

CZĘŚĆ DRUGA

PROMIENIOTWÓRCZOŚĆ

ROZDZIAŁ VII

ODKRYCIE PROMIENIOTWÓRCZOŚCI I RADIOPIERWIASTKÓW

Do nauki o promieniotwórczości należy z jednej strony badanie chemicznych własności radiopierwiałków, z drugiej strony badanie promieni wysyłanych przez te pierwiastki oraz wynikające stąd teoretyczne dociekania o budowie atomów. Możemy zdefiniować radiopierwiastki jako pierwiastki chemiczne szczególnej natury, zdolne do samorzutnej atomowej emisji promieni oznaczanych literami α , β i γ , mianowicie promieni korpuskularnych dodatnich, promieni korpuskularnych ujemnych (tj. elektronów poruszających się z wielką prędkością), wreszcie promieniowania elektromagnetycznego. Emisja promieniowania jest związana z przemianą atomu. Rozpatrując wszystkie rodzaje promieniowania z punktu widzenia zdolności przenikania przez materię, stwierdzamy, że najmniej przenikliwe są promienie α . Są one zatrzymywane przez kartkę papieru lub przez folię glinową grubości 0,1 cm, w powietrzu zaś przebiegają kilka centymetrów. Promienie β rozchodzą się w powietrzu na znacznie większą odległość i przenikają przez warstwę glinu grubości kilku milimetrów. Promienie γ przechodzą przez kilkucentymetrowe płyty z substancji stosunkowo ciężkich, np. z ołowiu.

§ 36. Promienie uranu. Promienie toru.

Promieniotwórczość została odkryta w r. 1896 przez *Henryka Becquerela*. Początki pracy *Becquerela* wiążą się z badaniami datującymi się od odkrycia promieni *Röntgena* i dotyczącymi fotograficznego działania substancji fosforyzujących i fluoryzujących.

Najdawniejsze rury używane do otrzymywania promieni X nie posiadały metalowej antykatody. Źródłem promieni były ścianki rury, fluoryzujące pod działaniem promieni katodowych. Nasuwało się pytanie, czy promienie *Röntgena* towarzyszą zawsze fluorescencji, niezależnie od natury wywołującego ją czynnika. Ta myśl, wyrażona przez *Henryka*

Poincaré'go, dała pobudkę do różnych prób otrzymania zdjęć fotograficznych w pobliżu ciał fosforyzujących, np. siarczku cynku lub wapnia, wystawionych na światło i następnie owiniętych czarnym papierem. Wynik doświadczeń był ujemny.

H. Becquerel wykonał analogiczne doświadczenie z solami uranowymi; jak wiadomo, niektóre z tych soli fluoryzują. Podwójny siarczan uranu i potasu działał poprzez czarny papier na kliszę fotograficzną. Następne doświadczenia wykazały, że zauważone zjawisko nie pozostawało w żadnym związku z fluorescencją. W istocie, naświetlanie soli okazało się niepotrzebne, co więcej takie samo działanie wywierał uran i wszystkie jego związki zarówno fluoryzujące jak i nie fluoryzujące; najsilniej zaś działał uran metaliczny. *Becquerel* znalazł, że związki uranu zaczerniają kliszę poprzez czarny papier nawet jeżeli są przechowywane w ciągu kilku lat w zupełnej ciemności. *Becquerel* założył, że uran i jego związki wysyłają promienie osobiłej natury, które nazwał *promieniami uranowymi*. Te promienie przenikają przez cienkie ekrany metalowe i wywołują jonizację gazów, przez które przechodzą, tj. czynią je przewodnikami elektryczności. Emisja uranowa jest samorzutna i niezmienna; jest niezależna od czynników zewnętrznych, np. od temperatury lub oświetlenia.

Przewodnictwo elektryczne, powstające w powietrzu lub w innych gazach pod wpływem promieni uranu, jest tego samego rodzaju, co przewodnictwo wywołane przez promienie *Röntgena*. Jony posiadają w obu przypadkach jednakową ruchliwość i jednakowy współczynnik dyfuzji. Mierzac w określonych warunkach prąd nasycenia możemy wyznaczyć w dogodny sposób natężenie promieniowania.

Promienie toru. Badania wykonane jednocześnie przez *G. Schmidta* i *Marię Curie* wykazały, że związki toru wysyłają promienie podobne do promieni uranowych. Promienie te nazywano wówczas *promieniami Becquerela*. Ciała wysyłające promienie *Becquerela* nazwano promieniotwórczymi, nowa zaś własność materii ujawniająca się w emisji promieniowania otrzymała nazwę promieniotwórczości (*M. Curie*). Pierwiastki posiadające tę własność noszą nazwę radiopierwiastków.

§ 37. Promieniotwórczość jest własnością atomową. Nowa metoda analizy chemicznej oparta na promieniotwórczości. Odkrycie polonu i radu.

Z prac *Becquerela* wynikało, że uran daje silniejszą emisję promieniowania niż związki uranowe. *Maria Curie* podjęła systematyczne badania znanych pierwiastków i ich związków w celu poszukiwania promieniotwórczości różnych substancji. Substancje te po sproszkowaniu rozpościerano w postaci jednorodnych warstw na krążkach określonej średnicy, które umieszczano w komorze jonizacyjnej; prąd nasycenia wytworzony w komorze między płytkami *A* i *B* był mierzony metodą kwarcu piezoelektrycznego (rys. 10). Ciągła warstwa tlenku uranu daje w komo-

rze zaopatrzonej w płytki o średnicy 8 cm oddalone od siebie o 3 cm prąd 2.10^{-11} amp.; natężenie tego prądu jest niezależne od grubości warstwy, jeżeli grubość wynosi więcej niż drobny ułamek milimetra, gdyż zużytkowane w tych warunkach promienie są to bardzo łatwo pochłaniane promienie α uranu. Pomiaru wykonane ze związkami uranu wykazały, że natężenie promieniowania wzrasta wraz z zawartością uranu. To samo stosuje się do związków toru, a zatem promieniotwórczość tych pierwiastków jest *własnością atomową*¹⁾.

