

## ROZDZIAŁ XXIII

### RODZINA URANOWA I JEJ ZWIĄZEK Z RODZINAMI RADU I AKTYNU

#### § 122. Skład rodziny. Uran I i uranu II. Wzorce tlenku uranowego.

Uran — pierwiastek znany od dawna, pierwszy w rodzinie tej nazwy, zajmuje ostatnie miejsce w układzie periodycznym, mianowicie miejsce w szóstej grupie i w ostatnim wierszu, oznaczone liczbą atomową 92. Według najnowszych oznaczeń ciężar atomowy uranu wynosi 238,14 (*Hönigschmid*). Uran został wydobyty najpierw z blendy smolistej, znajduje się jednak również w wielu innych minerałach.

Drogą badania promieniotwórczości udowodniono, że uran otrzymany w stanie czystej soli nie może być traktowany jako proste ciało. Przede wszystkim istnieją dwa izotopy uranu, noszące nazwę uranu I i uranu II. Tym ciałom towarzyszą zazwyczaj krótkotrwałe pierwiastki pochodne: uran  $X_1$ , uran  $X_2$ , uran Y i uran Z. Ponadto w solach uranowych, przyrządzonych w czystym stanie i przechowywanych w ciągu długiego czasu, zjawiają się powoli narastające substancje, mianowicie jon, a następnie rad i jego pochodne. Podajemy główny schemat przemian rodziny uranowej wraz ze wskazaniem rodzajów przemian oraz okresów.

$UI$	$\xrightarrow{\alpha}$	$UX_1$	$\xrightarrow{\beta}$	$UX_2$	$\xrightarrow{\beta}$	$UII$	$\xrightarrow{\alpha}$	$Io$	$\xrightarrow{\alpha}$	$Ra + \text{pochodne}$
$4,4 \cdot 10^9 \text{ lat}$		$24,5 \text{ dni}$		$1,14 \text{ min}$		$3 \cdot 10^5 \text{ lat}$		$8,3 \cdot 10^4 \text{ lat}$		

Powyższy schemat obejmuje tylko pierwiastki należące do głównego szeregu; w przypadku każdego z tych pierwiastków liczby atomów ulegających przemianie w ciągu danego czasu są jednakowe lub prawie dokładnie jednakowe, jeżeli stan równowagi z substancją macierzystą jest osiągnięty. Natomiast w przypadku pierwiastków  $UY$  i  $UZ$  liczba atomów ulegających przemianie jest znacznie mniejsza.  $UZ$  (okres 6,7 godzin) wynika z częściowej przemiany  $UX_1$ , obejmującej tylko  $3,5 \cdot 10^{-3}$  całkowitej ilości, gdy reszta, tj. prawie wszystkie atomy, zamienia się na  $UX_2$ . Pochodzenie pierwiastka  $UY$  przypisujemy przemianie trzeciego izotopu uranu  $AcU$  (§ 140).

Ciała  $UX_1$ ,  $UX_2$ ,  $UY$  i  $UZ$  mogą być oddzielone od soli uranowych; w ten sposób przekonywamy się, że te ciała są źródłem emisji promieniowania  $\beta$  związków uranowych i że oczyszczony uran wysyła tylko cząstki  $\alpha$  pochodzące od składników  $UI$  i  $UII$  (oraz prawdopodobnie w bardzo nieznacznej części od  $AcU$ ).

Przekonanie o istnieniu izotopów  $UI$  i  $UII$  utrwaliło się na podstawie rozważań natury ogólnej, zanim jeszcze uogólnienie pojęcia izotopii doprowadziło do wniosku, że uran jest substancją złożoną. Porównawcze pomiary promieniowania  $\alpha$  cienkich warstw, przyrządzonych bądź z oczyszczonego tlenku uranu bądź ze starych niezmiennych minerałów uranowych, skłoniły kilku autorów (*Mac Coy* i *Ross*, *Boltwood*) do wniosku, że uran w stanie równowagi promieniotwórczej ze swymi pochodnymi wysyła dwie cząstki  $\alpha$  na każdą cząstkę wysyłaną przez rad lub jon (§ 126). Fakt ten daje się wytłumaczyć, jeżeli uran znajdujący się w minerałach składa się z substancji macierzystej i pierwiastka pochodnego w stanie równowagi z tą substancją. Ten pogląd został potwierdzony drogą liczenia scyntylacyj oraz badania krzywej jonizacji. W ostatnich czasach obserwacje, uczynione za pomocą metody *Wilsona* przy użyciu niezmiernie cienkich warstw uranu, pozwoliły zmierzyć zasięgi obu grup promieni  $\alpha$ . Przyjmujemy obecnie, że te zasięgi wynoszą 2,67 cm i 3,12 cm (w powietrzu w 15° pod ciśnieniem normalnym).

