di piombo e il polonio pure sotto forma di cloruro ⁽⁹⁾, passa nel sottostante crogiolo di quarzo B: si lava il filtro con qualche cm^3 d'acqua calda che va a riunirsi nello stesso crogiolo che poi si allontana e si conserva in luogo sicuro sotto campana di vetro.

Il filtro di vetro poroso, era ricoperto da un dischetto di carta da filtro su cui era riunito il pochissimo RaSO_4 residuo: lo si è di nuovo lavato con acqua regia che si è raccolta assieme al residuo secco del primo trattamento di RaSO_4 con acqua regia nel crogiolo di quarzo che indichiamo con A. Questo residuo di RaSO_4 , a mala pena visibile sul dischetto di carta da filtro si trasporta in un crogiolo di platino, in cui si incenerisce il filtrino, per arroventamento.

⁽⁹⁾ M.me PIERRE CURIE, op. cit., pag. 145.

b) ESTRAZIONE DEL DEPOSITO ATTIVO AD EVOLUZIONE LENTA.

Questa estrazione è stata spesso compiuta partendo da vecchi preparati di radio: numerosi autori la descrivono e tutti preconizzano la precipitazione con H_2S ⁽¹⁰⁾ in presenza di piccole quantità di metalli che agiscano da trascinatori. Vengono proposti Pb, Hg, Bi e, dalla Signora Curie, anche il rame: abbiamo scelto quest'ultimo per la facilità con cui lo si può poi separare da Ra D + E + F in soluzioni ammoniacali.

Abbiamo trattato direttamente la soluzione cloridrica di cloruro di radio contenuta nel crogiolo B, riscaldata quasi a bollore, con H_2S servendoci della stessa campana di filtrazione disposta in modo che l'acido solfidrico gorgogli lentamente nella soluzione dei cloruri e collegando ad un Kipp.

La quantità di $CuCl_2$ purissimo aggiunta per trascinare i solfuri di Ra D, E ed F è stata di 15 mg. Il passaggio di H_2S dev'essere molto lento ad evitare bolle e spruzzi nel crogiolo di quarzo: lo si è protratto per mezz'ora. Poscia si filtra il contenuto del crogiolo sullo stesso filtro di vetro poroso Jena 3 G-4, questa volta senza dischetto di carta da filtro. In quest'operazione è difficile non aumentare troppo il volume delle soluzioni, perchè i solfuri tendono a rimanere aderenti alle pareti di quarzo. Devo infatti svaporare la soluzione cloridrica di $RaCl_2$ filtrata, prima di aggiungerci nuovo acido cloridrico di lavaggio del crogiolo in cui erano i solfuri. Per evaporare e portare a secco, evitando assolutamente gli spruzzi, serve molto bene un « bagno d'aria » costituito da un tronco di cono di lamiera entro cui è saldato un triangolo di fil di ferro che regge i crogioli, il tutto posto sopra un Bunsen. Dalla soluzione di $RaCl_2$ puro, svaporando, cristallizza $RaCl_2, 2H_2O$ in grossi aghi bianchi, appuntiti alle estremità: si lascia questa soluzione tutta notte in stufa a 80° , con le precauzioni per evitare inquinamento e convogliare l'emanazione rapidamente fuori dalla stufa. Il cloruro di radio è perfettamente secco, bianco, e privo di acido cloridrico la mattina dopo.

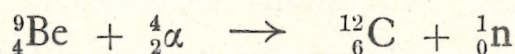
⁽¹⁰⁾ MEYER e SCHWEIDLER, op. cit., pag. 443, 451, 459; M.me PIERRE CURIE, op. cit., pag. 437; G. V. HEVELY e F. PANETH, Berichte, 47, 2784 (1914); A. S. RUSSEL e J. CHADWICK, Phil. Mag. ⁽⁶⁾, 27, 114 (1914); F. PANETH e W. BOTHE, Handb, Arbeitsmeth.

