

ROZDZIAŁ XVII

DZIAŁANIA PROMIENI CIAŁ RADIOAKTYWNYCH

§ 100. Jonizacja gazów, cieczy i ciał stałych. Powstawanie ładunków.

Promienie α , β i γ jonizują materię w stanach gazowym i ciekłym, i niewątpliwie również w stanie stałym, chociaż w tym ostatnim przypadku jest rzeczą bardzo trudną udowodnić to doświadczalnie. Możliwość zjonizowania drobiny nie zależy od stanu skupienia danej materii, rzecz ma się jednak zupełnie inaczej, o ile chodzi o rekombinację jonów i prawa ich ruchliwości. Stąd wynikają duże różnice w zachowaniu się gazów, cieczy i ciał stałych, jako też niektóre zawiłe zjawiska, których interpretacja jest niepewna.

a) Jonizacja gazów. Zjawisko to zostało już zbadane z różnych punktów widzenia w poprzednich rozdziałach; wiemy jaką wielką rolę odgrywa ono w badaniu ciał promieniotwórczych i ich promieniowania.

Przypominamy, że działania jonizacyjne, pochodzące od substancji, która wysyła promienie α , β i γ , należy głównie przypisać promieniom α , jeżeli ma się do czynienia z komorą zwykłych rozmiarów i jeżeli substancja nie jest przykryta ekranem; działanie promieni β jest co najwyżej rzędu 1% całkowitej jonizacji; działanie promieni γ jest jeszcze słabsze. Na podstawie tego faktu nie możemy jednak sądzić o względnej energii trzech rodzajów promieniowania, gdyż są one pochłaniane w komorze w bardzo różnym stopniu. Doświadczenia, w których liczymy cząstki, prowadzą do wniosku, że przemianie każdego atomu odpowiada jedna cząstka α i w pewnym przybliżeniu również jedna cząstka β i jeden foton γ . Całkowita jonizacja wytworzona przez promienie danego rodzaju, odniesiona do jednej przemiany atomowej jest zatem proporcjonalna do liczby ν jonów wytworzonych na całej długości zasięgu tych promieni w powietrzu. Wartość ν jest dosyć dokładnie znana w przypadku promieni α , wynosi ona od 100000 do 250000 w zależności od prędkości cząstek. Wartość ta nie jest tak dobrze znana w przypadku promieni β , a zwłaszcza promieni γ , których energie kwantowe wahają się w szerokich granicach. Możemy jednak przypisać promieniom γ $Ra(B+C)$ średnią wartość $\nu = 20000$, promieniom β zaś jeszcze mniejszą średnią wartość, $\nu = 10000$. Różni autorowie podają, że energia zużyta na parę jonów jest niezależna od rodzaju promienio-

wania; wartość tej energii waha się jednak od 30 do 45 *ekw.* Można by przeto założyć również, że energia jonizacji jest zależna od energii kinetycznej cząstek β lub od energii kwantowej fotonów γ , chociaż dotychczasowe doświadczenia nie przemawiają na korzyść tego przypuszczenia.

Jeżeli jonizacja gazu nie jest zbyt silna, możemy zawsze osiągnąć prąd nasycenia. Nawet w przypadku jonizacji spowodowanej przez cząstki α , której towarzyszy wielka gęstość liniowa jonów, można osiągnąć w dostatecznym przybliżeniu stan nasycenia.

W silnie zjonizowanym gazie, umieszczonym w polu elektrycznym, jony zdobywają prędkość, wskutek czego wywierają dostrzegalne działania mechaniczne na drobiny gazu, w którym się poruszają. Ponieważ jony dodatnie i ujemne poruszają się w przeciwnych kierunkach, przeto ich działania kompensują się prawie dokładnie w okolicach, w których pole jest jednostajne, koncentracja zaś jonów obu rodzajów jest jednakowa. Natomiast wszelka dysymetria pola i koncentracji sprawia, że powstaje przewaga siły skierowanej w jedną stronę, co znajduje wyraz w istnieniu *wiatru elektrycznego*. To zjawisko odgrywa rolę w okolicznościach tworzenia się osadów aktywnych na elektrodach i ściankach naczyń, w którym odbywa się aktywacja.

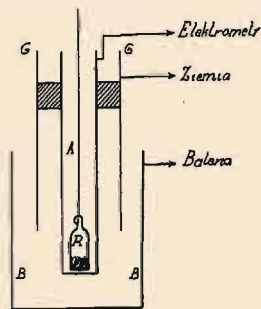
b) Jonizację cieczy zaobserwowano dotąd tylko w przypadku cieczy izolujących, np. heksanu, oleju parafinowego, ciekłego powietrza itd. (*Pierre Curie*).

Doświadczenie zostało wykonane w następujący sposób; ciecz znajduje się pomiędzy dwiema elektrodami w kształcie rur *A* i *B* (rys. 140). Wewnątrz elektrody *A* połączonej z elektrometrem znajduje się naczynko *R*, zawierające rad; elektroda *B* jest połączona ze źródłem wysokiego napięcia. Rurka *G*, połączona z ziemią i odgrywająca rolę osłony elektrostatycznej, jest częściowo zanurzona w cieczy i ochrania elektrometr od dostępu jonów wytworzonych w powietrzu przez promienie wychodzące ze źródła. Promienie β i γ przenikają do cieczy poprzez cienkie ścianki elektrody *A*. Prąd jonowy wzrasta proporcjonalnie do napięcia; ta liniowa zależność utrzymuje się w znacznie większym obszarze niż w gazach, można jednak stwierdzić, że nawet w cieczy prąd zbliża się powoli do stanu nasycenia. W przypadku starannie oczyszczonego heksanu, stwierdzono istnienie dwóch rodzajów jonów, z których jedno są bardziej ruchliwe i dają stosunkowo łatwo zjawisko nasycenia, inne zaś, mało ruchliwe, pochodzą zapewne od pozostałych w cieczy zanieczyszczeń (*Jaffé*)¹). Jony pierwszego rodzaju posiadają ruchliwość zbliżoną do $6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sek} \times \text{wolt}$.

¹) W świetle nowszych badań (*Adamczewski*) przewodnictwo samoistne najczystszych cieczy dielektrycznych ($\lambda_w = 10^{-19} \text{ } \omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) może być przypisane całkowicie działaniu jonizacyjnemu promieni kosmicznych i zanieczyszczeń promieniotwórczych w otoczeniu. Wzrost prądu powyżej obszaru nasycenia daje się całkowicie wytłumaczyć działaniem rekombinacji początkowej i wyróżnionej w kolumnach i grupach wytworzonych przy jonizacji. Poza tym pomiary ruchliwości jonów w całej grupie węglowodorów typu $C_n H_{2n+2}$, do której należy i heksan, wykazały obecność dwóch rodzajów jonów dodatnich o bliskich wartościach ruchliwości (*L. W.*).

Całkowita jonizacja w cieczy, pochodząca od promieni β , jest znacznie mniejsza od jonizacji, którą otrzymalibyśmy w powietrzu w analogicznych warunkach, tj. w przypadku całkowitej absorpcji promieni. Zjawisko to jest jeszcze bardziej uderzające w przypadku promieni α , których zasięg w cieczy jest bardzo mały: otrzymana jonizacja jest tysiąc razy mniejsza od jonizacji wytwarzanej w powietrzu. Jak się jednak wydaje, fakty te nie dowodzą, że jony powstają początkowo w mniejszej liczbie, lecz wynikają z niezmiernie wielkiej gęstości liniowej (jonizacja kolumnowa), wskutek czego usuwanie jonów działaniem pola jest utrudnione, rekombinacja zaś odbywa się w warunkach bardzo sprzyjających.

c) Jonizacja ciał stałych wytworzona przez przenikliwe promienie β i γ (*Becquerel*) może być badana za pomocą przyrządu przedstawionego na rys. 140 np. w ten sposób, że do zbiornika *B* nalewa się stopionej parafiny. Prąd jonowy powstaje pod działaniem promieni w ciekłej parafinie i utrzymuje się po skrzepnięciu, jest jednak wówczas słabszy. Prąd w stałej parafinie jest zależny nie tylko od jej stanu chwilowego, lecz również od stanu poprzedniego; mianowicie przewodnictwo wzrasta wraz z czasem ekspozycji na działanie promieni. Jeżeli po pewnej chwili usuwamy pole elektryczne, np. uziemiamy elektrodę *B*, stwierdzamy, że powstaje prąd przeciwnego kierunku, z początku silny, zanikający jednak szybko. Zjawiska te tłumaczymy nagromadzeniem się jonów w dielektryku, podobnie jak tłumaczymy polaryzację dielektryka w polu elektrycznym, w nieobecności promieniowania. Należy zatem sądzić, że źródłem tej polaryzacji jest obecność jonów w dielektryku w stanie normalnym.



Rys. 140.

Jeżeli promienie α działają na bardzo cienką warstwę dielektryka umieszczonego w polu elektrycznym, to powstaje prąd, którego natężenie szybko się zmniejsza i osiąga bardzo małą wartość stateczną, przypisywaną jonizacji.

d) Zastosowanie działania jonizacyjnego. Promienie jonizujące ułatwiają przejście wyładowania elektrycznego pomiędzy dwiema elektrodami. Zjawisko to obserwujemy umieszczając iskiernik w obwodzie wtórnym cewki jonizacyjnej i regulując rozstawienie elektrod tak, aby zostały zrealizowane warunki bezpośrednio poprzedzające pojawienie się iskry; w tych warunkach iskra przeskakuje po zbliżeniu źródła promieni jonizujących.