Dla wyznaczenia średniego czasu życia uranu jest rzeczą konieczną liczyć cząstki  $\alpha$  wysyłane przez uran. Niech będzie  $n$  liczba cząstek wysyłanych w jednostce czasu przez znaną ilość czystego uranu, złożonego w postaci nieskończonej cienkiej warstwy. Jeżeli założymy, że na każde dwie zliczone cząstki jedna przypada na przemianę atomu  $UI$ , to stała zaniku  $\lambda_1$  jest dana jako  $\lambda_1 = nA_1/2N$ , gdzie  $A_1$  jest to ciężar atomowy  $UI$ ,  $N$  zaś jest to liczba Avogadro.

Przyrządzanie bardzo cienkich warstw uranu nastręcza duże trudności. Najczęściej używa się tlenku  $U_3O_8$ ; czysty metaliczny uran nie nadaje się do tego celu.

W celu sporządzenia cienkich warstw tlenku uranowego używa się często następującego sposobu (*Mac Coy*): drobno sproszkowaną substancję rozrabia się lotną cieczą (acetonem lub chloroformem); z utworzonej zawiesiny osadzają się najpierw największe i najcięższe ziarna. Następnie wylewa się ciecz do kuflety, na której dnie znajduje się krążek i którą przykrywa się płytką szklaną w celu uniknięcia parowania. Substancja osiada na krążku w postaci bardzo cienkiej jednorodnej warstwy. Za pomocą ważenia oznacza się ilość materii osadzonej na jednostce pola. Począwszy od określonej grubości aktywność warstewki mierzona za pomocą promieni  $\alpha$  pozostaje niezmienna, gdyż promienie wysyłane z dolnych poziomów są pochłaniane przez warstewkę. Grubość graniczna jest osiągnięta, gdy masa warstewki wynosi tylko od 15 do 20 mg tlenku na  $cm^2$ ; dla liczenia cząstek należy używać jeszcze znacznie cieńszych warstw.

Doświadczenia wykonane metodą scyntylicyj dały  $n = 2,37 \cdot 10^4$  jako liczbę cząstek  $\alpha$  wysyłanych w sekundzie przez gram uranu (*UI + UII*) (*Rutherford i Geiger*), skąd wyliczamy, że stała zaniku  $\lambda_1$  wynosi  $1,45 \cdot 10^{-10} \text{ lat}^{-1}$ . Można również oznaczyć tę samą stałą w sposób pośredni, na podstawie znajomości stałej zaniku  $\lambda$  radu oraz stosunku  $\rho$  radu do uranu w starych minerałach, w których równowaga promieniotwórcza jest osiągnięta. Mianowicie mamy  $\lambda_1 = \rho A_1 \lambda / A$ , gdzie  $A$  jest to ciężar atomowy *Ra*. Kładąc  $\rho = 3,4 \cdot 10^{-7}$  i  $1/\lambda = 2295 \text{ lat}$  znajdujemy  $\lambda_1 = 1,56 \cdot 10^{-10} \text{ lat}^{-1}$ . Ten wynik jest dosyć zbliżony do wyniku otrzymanego drogą bezpośredniego liczenia cząstek  $\alpha$  i prawdopodobnie jest dokładniejszy; wartość obecnie przyjęta wynosi  $\lambda_1 = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ lat}^{-1}$ , z czego wynika średni czas życia  $\theta_1 = 6,5 \cdot 10^9 \text{ lat}$  i okres  $T_1 = 4,5 \cdot 10^9 \text{ lat}^{(1)}$ .

Okoliczność, że uran posiada taki długi czas życia, tłumaczy dlaczego ten pierwiastek może istnieć w minerałach, których wiek obliczamy na setki milionów lat.

Okres uranu *II* został najpierw obliczony na podstawie wartości zasięgu i prawa *Geigera-Nuttalla* (§ 70). W ten sposób otrzymano wartość rzędu  $10^6 \text{ lat}$ . W późniejszych pracach badano powstawanie *UII* z *UX*, przy czym posługiwano się preparatem starannie oczyszczonego uranu, zawierającym np.  $Q$  atomów *UI*. Jeżeli *UX* jest w równowadze z *UI*, to liczba atomów *UX*, wynosi  $q = Q \lambda_{UI} / \lambda_{UX}$ . Usuwamy całkowicie *UX*; po upływie kilku miesięcy, tj. po zaniku *UX* pozostaje  $q$  atomów utworzonego *UII*. Liczymy cząstki  $\alpha$  wysyłane przez tę pozostałość i obliczamy  $\lambda_{UII}$  na podstawie wzoru  $n = q \lambda_{UII}$ , gdzie  $n$  jest to liczba cząstek  $\alpha$  wysyłanych w jednostce czasu. To doświadczenie stanowi bezpośredni dowód istnienia *UII* (*Walling*).