W przeciwieństwie do tych pierwiastków ciała takie jak fosfor nie może być uważane za promieniotwórcze, ponieważ wywołuje jonizację tylko wtedy, kiedy znajduje się w stanie białego fosforu, natomiast fosfor czerwony lub związany chemicznie np. w fosforanie sodu nie daje jonizacji. Podobnie siarczan chininy, wytwarzający prąd jonizacyjny podczas ogrzewania lub stygnięcia, nie jest promieniotwórczy, gdyż przyczyną emisji jonów jest w tym przypadku zmiana temperatury, żaden zaś z pierwiastków, z których składa się siarczan chininy, nie wykazuje ani śladu promieniotwórczości. Zasadnicza cecha promieniotwórczości polega na tym, że jest to zjawisko samorzutne, zależne tylko od rodzaju atomów. Te rozważania odegrały wielką rolę w odkryciu radu.

Pomiary *Marii Curie* obejmowały pierwiastki zwykłe oraz rzadkie; każdy był badany w postaci kilku związków, jeżeli to było możliwe. Oprócz ciał chemicznie czystych badano również skały i minerały. O ile chodzi o pierwiastki i ich połączenia, stwierdzono, że oprócz toru żaden z nich nie posiada aktywności dorównywającej 1% aktywności uranu²⁾. Niektóre spośród badanych minerałów okazały się promieniotwórcze, np. blenda smolista, chalkolit, autunit, toryt oraz inne materiały zawierające uran lub tor; było zatem rzeczą zrozumiałą, że te minerały są aktywne, wszelako samo zjawisko było w niektórych przypadkach nadspodziewanie wyddatne. Tak np. stwierdzono, że blendy smoliste (minerały tlenku uranowego) są 4 razy silniej aktywne od metalicznego uranu; chalkolit (krystaliczny fosforan miedzi i uranu) jest dwa razy silniej promieniotwórczy od uranu. Fakty te pozostawały w sprzeczności z wynikami dotyczącymi pierwiastków i ich połączeń; w istocie żaden minerał nie powinien był być bardziej promieniotwórczy od uranu lub toru. Z drugiej strony podwójny fosforan miedzi i fosforan otrzymany z czystych soli miedziowych i uranów posiadał zupełnie normalną promieniotwórczość (przeszło dwa razy mniejszą od uranu). *Maria Curie* wyraziła przypuszczenie, że blenda smolista, chalkolit i uranit za-

¹⁾ Pomiaru związków uranu dawały wyniki zupełnie prawidłowe, natomiast w przypadku związków toru występowały zakłócenia, które w następstwie wytłumaczono wydzielaniem się promieniotwórczego gazu zwanego toronem.

²⁾ Znacznie później znaleziono, że potas i rubid posiadają słabą promieniotwórczość rzędu wielkości 1/1000 promieniotwórczości uranu. W ostatnich latach odkryto promieniotwórczość samaru.

wierają w niezmiernie małej ilości bardzo silnie aktywną substancję różną od uranu, toru i wszystkich znanych pierwiastków i podjęła pracę w celu wydzielenia tej substancji z minerału za pomocą zwykłych sposobów analizy chemicznej. Analizę minerałów zwykle wykonywa się z dokładnością do 1%-2%, nie było zatem rzeczą niemożliwą, by nowy pierwiastek znajdował się w nich w ilości nie przekraczającej tego rzędu wielkości. Doświadczenie potwierdziło przypuszczenie, dotyczące istnienia nowych radiopierwiastków silnie promieniotwórczych; okazało się jednak, że ich zawartość jest jeszcze znacznie mniejsza niż sądzono, tak iż potrzeba było kilku lat pracy na to, aby wydobyć jedno z tych ciał w stanie chemicznie czystym.

Poszukiwanie domniemanego radiopierwiastka stało się przedmiotem wspólnej pracy *Marii Curie* i *Piotra Curie*, którzy przystąpili do badania blendy smolistej.

Metoda jaką obrali ci badacze, mogła opierać się tylko na promieniotwórczości, ponieważ nie znano żadnej innej własności poszukiwanego pierwiastka.

W badaniach tego rodzaju możemy posługiwać się promieniotwórczością w następujący sposób. Najpierw mierzy się aktywność substancji, potem wykonywa się jej analizę chemiczną, mierzy się promieniotwórczość wszystkich oddzielonych składników i sprawdza się czy promieniotwórczość pozostała w całości przy jednym spośród tych składników lub czy podzieliła się i w jakim stosunku pomiędzy kilkoma składnikami. Już po pierwszych czynnościach chemicznych stwierdzono, że skoncentrowanie aktywnej substancji jest rzeczą możliwą.

Aktywne preparaty były badane w postaci dobrze wysuszonych proszków, które rozprawdzano zawsze w jednakowy sposób na płytkach, umieszczanych w komorze jonizacyjnej. Technika pomiarów musi być stopniowo modyfikowana w miarę otrzymywania preparatów coraz silniej promieniotwórczych¹⁾. W dalszym ciągu książki opiszemy kilka sposobów dokładnego oznaczania substancji promieniotwórczych.