Jeżeli jonizujemy powietrze pomiędzy dwiema elektrodami metalowymi, z których jedna jest połączona z ziemią, druga zaś z elektrometrem, to stwierdzamy, że elektrometr odchyła się; to odchylenie pozwala mierzyć elektromotoryczną siłę zetknięcia dwóch metali oddzielonych powietrzem. Te siły elektromotoryczne są rzędu wielkości ułamka wolta.

Sonda metalowa, pokryta osadem materii promieniotwórczej, służy w pomiarach elektryczności atmosferycznej do badania rozkładu potencjału w powietrzu. W zależności od kierunku pola istniejącego między sondą i otaczającym ją zjonizowanym powietrzem, sonda pochłania jony tego lub innego znaku dopóty, dopóki jej potencjał nie zrówna się z potencjałem sąsiednich punktów przestrzeni. Sond tego rodzaju, połączonych z elektrometrem, używamy często zamiast aparatów, w których wyrównanie potencjałów odbywa się za pomocą płomienia lub wyciekania wody. Sondy z substancjami promieniotwórczymi weszły obecnie w powszechne użycie i między innymi znalazły zastosowanie w doświadczeniach robionych w strefie biegunowej.

Mówiąc o metodzie torów mgiekowych *Wilsona* wspominaliśmy kilkakrotnie o skraplaniu pary wodnej, spowodowanym przez promienie jonizujące. W obecności radonu można zaobserwować również skraplanie pary w stanie nasycenia i nawet poniżej tego stanu; w kolbie zawierającej wodę destylowaną i powietrze zmieszane z radonem powstaje widoczna mgła; to samo zjawisko odbywa się, gdy wodę zastępujemy rozcieńczonym kwasem siarkowym (*M. Curie*). Jak się wydaje, ośrodki kondensacji, dookoła których powstaje ta mgła, są to skupienia drobin związków chemicznych, powstających wskutek działania promieni α radonu na dane środowisko. Podobne mgły obserwujemy również w przypadku lotnych węglowodorów, dwusiarczku węgla, bezwodnego eteru, jodu lub kamfory. W zależności od natury substancyj wprowadzonych do kolby wraz z radonem, mgła jest mniej lub więcej trwała; powstawanie mgły świadczy o reakcji chemicznej.

Promienie przenikliwe wychodzące z rurki z radem powodują krystalizację przechłodzonych substancyj. To zjawisko zostało stwierdzone w przypadku przechłodzonej siarki osadzonej w postaci licznych jednakowych kropelek; naświetlając część powierzchni zauważamy, że krystalizacja odbywa się tu szybciej niż w okolicy nie naświetlonej i że wzrasta zarówno liczba ośrodków, jak i prędkość krystalizacji.

e) Zjawiska gromadzenia się ładunku. Godne uwagi zjawiska powstają wskutek nagromadzania się ładunku jonów, wytworzonych w gazach w obecności wielkich ilości materij promieniotwórczych oraz ładunków przenoszonych bezpośrednio przez promienie α i β .

Wewnątrz rurki szklanej zawierającej rad nagromadzają się ładunki elektryczne, ponieważ promienie α nie opuszczają rurki, gdy tymczasem promienie β wychodzą na zewnątrz. Jest to zjawisko bardzo niepożądane, które w niektórych przypadkach może spowodować iskrę przebijającą rurkę. Wypadek ten może się zdarzyć zwłaszcza wówczas, gdy chcąc otworzyć rurkę nacinamy ją nożem w miejscu, gdzie szkło jest cienkie; toteż najczęściej rurki zawierające rad są zaopatrzone w drucik platynowy, wlutowany przy jednym końcu i przenikający do wnętrza.

W cienkich rurkach zawierających radon pod ciśnieniem atmosferycznym dostrzegamy niekiedy powstawanie iskierek w gazie, wskutek czego w szkłe tworzą się szczeliny (*A. Debierne*). Pod niższym ciśnieniem powstają niekiedy wyładowania podobne do wyładowań obserwowanych w rurkach z rozrzedzonym gazem. Jeżeli w małej parownicy kwarcowej umieszczamy bardzo silny preparat polonu, to po

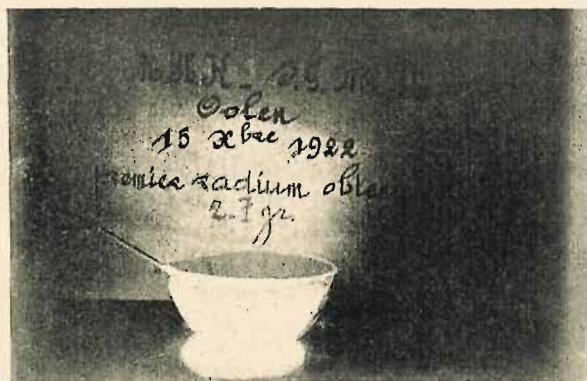


Fig. 1.



Fig. 2.

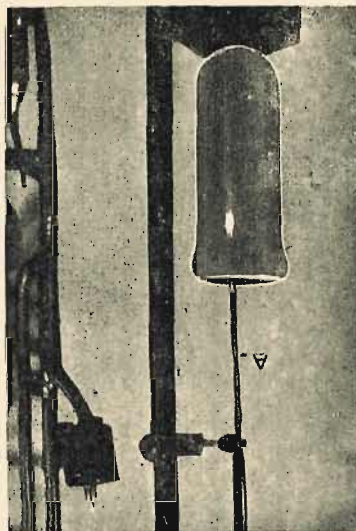


Fig. 3.



Fig. 4.

- Fig. 1. Fotografia parownicy otrzymana dzięki świeceniu zawartej w niej soli radowej.
 Fig. 2. Sól radowa zawarta w rurce, fotografowana własnym światłem.
 Fig. 3. Rurka szklana zawierająca radon skondensowany w niskiej temperaturze i fotografowana w świetle fluorescencji wzbudzonej w szkłe.
 Fig. 4. Strefa światła wzbudzonego w powietrzu działaniem promieni α polonu, wychodzących z silnego źródła o małych rozmiarach, umieszczonego w S (F. Joliot).

pewnym czasie ścianki są podziurawione i popękane w wielu miejscach; zjawisko to jest prawdopodobnie następstwem małych iskier, powstających wskutek nagromadzania się ładunków w materii izolującej (*Maria Curie i A. Debierne*).

Okruszyna materii promieniotwórczej, zawieszona w próżni na izolującej podstawie i osłonięta w ten sposób, że promienie α są pochłaniane, promienie β zaś wychodzą z preparatu na zewnątrz, powinna ładować się dodatnio dopóty, dopóki potencjał nie stanie się dostatecznie wysoki, by cząstki β nie mogły wybiegać ze źródła. W rzeczywistości jednak potencjał graniczny jest zależny od dobroci izolacji.

§ 101. Działania świetlne. Termoluminescencja.

Związki radonośnego baru lub radu *świecą własnym światłem* (*Piotr i Maria Curie*). Zwłaszcza silne światło wysyłają bezwodny chlorek i bezwodny bromek; świecenie kilku decygramów soli radowej jest widoczne przy świetle dziennym. Światło wychodzi z całej masy preparatu, nie zaś tylko z powierzchni, jak to się dzieje w przypadku naświetlonego ciała fosforyzującego. Świecenie preparatu zmniejsza się z czasem wskutek zachodzących w soli zmian, którym towarzyszy zabarwienie się soli; jeżeli jednak sól poddajemy ponownej krystalizacji, a następnie osuszeniu, to otrzymujemy takie samo świecenie jak na początku.

Roztwory soli radonośnego baru lub radu *świecą również*; najlepiej można przekonać się o tym umieszczając roztwór w parownicy platynowej, która nie świeci pod działaniem promieni, w odróżnieniu od szkła lub kwarcu.

Przyczyną świecenia soli radowych jest fluorescencja drobin soli wzbudzona działaniem promieni radu, w zasadzie nie różniąca się od fluorescencji wzbudzonej przez jakikolwiek inny czynnik. Związki jonu i aktywny *świecą również*.

Na tabl. XX, fig. 2 widzimy fotografię rurki zawierającej sól radową, na tabl. XX, fig. 1 fotografię parownicy zawierającej 4 g soli radowej; oba te przedmioty zostały sfotografowane w ciemności i tylko przy ich własnym świetle.

Świecenie wywołane przez promienie radu pochodzi również od znajdującego się w pobliżu powietrza. Mamy tu do czynienia z działaniem promieni α na azot; w istocie badanie spektroskopowe (*Huggins, Zeeman*) ujawnia pasma, które odnajdujemy również w widmie wyładowania przebiegającego w azocie. Wszystkie ciała wysyłające promienie α wywierają analogiczne działania w powietrzu.

Na tabl. XX, fig. 4 przedstawia otrzymaną w ciemności fotografię powietrza świecącego pod działaniem cząstek α wychodzących z preparatu polonowego, złożonego na niewielkiej powierzchni; promień świecącej strefy odpowiada w przybliżeniu zasięgowi promieni α polonu.

Promienie α , β i γ ciał promieniotwórczych wzbudzają fosforescencję różnych ciał, w zasadzie podobną do tej, która powstaje pod działaniem światła; wszelako względne natężenie wzbudzenia jest różne w różnych przypadkach (*P.* i *M. Curie*). Stosunkowo najlepiej fluoryzują sole alkaliczne i ziem alkalicznych. Papier, wata, szkło fluoryzują pod działaniem promieni, natomiast metale nie fluoryzują. Rurka szklana, na której kondensujemy radon w niskiej temperaturze, świeci w miejscu, w którym następuje kondensacja tak silnie, że można fotografować to zjawisko w ciemności (tabl. XX, fig. 3).