Obecnie przyjęta wartość okresu *UII* wynosi  $3 \cdot 10^5 \text{ lat}$ . Z tego wynika, że względna ilość *UII* w równowadze z *UI* jest zaledwie rzędu  $10^{-4}$  i wskutek tego nie wywiera żadnego wpływu na ciężar atomowy. Wśród przemian prowadzących od *UI* do *UII* istnieje tylko jedna przemiana  $\alpha$ , z czego wynika, że ciężar atomowy *UII* wynosi 234.

Badanie cienkich warstw tlenku uranowego, przyrządzonych według opisanej poprzednio techniki, pozwoliło oprzeć na zupełnie pewnych podstawach oznaczanie substancji za pomocą promieniowania  $\alpha$ . Jeżeli mierzymy prąd jonowy wytworzony przez promienie  $\alpha$  warstewki w zależności od masy uranu złożonej na jednostce powierzchni, otrzymujemy krzywą, która pozwala oznaczyć graniczną grubość, tj. grubość wystarczającą do tego, aby promienie  $\alpha$  wychodzące z dna warstwy były przez nią pochłaniane. Ta krzywa powinna w początkowej części mieć prze-

<sup>1)</sup> W podanych sposobach obliczania okresu uranu *I* zarówno za pomocą metody bezpośredniej jak i pośredniej zaniedbaliśmy poprawkę, wynikającą z istnienia serii aktywnej. Ta poprawka jest jednak co najwyżej rzędu 3%, stała zaś uranu nie jest obecnie znana z dokładnością do 3%.



bieg liniowy odpowiadający proporcjonalności prądu do dostatecznie małej grubości, nie wywierającej dostrzegalnej absorpcji. W rzeczywistości jednak jest rzeczą trudną sporządzać warstwy dające dokładną proporcjonalność i wobec tego zadowolamy się ekstrapolacją na podstawie dostępnej doświadczalnie części początkowej. W ten sposób otrzymano następujące wartości (według *Mac Coya*, *Meyera* i *Panetha*):

Prąd jonowy  $I$ , wytworzony przez promienie  $\alpha$  wysyłane przez gram uranu ( $UI + UII$ ), całkowicie pochłonięte w powietrzu, wynosi  $1,45 j.es$ , czyli  $4,8 \cdot 10^{-10} amp$ .

Prąd jonowy  $i$ , wytworzony przez promieniowanie  $\alpha$  wychodzące z jednej strony warstwy tlenku  $U_3O_8$ , o grubości nieco większej od grubości granicznej, wynosi w przypadku całkowitej absorpcji w powietrzu  $1,75 \cdot 10^{-9} j.es/cm^2$ , czyli  $5,8 \cdot 10^{-18} amp/cm^2$ .

Wartość  $I$  uranu pozostaje w dobrej zgodności z analogiczną wartością  $I'$  radu (prąd jonizacyjny  $I'$  odpowiadający całkowitej absorpcji promieni  $\alpha$  1 g radu:  $2,42 \cdot 10^8 j.es$ ) w założeniu, że  $I/I' = \rho v/v'$ , gdzie  $v$  jest to całkowita liczba jonów wytworzonych w powietrzu przez dwie cząstki  $\alpha$  ( $UI + UII$ ),  $v'$  — liczba jonów wytworzonych przez jedną cząstkę  $\alpha$  *Ra* (patrz tablica 7 Przypisów) i  $\rho = 3,4 \cdot 10^{-7}$  — ilość radu w równowadze z jednym gramem uranu, a zatem ilość wysyłająca w jednostce czasu tę samą liczbę cząstek  $\alpha$ , co każdy z izotopów  $UI$  i  $UII$  zawartych w gramie uranu.

Wyżej określone wartości prądów  $I$  oraz  $i$  służą do cechowania komór jonizacyjnych; w tym celu sporządza się *warstwy wzorcowe*.

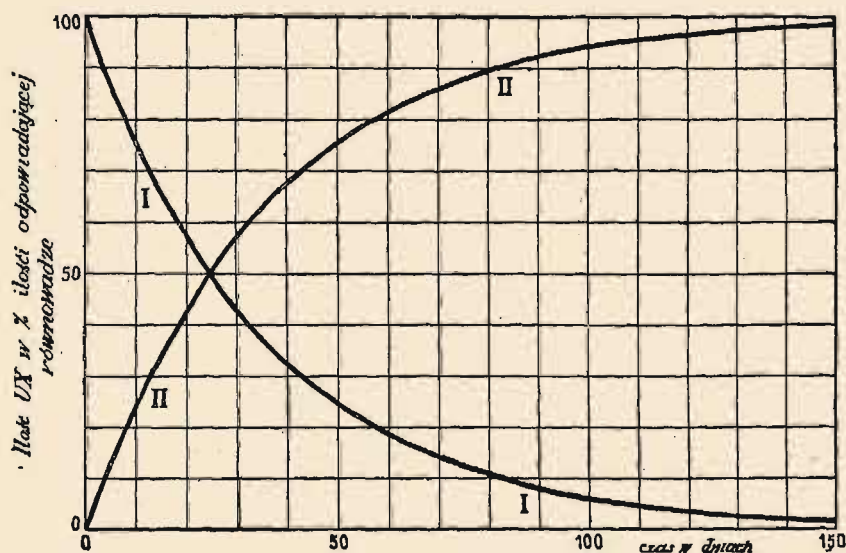
### § 123. Uran $X_1$ i $X_2$ . Uran $Z$ i uran $Y$ .

