

POSZUKIWANIA NOWEGO METALU W PECHBLENDZIE*

Wspólnie z p. Piotrem Curie wykazałam w niedawno ogłoszonej pracy, że pechblenda zawiera prawdopodobnie nowy, nieznany dotychczas metal, który nazwaliśmy Polonem.

Punktem wyjścia tych poszukiwań była dawniejsza moja praca nad *promieniami uranowymi*, które odkrył p. Becquerel. Uczony ten przekonał się w roku 1896, że uran i jego połączenia wytwarzają obrazy fotograficzne na kliszach, zamkniętych całkowicie w czarnym papierze, zupełnie nieprzezroczystym dla światła. P. Becquerel przypuszczał początkowo, że sole uranowe fosforyzują po poddaniu ich działaniu światła i że promienie tej fosforescencji, chociaż nie działają na siatkówkę oka (są niewidzialne), mają jednak własność przenikania przez ciała nieprzezroczyste i wytwarzania obrazów na kliszach. Doświadczenia wszakże wykazały dowodnie, że uprzednie oświetlanie związków uranowych nie wpływa wcale na ich działanie na klisze. Przekonano się nadto, że zarówno uran metaliczny, jak i jego związki, umieszczone w zupełnej ciemności, działają przez lata całe na klisze fotograficzne przy czem zjawisko nic nie traci, lub bardzo nie wiele na swej sile. Jeżeli więc przyjmiemy wraz z Becquerelem, że uran i jego związki wysyłają promienie specjalnego rodzaju, to jednocześnie musimy uznać, że światło nie jest przyczyną ich powstawania, jak to ma miejsce przy fosforescencji.

P. Becquerel wykazał nadto, że powietrze pod wpływem promieni uranowych, tak samo jak pod wpływem promieni Röntgena, staje się dobrym przewodnikiem elektryczności. Obecność uranu wywołuje rozpraszanie się przez powietrze ładunków elektrycznych, umieszczonych w pobliżu. Odsobniony przewodnik, naładowany dodatnio lub ujemnie, traci swój ładunek w bardzo krótkim czasie w pobliżu uranu.

Promienie uranowe mogą przenikać przez szkło, papier, mikię, parafinę, metale, wodę i przez wiele innych ciał, pod warunkiem, aby te ciała były

* [Marya Skłodowska-Curie, *Światło*, 1, 54 (1898) — red.].

w cienkich warstwach. W gruncie rzeczy wszystkie ciała stałe i ciekłe, a nawet i powietrze pochłaniają promienie uranowe w bardzo znacznej mierze.

Zjawisko odkryte przez p. Becquerela nazwaliśmy *promieniowością*¹, zaś ciała, wysyłające promienie o przytoczonych wyżej własnościach — nazwaliśmy ciałami czynnymi².

W rozwinięciu prac p. Becquerela musiało się przedewszystkiem nasunąć pytanie, czy tylko jedyny uran posiada tak szczególne własności. Schmidt³ badał pod tym względem bardzo wielką liczbę pierwiastków. Przekonał się on, że tor i jego połączenia tworzą drugą grupę ciał czynnych, lecz że po za tem żaden inny pierwiastek nie wykazuje *promieniowości* w sposób dający się ocenić. Ja także przeprowadzałam badania w tym kierunku, próbując pod tym względem prawie wszystkie znane po dziś dzień pierwiastki, które dostałam do rozporządzenia dzięki wysokiej uprzejmości tutejszych chemików, którzy chętnie udzielali mi do prób najrzadszych ciał. Badania me stwierdziły w zupełności fakty, podane przez Schmidta. Tylko związki uranu i toru są czynnymi.

Promieniowość uranu i toru są pod względem natężenia prawie jednako-
we, a co się tyczy promieniowości ich związków, to jest ona w przy-
bliżeniu tem większą, im więcej dany związek zawiera w sobie czy to toru,
czy uranu.

Przyrząd, jakiego używałam do badań przewodnictwa powietrza w pobliżu ciał czynnych, składa się poprostu z kondesatora powietrznego o dwóch krążkach (fig. 1). Ciało promieniownie czynne w stanie drobnego proszku sypie się na krążek A. Sprawia ono to, że powietrze pomiędzy obu krążkami staje się przewodnikiem. Krążkowi A nadajemy wysoki potencjał, łącząc go z biegunem baterji o znacznej liczbie ogniów, podczas gdy drugi biegun jej łączy się z ziemią. Krążek B także łączymy z ziemią drutem CD, wskutek czego prąd elektryczny przepływa przez przestrzeń (powietrze) pomiędzy obu krążkami. Potencjał krążka B jest wykazywany stale przez elektrometr E.