I solfuri di rame e Ra D, E, F rimasti sul filtro di vetro poroso vengono disciolti con acqua regia (1:1) calda e questa soluzione aggiunta alle altre nel crogiolo di quarzo A che viene così ad accumulare i risultati di tutti i processi che possono aver estratto il deposito a evoluzione lenta dal vecchio preparato di radio. Si porta a secco questa soluzione di Ra D, E, F + Cu, in acqua regia, si riprende con HCl 1:2, si svapora e si secca in stufa a 80° per una notte. Il piccolo residuo di cloruri e nitrati è aderente al fondo del crogiolo che si chiude, per conservarlo, saldandolo al suo coperchio con paraffina.

Il filtro di vetro poroso che può essere inquinato da tracce di RaSO_4 fissate nei pori si chiude in un tubo di vetro saldato alla fiamma, dopo averlo essiccato in stufa.

c) PREPARAZIONE DI UN'INTENSA SORGENTE DI NEUTRONI.

La reazione nucleare che dà luogo ai neutroni è quella ben nota



fra berillio e particelle α che possono provenire sia dall'emanazione che dal polonio. Quando si pone berillio metallico in contatto con questi due elementi puri si ha una sorgente di neutroni di intensità variabile nel tempo, rapidamente nel caso di Em, più lentamente nel caso del Po, nel quale ultimo l'intensità è sempre piccola per la difficoltà di procurarsi grandi quantità di polonio. Se invece si riesce a mescolare intimamente un sale di radio a polvere di berillio metallico e si racchiude il miscuglio in un tubetto di vetro saldato alla fiamma, si ha, ad equilibrio radioattivo raggiunto per l'emanazione, una sorgente di neutroni di intensità praticamente costante e dipendente unicamente dalla quantità di radio disponibile. Sorgenti di neutroni di questo tipo sono state preparate da Ladenburg, da Hahn ⁽¹¹⁾ che adoperò 10 mg di Ra elemento: quella preparata attualmente con una quantità di radio quasi cinque volte maggiore è, se non la più potente, una fra le più intense finora apprestate.

Il metodo seguito per la preparazione è quasi identico a quello indicato da Hahn: si è sciolto il cloruro di radio secco in poca acqua distillata

⁽¹¹⁾ Z. Physikal. Chem. (A), 176, 175 (1936).

calda e si sono aggiunti g 2,5 di Be metallico in polvere finissima setacciata a 10.000 maglie per cm^2 .

Mescolato con cura il berillio alla soluzione di RaCl_2 se ne è iniziata l'evaporazione sotto campana di vetro sotto la quale era racchiusa pure anidride fosforica e cloruro di calcio. Dopo quattro ore si è riscaldata la miscela $\text{Be} + \text{RaCl}_2$ sul bagno d'aria descritto per accelerare l'evaporazione, rimescolando spesso con una bacchettina di vetro. Asciutta, la miscela si è raggruppata in pallottoline: la si è fatta passare dal primitivo crogiolino di quarzo in cui queste operazioni avevano avuto luogo, in un piccolo mortaio di vetro « pirex » a collo lungo e pestello di ugual materiale, la si è lasciata ancora mezz'ora in essiccatore su P_2O_5 e poi, per una notte, in stufa a $115-12^\circ$. L'indomani mattina si è accuratamente macinato il $\text{Be} + \text{RaCl}_2$ perfettamente secco. Detta miscela si introduce poi con molte precauzioni in un tubicino di vetro, munito di un pezzetto di filo di platino. Il tubicino vien saldato alla soffieria, introdotto in un tubo più lungo che viene a sua volta chiuso con un tappo di sughero e sigillato. Crogiolo di quarzo, bacchetta, mortaio e tutti gli oggetti venuti in contatto col cloruro di radio secco e polvere di berillio sono lavati con poca acqua distillata: la soluzione, filtrata per liberarla dal berillio, viene posta nel crogiolo di platino contenente il piccolo residuo di RaSO_4 , vi si addiziona una o due gocce di acido solforico diluito, si porta a secco e si calcina: in tal modo il poco cloruro di radio rimasto sulle pareti è ritrasformato in solfato. Il piccolo residuo di RaSO_4 misto a ceneri di filtro è racchiuso in un tubicino a doppio coperchio smerigliato come quelli descritti.