Widzieliśmy poprzednio, że zwykłe sole uranowe mogą być pozbawione promieniowania  $\beta$ ; używane w tym celu metody chemiczne doprowadziły do odkrycia uranu  $X$ , który traktowano najpierw jako ciało proste. Obecnie jest to wspólna nazwa grupy składników, które zazwyczaj występują razem jako mieszanina. W istocie, jeżeli wydzielamy ze związków uranowych uran  $X_1$ , który należy do izotopów toru, to zarazem porywamy  $UY$  należący do tego samego typu chemicznego; z drugiej zaś strony  $UX_2$  i  $UZ$  są to krótkotrwałe pochodne  $UX_1$ , toteż stan równowagi między nimi i ciałem macierzystym ustala się szybko. Wydobyta ze związku uranowego grupa ciał tworzących uran  $X$  zanika zgodnie z prawem, któremu odpowiada okres  $UX_1$  wynoszący 24,5 dni (rys. 160, I). W tym czasie uran  $X$  odtwarza się w uranie zgodnie z prawem ewolucji uzupełniającej (rys. 160, II). Związek genetyczny między uranem i uranem  $X$  jest zatem udowodniony z całą pewnością.

Grupa  $UX$  wysyła głównie promienie  $\beta$  oraz w małej ilości promienie  $\gamma$ . Już dawno znane były silne grupy promieni  $\beta$ , których współczynniki absorpcji w glinie wynoszą  $\mu = 460 cm^{-1}$  i  $\mu = 18 cm^{-1}$ ; stosunek natę-

zeń tych grup pozostaje bez zmiany podczas zanikania substancji. Świeżo sporządzony uran X po stosunkowo krótkim nagromadzeniu się w uranie daje ponadto niewielką ilość promieniowania  $\beta$ , którego  $\mu = \text{ok. } 300 \text{ cm}^{-1}$  i które zanika znacznie szybciej niż główne promieniowanie, mianowicie z okresem wynoszącym około jednego dnia. Substancja, od której pochodzi to promieniowanie, otrzymała nazwę uranu Y (Antonoff).

Dwie główne grupy promieni  $\beta$  należą do dwóch różnych substancji. W istocie możemy stracić krótkotrwałą pierwiastek dodając tantalu do roztworu UX, możemy również osadzić go na ołowiu w roztworze słabo



Rys. 160.

kwaśnym. Okres tej substancji, która otrzymała nazwę *brevium* lub uranu  $X_2$  (Fajans i Göhring), wynosi około jednej minuty; od czasu tego odkrycia substancję macierzystą o okresie 24,5 dni nazywamy  $UX_1$ . Zdołano wykazać, że  $UX_2$  powstaje z  $UX_1$  i przypisano mu w układzie periodycznym pierwiastków nie zajęte dotąd miejsce  $Z = 91$ , znajdujące się w piątej grupie i w ostatnim wierszu i należące do wyższego homologu tantalu.

Znacznie później udowodniono, że  $UX_1$  wytwarza nie tylko  $UX_2$ , lecz również w bardzo małej proporcji substancję zwaną uranem Z (Hahn), która oddziela się razem z  $UX_2$  drogą adsorpcji na tantalu i stanowi zapewne izotop tego radiopierwiastka. UZ różni się jednak od  $UX_2$  okresem  $T = 6,7 \text{ godz}$  i współczynnikiem absorpcji w glinie promieni  $\beta$ ,  $\mu = 270$  do  $36 \text{ cm}^{-1}$ . Biorąc pod uwagę stopień wykorzystania promieni  $\beta$  w komorze jonizacyjnej obliczamy, że przemiana  $UX_1$  na UZ odbywa się w stosunku zaledwie 0,35% do głównej przemiany, prowadzącej do  $UX_2$ .

Jest rzeczą znacznie trudniejszą odpowiedzieć na pytanie, jakie jest



pochodzenie  $UY$ . Jak się wydaje, ciało to nie jest związane z  $UX_1$ , który jest jego izotopem. Względna ilość  $UY$  w stosunku do  $UX_1$  jest tym większa, im krótszy jest czas nagromadzenia się tych ciał w związkach uranowych. Oceniamy, że w stanie równowagi z uranem liczba atomów  $UY$  ulegających przemianie wynosi około 3% liczby atomów  $UI$  tworzących w przemianie główną linię genetyczną. Przypuszczamy, że uran  $Y$  stanowi pośrednie ogniwo w związku genetycznym aktywny z uranem.