Jeżeli teraz przerwiemy w punkcie C połączenie krążka B z ziemią, to w tej chwili ładuje się on elektrycznością i wywołuje odchylenie elektrometru. Prędkość tego odchylenia jest proporcjonalną do natężenia prądu przepływającego przez kondensator i ona to może służyć za miarę natężenia prądu. Lepiej jest wszakże znosić stale ładunek na krążku B w ten sposób, aby elektrometr stale stał na zerze.

Ładunki, jakie tu w grę wchodzi, są bardzo małe, można więc je równoważyć za pomocą kwarcu piezoelektrycznego, którego jedna zbroja jest połączona z ziemią, druga zaś — z krążkiem B. Blaszke kwarcu poddajemy wymierzalnym wysiłom, przez nakładanie ciężarków na przyczepioną doń szalkę. Wysiły te zwiększamy stopniowo, co pociąga za sobą stopniowe wytwarzanie ładunku, znanej wielkości. Notując czas i odpowiadające mu wy-

¹ W rękopiśmie francuzkim jest *radioactivité* (Red.).

² W rękopiśmie francuzkim jest *radioactive* (Red.).

³ Schmidt ogłosił rezultaty swych badań 4 Lutego 1898 roku (w Towarzystwie Fizykiem Berlińskim), ja ogłosiłam moje w Comptes Rendus de l'Academie des Sciences 12 Kwietnia 1898 [p. str. 43 — red.], nie znając jeszcze wcale pracy p. Schmidta.

siły, utrzymujące elektrometr na zerze, zdobywamy wszystkie potrzebne dane. Całe badanie można prowadzić w ten sposób, że ustawicznie równoważą się ze sobą oba ładunki na krążku B, a mianowicie: ładunek dodatni przypliwający przez powietrze z krążka A z ładunkiem odjemnym, wytwarzanym przez obciążanie kwarcu¹.

W ten sposób można mierzyć w jednostkach bezwzględnych ilość elektryczności, przepływającą przez kondensator w określonym przeciągu czasu, czyli natężenie prądu, a rezultat pomiaru oczywiście wcale nie zależy od czułości elektrometru.

Natężenie prądów, jakie otrzymałam w moim przyrządzie, wahało się około 10⁻¹¹ ampera, a to przy średnicy krążków równej 8 cm., przy odległości ich na 3 cm. i przy różnicy potencjałów równej 100 voltom.

Badając za pomocą powyższej metody promieniowalność związków uranu i toru spostrzegamy odrazu prawidłowość i stateczność zjawiska. Promienie

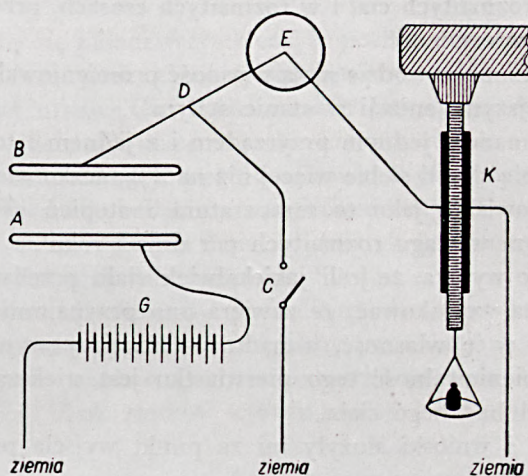


Fig. 1

wysyłane przez uran poczytywano początkowo jako specjalny rodzaj fosforescencji wywołanej, jak zwykle, przez światło. Skoro jednak spostrzeżono, że światło nie zdaje się być przyczyną tego zjawiska, musiała upaść rzecz prosta wszelka myśl o jakiegokolwiek łączności jego ze zwykłą fosforescencją. Boć nawet w oderwaniu od przyczyny, nie masz najmniejszego podobieństwa między fosforescencją i promieniowalnością uranu.

W rzeczy samej, fosforescencyjne własności danego ciała nie powtarzają się wcale w jego połączeniach i na odwrót, znamy ciała o wysokiej fosforescencji, złożone ze składników całkiem nie fosforyzujących. Wiadomo nadto, że fosforescencja zależy w stopniu bardzo wysokim od warunków, w jakich się ciało znajduje, i od domieszek, jakie się w nim znajdują. Pod

¹ Łatwo jest to osiągnąć, podtrzymując ręką obciążoną szalkę S i stopniowo usuwając rękę, przez co zwiększa się stopniowo obciążenie kwarcu w ten sposób, że elektrometr stale wskazuje zero. Wprawę potrzebną do tego rodzaju działania zdobyć nie trudno.

tym względem rzeczy zachodzą tak daleko, że jeden i ten sam związek chemiczny może fosforyzować bardzo silnie, lub nie fosforyzować wcale, a to zależy od sposobu, w jaki został przygotowany.

Nic podobnego nie zachodzi przy promieniowalności w związkach uranu i toru. We wszystkich związkach obu tych metali występuje promieniowalność i to w stopniu tym wyższym, im więcej dany związek zawiera w sobie metalu.