Rendimenti. — Le operazioni riferite son durate una settimana: non si son fatte pesate per non aumentare i rischi di perdite per incidenti.

Un controllo quantitativo che si è eseguito senza rischi è la determinazione ponderale, come BaSO_4 , dello ione SO_4^{--} passato in soluzione nella fusione del RaSO_4 coi carbonati alcalini.

Esso si trova, sotto forma di solfato alcalino, commisto a forte eccesso di carbonati alcalini e ad un po' di silicati, perchè, per necessità di trasporto, la liscivia dei carbonati si era dovuta tirare a secco in un piccolo cristallizzatore di quarzo. Si precipita la silice, senza portare a secco, e si neutralizzano i carbonati con acido cloridrico adoperando metilarancio

quale indicatore della neutralizzazione ⁽¹²⁾, si aggiunge poi acido cloridrico in eccesso, si filtra via la silice e si esegue la precipitazione dell'acido solforico da soluzioni contenenti sali alcalini secondo Hintz e Weber, con cloruro di bario 1/10 N all'ebollizione. Si filtra e il precipitato si brucia col filtro allo stato umido in un crogiolo di platino. Si arroventa moderatamente quindi si aggiungono nel crogiolo 3 cm³ di acido fluoridrico 40 % puro per analisi e tre gocce di H₂SO₄ conc. Si fa svaporare lentamente su bagno d'aria in circa due ore l'acido fluoridrico e si scalda poi con precauzione fino a cessato sviluppo di fumi bianchi. Si arroventa di nuovo moderatamente e si pesa il BaSO₄ del tutto privo di silice. Si porta a peso costante.

Il BaSO₄ precipitato pesa g 0,5039 il che moltiplicato per il fattore 1,3796 è pari a g 0,6951₅ di RaSO₄ disaggregato dai carbonati. Il peso iniziale di RaSO₄ era, stando ai certificati e alle misure di controllo, di mg 702,5 di cui mg 1,5 (RaSO₄) devono considerarsi perduti per disintegrazione radioattiva durante cinque anni. La disaggregazione è quindi stata pressochè quantitativa dato che il residuo di RaSO₄ non disaggregato dai carbonati è di soli mg 5,85, pari a mg 4,1 di Ra elemento.

Non avrei potuto intraprendere questo lavoro senza la larga, accogliente ospitalità dell'Istituto Superiore di Sanità. Esprimo pertanto i miei più sentiti ringraziamenti al direttore dell'Istituto prof. Marotta e al capo del Laboratorio di fisica prof. Trabacchi.

RIASSUNTO

Mezzo grammo di radio elemento esistente nell'Istituto Superiore di Sanità sotto forma di solfato viene sottoposto ai seguenti trattamenti:

1) trasformazione del solfato in cloruro per fusione con miscela equimolecolare di carbonati sodico e potassico e successivo trattamento con acido cloridrico;

⁽¹²⁾ P. TREADWELL, Chim. anal. quant., Ed. 1929, pag. 494, e per l'eliminazione di SiO₂ pag. 514, 526, 536.

2) estrazione del deposito attivo ad evoluzione lenta per precipitazione con idrogeno solforato dalla soluzione cloridrica di RaCl_2 , adoperando il rame come trascinatore;

3) preparazione di un'intensa sorgente di neutroni mescolando intimamente tutto il cloruro di radio così ottenuto a berillio metallico in polvere finissima.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità.

Milano. — Istituto di Chimica generale del Politecnico.