#### § 124. Związek pomiędzy radem i uranem w minerałach.

Pomijając nieliczne wyjątki rad znajduje się tylko w minerałach uranowych. Ten fakt w zestawieniu z okolicznością, iż okres życia radu  $\theta$  jest znacznie krótszy od okresu życia uranu  $\theta'$  i od domniemanego wieku minerałów uranowych, nasunął już dawno przypuszczenie o istnieniu związku genetycznego między uranem i radem. W stanie równowagi promieniotwórczej stosunek mas radu i uranu powinien wynosić  $\rho = A\theta/A'\theta'$ , gdzie  $A$  i  $A'$  są to ciężary atomowe  $Ra$  i uranu  $I$ .

Jeżeli ten stan jest osiągnięty w dawnych niezmiennych minerałach uranowych, to wartość  $\rho$  powinna być jednakowa we wszystkich minerałach tego typu; jest to zatem stała fizyczna, której znaczenie jest równie wielkie z punktu widzenia teoretycznego jak i doświadczalnego. Z tego powodu wykonano wielką liczbę oznaczeń uranu i radu w minerałach różnej natury i różnego pochodzenia.

Uran może być oznaczony różnymi sposobami. Po rozpuszczeniu minerału wykonywamy najczęściej strącenie za pomocą  $H_2S$  w kwaśnym roztworze i oddzielamy nierozpuszczalne siarczki. Z roztworu wypędzamy  $H_2S$ , dodajemy wody utlenionej i  $NH_3$ . Strącone wodorotlenki traktuje się roztworem węgla amonowego w celu wydobycia uranu. Następnie koncentruje się roztwór amoniakalny, zakwasza kwasem azotowym i ogrzewa w celu wypędzenia  $CO_2$ . Po powtórnym dodaniu  $NH_3$  powstaje osad, który drogą prażenia przechodzi w  $U_3O_8$  i w tym stanie jest ważony. Niektórzy autorowie doradzają ważenie uranu raczej w stanie fosforanu lub pyrofosforanu. Tlenek  $U_3O_8$  posiada wzór dobrze określony i zawiera 84,8% uranu.

Rad bywa oznaczany drogą mierzenia wydzielonego radonu. W tym celu można rozpuścić odważoną ilość minerału i zbierać oraz wydobywać radon bezpośrednio z tego roztworu; można również wykonać czynności chemiczne, mające na celu wydobycie radu z minerału. W tym ostatnim przypadku dodajemy do roztworu około 10%  $BaCl_2$  i strącamy bar razem z radem za pomocą  $H_2SO_4$ . Następnie zamieniamy radonośny siarczan na sól rozpuszczalną za pomocą wrzącego roztworu  $Na_2CO_3$ , po czym rozpuszczamy węgiel w  $HCl$ . Rozpuszczony chlorek wprowadzamy do płuczki, służącej do oznaczania radu za pomocą radonu wydzielanego (§ 49) w temperaturze pokojowej.

Ogólny wynik prac wykonanych z minerałami bardzo różnymi pod względem budowy chemicznej oraz zawartości uranu (*Boltwood, Mac*

*Coy, Gleditsch* i inni) można streścić w ten sposób, że stosunek  $\rho$  w starych minerałach jest w przybliżeniu stały. Najbardziej prawdopodobna wartość, uzyskana w blendach smolistych i bröggeritach, wynosi  $3,4 \cdot 10^{-7}$ . Wartości otrzymane w przypadku autunitów i karnotytów są często mniejsze od  $3 \cdot 10^{-7}$ ; są to minerały młodsze od blendy smolistej i zapewne powstały z blendy drogą metamorfozy w epokach nie dość odległych, aby mogła wytworzyć się zupełna równowaga między uranem i jego pochodnymi (patrz § 125).

Posiadamy wiadomości o istnieniu niektórych minerałów, zawierających rad bez uranu; są to osady utworzone z substancji przeniesionych w stosunkowo niedawnych czasach przez wody podskórne.

### § 125. Pochodzenie radu. Jon.

Na podstawie stosunku  $Ra/U$  oraz szybkości zanikania radu można obliczyć szybkość powstawania tego pierwiastka w substancji macierzystej. W istocie ilość  $q$  pierwiastka bezpośrednio pochodnego, którego stała zaniku wynosi  $\lambda$ , wzrasta z czasem  $t$  według wzoru  $q = q_{\infty}(1 - e^{-\lambda t})$ , gdzie  $q_{\infty}$  jest to ilość w stanie równowagi. Z tego wynika, że początkowa szybkość wzrastania w chwili  $t=0$  wynosi  $\Delta = \lambda q_{\infty}$ . Doświadczenia wykonane w celu wykrycia powstawania radu w starannie oczyszczonych solach uranowych wykazały, że szybkość powstawania radu jest znacznie mniejsza od szybkości obliczonej na podstawie doświadczalnych wartości  $\lambda$  i  $q_{\infty}$ , z których pierwszą otrzymujemy drogą liczenia cząstek  $\alpha$ , drugą zaś drogą oznaczania  $\rho$ . Rad nie powstaje zatem bezpośrednio z uranu.