Do obserwowania świecenia pochodzącego od promieni β i γ najlepiej nadaje się platynocyjanek baru. Natomiast dla obserwowania cząstek α używa się zazwyczaj siarczku cynku, na którym powstają *scyntylacje* opisane w § 65.

Scyntylacje tłumaczymy wzbudzeniem *ośrodków* utworzonych z *fosforogenu*, tj. domieszki stosownego obcego ciała, np. śladów miedzi dodanych do siarczku cynku w stanie roztworu stałego. Te ośrodki ulegają zniszczeniu wskutek długotrwałego działania promieni α , toteż naświetlany siarczek cynku stopniowo traci zdolność świecenia. W celu obserwowania scyntylacji używa się także wilemitu i diamentu.

Silne preparaty polonu powodują świecenie umieszczonego w pobliżu siarczku cynku, widoczne przy świetle dziennym. Otrzymujemy również silny efekt świetlny wprowadzając radon do kolby, której ścianki są powleczone siarczkiem cynku. Jeżeli na ekran z *ZnS* kierujemy strumień powietrza zmieszanego z aktynonem, to widzimy na ekranie piękne zjawisko przybierające postać świecącego dymu.

Stopniowy zanik fosforescencji ciał pod działaniem promieni α , β i γ jest zjawiskiem zupełnie ogólnym i tłumaczy się zmianami chemicznymi, zachodzącymi w naświetlonej substancji.

Można wyznaczyć zasięg promieni α substancji fosforyzującej używając promieni α , padających na ekran prawie stycznie i dających scyntylacje w postaci świecących kresek, których grubość można zmierzyć za pomocą mikroskopu. Scyntylacje wywołane przez cząstki *H* są słabsze od scyntylacji pochodzących od cząstek α . Promienie β i γ nie wytwarzają scyntylacji.

Działanie promieni na fosforyzujące ekrany znajduje niekiedy zastosowanie w razie jakiegoś wypadku, np. eksplozji substancji aktywnej, gdyż umożliwia odszukiwanie rozproszonych części preparatu.

Fosforyzujący siarczek cynku zmieszany z bardzo małą ilością soli radowej (na ogół w proporcji mniejszej niż 1/4000) służy do sporządzania świecących farb, których słabe świecenie jest widzialne w ciemności i którymi powlekamy cyfry i podziałki na cyferblatach, skale świecące, wskazówki itp. Zamiast radu można używać do sporządzania tych farb również mezotoru lub radiotoru.

Termoluminescencja jest to własność, którą posiadają niektóre ciała, np. fluoryt lub apatyt, polegająca na tym, że wysyłają one światło podczas

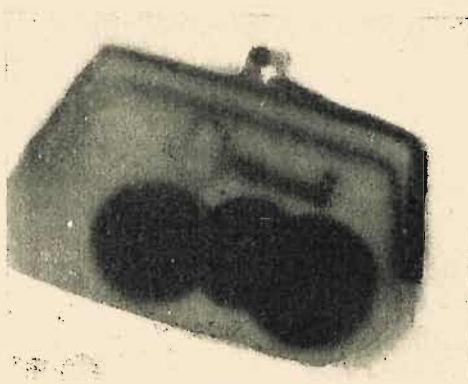


Fig. 1.

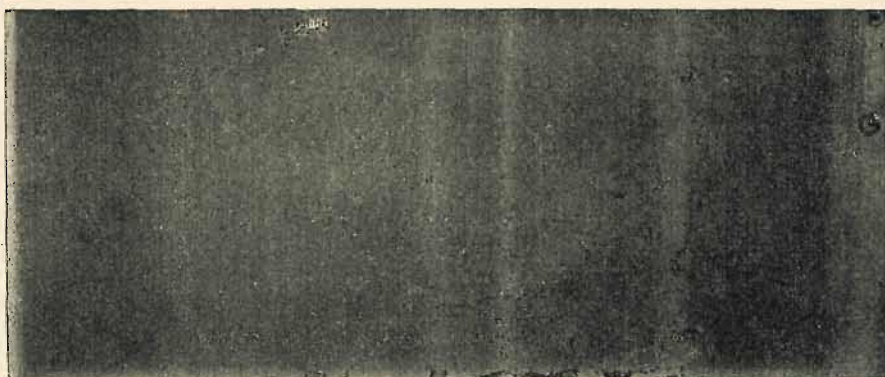


Fig. 2.

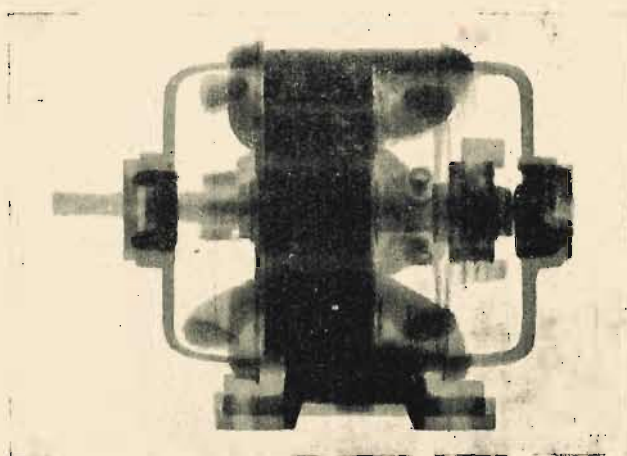


Fig. 3.

- Fig. 1. Radiografia portmonetki otrzymana za pomocą promieni γ radu.
- Fig. 2. Radiografia płytki stalowej za pomocą promieni γ radu. Płytkę o grubości 96 mm z trzema równoległymi rysami: *a, b, c* o głębokości 2, 4 i 6 mm oraz z węższą rysą *d* o głębokości 30 mm (*A. Régnier*). Użyta ilość radu — 600 mg; odległość od źródła do kliszy — 58 cm; czas ekspozycji — 5 godzin.
- Fig. 3. Radiografia małego motoru za pomocą promieni γ radu (*A. Régnier*). Użyta ilość radu — 600 mg; odległość od źródła do kliszy — 105 cm; czas ekspozycji — 5 godzin.

ogrzewania ich poniżej temperatury żaru. W celu zaobserwowania termoluminescencji fluorytu wystarcza rzucić kilka kawałków tego ciała na płytkę metalową, ogrzaną do 500°. Podczas ogrzewania ciało wysyła określoną ilość światła; zjawisko nie zachodzi przy powtórzeniu doświadczenia. Jeżeli jednak substancję, której zapas energii świetlnej został wyczerpany, poddajemy działaniu ciał promieniotwórczych, to odzyskuje ona zdolność do wysyłania światła podczas ogrzewania. Te zjawiska są związane ze zmianą barwy; fluoryt zabarwia się podczas naświetlania i odbarwia się podczas termoluminescencji.

To samo zjawisko obserwujemy w przypadku szkła i kwarcu. Ciała te zabarwiają się pod działaniem promieni powodujących zarazem fluorescencję; podczas ogrzewania następuje termoluminescencja, barwa zaś znika. Małe naczynia z kwarcu, w których znajdowały się ciała promieniotwórcze, ogrzewamy zazwyczaj w celu usunięcia zabarwienia uniemożliwiającego oglądanie ich zawartości. Pojawianie się i znikanie zabarwienia jest związane z reakcjami chemicznymi, zachodzącymi w tych substancjach.

Jest rzeczą prawdopodobną, że zabarwienie naturalnych fluorytów zarówno jak ich zdolność do fluorescencji są to własności nabyte wskutek długotrwałego działania promieni ciał radioaktywnych, zapewne w ciągu całych okresów geologicznych.

§ 102. Działania fotograficzne.

Przypominamy, że zjawisko promieniotwórczości zostało odkryte przez *Becquerela* na podstawie zaczernienia klisz fotograficznych, wywołanego przez przenikliwe promienie związków uranowych (por. § 36). Na kliszę działają zarówno promienie α jak β i γ ; działanie to znajduje zastosowanie, jak to wspominaliśmy, w doświadczeniach dotyczących odchylenia magnetycznego lub elektrycznego (promieni α lub β), oraz dyfrakcji (promienie γ). W tym ostatnim przypadku mamy do czynienia z działaniem wtórnych promieni β wzbudzonych w emulsji przez promienie γ .

Za pomocą przenikliwych promieni pierwiastków pochodnych od radu można otrzymać radiografie podobnie jak za pomocą promieni X. Źródło promieniowania w postaci zalutowanej rurki zawierającej sól radową umieszczamy w pewnej odległości od kliszy, do której przylega fotografowany przedmiot. Używając kilku centygramów soli umieszczonej w odległości 20 cm, możemy otrzymać w ciągu godziny obraz danego przedmiotu, np. portmonetki (tabl. XXI, fig. 1). Ciała promieniotwórcze nie nadają się do leczniczych zastosowań radiografii, ponieważ są zbyt kosztowne i dają promieniowanie niejednorodne. Wszelako używanie tych promieni może oddać usługi w przypadku radiografii przedmiotów metalowych, których grubość lub kształt są tego rodzaju, że stosowanie promieni X jest niemożliwe (tabl. XXI, fig. 2 i 3).

Możemy mierzyć natężenie promieniowania metodą *fotometryczną*, tj. drogą mierzenia stopnia zaczernienia kliszy.