Opisana tu metoda analizy jest w zasadzie podobna do analizy widmowej za pomocą promieniowania małej lub wielkiej częstości. Metoda ta pozwala nie tylko na wykrywanie radiopierwiastka, lecz również na odróżnienie jednego radiopierwiastka od innych na podstawie różnej natury promieniowania i różnej długości życia.

Blendą smolistą z Joachimsthalu (Jachymowa) użyta do pierwszych badań jest to minerał tlenku uranowego składający się głównie z tego ciała, lecz zawierający również znaczne ilości krzemu, wapnia, magnezu żelaza i ołowiu, a ponadto nieznaczne domieszki najróżnorodniejszych pierwiastków: bizmutu, antymonu, rzadkich ziem, baru, srebra itd. Analizując minerał za pomocą nowej metody stwierdzono, że promieniotwórczość koncentruje się razem z bizmutem oraz z barem wydobytymi

¹⁾ Por. *Maurice Curie*: Le radium et les radioéléments. Paryż 1925.

z blendy, gdy tymczasem bizmut i bar znajdujące się w handlu lub otrzymane z niepromieniotwórczych minerałów nie są aktywne. Zgodnie z powziętą hipotezą *Piotr* i *Maria Curie* doszli do wniosku, że w blendzie smolistej istnieją dwa nowe radiopierwiastki: polon¹⁾ i rad²⁾; pierwszy z nich miał być analogiczny pod względem własności chemicznych do bizmutu, drugi do baru. Wyniki te zostały ogłoszone w 1898 r. W tej publikacji zaznaczono, że polon daje się oddzielić od bizmutu drogą frakcjonowanego strącania siarczków i zasadowych soli azotanu, rad zaś może być oddzielony od baru za pomocą cząstkowej krystalizacji chlorków w roztworze wodnym lub ich cząstkowego strącania alkoholem. Te sposoby koncentrowania powinny były w zasadzie doprowadzić do wydzielenia nowych radiopierwiastków.

Próbka chlorku baru, zawierająca rad i 60 razy silniej promieniotwórcza od tlenku uranowego, została zbadana za pomocą analizy widmowej przez *Demarçaya*, który znalazł obok widma baru nowy prążek o długości fali 3815 Å^3). Ten sam uczony badając próbkę 900 razy silniej promieniotwórczą od tlenku uranowego, odkrył jeszcze dwa inne prążki i stwierdził, że prążek 3815 Å występuje z większym natężeniem. Badanie bardzo aktywnego bizmutu, zawierającego polon, nie ujawniło żadnych nowych prążków.

Było rzeczą jasną, że nowe pierwiastki są zawarte w minerale w niezmiernie małej ilości i że do ich wydzielenia należałoby traktować kilkaset lub kilka tysięcy kilogramów minerału. Praca wymagała wstępnej przeróbki fabrycznej, która dostarczyłaby do badania laboratoryjnego preparaty już skoncentrowane. Po kilku latach *Marii Curie* udało się otrzymać kilka decygramów czystej soli radowej, oznaczyć ciężar atomowy tego pierwiastka i jego miejsce w układzie periodycznym³⁾. Znacznie później *Maria Curie* i *A. Debierne* otrzymali rad w stanie metalicznym. Tak więc indywidualność chemiczna radu została scharakteryzowana w sposób wszechstronny.

Zastosowanie nowej metody badania doprowadziło w następstwie do odkrycia szeregu innych nowych radiopierwiastków: najpierw aktynu, odkrytego przez *A. Debierne'a*, później jonu (*Boltwood*), radotoru (*O. Hahn*), protaktynu (*O. Hahn* i *L. Meitner*) itd. Poznano również gazy promieniotwórcze, które otrzymały nazwę *emancji*.

Rad jest zarazem najlepiej znany i najczęściej używany spośród tych wszystkich pierwiastków. Jest to ciało, praktycznie biorąc, niezmiennie w czasie, gdyż jego przemiana jest bardzo powolna; rad jest otrzymywany fabrycznie głównie ze względu na zastosowania lecznicze pro-

¹⁾ *P. et M-me Curie, Comptes Rendus*, lipiec 1898.

²⁾ *P., M-me Curie et G. Bémont, C. R.*, grudzień 1898. *G. Bémont* brał udział w pracach, które doprowadziły do rozpoznania radu.

³⁾ *Demarçay, C. R.* grudzień 1898.

mieni γ , których źródłem są preparaty radu, chociaż rad nie wysyła tych promieni. W istocie rad wytwarza nieustannie gaz promieniotwórczy zwany radonem, z którego bierze początek szereg pierwiastków: rad A, rad B, rad C; dopiero ostatnie z tych ciał wysyła bardzo przenikliwe promienie γ . Rad oraz towarzyszące mu zwykle ciała pochodne stanowią silne źródła promieni α , β , γ , najczęściej używane w badaniach dotyczących natury i własności tych promieni. Z drugiej strony, z punktu widzenia chemicznego, prace, których przedmiotem był rad, potwierdziły atomową teorię promieniotwórczości i stworzyły podstawę dla teorii przemian promieniotwórczych¹⁾.

§ 38. Widmo i ciężar atomowy radu. Rad metaliczny.

Rad, pierwiastek ziem alkalicznych, jest wydzielany z minerałów razem z barem zawartym w minerale lub dodanym umyślnie w tym celu. Bar «radonośny» poddaje się następnie szeregowi czynności, których celem jest oddzielenie radu od baru i otrzymanie radu w stanie czystej soli (§ 41).

