Atti Accademia Nazionale dei Lincei

Classe Scienze Fisiche Matematiche Naturali

Rendiconti

Loris Busulini, Mariano Porro

Su di una nuova tecnica riguardante l'effetto di intensi campi di irradiamento nei processi elettrodici. Condizioni generali e messa a punto dell'apparecchiatura

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **34** (1963), n.4, p. 417–421.

Accademia Nazionale dei Lincei

¡http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_4_417_0¿

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

Articolo digitalizzato nel quadro del programma bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica) SIMAI & UMI
http://www.bdim.eu/

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Accademia Nazionale dei Lincei, 1963.

Chimica. — *Su di una nuova tecnica riguardante l'effetto di intensi campi di irradiamento nei processi elettrodici. Condizioni generali e messa a punto dell'apparecchiatura.* Nota di LORIS BUSULINI e MARIANO PORRO (*), presentata (**) dal Corrisp. G. SEMERANO.

INTRODUZIONE.

In una Nota precedente [1] si è riferito sulla possibilità di compiere studi riguardanti la chimica delle radiazioni, facendo uso di un elettrodo radioattivo operante in condizioni polarografiche.

La nuova tecnica proposta è caratterizzata da un particolare tipo di elettrodo che presenta la duplice funzione di sorgente di radiazioni e di indicatore delle alterazioni ad esse legate. Così, se le concentrazioni di radicali alla superficie di lavoro sono sufficientemente elevate ed il sistema redox esaminato interagisce con essi, è possibile notare una differenza fra le curve voltammetriche rilevabili ad un elettrodo convenzionale e quelle corrispondentemente rilevabili all'elettrodo radioattivo.

Fin dalle prime esperienze, si potè constatare come, per ottenere dati riproducibili e confrontabili fra di loro, era necessario risolvere i seguenti due problemi:

a) attivare opportunamente l'elettrodo e stabilire il tipo di radiazione da utilizzare;

b) scegliere la forma e la natura dell'elettrodo.

Allo scopo di poter realizzare nelle immediate vicinanze della superficie elettrodica la maggior concentrazione possibile di prodotti di radiolisi, ci si indirizzò fin dall'inizio verso l'uso di radiazioni alfa, ed in particolare si pensò di utilizzare quelle emesse da polonio–210 che, in acqua, hanno un percorso di circa 40 μ [2]. In tal modo, la scelta della natura dell'elettrodo venne automaticamente circoscritta al campo degli elettrodi solidi. Esperienze, condotte allo scopo di poter utilizzare mercurio, diedero esito negativo per l'alto potere schermante di quest'ultimo.

Fra i vari metalli si scelse il platino; la superficie di lavoro dell'elettrodo era costituita dalla sezione normale di un filo di questo metallo avente un diametro pari a 0,1 cm (fig. 1).

Si scelse questa particolare forma per poter più facilmente realizzare elettrodi aventi le medesime caratteristiche geometriche.

(*) Lavoro eseguito presso: Istituto di Chimica–Fisica dell'Università di Padova; Istituto di Chimica–Fisica dell'Università di Bologna; Centro di Polarografia del C.N.R. – Padova; Scuola di Fisica Nucleare Applicata del C.N.E.N. – Padova.

(**) Nella seduta del 20 aprile 1963.

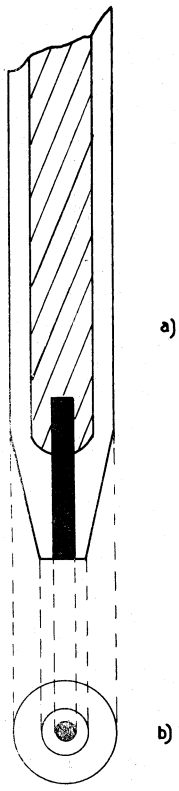

Fig. 1. – Elettrodo di platino.
a) sezione verticale;
b) sezione orizzontale.

L'attivazione della superficie elettrodica venne effettuata mediante elettrodeposizione di polonio–210 e le buone proprietà meccaniche del deposito vennero garantite usando una procedura che verrà descritta più avanti e che è caratterizzata da un ricoprimento finale di platino liscio.

Parte sperimentale.

Il deposito radioattivo venne effettuato per elettrolisi di una soluzione di 100 mC di polonio–210, acida per acido nitrico (fornita dal Centro di Amersham), facendo funzionare l'elettrodo–sorgente come catodo, mentre una spira di platino, avente una superficie di circa 1,5 cm^2, funzionava da anodo.