Ta metoda badania bywa stosowana zarówno do zaczernionych pól jak i do wąskich prążków widma; w tym ostatnim przypadku metoda nosi nazwę *mikrofotometrycznej*. Mikrofotometr jest to przyrząd posiadający silnie oświetloną szczelinę, której obraz utworzony przez soczewkę rzucamy na zdjęcie fotograficzne badanego widma. Światło przechodzące przez kliszę pada na ogniwo termoelektryczne lub na komórkę fotoelektryczną; powstaje prąd elektryczny, którego natężenie jest tym mniejsze, im badane miejsce jest bardziej nieprzezroczyste. Zmiany prądu podczas przesuwania kliszy rejestrujemy za pomocą stosownego urządzenia i otrzymujemy krzywą odpowiadającą zmianom zaczernienia kliszy. Jeżeli I jest to natężenie światła przechodzącego przez kliszę w miejscu zaczernionym przez promienie, I_0 zaś natężenie światła przechodzącego przez miejsca nie zaczernione, definiujemy zaczernienie S za pomocą wzoru: $S = \lg(I_0/I)$. Jeżeli światło jest pochłaniane zgodnie z prawem wykładniczym $I = I_0 e^{-\mu x}$, mamy $S = \mu x \log e$, gdzie x jest to grubość naświetlonej okolicy, μ — współczynnik absorpcji. Wartość S zależy od wielu czynników: z jednej strony od rodzaju kliszy i sposobu jej wywoływania, z drugiej zaś strony od natężenia promieniowania I , od stopnia zużycowania promieni w emulsji i od czasu ekspozycji t . Według *Bothe*go i innych autorów istnieje *prawo wzajemności* $S = \varphi(I \times t)$, wyrażające zależność między natężeniem promieniowania określonego rodzaju i czasem ekspozycji. Funkcja φ odzwierciedla przebieg stopniowego pobierania energii promieniowania przez ziarna emulsji, które mogą następnie być wywołane. S wzrasta najpierw proporcjonalnie do $I \times t$, potem wzrost staje się powolniejszy i w końcu zatrzymuje się; jeżeli wartości $I \times t$ są bardzo wielkie, obserwujemy niekiedy zmniejszenie efektu, analogiczne do zjawiska solaryzacji w przypadku światła. Najkorzystniejsze warunki dla fotometrii otrzymujemy zużywając początkową część krzywej, w której S jest proporcjonalne do $I \times t$ i do pochłoniętego ułamka promieniowania μ .

Promienie α są zużytkowane w zwykłych kliszach w zupełności. Inaczej w przypadku promieni β , których część tylko jest pochłaniana przez emulsję, część tym mniejsza, im prędkość v jest większa. W przypadku promieni γ w emulsji powstają fotoelektrony i elektrony *Comptona*, działanie zaś fotograficzne jest zależne od prędkości tych promieni wtórnych, a zatem pośrednio od energii $h\nu$ promieni pierwotnych. Zależności liczbowe pomiędzy S , v i $h\nu$ są dotąd mało znane, możemy jednak założyć, że decydującą rolę odgrywają w tym przypadku prawa absorpcji promieni w emulsji.

Emulsja fotograficzna może być traktowana jako odbiornik promieni, niezmiernie cenny, gdy chodzi o zjawiska słabe, gdyż działanie może być wzmocnione drogą przedłużenia czasu ekspozycji. Stosuje się to np. do bardzo słabego promieniowania minerałów promieniotwórczych lub do silnego, lecz bardzo przenikliwego promieniowania skoncentrowanych substancji promieniotwórczych.

Uczyniono wiele prób zastosowania klisz fotograficznych do liczenia cząstek α . Jest to bardzo trudne zadanie, ponieważ zaczernienie, wytworzone przez promienie α prostopadłe do kliszy lub pochylone pod

TABLICA XXII.

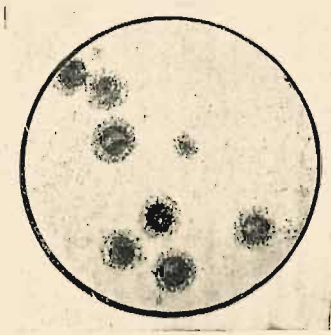


Fig. 1.



Fig. 2.

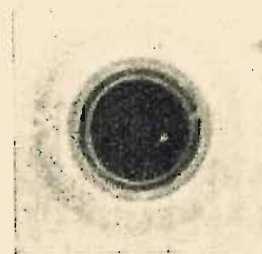


Fig. 3.

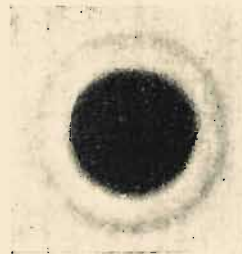


Fig. 4.

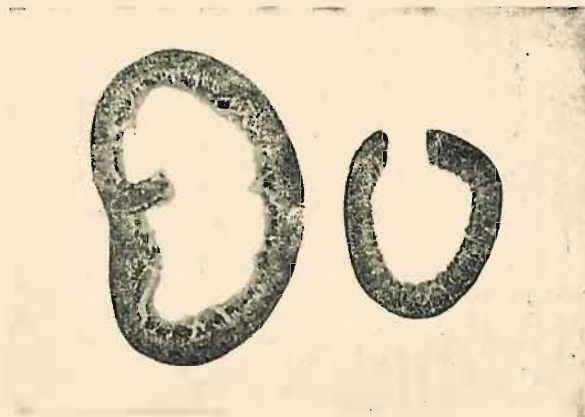


Fig. 5.

Fig. 1 i 2. Skupienia atomów promieniotwórczych (*C. Chamié*).

Fig. 3 i 4. Halo pleochroiczne.

Fig. 5. Przekrój autoradiologiczny nerki królika, któremu zastrzyknięto roztwór polonu

nieznacznym kątem, składa się z wywołanych ziaren soli srebrowej, które w mikroskopie nie różnią się dostrzegalnie od ziaren wywołanych na kliszy nie naświetlonej; nieomal wszystkie rodzaje klisz dają pewną liczbę takich ziaren. Na podstawie przybliżonych obliczeń sądzimy, że każdej cząstce α odpowiada jedno wywołane ziarno. Jeżeli jednak promienie α padają na emulsję bardzo skośnie, to wytwarzają szeregi ziaren, które łatwo jest dostrzec i przeliczyć.

Doświadczenie to wykonywamy w następujący sposób: na kliszy umieszczamy małe ziarno substancji aktywnej. Promienie α przenikające do żelatyny nieomal stycznie do jej powierzchni wytwarzają szeregi ziaren wzdłuż całego zasięgu cząstek. Po wywołaniu widzimy w mikroskopie obraz w postaci gwiazdy, pozwalający zmierzyć zasięg cząstek (*Mühlestein*). Ta metoda pozwoliła odkryć zjawisko *skupień atomów promieniotwórczych*, powstających w różnych warunkach i analogicznych do cząsteczek koloidalnych; skupienia posiadają bardzo małe rozmiary, lecz są utworzone z wielkiej liczby atomów (*Chamié*). Na tablicy XXII znajduje się przykład skupień tego rodzaju, powstających zarówno w gazach jak i cieczach. Na podstawie zasięgu cząstek α w żelatynie, możemy rozpoznać radiopierwiastek, z którego atomów są utworzone dane skupienia.

Można posługiwać się mikrofotografią w celu zbadania rozmieszczenia materij promieniotwórczych w organizmie. Tak np. polon wstrzyknięty małym zwierzętom w postaci roztworu, koncentruje się w niektórych organach. Skrawki sporządzane z tych organów umieszczamy na kliszy fotograficznej (§ 105, tabl. XXII, fig. 5).

§ 103. Zabarwienia. Działania chemiczne. Halo pleochroiczne.

Promienie α , β i γ wytwarzają w materii zabarwienia i zmiany chemiczne. Mamy podstawy do przypuszczania, że zabarwieniom towarzyszą często, a może nawet zawsze reakcje chemiczne.

Pierwsze zaobserwowane zjawisko tego rodzaju dotyczyło zabarwienia szkła i porcelany pod działaniem promieni radu (*P. i M. Curie* 1889); wkrótce potem odkryto wytwarzanie ozonu (*Demarçay, P. Curie*), rozkład wody (*Giesel*), przemianę fosforu białego na czerwony (*Becquerel*) itd. Późniejsze prace wykazały, że istnieje bardzo wielka różnorodność działań chemicznych, których badanie stanowi przedmiot osobnej nauki zwanej radiochemią¹⁾.

Promienie ciał radioaktywnych atakują z mniejszą lub większą szybkością drobiny wszelkiego rodzaju, gdy tymczasem działania fotochemiczne światła są selektywne zarówno ze względu na skuteczną długość fali, jak i na rodzaj drobin zdolnych do reakcji. Można zatem sądzić, że działania chemiczne światła są zależne od rezonansu między światłem

¹⁾ Por. książkę *S. C. Linda* «The Chemical Effects of α Particles and Electrons» (American Chem. Society, Monograph Series 1928).

a drobiną, natomiast cząstki α i β działają drogą jonizacji wytwarzanej w środowisku, w którym są pochłaniane. Ta hipoteza tłumaczy, dlaczego działania chemiczne promieni α są znacznie silniejsze od działań promieni β . Promienie γ działają tylko za pośrednictwem pochodzących od nich wtórnych promieni β .

a) Zabarwienia. Wszystkie rodzaje szkła: porcelana, fajans itd. uzyskują zabarwienie w obecności ciał promieniotwórczych. Naczynia używane do przechowywania tych ciał zabarwiają się stopniowo na kolor brązowy lub fioletowy; ciała te mogą być odbarwione pod wpływem ogrzania, któremu często towarzyszy termoluminescencja (§ 101). To samo stosuje się do naczyń z pireksu lub stopionego kwarcu.