Postępom koncentrowania radu w tej mieszaninie towarzyszy wzrost natężenia prążków radu w porównaniu z prążkami baru oraz zwiększanie się ciężaru atomowego. Gdy sól radowa jest już zupełnie czysta, wówczas fotografowane widmo iskrowe daje tylko charakterystyczne prążki radu i w postaci ledwie widocznego śladu pozostaje tylko najsilniejszy prążek baru 4554,4 Å, którego czułość jest tak wielka, że jest rzeczą niezmiernie trudną pozbyć się go w zupełności.

Płomień, do którego wprowadzamy nieco soli radowej, zabarwia się czerwono z karminowym odcieniem; w widmie widzialnym stwierdzamy obecność charakterystycznych prążków radu.

Ogólnie biorąc, widmo radu jest podobne do widm metali ziem alkalicznych. Znajdujemy w nim niektóre ostre, mocne prążki, a także kilka pasm rozmytych. Główne prążki widma iskrowego (tabl. VI, fig. 1) i widma płomienia są następujące:

Widmo iskrowe	Widmo płomienia
4826,1 średni	6053
4682,3 bardzo silny	6700 — 6530 pasmo
4533,3 średni	6329
4340,8 silny	6330 — 6130 pasmo
3814,6 bardzo silny	4826
3649,7 silny	
2814,0 silny	
2705,6 silny	

¹⁾ 25 rocznica odkrycia radu była obchodzona uroczystie w Sorbonie w dn. 26 grudnia 1923 r.

TABLICA VI.

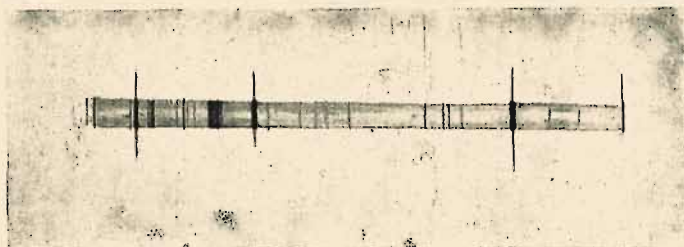


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

Fig. 1. Widmo chlorku radowego (*M. Curie*) pomiędzy 5000 i 3500 Å.
 Fig. 2 i 3. Obrazy fotograficzne kawałków minerału, umieszczonych na kliszy fotograficznej.

Widmo iskrowe zawiera dwa, silne rozmyte pasma, których maxima natężenia odpowiadają długości fali 4627,5 i 4452 Å.

Reakcja widmowa radu jest bardzo czuła. Oceniamy, że ta reakcja pozwala wykrywać rad w proporcji 10^{-5} . Jednakże reakcja promieniotwórcza jest znacznie czulsza, gdyż pozwala oznaczać ilościowo rad w koncentracji 10^{-9} , a nawet wykrywać koncentrację rzędu wielkości 10^{-12} .

Ciężar atomowy radu oraz średni ciężar atomowy mieszaniny radu i baru może być oznaczony z dużą dokładnością podobnie jak ciężar atomowy baru. Jeżeli jednak mieszanina nie posiada aktywności przewyższającej co najmniej tysiąckrotnie aktywność uranu, ciężar atomowy nie różni się w dostrzegalny sposób od ciężaru atomowego baru.

Metoda używana do tych oznaczeń jest następująca.

Chlorek radu, którego czystość została sprawdzona za pomocą analizy widmowej, pozbawiamy wody krystalizacyjnej w temperaturze zbliżonej do 150° i starannie ważymy w stanie soli bezwodnej. Przyrządzamy klarowny roztwór tej soli, po czym strącamy chlor w postaci chlorku srebrnego i ważymy otrzymany chlorek srebra. Stosunek obu ciężarów pozwala wyliczyć ciężar atomowy radu na podstawie znanych ciężarów atomowych chloru i srebra oraz w założeniu, że chlorek radu posiada wzór $RaCl_2$ analogiczny do wzoru chlorku barowego $BaCl_2$.

Szczegóły tej metody zostały opisane w pracach specjalnych (*Maria Curie, E. Hönigschmid*). Do pomiarów używano od 0,1 do 1 g chlorku radowego. Oznaczenia dokonane przez różnych autorów dały wyniki zgodne. Przyjmujemy dzisiaj, że ciężar atomowy radu wynosi 226 (w założeniu $Ag = 107,88$, $Cl = 35,457$).

W celu otrzymania radu w stanie metalicznym sporządzono amalgamat radu drogą elektrolizy roztworu zawierającego 0,1 czystego $RaCl_2$, w którym umieszczono katodę rtęciową. Amalgamat jest ciekły; rozkłada wodę i jest nietrwały w zetknięciu z powietrzem. Amalgamat ten został osuszony, przeniesiony w łódeczce zrobionej z czystego żelaza do aparatu próżniowego i poddany destylacji w atmosferze czystego wodoru, otrzymanego drogą osmozy poprzez rozżarzoną platynę. W temperaturze 400° amalgamat zestala się. Metal pozbawiony rtęci topi się w 700° i zaczyna się ulatniać. Rad metaliczny jest biały, rozkłada energicznie wodę i szybko utlenia się w powietrzu. Na podstawie ciężaru atomowego umieszczamy rad w układzie periodycznym w ostatnim wierszu tablicy jako homolog baru (tabl. 4, Przypisy). Liczba atomowa radu wynosi 88; widmo i własności chemiczne odpowiadają w zupełności jego miejscu; to samo stosuje się do widma wielkiej częstości (wartości poziomów L_I i L_{II}) (*Maurice de Broglie*).