Znacznie opóźniony wzrost radu w oczyszczonych solach uranowych tłumaczy się łatwo, jeżeli założymy, że pomiędzy uranem i radem istnieje pośrednie ciało o długim okresie życia. Ciało to, odkryte przez *Boltwooda* i nazwane jonom, pozwoliło rozwiązać doniosłe zagadnienie pochodzenia radu, gdyż jon jest to bezpośredni rodzic radu.

Jon znajduje się w minerałach uranowych i jako izotop toru towarzyszy mu we wszystkich reakcjach. Wydobywając z minerału znajdującą się w nim mieszaninę jonu i toru, otrzymujemy substancję wytwarzającą rad, co można stwierdzić drogą oznaczania wydzielającego się radonu. Z drugiej strony stwierdzono, że powstawanie radu w oczyszczonych solach uranowych odbywa się zgodnie z prawem świadczącym o narastaniu pośredniego ogniwa w postaci jonu (*F. Soddy*).

Jon wysyła promienie  $\alpha$  o zasięgu  $3,19 \text{ cm}$  w powietrzu w  $15^{\circ}$  i pod ciśnieniem normalnym. Rad tworzy się zatem w następstwie przemiany  $\alpha$  jonu, z czego wynika, że ciężar atomowy jonu wynosi 230. Przypisujemy jonowi również emisję promieni  $\gamma$  częściowo bardzo miękkich, częściowo zaś przenikliwych (§ 89).

Podczas przeróbki minerałów uranowych jon częściowo przechodzi do



roztworu wraz z uranem i żelazem, częściowo zaś towarzyszy rzadkim ziemiom porywanym przez nierozpuszczalny siarczan radonośnego baru.

Z wartości zasięgu promieni  $\alpha$  wynika, że okres jonu powinien być zawarty między okresami radu i uranu. Można wyznaczyć stałą zaniku jonu mierząc narastanie radu w oczyszczonych solach uranowych. Powstawanie  $Ra$  w okresie początkowym może być przedstawione za pomocą przybliżonego wzoru

$$Ra = 1/2 \lambda_{Io} \lambda_{Ra} Ra_{\infty} t^2.$$

Kładąc  $Ra_{\infty} = 3,4 \cdot 10^{-7} g$  na 1 g uranu i  $\lambda_{Ra} = 4,4 \cdot 10^{-4} lat^{-1}$  wyliczamy na podstawie doświadczeń prowadzonych w ciągu 18 lat (*Soddy i Hitchins*)  $\lambda_{Io} = 9,1 \cdot 10^{-6} lat^{-1}$ , z czego wynika, że średni czas życia równa się 110000  $lat$ , okres zaś — 76000  $lat$ . Ilość  $Ra$  utworzona w ciągu 20 lat z 1  $kg$   $U$  wynosi około  $3 \cdot 10^{-10} g$ .

Inne metody są oparte na badaniu powstawania radu ze znanej ilości jonu. W istocie, niech będzie  $Q$  ilość jonu wytwarzającego w jednostce czasu ilość  $q$  radu. Ponieważ jednocześnie musiała zniknąć ilość jonu wynosząca  $230 q/226$ , przeto musimy mieć  $\lambda_{Io} = 230 q/226 Q$ . Z drugiej strony znajomość prądu jonowego, wytwarzanego przez promienie  $\alpha$  cienkiej warstwy zawierającej znaną ilość  $Io$ , pozwala obliczyć liczbę cząstek wysyłanych w ciągu danego czasu, co również daje wartość  $\lambda_{Io}$ . Zastosowanie tych metod jest uzależnione od znajomości stosunku jonu do toru w izotopowych mieszaninach wydobywanych z minerałów uranowych.

Ten stosunek został wyznaczony w przypadku mieszaniny  $Io + Th$ , pochodzącej z blendy smolistej z Jachymowa, za pomocą nader czułej i dokładnej metody, polegającej na oznaczaniu, w postaci bromku srebra, bromu zawartego w dobrze określonym bromku toru (*Hönigschmid i Horowitz*). W ten sposób znaleziono, że ciężar atomowy czystego toru wynosi 232,12, średni zaś ciężar atomowy badanej mieszaniny 231,51. Kładąc  $Io = 230$  obliczamy, że względna zawartość  $Io$  w mieszaninie wynosi 0,2877. Ta mieszanina wytwarzała około  $8,3 \cdot 10^{-6} g$   $Ra$  na rok i gram jonu (*M. Curie i S. Cotellet*), z czego wynika, że średni czas życia  $Io$  wynosi 120000  $lat$ , okres zaś — 83000  $lat$ . Pomiary aktywności cienkich warstw dają 130000  $lat$  jako górną granicę średniego czasu życia (*St. Meyer*). Rząd wielkości tej stałej jest zatem zupełnie pewny; przyjmujemy na jej wartość 120000  $lat$ .