Zabarwienie pochodzące od promieni α sięga tylko nieznacznej głębokości, odpowiadającej zasięgowi cząstek α w naświetlanej substancji stałej; działanie promieni β posiadających dłuższy zasięg jest głębsze, działanie promieni γ sięga jeszcze głębiej. Przypominamy, że kawałki szkła wystawione na światło słoneczne przybierają z czasem wyraźne zabarwienie, najczęściej fioletowe.

Badanie zależności między zabarwieniem i budową chemiczną nie dało dotąd zupełnie wyraźnych wyników. Jak się wydaje, jednym z głównych czynników jest obecność metali alkalicznych, mianowicie sodu lub potasu; czynną rolę mogą również odgrywać inne składniki, np. ołów lub mangan. Podczas długotrwałego naświetlania zabarwienie dąży do maximum, co pozwala przypuszczać, że proces zabarwiania jest ograniczony procesem odwrotnym.

Zabarwienia obserwujemy zarówno w przypadku czystych soli, jak i naturalnych minerałów; istnieje wielka liczba prac poświęconych temu zagadnieniu (*St. Meyer, K. Przibram, Lind i Bardwell*). To zjawisko jest również ściśle związane z termoluminescencją. Wiele badań poświęcono soli kuchennej, która w zależności od warunków naświetlania barwi się na niebiesko lub na żółto; fakt ten pozostaje zapewne w związku z istnieniem naturalnych okazów soli kuchennej, silnie zabarwionych na niebiesko zapewne wskutek długotrwałego działania pochłoniętych promieni. Diament dający piękną niebieską fluorescencję pod działaniem promieni α zabarwia się na powierzchni na kolor zielony, który znika pod wpływem ogrzania.

Sole radu i radonośnego baru zmieniają z czasem barwę. Bezwodne kryształy chlorku i bromku, oglądane w świetle rozproszonym, są zupełnie białe i dają błękitną luminescencję. Po upływie pewnego czasu kryształy rozsypują się, jednocześnie barwa staje się brudna i zmienia się na kolor szarobrunatny, a następnie szaroczarny. Tej zmianie barwy odpowiada przemiana chemiczna, mianowicie utrata chloru i bromu.

Ekran y fosforyzujące lub fluoryzujące pod działaniem promieni zabarwiają się wskutek naświetlania, wydajność zaś świecenia ulega zmniejszeniu (por. § 101). Kolba, której wewnętrzne ścianki są pokryte siarczkiem cynku, przeznaczona do doświadczeń wykładowych, w których demonstruje się świecenie pochodzące od radonu, powinna być po doświadczeniu starannie opróżniona w celu uchronienia siarczku cynku od

psucia się. Jeżeli kładziemy cienką rurczkę, zawierającą 10 milicurie radonu na warstewce platynocyjanku baru, stwierdzamy, że po upływie godziny powstaje tuż pod rurką brunatna plama o wyraźnym zarysie rurki, ostro odcinająca się od zielonego tła ekranu.

Używając źródeł bardzo silnych otrzymano w biotycie nie tylko zniknięcie zjawiska zabarwienia, lecz również jego odwrócenie (*Jędrzejowski*). Zjawisko to zostało zrealizowane za pomocą rurki szklanej, zawierającej 600 milicurie radonu, której ścianki były tak cienkie, że wychodziły z niej na zewnątrz promienie α o zasięgu nieznacznie zmniejszonym. Po położeniu rurki na płytce z biotyty utworzyła się pod nią w ciągu bardzo krótkiego czasu ciemna plamka liniowa na jasnym tle. Po kilku dniach cała płytka była zabarwiona, natomiast pierwotne zaciemnienie liniowe zbladło i przybrało barwę jasnozieloną, odcinającą się od ciemnego tła. Badanie zaciemnienia za pomocą metody fotometrycznej ujawniło najpierw wzrost, później maximum, następnie zaś zanikanie zaciemnienia.

b) Halo pleochroiczne. Nazwą tą oznaczamy zabarwione obszary, ograniczone powierzchnią w przybliżeniu kulistą, znajduwane w niektórych minerałach, w szczególności zaś w odmianach miki: biotycie, muskowicie itd. Wewnątrz kuli możemy najczęściej wyróżnić kilka koncentrycznych pierścieni. Zjawisko to przypisujemy wrostowi mikroskopijnych kryształów cyrkonu lub apatyty, zawierających ciała promieniotwórcze, których promienie zabarwiały minerał w danych miejscach od chwili jego utworzenia. Promienie barwnych stref odpowiadają zasięgom promieni α serii uranowo-radowej w materii, w której halo zostało utworzone (*Joly*). Wszelako niektóre halo nie mogły być dotąd wytłumaczone w ten sposób, ponieważ ich promienie nie odpowiadają żadnym obecnie znanym zasięgom.

Jeżeli ogrzewamy minerał, znajdujące się w nim halo znikają.

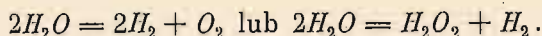
Podajemy spis znanych zasięgów zidentyfikowanych drogą obserwacji halo.

Promienie α <i>U</i>	16 μ	Promienie α <i>Th</i> . . .	15 μ
„ α <i>Io</i>	18 μ	„ α <i>RTh</i> . .	21 μ
„ α <i>Rn</i>	23 μ	„ α <i>ThX</i> . .	30 μ
„ α <i>RaA</i> . .	27 μ	„ α <i>ThC</i> . .	48 μ
„ α <i>RaC'</i> . .	39 μ		

Udowodniona w przypadku biotyty możliwość odwrócenia zjawiska zabarwiania minerałów może odgrywać wielką rolę w powstawaniu halo i stanowi okoliczność utrudniającą ich interpretację. Należy zaznaczyć, że istnieje metoda oznaczania wieku minerałów na podstawie natężenia halo, które porównywa się ze sztucznym zabarwieniem, otrzymanym za pomocą dokładnie znanej, bardzo małej ilości substancji promieniotwórczej. Stwierdzono, że małe ziarnko promieniotwórcze wytwarza widoczne zabarwienie, jeżeli całkowita liczba pochłoniętych cząstek α wyniosła około 10^9 ; z tego wynika, że ilość *Ra* rzędu 10^{-17} g. wystarcza do wytwor-

rzenia halo w ciągu okresu geologicznego rzędu $300 \cdot 10^6$ lat. Metoda ta jest jednak niepewna wskutek wspomnianej możliwości odwrócenia efektu.

c) Działania chemiczne. Jedno z najważniejszych działań tego rodzaju polega na rozkładaniu wody, którego wynikiem jest powstawanie gazu piorunującego. Jak widzieliśmy, zjawisko to odgrywa rolę w technice otrzymywania radonu z roztworów soli radowych (§ 51). Zjawisko powstaje pod działaniem promieni α , β , γ . Z jednej bowiem strony rozkład wody zachodzi w roztworach polonu, który wysyła tylko promienie α (*M. Curie i A. Debierne*). Z drugiej strony promienie β i γ są również czynne, jak o tym można przekonać się wstawiając do naczynia z wodą szklaną rurkę zawierającą sól radową; promienie α są pochłaniane w ściankach rurki, natomiast promienie β i γ przenikają do wody i powodują łatwo dostrzegalne wydzielanie się gazu (*A. Debierne*). Wydobyty i oddzielony gaz składa się w tym przypadku z czystego wodoru; woda zaś zawiera pewną ilość wody utlenionej, utworzonej wskutek absorpcji tlenu. Jak się zatem wydaje, rozkład wody może odbywać się w dwojaki sposób, a mianowicie:



Możemy założyć, że promienie wytwarzają w ciekłej wodzie jonizację podobną do tej, jaka powstałaby w parze wodnej; a mianowicie elektron oddziela się od drobiny wody, która pozostaje jako jon dodatni. Uwolnione elektrony mogą zobojętniać kationy wodoru, atomy łączą się następnie w drobiny i wodór się wydziela; podobnie jony dodatnie $H_2O(+)$ mogą zobojętniać aniony $OH(-)$, z których powstają wówczas bądź drobiny wody utlenionej H_2O_2 , bądź drobiny H_2 i O_2 w równej liczbie. Rozkład wody pod działaniem jonizujących promieni można zatem porównać do elektrolizy bez elektrod; w istocie ilość wodoru i tlenu wydzielonego przez promieniowanie jest tego samego rzędu wielkości, co ilość gazu wyelektrolizowanego działaniem prądu o natężeniu równym natężeniu prądu jonowego, wytworzonego w powietrzu przez to samo promieniowanie.

Promienie rozkłada ją również wodę w stanie stałym lub gazowym, tj. lód lub parę, działanie jest jednak w tym przypadku znacznie słabsze. Stwierdzono również, że promienie wytwarzają odwrotną reakcję, mianowicie łączenie się wodoru i tlenu na parę wodną.