Podajemy krótko najważniejsze własności chemiczne soli radowych. Siarczan radu jest nierozpuszczalny w wodzie i w rozcieńczonych kwasach (rozpuszczalność w wodzie $1,4 \cdot 10^{-3}$ g/litr w 20°); węglan jest nierozpuszczalny w wodzie i w roztworach węglanów alkalicznych. Chlorek

jest rozpuszczalny w wodzie ($245 \text{ g RaCl}_2/\text{litr}$ w 20°), nierozpuszczalny w stężonym kwasie solnym i w alkoholu absolutnym. Bromek zachowuje się w podobny sposób (rozpuszczalność $706 \text{ g RaBr}_2/\text{litr}$ w 20°), wodorotlenek i siarczek radu są rozpuszczalne. Oddzielanie radu od baru za pomocą frakcjonowanej krystalizacji opiera się na tym, że chlorek i bromek radu są mniej rozpuszczalne od analogicznych soli baru (w 20° 357 g BaCl_2 i 1041 g BaBr_2 w litrze wody).

§ 39. Radiopierwiastki.

Każdy radiopierwiastek ulega przemianie, tj. destrukcji atomowej obejmującej kolejno wszystkie jego atomy. Odbywa się to w ten sposób, że połowa liczby atomów istniejących w danej chwili ulega przemianie w ciągu czasu T zwanego okresem i charakteryzującego dany radiopierwiastek (por. rozdz. XI). W zależności od wartości okresu, radiopierwiastki posiadają dłuższy lub krótszy czas trwania. Niektóre pierwiastki są niezmiernie długotrwałe, np. uran i tor; te pierwiastki przetrwały wiele epok geologicznych w minerałach, w których znajdujemy je obecnie. Natomiast inne pierwiastki, np. rad, aktyn, polon, mezonotor, radiotor itp. wymarłyby w minerałach, gdyby ich zaniku nie wyrównywało powstawanie nowych atomów, utworzonych w przemianie uranu i toru. Te dwa pierwiastki macierzyste stanowią zatem pierwsze wyrazy szeregów, czyli rodzin, do których należą wszystkie inne radiopierwiastki pochodne, związane więzami pochodzenia. Ilości radiopierwiastków pochodnych, znajduwane w minerałach niezmiennych, są proporcjonalne do ich okresów oraz do ilości pierwiastków macierzystych (§ 62). Każdy pochodny radiopierwiastek, który nie jest zbyt krótkotrwały, może być wydzielony z minerałów uranowych lub torowych podobnie jak pierwiastki macierzyste; niekiedy można go również otrzymać z innego pierwiastka, który został wydobyty poprzednio z minerału i z którego dany pierwiastek powstaje bezpośrednio lub pośrednio. Tylko ten drugi sposób może prowadzić do celu w przypadku pierwiastków krótkotrwałych.

W tym rozdziale dajemy opis radiopierwiastków w kolejności, w jakiej występują w rodzinach (tablica Vb Przypisów). Dalszy ciąg tego opisu znajduje się w rozdz. IX i X, w których jest mowa o radioaktywnych gazach, czyli emanacjach i o osadach aktywnych. Ogólny przegląd związków genetycznych znajduje się w rozdziałach XXII—XXVII.

Nie będziemy tu opisywali własności chemicznych uranu lub toru, ponieważ te wiadomości można znaleźć w każdym podręczniku chemii. Zaznaczymy tylko, że istnieją co najmniej dwa izotopy uranu: uran I (okres rzędu wielkości 10^9 lat) oraz uran II, pierwiastek pochodny, towarzyszący w małej ilości uranowi I i posiadający znacznie krótsze życie. Ponadto jest rzeczą bardzo prawdopodobną, że istnieje trzeci izotop: AcU , czyli aktynouran.

Pochodne uranu: a) *gałąź radu*.

Uran X. Związki uranowe wysyłają promienie α , β i γ ; wszelako tylko promienie α należą do samego uranu (*UI*, *UII*); przenikliwe promienie β i γ są wysyłane przez grupę ciał pochodnych, które obejmujemy wspólną nazwą *UX*. Doświadczenie wykazuje, że nie można oddzielić źródła promieni α od uranu, natomiast substancja, której przypisujemy emisję promieni β , może być oddzielona za pomocą kilku reakcyj. Najczęściej używane są następujące sposoby: cząstkowa krystalizacja azotanu uranylu, ekstrakcja uranu z roztworu drogą dodania węglanu amonu w nadmiarze oraz zadania eterem bardzo stężonego roztworu azotanu. W pierwszym przypadku uran *X* koncentruje się we frakcjach najbardziej rozpuszczalnych. W drugim przypadku uran przechodzi do roztworu, uran *X* zaś pozostaje w osadzie wraz z domieszkami, np. z żelazem, nierozpuszczalnymi w cieczy alkalicznej. Wreszcie w trzecim przypadku powstają dwie warstwy: warstwa obfitsza w eter zawiera roztwór uranu pozbawiony uranu *X*, warstwa zaś obfitsza w wodę zawiera uran *X* w nadmiarze. Oddzielona w ten sposób radioaktywna substancja posiada okres 24 dni.

Uran *X* nie jest ciałem prostym, lecz składa się z kilku radiopierwiastków. Ciało o okresie 24 dni, przyrządzone w wyżej opisany sposób, nazywamy *UX₁*; jest to izotop toru (liczba atomowa 90), powstający z *UI*. *UX₁* wysyła bardzo łatwo pochłaniane promienie β .

Uran *X₁* przeobraża się w krótkotrwałą uran *X₂* czyli *brevium*, odkryty przez *Fajansa i Göhringa*: jest to homolog tantalu (l. at. 91); posiada okres 1,13 min, i wysyła przenikliwe promienie β . Ponadto *UX* zawiera w bardzo małej ilości dwa inne radiopierwiastki: uran *Y* (*Antonoff*), izotop toru ($Z=90$, okres 25 godzin), oraz uran *Z* (*Hahn*), $Z=91$, okres 6, 7 godzin.