Mieszaniny  $Io + Th$  wydobyte z różnych minerałów zawierają porównywalne ilości obu pierwiastków tylko w przypadku, gdy całkowita zawartość izotopów typu  $Th$  w mineralu jest bardzo mała. W istocie na podstawie wartości średnich czasów życia  $U$  i  $Io$  wyliczamy, że stosunek  $Io/U$  jest zbliżony do  $2 \cdot 10^{-5}$ . Mieszanina  $Io + Th$  może być zatem tylko wtedy obfita w  $Io$ , gdy stosunek  $Th/U$  jest tego samego rzędu wielkości. Blendy smoliste spełniają na ogół ten warunek.

Jeżeli jon towarzyszący uranowi w starym mineralu został oddzielony



ilościowo, to można obliczyć stałą zaniku radu na podstawie prędkości powstawania radu w tej substancji oraz wspomnianego poprzednio wzoru  $\Delta = \lambda q_{\infty}$ . Wzór ten stosuje się zupełnie tak, jak gdyby  $Ra$  powstawał bezpośrednio z  $U$ . Jako wartość  $q_{\infty}$  obieramy ilość  $Ra$  w równowadze z  $Io$  i z ilością  $U$ , od której  $Io$  został oddzielony.

Życie  $Io$  jest długie w porównaniu z życiem  $Ra$ , lecz krótkie w porównaniu z życiem  $U$ . Przemiany uranu w niezmiennych minerałach mogą być zatem traktowane jako zagadnienie dwóch substancyj,  $U$  oraz  $Io$ , którym towarzyszą ich pochodne. Ilość  $Io$  osiąga maximum po upływie około 600000 lat.

#### § 126. Względna aktywność radiopierwiałków w minerałach uranowych.

Porównanie prądów jonowych, wytworzonych w warunkach całkowitej absorpcji w powietrzu przez różne grupy promieni  $\alpha$ , przypisywane oddzielnym radiopierwiałkom zawartym w starych minerałach, dostarczyło cennych wskazówek, dotyczących stosunków między rodzinami radiopierwiałków. Dwa pierwiałki, których ilości wynoszą  $q$  i  $q'$  i które należą do głównego szeregu bez rozgałęzień i pozostają w równowadze z długotrwałą macierzystą substancją, wysyłają w jednostce czasu jednakową liczbę cząstek  $\alpha$ . Prądy jonizacji całkowitej  $i$  oraz  $i'$ , pochodzące od  $q$  i od  $q'$ , pozostają zatem względem siebie w stosunku  $v/v'$ , tj. liczb jonów wytworzonych wzdłuż zasięgów  $R$  i  $R'$ . Zakładając, że  $v$  jest w przybliżeniu proporcjonalne do  $R^{2/3}$  lub posługując się dokładnymi danymi z tablicy 7 Przypisów wyliczamy stosunki pomiędzy względnymi aktywnościami pierwiałków należących do głównego szeregu, na którego czele stoi uran. Rozważania te mogą być zastosowane do minerałów uranowych, zawierających tylko ślady toru; do badania używa się bardzo cienkich warstw, podobnych do tych, które służą do mierzenia całkowitej aktywności uranu. Znając ilość minerału użytą do sporządzenia warstwy oraz zawartość uranu w minerale możemy obliczyć na podstawie pomiarów całkowity prąd jonowy dawany przez gram uranu. Ten prąd, charakteryzujący aktywność odniesioną do 1 grama uranu w minerale, jest prawie pięć razy większy od całkowitego prądu jonowego pochodzącego od 1 grama uranu w oczyszczonych związkach uranowych; stosunek jest w przybliżeniu jednakowy w przypadku różnych starych minerałów.

Widzimy zatem, że każdemu gramowi uranu, którego aktywność obieramy jako jednostkę, odpowiada w minerale nadmiar aktywności w ilości około 4 jednostek, pochodzący od substancyj zmieszanych z uranem w stałym stosunku. Główną rolę odgrywają tu pierwiałki wysyłające promienie  $\alpha$ : jon, rad, radon, rad  $A$ , rad  $C'$ , rad  $F$  (polon) i niektóre ciała rodziny aktynowej. W celu oznaczenia aktywności względnej należy wydobyć z minerału całkowitą ilość każdego z tych ciał, odpowiadającą danej ilości uranu, sporządzić niezmiernie ciekłą war-

stwę i zmierzyć całkowity prąd jonowy. Doświadczenie może być wykonane tylko z pierwiastkami, których życie nie jest zbyt krótkie i nawet w tym przypadku z wyjątkiem polonu daje wyniki miernej dokładności.