Gaz wydobywający się z roztworów soli radowych jest to mieszanina piorunująca, zawierająca nadmiar wodoru; w istocie, pewna ilość tlenu znika wskutek utleniania rtęci lub smaru, używanego do kranów uszczelniających aparaturę. Ilość gazu wytwarzanego w zwykłej aparaturze do ekstrakcji radonu jest rzędu wielkości od 0,5 do 1 cm^3 na gram radu i godzinę; liczba ta nie jest zbyt dokładnie określona, ponieważ jednocześnie z reakcją główną odbywa się reakcja odwrotna, przebieg zaś obu reakcyj jest zależny od szeregu okoliczności, mianowicie od tego, w ja-

kim stopniu promienie radu są pochłaniane przez roztwór, przez ścianki przyrządu i przez gazy znajdujące się nad roztworem. Rozkład wody w roztworach radu stanowi źródło niebezpieczeństwa; aparatura powinna przeto być zaopatrzona w urządzenie zabezpieczające od nadmiernego wzrostu ciśnienia¹⁾. Zalutowane rurki z niedostatecznie wysuszonymi solami radowymi eksplodują niekiedy samorzutnie wskutek wstrząsów lub wzrostu temperatury; istnieje również niebezpieczeństwo eksplozji podczas rozcinania rurki, której zawartość może być wyrzucona na zewnątrz.

Spśród innych reakcyj wymienimy rozkład HCl , HBr lub HI oraz reakcje odwrotne, powstawanie ozonu w tlenie i reakcję odwrotną, rozkład NH_3 na pierwiastki i reakcję odwrotną, analogiczne działania na H_2S itd. W przypadku metanu lub etanu dostrzegamy powstawanie wodoru i nasyconych węglowodorów wyższego rzędu, z acetyleny powstają produkty polimeryzacji.

Parafina jest atakowana z wydzielaniem się gazu; papier żółknie i rozsypuje się, kauczuk psuje się i staje się łamliwy; ebonit jest atakowany; metale utleniają się w obecności powietrza. Platyna pozostająca w zetknięciu z roztworem $RaCl_2$ przechodzi do roztworu prawdopodobnie wskutek wydzielania się wolnego chloru. Przechowywanie stężonych substancji radioaktywnych jest utrudnione wskutek rozlicznych reakcyj chemicznych, wynikających z promieniowania.

Na kliszach fotograficznych, poddanych działaniu silnego promieniowania α , powstają wgłębienia wynikające ze zmiany budowy żelatyny.

Z tego, co było powiedziane, wynika, że reakcje chemiczne i elektrochemiczne, służące do scharakteryzowania danego radiopierwiastka, mogą być zakłócone reakcjami wtórnymi, zależnymi od samego promieniowania w przypadku, gdy radiopierwiastek jest bardzo stężony. Okoliczność ta pozbawia wartości stosowanie metod chemicznych do radiopierwiastków o wielkiej aktywności właściwej. O ile chodzi o czyste sole radowe, trudność ta może być usunięta, natomiast ciała, których szybkość przemiany jest znacznie większa, np. polon lub radior, niewątpliwie nie mogłyby być badane zwykłymi metodami chemicznymi, gdybyśmy mieli z nimi do czynienia w postaci czystych soli, gdyż ich promienie atakowałyby zbyt silnie naczynia i reaktywy.

Podamy niektóre dane liczbowe, dotyczące reakcyj radiochemicznych (doświadczenia: *Ramsaya* i *Camerona*, *Duané'a* i *Scheuera*, *Linda* i *Bardwella*, *Munda* i współpracowników, *Wourtzela* i innych).

¹⁾ W Paryskim Instytucie Radowym istnieje urządzenie tego rodzaju w postaci manometru z jednym ramieniem otwartym, przyłączonego w ten sposób, że gaz może wydobywać się na zewnątrz poprzez kufkę z rtęcią, jeżeli jego ciśnienie jest nieco wyższe od atmosferycznego. Doświadczenie wykazało jednak, że gaz nie wychodzi na zewnątrz; ciśnienie osiąga graniczną wartość, zbliżoną do ciśnienia atmosferycznego, niewątpliwie dlatego, że powstaje równowaga między rozkładem wody i reakcją odwrotną, lub reakcjami pochłaniającymi wytworzone gazy.

W celu otrzymania liczb mających określone znaczenie należy zbadać, w jakim stopniu jest użytkowane promieniowanie powodujące reakcję. Jedną z najpoprawniejszych metod polega na tym, że używa się radonu zawartego w małym szklanym naczyniu kulistym, z bardzo cienkimi ściankami przepuszczającymi promienie α ; znając ich energię początkową oraz grubość ścianek można obliczyć energię pochłoniętą w środowisku otaczającym kulkę. W celu badania określonej reakcji należy ponadto usuwać produkty tej reakcji w miarę ich powstawania w celu uniknięcia reakcji odwrotnej. Wykonywano również doświadczenia ilościowe w ten sposób, że radon zawarty w dużym kulistym naczyniu był mieszanym z gazem poddanym działaniu promieni. W tym przypadku prostota stosunków geometrycznych ułatwia obliczenie energii użytkowanej.

Pomiary działania chemicznego w dokładnie określonych warunkach wykazały, że skutek jest zawsze proporcjonalny do natężenia promieniowania. Jeżeli np. używamy radonu jako źródła promieni, działanie chemiczne zmniejsza się według prawa zaniku radonu. Ponadto znaleziono, że istnieje zależność liczbową pomiędzy wydajnością reakcji i zdolnością jonizacyjną promieniowania. Ogólnie biorąc, liczba M drobin biorących udział w reakcji jest tego samego rzędu wielkości, co liczba N par jonów, wytworzonych w powietrzu przez promieniowanie powodujące reakcję. Fakt ten prowadzi do wniosku, że jony odgrywają w wielu przypadkach czynną rolę, podobną do tej, na jaką powoływaliśmy się w celu wytłumaczenia rozkładu wody. Wspomniane ilościowe prawo reakcji radiochemicznej nazywa się prawem *równoważności jonochemicznej*.

Na podstawie tego prawa można obliczyć wielkość skutku chemicznego wywołanego przez dane promieniowanie. Najpierw obliczamy jonizację, którą promienie wytworzyłyby w materii, w której zachodzi badana reakcja, gdyby ta materia istniała w stanie gazowym, a następnie porównujemy liczbę jonów z liczbą drobin biorących udział w reakcji.

Weźmy pod uwagę przypadek wody zawierającej rad i radon. Jeden gram Ra wysyła w sekundzie q cząstek α i taka sama liczba cząstek α pochodzi od radonu, od RaA i od RaC' . Niechaj v będzie to całkowita jonizacja wytworzona przez jedną cząstkę Ra , jedną cząstkę Rn , jedną cząstkę RaA oraz jedną cząstkę RaC' wskutek absorpcji tych cząstek w parze wodnej; założmy, że całkowita liczba jonów wytworzonych w jednostce czasu w ciekłej wodzie wynosi qv i że jest to zarazem liczba drobin wody rozłożonych na wodór i tlen. Liczba utworzonych drobin gazu wynosi $1,5 qv$, objętość zaś gazu równa się $1,5 qv/p$, gdzie p jest to liczba drobin zawartych w jednostce objętości w danych warunkach temperatury i ciśnienia. Jeżeli natomiast obliczamy tylko działanie radonu, wartość q pozostaje bez zmiany, zamiast v jednak należy napisać v' , gdzie v' jest to suma liczb jonów wytworzonych przez cząstki α radonu, RaA i RaC . Przyjmując $q = 3,7 \cdot 10^{10}/sek$, $p = 2,7 \cdot 10^{19}$ i biorąc pod uwagę, że wartości jonizacji w powietrzu $v = 6,8 \cdot 10^5$, $v' = 5,5 \cdot 10^5$ należy pomnożyć przez 0,8 w celu otrzymania jonizacji w parze wodnej, znajdujemy, że produkcja gazu piorunującego powinna wynosić $4 cm^3$ na godzinę i na $1 g Ra$ w roztworze oraz

3,2 cm^3 na curie radonu w roztworze. W czasie, w ciągu którego jeden curie radonu ulega całkowitemu zanikowi, powinno powstać 3,2 $\theta \text{ cm}^3$, gdzie θ jest to średni czas życia radonu; $3,2 \theta = 430$. Te obliczenia są poprawne w założeniu, że promienie α zostały całkowicie pochłonięte w wodzie. Dodatkowe działanie chemiczne, wynikające z absorpcji promieni β i γ w wodzie, może wynosić kilka procentów. Stwierdzono również, że część działania chemicznego pochodzi od odskoku.

Wyniki doświadczalne zgadzają się dość dobrze z obliczonymi. Stosunek M/N znaleziony w najbardziej dokładnych doświadczeniach jest bardzo zbliżony do 1 (*Duane i Scheuer*); objętość gazu piorunującego, utworzonego przez curie radonu, jest zbliżona do 400 cm^3 .

Znaleziono, że $M = N$ lub że M nieznacznie różni się od N również w niektórych innych przypadkach, np. w reakcji powstawania ozonu z tlenu (*Mund i współpracownicy, Lind*). W innych przypadkach stosunek M do N różni się wyraźnie od 1, mianowicie jest albo większy albo mniejszy od 1. Niektóre reakcje, w których M/N jest większe od 1, mogą być interpretowane w ten sposób, że dookoła jonów powstają skupienia drobinowe, biorące udział w reakcji; stosuje się to np. do rozkładu N_2O , H_2S i NH_3 , gdzie M/N jest zawarte między 2 i 3 (*Wourtzell*).

Promienie α działające na lód lub parę wodną wytwarzają reakcję bardzo słabą, $M/N < 0,05$. Jest rzeczą możliwą, że to zachowanie się, tak dalece różne od zachowania się ciekłej wody, tłumaczy się tym, że w parze i w lodzie nie ma jonów elektrolitycznych, bardzo obfitych w stanie ciekłym.

Hipoteza skupień nadaje się między innymi bardzo dobrze do wytłumaczenia reakcji takich, jak polimeryzacja C_2H_2 lub powstawanie etanu z metanu drogą łączenia się dwóch rodników CH_3 z utratą drobin H_2 .