Jon. Jon odkryty przez *Boltwooda* jest to pierwiastek pochodzący od uranu, przeobrażający się bezpośrednio w rad (§ 125). Okres jonu wynosi 83000 lat. Własności chemiczne nie różnią się niczym od własności toru; jest to zatem izotop toru ($Z=90$). Podczas przeróbki chemicznej minerału znajdujemy jon w frakcjach zawierających tor, oddzielanych razem z rzadkimi ziemiami. Z minerałów uranowych otrzymujemy zatem mieszaninę jonu i toru; stosunkowa zawartość jonu jest na ogół mniejsza od zawartości toru, jest jednak tego samego rzędu wielkości.

Widmo mieszaniny zawierającej 30% jonu nie różni się dostrzegalnie od widma czystego toru. Ten fakt nasunął przypuszczenie, że widma izotopów są identyczne. Późniejsze badania widm izotopów ołowiu wykazały jednak, że identyczność nie jest zupełna, lecz że istnieją bardzo drobne różnice między widmami izotopów (§ 142, por. także § 22).

Chociaż jon znajduje się w stosunkowo znacznej ilości w minera-

łach uranu, mianowicie ok. 20 g na tonę uranu, otrzymanie jonu w stanie czystej soli jest niemożliwe z powodu obecności towarzyszącego mu toru.

Promieniowanie jonu składa się głównie z promieni α , którym towarzyszą mało przenikliwe promienie γ .

Rad i jego najbliższe pochodne. W §§ 37 i 38 scharakteryzowaliśmy rad ($Z = 88$) jako pierwiastek chemiczny. Okres radu wynosi 1600 lat. W przemianach promieniotwórczych powstaje cały szereg krótkotrwałych radiopierwiastków stale towarzyszących radowi: są to radon, czyli emanacja radu, gaz promieniotwórczy oraz składniki osadu promieniotwórczego oznaczone literami A (np. RaA), B, C, C', C''. Promieniowanie tej grupy ciał jest złożone i składa się z promieni α , β , i γ .

Rad D. RaE . Rad D jest to izotop ołowiu ($Z = 82$, $T = 22$ lata). RaD wysyła promienie β , których efekt jonizacyjny jest niedostrzegalny; o obecności RaD wnioskujemy na podstawie powstawania pierwiastków pochodnych, z których pierwszy, rad E, izotop bizmutu ($Z = 83$, $T = 5$ dni), daje promienie β , drugi zaś, rad F, rozpoznany jako polon, wysyła promienie α . RaD oddziela się od minerałów uranowych razem z zawartym w nich zawsze ołowiem, nie można jednak oddzielić go od ołowiu. Ten promieniotwórczy ołów, czyli radioołów, może być użyty jako źródło otrzymywania polonu. Można również otrzymać RaD z radu drogą pośrednią, mianowicie poprzez radon i ciała tworzące osad radioaktywny (§ 53 i 120).

Polon. Polon był to pierwszy radiopierwiastek odkryty za pomocą nowej metody analizy chemicznej, opartej na promieniotwórczości; polon należy do pierwiastków pochodnych uranu i radu i charakteryzuje się emisją promieni α , którym nie towarzyszą promienie przenikliwe. Obecność polonu wykryto w siarczkach strąconych z kwaśnego roztworu blendy smolistej; w toku analizy tych siarczków polon koncentrował się głównie razem z bizmutem. Tak np. drogą cząstkowego strącania soli bizmutowych z roztworu, można było koncentrować polon we frakcjach najmniej rozpuszczalnych. Późniejsze badania wykazały, że zawartość polonu w minerałach jest znacznie mniejsza niż radu i że okres polonu wynosi 140 dni. *Marckwald* pokazał, że w niektórych reakcjach chemicznych polon zachowuje się analogicznie do teluru, z którym może być strącony za pomocą chlorku cynawego w obecności kwasu solnego. Ponadto polon odznacza się tym, że niektóre metale (żelazo, miedź, srebro) wytrącają go elektrochemicznie z kwaśnych roztworów. Polon można otrzymywać bądź z minerałów, bądź też z radioołowiu lub radu (§§ 41, 129). Największa ilość polonu jaką udało się sporządzić (*Maria Curie* i *A. Debierne*) zawierała ok. 0,1 mg pierwiastka zmieszanego z kilkoma miligramami innych metali ulegających łatwo redukcji; promieniowanie tego preparatu było równoważne promieniowaniu 0,5 g radu. Analiza widmowa ujawniła w widmie iskrowym nieznany prążek 4170,5 Å, który

przypisano polonowi. W ostatnich czasach wykryto prążek 2450 Å, należący prawdopodobnie do polonu (*A. Czapek*).

W układzie periodycznym polon zajmuje nieobsadzone miejsce sąsiadujące z bizmutem ($Z = 84$) i przynależne wyższemu homologowi teluru.

Polon zachowuje się w niektórych reakcjach analogicznie do bizmutu, w innych do teluru. Tłumaczymy to różnymi rodzajami wartościowości; polon może być trójwartościowy, jak *Bi* (siarczek) lub czterowartościowy, jak *Te* (chlorek, wodorotlenek). Polon jest rozpuszczalny w kwaśnych roztworach, a także w stężonych roztworach alkalicznych; może zatem zachowywać się bądź jak metal, bądź też jak składnik reszty kwasowej. W roztworach prawie obojętnych związki polonu ulegają hydrolizie i substancja radioaktywna osiada na ściankach naczyń; proces ten można przyspieszyć centrifugowaniem. Jak się wydaje, polon tworzy z łatwością związki zespolone, np. chloropolonian amonu izomorficzny z podobnymi solami *Fe*, *Pb*, *Sn*, *Pt* lub dietyltiosulfokarbamat polonu izomorficzny z solą *Co* tej samej nazwy. Budowa jonów zespolonych została wyjaśniona drogą badania elektrolizy (§ 118).