Nel corso delle elettrolisi veniva fatto gorgogliare idrogeno gassoso, al duplice scopo di disaerare la soluzione e di agitarla meccanicamente: si ammette che in tali condizioni il polonio presente si scarichi al catodo allo stato metallico [3]. Allo scopo di ottenere un deposito il più possibile omogeneo e avente, nello stesso tempo, buone proprietà meccaniche, si pensò di proteggere il deposito di polonio con uno strato di platino sufficientemente compatto, ma di azione schermante il più possibile ridotta sulle radiazioni alfa emesse dal polonio–210.

Ciò venne realizzato effettuando tutta una serie di elettrolisi alternate di soluzioni di sali di platino della durata di un secondo e di soluzioni di sali di polonio della durata di mezz'ora. Questa serie di deposizioni fu preceduta da una prima elettrolisi di una soluzione di polonio–210 della durata di parecchie ore e fu seguita da una elettrolisi finale della durata di due minuti di una soluzione cloroplatinica.

Queste le condizioni di elettrolisi;

Deposito di polonio.

Temperatura di elettrolisi:	20° C.
Differenza di potenziale:	0,25 V.
Tempo di elettrolisi totale:	35 ore.
Composizione del bagno:	soluzione nitrica di sale di polonio–210 come ricevuta da Amersham.

Deposito di platino [4].

Temperatura di elettrolisi:	60°–70° C.
Differenza di potenziale:	3,5 V.
Tempo di elettrolisi totale:	2′ 30″.

Composizione del bagno espressa in g/l: $(NH_4)_2HPO_4$ 20 g
$Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ 100 g
$H_2PtCl_6 \cdot 6\,H_2O$ 4 g

Le operazioni su descritte vennero tutte condotte in glove-box ad evitare eventuali contaminazioni dell'ambiente. L'elettrodo venne infine accuratamente lavato e la sua superficie lisciata con pelle di daino, fino a constatarne la specularità al microscopio. Dalle buone proprietà meccaniche della superficie elettrodica e dal fatto che l'elettrodo potè essere utilizzato per parecchi mesi, si dedusse una soddisfacente aderenza dei depositi ottenuti: la diminuzione della radioattività risultò infatti legata praticamente al solo decadimento radioattivo del polonio.

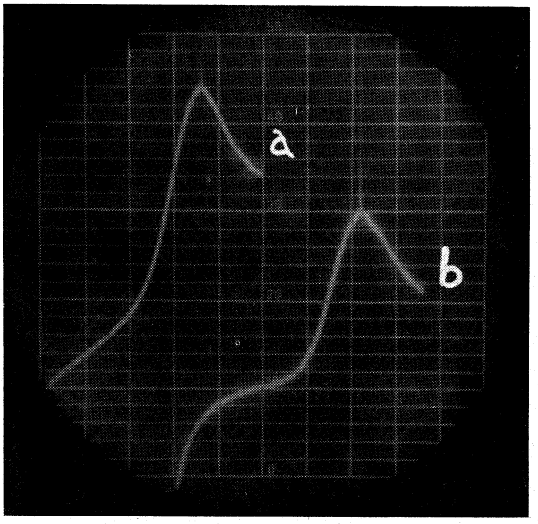

Fig. 2. – Curve corrente-tensione per la riduzione di ferro ferrico a ferro ferroso in H_2SO_4 0,8 N.
a) elettrodo radioattivo; *b*) elettrodo normale.

Una volta preparato l'elettrodo, si procedette alla verifica della esistenza di reazioni secondarie tra un sistema redox in esame e i prodotti di radiolisi dovuti all'interazione delle radiazioni alfa con il mezzo attraversato.

Il sistema preso in esame era costituito da una soluzione di solfato ferrico in acido solforico 0,8 N; esso poteva dar luogo alla seguente reazione elettrodica:

(1) $$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$$

In vicinanza dell'elettrodo radioattivo e nelle particolari condizioni ambiente usate, il Fe^{2+} viene riossidato dai prodotti di radiolisi dell'acqua a Fe^{3+} che è ulteriormente riducibile secondo la reazione (1). Di conseguenza, se la quantità di radicali prodotta è sufficientemente elevata, i valori di corrente rilevabili sull'elettrodo radioattivo dovevano risultare più elevati

dei corrispondenti valori rilevabili su di un elettrodo convenzionale, avente le medesime caratteristiche geometriche.

La fig. 2 conferma sperimentalmente quanto sopra postulato. Le due curve voltammetriche riportate vennero realizzate mediante uso di un polarografo oscillografico AMEL mod. 448; i potenziali sono riferiti all'E.C.S.