Zupełnie inny charakter posiadają niektóre reakcje spowodowane przez światło, np. łączenie się H_2 i Cl_2 na HCl , w których stosunek M/N jest bardzo znaczny, np. rzędu 10^5 . W tym przypadku mamy do czynienia z łańcuchowym mechanizmem reakcji, co znaczy, że każdy ośrodek reakcji wytwarza łańcuch kolejnych skutków. Tak np. następstwem wzbudzenia drobin H_2 mogłaby być dysocjacja tej drobin na dwa atomy, z których każdy może połączyć się z atomem drobin Cl_2 , wskutek czego powstają dwa swobodne atomy Cl , zdolne do reagowania w ten sam sposób z dwiema drobinami H_2 . Zjawisko może trwać dopóty, dopóki atomy oddzielone działaniem promieniowania nie połączą się między sobą lub nie zostaną schwytane przez obcą domieszkę, np. tlen odgrywający rolę antykatalizatora.

Dane liczbowe dotyczące chemicznego działania promieni β i γ są jeszcze nieliczne; wydaje się jednak rzeczą prawdopodobną, że prawo równoważności jonochemicznej stosuje się również i w tym przypadku (*Kailan*). Według *Linda* jest to prawo zupełnie ogólne, obejmujące działania chemiczne promieni α , β i γ na ciała stałe, ciekłe, i gazowe; wyjątek stanowią tylko reakcje łańcuchowe.

Chociaż źródłem działania chemicznego jest energia promieni, to jednak ta energia jest zużytkowana w bardzo małym stopniu. Tak np. całkowitemu zanikowi jednego curie radonu towarzyszy wydzielanie energii w ilości zbliżonej do 15000 kaloryj (p. § 104), a zatem wystarczającej do rozłożenia 0,22 gramodrobin wody (ciepło powstawania na gramodrobinę 68400 kaloryj), tj. do utworzenia $0,22 \times 1,5 \times 22400 = 7392 \text{ cm}^3$ gazu w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury. Natomiast objętość obliczona na podstawie zależności $M/N = 1$ wynosi tylko 430 cm^3 ; wydajność energetyczna reakcyj chemicznych jest zatem zbliżona tylko do 6%. Również w innych przypadkach otrzymujemy wydajność tego samego rzędu. Należy jednak zaznaczyć, jak o tym już była mowa, że nawet w zjawisku jonizacji energia promieni jest wykorzystana tylko częściowo (§ 72). Już ta okoliczność sprawia, że wydajność reakcji chemicznej jest mała.

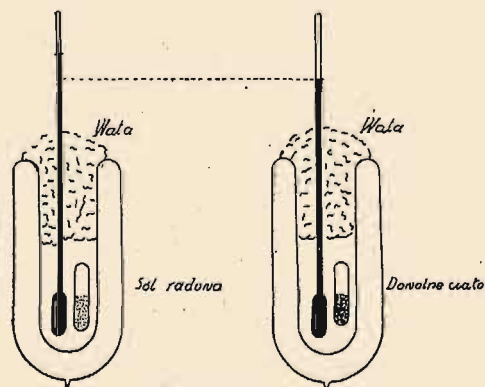
§ 104. Wydzielanie ciepła w przemianach promieniotwórczych.

Następstwem zupełnej absorpcji promieni α , β i γ w materii jest zamiana ich energii w ciepło; ciało pochłaniające promienie ogrzewa się w stopniu zależnym od jego pojemności i izolacji cieplnej. W szczególności ciałem tym może być sama substancja promieniotwórcza, np. sól radowa, pochłaniająca w mniejszym lub większym stopniu własne promieniowanie oraz promieniowanie pierwiastków pochodnych.

Samorzutne wydzielanie ciepła przez sole radowe zostało odkryte przez *P. Curie* i *A. Laborde'a* w 1903 roku. Stwierdzenie, iż w przemianach promieniotwórczych wchodzi w grę znaczne ilości energii, było odkry-

ciem pierwszorzędного znaczenia, które posłużyło jako podstawa teorii upatrującej źródło zjawisk promieniotwórczych w przemianie atomowej.

W celu wykrycia wydzielanego ciepła wystarcza umieścić zalutowaną szklaną rurkę zawierającą sól radową w naczyniu *Dewara*, w którym znajduje się termometr, możliwie blisko rurki. Dla uniknięcia straty ciepła przez otwór naczynia przykrywamy je puchem



Rys. 141.

lub filcem. W miarę jak ustala się równowaga cieplna, termometr stopniowo osiąga temperaturę graniczną, wyższą od temperatury wskazywanej przez podobny termometr, umieszczony w naczyniu *Dewara* nie zawierającym substancji promieniotwórczej (rys. 141). Jeżeli

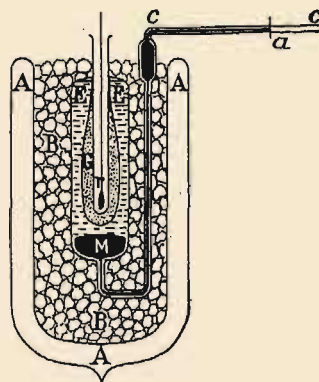
ilość radu jest rzędu kilku decygramów, wzrost temperatury może wynosić kilka stopni.

Ważną wielkość doświadczalną stanowi *ilość ciepła wydzielanego w jednostce czasu przez gram radu*. Ilość zmierzona jest zależna od tego, w jakim stopniu promienie α , β i γ są pochłaniane w przyrządzie kalorymetrycznym. Do pomiarów tego rodzaju stosowano szereg różnych aparatów; opiszemy niektóre najważniejsze:

1) *Kalorymetr lodowy Bunsena* (rys. 142). Rurkę zawierającą sól radową oziębia się najpierw w kąpeli z topniejącego lodu, po czym wprowadza się ją do zwykłego kalorymetru lodowego; płaszcz z lodu stopniowo ulega stopieniu, wskutek czego rtęć w rurce włoskowatej cofa się. Ilość wydzielonego ciepła mierzy się na podstawie ilości stopionego lodu.

2) *Kalorymetr ze skroplonym gazem Curie i Dewara* (rys. 143). W tym przy-

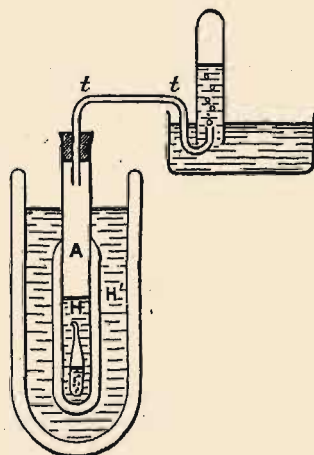
Rys. 142. Kalorymetr lodowy jest to naczynie napełnione wodą w *E* i rtęcią w *M* aż do rurki włoskowatej *C*. Za pomocą strumienia chlorku metylowego, skierowanego w głąb środkowej rurki, powodujemy powstanie płaszcza lodowego *G*. Kalorymetr jest umieszczony w naczyniu Dewara *A* zawierającym mieszaninę lodu i wody *B*. Rurka zawierająca rad jest umieszczona w *r* i zabezpieczoną korkiem izolującym (nie pokazanym na rysunku).



padku ciepło dostarczone przez rad jest zużytkowane na parowanie skroplonego gazu, np. ciekłego powietrza lub ciekłego wodoru; z drugiej strony mierzy się ciepło parowania danej substancji pod ciśnieniem atmosferycznym.

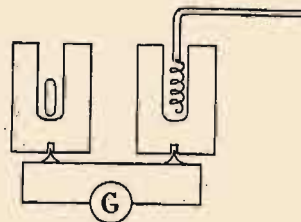
3) *Różnicowy kalorymetr w płaszczu metalowym* (rys. 144). Przyrząd ten składa się z dwóch bloków metalowych w postaci wydrążonych cylindrów; w jednym z nich znajduje się rurka z radem, w drugim uzwojenie posiadające odpowiedni opór r , przez które przepuszcza się prąd o natężeniu i . Ponadto w każdym bloku znajdują się otwory, służące do wprowadzania spojeń pary termoelektrycznej; regulujemy natężenie prądu i w ten sposób, aby galwanometr G włączony w obwód pary termoelektrycznej nie wskazywał żadnego prądu. Ilość ciepła wydzielonego przez substancję

Rys. 143. Kalorymetr składa się z naczynka Dewara *A*, zawierającego ciekły wodór i zanurzonego w kąpeli z ciekłego wodoru *H*, znajdującego się w dużym naczyniu Dewara. Jeżeli do kąpeli *H* wprowadzamy rurkę zawierającą rad, to para wodoru wydziela się przez rurkę *t* i może być zebrana w odwróconej probówce *E*. Jest to doświadczenie nieco niebezpieczne dla rurki z radem.



promieniotwórczą równa się wówczas ilości ciepła wydzielanego w uzwojeniu, mianowicie ri^2 . Przyrząd jest zabezpieczony od zmian temperatury zewnętrznej.

4) *Bardzo czuły kalorymetr adiabatyczny* (rys. 145). Naczynie metalowe *A*, zawierające źródło ciepła *S*, jest zawieszono wewnątrz osłony metalowej *B*, umieszczonej w zbiorniku *C* wypełnionym wodą. Za pomocą pary termoelektrycznej kontrolujemy różnice temperatury *A* i *B* i sprowadzamy tę różnicę do zera ogrzewając stopniowo kapiel *C*, której temperaturę mierzymy za pomocą bardzo czułego termometru. Wzrost temperatury kapieli równa się wówczas wzrostowi temperatury naczynia *A*; na tej podstawie obliczamy ilość ciepła wydzielonego w tym ostatnim (*Świątosławski i Dorabalska*).