*Io* oddzielamy za pomocą reakcyj chemicznych *Tł*, po dodaniu odpowiedniego porywacza. W celu wydobywania polonu, możemy go osadzić na płytce srebrnej, zanurzonej w roztworze. Oddzielamy rad strącając go kwasem siarkowym, po dodaniu *Ba* do roztworu minerału. Wyznaczamy początkową aktywność cienkiej warstewki utworzonej z osadu i badamy stopniowy wzrost aktywności. Aktywność początkowa pochodzi od samego *Ra*, różnica między aktywnością graniczną i początkową pochodzi od *Rn*, *RaA* i *RaC'*.

Niektóre wyniki prac różnych autorów są podane w poniższej tablicy:

	Obliczone <sup>1)</sup>	Zmierzone
<i>U</i>	1,00	1,00
<i>Io</i>	0,53	0,5
<i>Ra</i>	0,55	około 0,5
<i>Rn</i>	0,62	około 2,0
<i>RaA</i>	0,68	
<i>RaC'</i>	0,88	
<i>Po</i>	0,61	0,61
	<u>4,87</u>	<u>4,6</u>

Jak widzimy, aktywności *Io*, *Ra* i *Po* są prawie dwa razy mniejsze od aktywności uranu, co potwierdza przypuszczenie o istnieniu dwóch grup promieni  $\alpha$  uranu. Suma zmierzonych aktywności różni się nieznacznie od sumy obliczonej. Należy zaznaczyć, że gdyby pochodne aktywności dawały te same liczby cząstek  $\alpha$ , to aktywność pochodząca od 6 grup rodziny aktynowej powinna by reprezentować około 4 jednostek. Stąd wynika, że radiopierwiastki tej rodziny nie mogą należeć do potomstwa uranu w tym samym szeregu genetycznym co rad; rodzina aktynowa tworzy zapewne rozgałęzienie obejmujące nieznaczny ułamek całkowitej liczby zanikających atomów.

Doświadczenia wykonane w celu oznaczenia stosunku między ciałami rodziny aktynowej i uranowej wskazują, że ten stosunek jest stały i że związek genetyczny istnieje niewątpliwie. Względna liczba atomów ulegających przemianom w tym kierunku nie jest jeszcze dokładnie znana; jak się jednak wydaje, jest zbliżona do 4% (*Grosse*, *Tcheng* i *Francis*). Pomiary stosunku  $UY/UX_1$  w minerałach wykazały, że ten stosunek jest stały i zbliżony do 3%; mamy zatem podstawę do umieszczania *UY* w rodzinie aktynowej.

<sup>1)</sup> Przyjmujemy  $2,5 \cdot 10^5$  jako sumę liczb jonów wytworzonych przez jedną cząstkę  $\alpha$  *UI* i jedną cząstkę  $\alpha$  *UII*.



Jako jeden z argumentów na korzyść istnienia izotopu *UIII*, czyli *AcU*, od którego miałyby pochodzić rodzina aktynowa, przytoczymy okoliczność, że krzywa przedstawiająca prawo *Geigera-Nuttalla* w tej rodzinie jest różna od krzywych przedstawiających rodziny *UI* i *Th*. Ponadto badania widma mas ołowiu (według *Astona*) przemawiają za istnieniem pierwiastka macierzystego o nieparzystym ciężarze atomowym. W istocie z tych pomiarów wynika, że aktyn posiada ciężar atomowy 227 zamiast 230 lub 226, jak by się tego należało spodziewać, gdybyśmy mieli do czynienia z rozgałęzieniem biorącym początek w *UII* lub *UI* (por. § 140). Domniemany pierwiastek macierzysty *AcU* powinien posiadać ciężar atomowy 235.

Zagadnienie pochodzenia aktynu byłoby rozwiązane, gdybyśmy znali ciężar atomowy jednego z ciał tej rodziny. Z tego punktu widzenia możemy liczyć tylko na protaktyn znajdujący się w minerale w ilości umożliwiającej wydobycie tego pierwiastka (40% ilości radu) i, jak się wydaje, nie zmieszany z żadnym nieaktywnym lub długotrwałym izotopem.

Niektórzy autorowie czynią przypuszczenie, że pierwiastek macierzysty mógłby to być izotop uranu 239, wysyłający promienie  $\alpha$ , po którym następowałyby dwa radiopierwiastki rodzaju  $\beta$ , prowadzące do *AcU*. W każdym razie ewentualne izotopy uranu różne od *UI* mogą istnieć tylko w bardzo małej ilości, jak to wynika z wartości ciężaru atomowego.

---