Interessante notare che, sebbene la durata della misura fosse dell'ordine del secondo, la differenza delle altezze dei picchi, attribuibile alla riossidazione del Fe^{2+} ad opera dei prodotti di radiolisi dell'acqua, risulta piuttosto

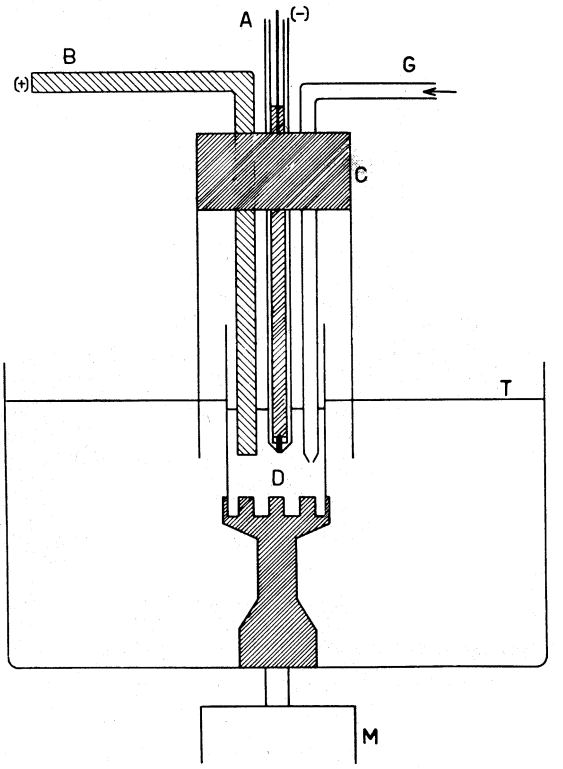

Fig. 3. – Termostato e cella di elettrolisi.

A) Elettrodo di lavoro; B) Ponte agar; C) Campana di vetro; D) Cella; G) Ingresso di idrogeno; M) Motore elettrico; T) Termostato.

notevole. Ciò è spiegabile ove si consideri che, essendo il percorso delle radiazioni alfa estremamente breve, la perdita di energia ad esse legata avviene completamente nelle immediate vicinanze dell'elettrodo ed interessa perciò un volume valutabile a circa 10^{-6} cm^3.

Questa è la ragione del fatto per cui, benché da misure dosimetriche risultasse che l'attività dell'elettrodo fosse debole in senso assoluto, l'effetto rilevato per via oscillografica è invece così vistoso; si può valutare, infatti, che esso sia uguale a quello ottenibile da una quantità di polonio–210 pari a 200 Curies/cm^3.

Dalla fig. 3 si può dedurre il tipo di sistema cella–termostato utilizzato.

Si noti che le misure vennero condotte a temperatura costante in soluzioni prive di ossigeno e dopo un accurato lavaggio avente lo scopo di eliminare le sostanze organiche.

Esperienze aventi lo scopo di chiarire meglio le caratteristiche e le possibilità della nuova metodologia sono in fase di avanzata esecuzione.

CONCLUSIONE.

Come si è già accennato all'inizio, questo lavoro riporta soltanto i risultati delle prime esperienze tendenti a mettere a punto la nuova metodologia proposta.

Si è potuto però constatare come, facendo uso di un elettrodo che sia contemporaneamente sorgente di radiazioni e rivelatore degli effetti da esse provocate, è possibile:

a) studiare in laboratorio, e con spese di attrezzatura relativamente modeste, sistemi sottoposti a campi di radiazioni così intensi da non potersi realizzare facilmente per altra via.

b) seguire la decomposizione radiolitica di sistemi soltanto in un piccolissimo volume di essi, senza cioè alterare completamente la soluzione in esame, come invece avviene nella comune pratica della chimica delle radiazioni.

Per chiarire questi rapporti si può dire che la tecnica qui proposta si trova, nel campo della chimica delle radiazioni, nella stessa situazione in cui si trova il metodo polarografico in quello della elettrochimica classica. In ambedue i casi, si ha la possibilità di studiare determinate reazioni, senza che il sistema in esame venga sensibilmente modificato.

I risultati ottenuti incoraggiano a proseguire gli studi intrapresi.

BIBLIOGRAFIA.

[1] L. BUSULINI, *Osservazioni preliminari di un particolare effetto delle radiazioni nucleari nei processi elettrodici*, « Atti Accad. Naz. Lincei », Rend. Classe sci. fis. mat. e nat., *30*, 53 (1961).

[2] C. ANIANSSON, « Phys. Rev. », *98*, 300 (1955).

[3] F. JOLIOT, « J. chim. Phys. », *27*, 119 (1930). M. HAISSINSKY, A. COCHE, « Compt. Rend. », *222*, 1284 (1946). A. COCHE, M. FARAGGI, P. AVIGNON, M. HAISSINSKY, « J. Physique », *10*, 312 (1949).

[4] W. PFANHAUSER, *Elektrolytische Metallniederschläge*, pp. 512–514. Springer–Verlag, Berlin 1922.