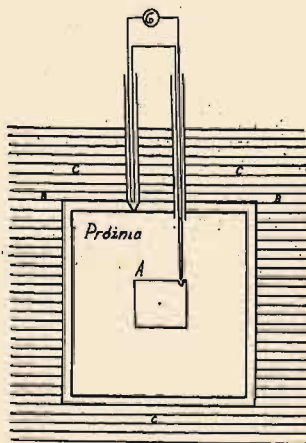


Rys. 144.

Za pomocą opisanych przyrządów, oraz przyrządów innego typu otrzymano wyniki na ogół zgodne. W każdym doświadczeniu tego rodzaju bada się, w jakim stopniu promieniowanie jest pochłaniane w kalorymetrze. Promienie α są na ogół zużytkowane w zupełności, natomiast wykorzystanie promieni β , a zwłaszcza promieni γ jest nie-

zupełne. Umieszczając dookoła źródła ekrany pochłaniające można obliczyć część energii promieni α , β i γ , zamienioną w ciepło; konieczna jest do tego znajomość współczynników absorpcji. Należy również wziąć pod uwagę energię odskoku towarzyszącego emisji cząstek α , pochłanianego znacznie silniej niż te ostatnie.

Jeżeli aktywna substancja jest złożona, jak np. rad razem z pierwiastkami pochodnymi, to dążymy w miarę możliwości do rozdzielania efektów pochodzących od oddzielnych pierwiastków. Tak np. w celu zmierzenia ciepła pochodzącego od samego *Ra* należy wydzielić radon i badać rad w stanie minimum aktywności. Pierwiastki pochodne narastają następnie, aż do stanu



Rys. 145.

równowagi, co pozwala oznaczyć pochodzące od nich działanie. Wreszcie za pomocą stosownych urządzeń można oddzielić działanie radonu od działania jego pochodnych.

Poniższa tablica zawiera dane dotyczące wydzielania ciepła przez rad i jego pochodne w stanie równowagi. Ciepło jest obliczone na gram *Ra* i godzinę, i wyrażone w kaloriach. Liczby są zaczerpnięte z prac *Rutherforda i Robinsona*, *Meyera i Hessa*, *Ellisa i Woostera*.

Promienie α i odskok	Promienie β	Promienie γ	Razem
<i>Ra</i> 25,2	—	—	25,2
<i>Rn</i> 29,8	—	—	29,8
<i>RaA</i> 31,9	—	—	31,9
<i>RaB + RaC</i> . . . 37,5	6,3	9,4	53,2
Razem	6,3	9,4	140,1

Widzimy zatem, że 1 gram radu w równowadze z radonem i krótkotrwałym osadem aktywnym wydziela 140 kaloryj na godzinę, z czego około 89% pochodzi od promieni α i odskoku, 4% od promieni β i 6,5% od promieni γ . Wyniki te możemy zestawzić z energią promieniowania a w szczególności z energią kinetyczną cząstek α . Gram radu razem z krótkotrwałymi pierwiastkami pochodnymi wydziela w sekundzie w postaci energii kinetycznej tych cząstek energię $W = nm\Sigma v^2/2$, gdzie n jest to liczba cząstek, wysyłanych w sekundzie przez każdy z radiopierwiastków, m — masa cząstki α i Σv^2 — suma kwadratów prędkości. Przyjmując wartości doświadczalne $n = 3,7 \cdot 10^{10}$, $m = 6,6 \cdot 10^{-24}$ g, $\Sigma v^2 = 11,44 \cdot 10^{18}$ cm²/sek², znajdujemy $W = 1,405 \cdot 10^6$ erg/sek, co odpowiada ilości ciepła na godzinę $3600 W/4,18 \cdot 10^7 = 121$ kaloryj. Doliczając około 2% na energię odskoku otrzymujemy razem 123,5 kaloryj, co jest bardzo zbliżone do wartości doświadczalnej. Z tego wynika wniosek, że wydzielanie ciepła, przynajmniej w części pochodzącej od promieni α , może być w zupełności wytłumaczone absorpcją energii kinetycznej tych cząstek oraz odskoku. Jest zatem rzeczą prawdopodobną, że całkowita ilość ciepła stanowi równoważnik energii promieni α , β i γ oraz energii odskoku, i że inne czynniki mogą odgrywać tylko znikomą rolę.

Na tej podstawie możemy obliczyć ilość ciepła wydzielanego przez inne radiopierwiastki, wysyłające promienie α . Tak np. w serii uranowo-radowej znajdujemy, że *UI + UII* wydziela 52 kal na godzinę; *Io* — 23,6 kal, *Po* — 27,2 kal. Oceniając udział *UX*, *UY*, *UZ*, *RaD* i *RaE* na ok. 30 kaloryj znajdujemy, że ilość ciepła wydzielanego we wszystkich przemianach rodziny uranowej w stanie równowagi, obliczona na jeden gram radu i godzinę, wynosi około 270 kal. Ponieważ w stanie równowagi stosunek $Ra/U = 3,4 \cdot 10^{-7}$, przeto ilość ciepła odniesiona do jednego grama uranu wynosi $270 \cdot 3,4 \cdot 10^{-7} = 9,2 \cdot 10^{-5}$ kal/godz. Udział rodziny aktynowej jest rzędu wielkości zaledwie 3%, ponieważ na 100 atomów ulegających przemianie należącej do szeregu rodziny radu tylko 3 atomy ulegają przemianie w szeregu aktynowym. Całkowita ilość ciepła jest zatem zbliżona do 10^{-4} kal/godz.

Analogiczne rachunki prowadzą do wniosku, że jeden gram toru w równowadze z pierwiastkami pochodnymi wydziela $2,2 \cdot 10^{-5}$ kal/godz.

Ilość ciepła wydzielanego przez sole radowe wzrasta z czasem wskutek powstawania polonu. Wyniki pomiarów są zgodne z obliczeniami (*M. Curie* i *D. K. Yovanowitch*). Pomiary ciepła, wydzielanego przez

związki toru oraz minerały uranowe, dają również wyniki zgodne z teorią. W tym przypadku należy używać co najmniej 100 g substancji.

Na podstawie pomiaru ilości ciepła q oraz całkowitej jonizacji I , w przypadku ciał wysyłających tylko cząstki α np. polonu, można obliczyć liczbę ν jonów wytworzonych przez jedną cząstkę za pomocą wzorów:

$$q = n m v^2 / 2, \quad I = n v e, \quad q / I = m v^2 / 2 v e,$$

gdzie q jest wyrażone w ergach.

W pomiarach zjawisk cieplnych, pochodzących od radiopierwiałków, jest rzeczą konieczną unikać błędów wynikających z reakcji chemicznych, które mogą być spowodowane przez promieniowanie.

Chcąc obliczyć ilość ciepła wydzieloną podczas całkowitej przemiany radiopierwiałka, należy pomnożyć wartości doświadczalne, wyrażone np. w *kal/godz*, przez średni czas życia wyrażony również w godzinach. W ten sposób znajdujemy, że całkowita przemiana jednego grama radu wydzieli około $170.24.365.2300 = 3,4 \cdot 10^9$, tj. na gramatom $7,7 \cdot 10^{11}$ *kal*. Całkowita przemiana gramatomu uranu daje $1,2 \cdot 10^{12}$ *kal*, jednego gramatomu toru $1,1 \cdot 10^{12}$ *kal*. Wreszcie całkowita przemiana jednego curie radonu daje $116.132,5 = 15400$ kaloryj.

Porównyując ciepło przemiany jednego grama radu z ciepłem spalania jednego grama wodoru, wynoszącym 34300 kaloryj, widzimy, że pierwsza z tych wartości jest 100000 razy większa. To zestawienie jest jeszcze bardziej uderzające, jeżeli ilość ciepła odnosimy do gramatomu, tj. porównujemy 220 g *Ra* i 1 g wodoru. Ilości ciepła lub energii spotykane w przemianach promieniotwórczych są zatem zupełnie innego rzędu wielkości niż ilości energii, z którymi mamy do czynienia w reakcjach chemicznych, co jest zrozumiałe, ponieważ są to przemiany atomowe, nie zaś drobinowe. Natomiast ilości energii wydzielanej w przemianach różnych atomów promieniotwórczych są tego samego rzędu wielkości; ilość ciepła wydzielanego w jednostce czasu przez jeden gram uranu jest tylko dlatego znacznie mniejsza od ilości ciepła wydzielanego przez gram radu, że w pierwszym przypadku przemiana zachodzi z bez porównania mniejszą szybkością.

Stracie energii w przemianach promieniotwórczych odpowiada strata masy $\Delta m = \Delta E / 9 \cdot 10^{20}$, gdzie ΔE jest to energia wyrażona w ergach (§ 33). Strata masy obliczona na gramatom wynosi 0,056 g, jeżeli bierzemy pod uwagę całkowity łańcuch przemian od *U* aż do *Pb*, oraz 0,036, jeżeli rozpatrujemy przemiany od *Ra* do *Pb*. Tę stratę masy Δm należy dodać do straty wynikającej z odłączania się helu w postaci cząstek α , straty wynoszącej 32,03 g w pierwszym oraz 20,02 w drugim przypadku. W rodzinie torowej strata helu odpowiada 24,023 g, Δm zaś 0,05 g na gramatom. Wydzielanie energii reprezentuje zatem tylko niewielki ułamek zmiany masy atomowej w przemianach promieniotwórczych.