Polon ulatnia się w temperaturze czerwonego żaru; destylujący pierwiastek można porywać prądem gazu. Najczystsze preparaty, osadzone w ten sposób na małej powierzchni, dają warstewkę zawierającą, jak to wynika z rachunku, ponad 50 warstw monomolekularnych, ułożonych jedna na drugiej. Osad ma barwę szarą lub czarną, którą przypisujemy polonowi lub jego tlenkowi. Odkryto niektóre nadzwyczaj lotne związki polonu, np. polonowodór lub karbonyl polonu.

Pochodne uranu: b) *Gałąź aktywna*.

Pierwiastki rodziny aktywna wywodzą się według wszelkiego prawdopodobieństwa z uranu, nie należą jednak do tej samej linii genetycznej co rad i jego pochodne. Zgodnie z przyjętym poglądem izotopy uranu dają początek dwóm takim liniom, z których jedna obejmuje rodzinę radu, druga rodzinę aktywna; spośród pierwiastków, od których zaczyna się ta rodzina, znamy dobrze protaktyn. Ogniwem łączącym protaktyn z uranem jest, jak to przypuszczamy, *UY*.

Protaktyn (*Hahn i Meitner, Soddy i Cranston*). Protaktyn odkryty w pozostałościach przeróbki blendy smolistej z Jachymowa jest bezpośrednim rodzicem aktywna i posiada okres zbliżony do 30000 lat. Protaktyn wysyła promienie α i γ . Na podstawie niektórych własności chemicznych wnioskujemy, że jest to wyższy homolog tantalu (l. at. 90), wszelako tlenek protaktynu nie posiada wyraźnych własności kwasowych i raczej zachowuje się jak słaba zasada, jak to wynika z doświadczeń *Grossego*. *Grosse* opracował metodę cząstkowej krystalizacji chlorków cyrkonu i protaktynu, opartą na koncentrowaniu się *Pa* w roztwo-

rze i otrzymał kilka centygramów tego radiopierwiastka w stanie chemicznie czystym. Zawartość protaktynu w minerałach uranowych jest porównywalna z zawartością radu, można przeto przypuszczać, że uda się go wydzielić w ilości wystarczającej do oznaczenia ciężaru atomowego.

Protaktyn w postaci tlenku lub wodorotlenku rozpuszcza się łatwo, podobnie jak tantal, w kwasie fluorowodorowym. Tlenek (zapewne Pa_2O_5) jest to biały proszek, topiący się w bardzo wysokiej temperaturze i nierozpuszczalny po wyprażeniu w HCl , HNO_3 i H_2SO_4 . W celu oddzielenia go od Ta , tlenek należy stopić z $NaHSO_4$, dodać wody i rozpuścić w H_2SO_4 . Po stopieniu z Na_2CO_3 i dodaniu wody, Ta rozpuszcza się, Pa zaś pozostaje w osadzie. Pa strąca się ilościowo nadmiarem kwasu fosforowego z kwaśnych roztworów chlorku, azotanu lub siarczanu.

Aktyn. Aktyn ma własności chemiczne upodabniające go do ziem rzadkich, wydziela się z minerału razem z grupą tych ciał, może być jednak od nich oddzielony tylko drogą uciążliwego frakcjonowania. Aktyn nie daje bezpośrednio żadnego dostrzegalnego promieniowania, toteż jego obecność ujawnia się tylko promieniowaniem powoli nagromadzających się pierwiastków pochodnych (§ 132); wskutek tego aktywność świeżo sporządzonego aktynu wzrasta w ciągu kilku miesięcy. Ponieważ okres wynosi około 10 lat, przeto aktyn razem z pierwiastkami pochodnymi tworzy zbiór, praktycznie biorąc, trwały, dający złożone promieniowanie α , β i γ .

Podobnie jak polon i rad, aktyn został najpierw znaleziony w blendzie smolistej, zawierającej w dosyć małej ilości ziemie rzadkie, głównie z grupy cerowej, mianowicie: cer, lantan, prazeodym, neodym i samar; najczęściej do tej grupy dołącza się mała przymieszka toru. W tej mieszaninie ciał o zbliżonych własnościach tor jest najsłabiej zasadowy, lantan zaś najsilniej, aktyn jest najbardziej podobny do lantanu, od którego różni się jeszcze silniejszym charakterem zasadowym.

Aktyn strąca się w postaci wodorotlenku, fluorku lub szczawianu z torem i pierwiastkami ziem rzadkich. (Strącenie mniej zupełne niż w przypadku La). Cer i tor można oddzielić zwykłymi sposobami, aktyn zostaje wówczas z rzadkimi ziemiemi, które następnie kolejno oddzielamy, frakcjonując systematycznie podwójne azotany amoniakalne w roztworze azotowym. Aktyn, podobnie jak lantan, przechodzi do frakcji najmniej rozpuszczalnych. W celu wzbogacenia lantanu zawierającego aktyn, stosujemy z powodzeniem cząstkowe strącanie szczawianu w roztworze azotowym, przy czym aktyn koncentruje się w roztworze (*Maria Curie* i współpracownicy). Za pomocą tej metody otrzymano niedawno z minerałów uranowych z Haut Katanga kilka gramów tlenku lantanu, zawierającego 1 do 2 mg aktynu; jest to ilość odpowiadająca w minerale 10 tonom uranu.

Sole Ac i La są izomorficzne, jak to wynika z prawidłowego prze-

biegu cząstkowej krystalizacji, można przeto przyjąć, że związki chemiczne aktynu są analogiczne do związków lantanu i wyrażają się wzorami chemicznymi tego samego typu. Aktynowi przypisujemy w układzie periodycznym miejsce dotąd nie zajęte, położone w ostatnim wierszu i trzeciej kolumnie (l. at. 89).

Radioaktywn. Aktyn X. Ciała te są to pochodne aktynu i są otrzymywane z tego ostatniego. Radioaktywn (*Hahn*), izotop toru (l. at. 90) posiada okres 18,9 dni i wysyła promienie α wraz ze słabym promieniowaniem β i γ . Dla oddzielenia radioaktywnu od aktynu posługujemy się tymi samymi metodami, co dla oddzielenia toru od lantanu. Radioaktywn zamienia się w aktyn X (*Giesel, Godlewski*), którego okres wynosi 11,2 dni, promieniowanie zaś jest podobnego charakteru, jak promieniowanie radioaktywnu. Aktyn X jest izotopem radu (l. at. 88). Z roztworu zawierającego aktyn, radioaktywn i aktyn X można strącić amoniakiem dwa pierwsze pierwiastki; aktyn X pozostaje wówczas w roztworze. Aktyn X jest substancją macierzystą *aktynonu* (gazu promieniotwórczego), z którego powstaje *aktywny osad* aktynu, składający się z kilku radiopierwiastków (rozdz. IX i X).

Pochodne toru.

Mezotor 1. Mezotor 1, odkryty przez *O. Hahna*, oddziela się razem z radem z minerałów zawierających uran i rad (toryt, torianit i monazyt). Preparaty mezotoru 1 wysyłają promienie β i γ należące w rzeczywistości do innego radiopierwiastka, mianowicie mezotoru 2; jest to pierwiastek krótkotrwały, który daje się strącić amoniakiem, po wytrąceniu zaś znowu narasta w roztworze. Mezotor 1 nie wysyła żadnego dostrzegalnego promieniowania; jako izotop radu nie może być oddzielony od niego (l. at. 88); okres mezotoru wynosi 6,7 lat. Mezotor 1 jest używany w lecznictwie w podobnym zakresie co rad i jest otrzymywany fabrycznie jako uboczny produkt fabrykacji torowych koszulek do palników gazowo-żarowych.

Mezotor 2 jest izotopem aktynu (l. at. 89); jakkolwiek jego okres jest dosyć krótki (6,2 godzin), jednakże udało się zbadać jego własności chemiczne (*Jowanowicz*) i tą drogą zdobyć szereg wiadomości o aktynie, którego badanie wymaga, jak to widzieliśmy, bardzo długiego czasu. Jest to przykład stosowania wskaźników promieniotwórczych (§ 121).

W celu oddzielenia *MTh2* od *MTh1*, posługujemy się najczęściej krystalizacją w stężonym kwasie solnym w obecności baru. *MTh2* pozostaje wówczas w roztworze, natomiast chlorek *MTh1* wykrystalizowuje się razem z *BaCl₂*.

Mezotor jest substancją macierzystą *radiotoru*. Z roztworu przechowywanego w ciągu dostatecznie długiego czasu można wytrącić amoniakiem nagromadzony radiotor drogą dodania kilku miligramów pierwiastka porywającego. Podczas opisanej poprzednio krystalizacji *MTh1*,

radiotor pozostaje w roztworze razem z MTh_2 , jeżeli jednak będziemy powtarzali tę operację wielokrotnie i codziennie, otrzymamy w końcu MTh_2 wolny od RTh , ponieważ proces powstawania obu tych pierwiastków odbywa się z różną szybkością.

Radiotor. Tor X. Radiotor został odkryty przez *O. Hahna* w torianicie z Cejlonu, którego kilkaset kilogramów było uprzednio traktowane w celu wydobycia radu. Ten minerał składa się w przeważnej części z tlenku toru, zawiera jednak również pewną ilość tlenku uranu, a zatem i rad. Kiedy podjęto cząstkową krystalizację radonośnego chlorku baru, pochodzącego z tego minerału, zauważono, że w miarę jak rad nagromadza się w części najmniej rozpuszczalnej, we frakcji najbardziej rozpuszczalnej koncentruje się nowe nieznane dotąd ciało, posiadające własności promieniotwórcze toru, jednakże w znacznie silniejszym stopniu; ciało to wydziela obficie gaz promieniotwórczy, otrzymywany ze związków toru i noszący nazwę *toronu*, czyli emanacji toru (§ 43). Nowy radiopierwiastek, odpowiedzialny za wytwarzanie toronu, otrzymał nazwę radiotoru; wiemy dzisiaj, że jest to pierwiastek pochodny toru i znajduje się w jego związkach. Radiotor wykryto również w osadach niektórych *gorących źródeł* w Sabaudii (*Blanc*). Radiotor jest to izotop toru (l. at. 90) i posiada okres równy 1,9 lat. Promieniowanie radiotoru składa się głównie z promieni α i z stosunkowo słabego promieniowania β . Z radiotoru powstaje krótkotrwały tor *X* (*Rutherford i Soddy*) (izotop radu o okresie 3,64 dni; promienie α i słabe promieniowanie β), używany w medycynie i otrzymywany z roztworu radiotoru drogą dodania amoniaku lub wody utlenionej; radiotor strąca się wówczas razem z torem, tor *X* zaś pozostaje w roztworze. Tor *X* jest bezpośrednim rodzicem toronu, który z kolei przeobraża się w szereg innych pierwiastków stanowiących osad aktywny toru.