Ciała pozbawione promieniowalności wchodząc w skład związku badanego, stają się pod względem tej własności bezużytecznym i pochłaniającym promienie balastem.

Nieczystości w niewielkich ilościach nie wywierają widocznego wpływu. Różne okazy jednego i tego samego związku, jakkolwiek otrzymane różnymi sposobami, z różnych ciał i w różnych czasach, przedstawiają zawsze jednakową promieniowalność.

Sole rozpuszczone w wodzie mają własność promieniowalności, ale w stopniu o wiele mniejszym, aniżeli w stanie stałym.

Liczyby otrzymane z jednym przyrządem i z jednym i tem samym ciałem czynnym, nie różnią się od siebie więcej niż na 2%, aczkolwiek warunki w otaczającym je środowisku, jako to temperatura i stopień oświetlenia, ulegają znacznym zmianom w ciągu różnych pór dnia i roku¹.

Z powyższego wynika, że jeśli jakiegokolwiek ciała przedstawia promieniowalność, to można wnioskować, że zawiera ono przynajmniej jeden pierwiastek, wyposażony w tę własność, a nadto — musimy wyprowadzić i drugi wniosek, że promieniowalność tego pierwiastku jest większą niewątpliwie od promieniowalności badanego ciała.

Te to uwagi i wnioski służyły mi za punkt wyjścia przy poszukiwaniu *polonu*.

Badalam w moim przyrządzie rozmaite minerały, wiele z nich wykazywało promieniowalność, a mianowicie: pechblenda, chalkolit, autunit, kleweit, monazit, oranżyt, toryt i w. i. Wszystkie te minerały zawierają uran i tor, więc promieniowalność ich jest rzeczą zgoła naturalną. Lecz natężenie zjawiska w pewnych minerałach okazało się zupełnie nieoczekiwanem. Są pechblendy (minerał ten zawiera tlenek uranu), wykazujące promieniowalność *trzy razy większą* od promieniowalności uranu metalicznego. Chalkolit (krystaliczny fosforan miedzi i uranu) ma promieniowalność 2 razy większą niż uran, — a autunit (fosforan wapnia i uranu) ma taką samą promieniowalność jak uran.

Występuje więc tu pewna niezgodność pomiędzy rezultatami doświadczeń, otrzymanymi dla czystych związków uranu, które zawsze posiadają mniejszą promieniowalność, aniżeli czysty uran. Dla wyjaśnienia tej niezgodności przygotowałam sztucznie chalkolit sposobem Debray'a z czystych związków

¹ Krażki, pokryte uranem metalicznym, służyły mi w ciągu 8 miesięcy jako wzorzec do porównywania przy wszystkich badaniach nad promieniowalnością.

uranowych. Doświadczenia wykazały, że sztucznie przygotowany chalkolit posiada zupełnie normalną promieniowalność, jaką winien posiadać ze względu na swój skład chemiczny. Istotnie jest ona $2\frac{1}{2}$ razy mniejszą od promieniowalności metalicznego uranu.

Z powyższego wynika, że pechblenda, chalkolit, autunit, jako posiadające tak wielką promieniowalność, zawierają prawdopodobnie w sobie w niewielkich ilościach ciała o bardzo wielkiej promieniowalności. Ciała te, warunkujące promieniowalność przytoczonych minerałów, nie mogą być oczywiście ani uranem, ani torem, ani też żadnym ze znanych nam pierwiastków chemicznych.

Wspólnie z p. Piotrem Curie zajęłam się poszukiwaniem tego ciała w pechblendzie.

Przekonaliśmy się przedewszystkiem, że pechblenda, sublimowana w próżni, daje ciała o niezmiernie wysokiej promieniowalności, 30 razy większej od promieniowalności uranu. Ciał tych wszakże otrzymuje się bardzo niewiele. Skutkiem tego woleliśmy uciec się do rozpuszczającego działania kwasów na pechblendę i do systematycznego analizowania otrzymywanych produktów, kierując się ustawicznym badaniem ich promieniowalności, stanowiącej cechę bardzo czułą, a zresztą w danym razie jedyną tego poszukiwanego ciała, którego innych własności zgoła nie znaliśmy.

Kwaśny roztwór pechblendy poddaliśmy działaniu siarkowodoru. Uran i tor pozostały w roztworze. Spostrzegliśmy przy tem następujące fakty:

Osadzone przez siarkowodor siarki zawierają ciało o bardzo wysokiej promieniowalności, obok siarków ołowiu, miedzi, bizmutu, arsenu i antymonu.

Ciało poszukiwane (z wielką promieniowalnością), jest zupełnie nierozpuszczalne w siarku amonu, którym można je oddzielić od arsenu i antymonu.

Z części nierozpuszczalnej w siarku amonie za pomocą kolejnego użycia kwasów azotnego i siarczanego można ciało czynne oddzielić od ołowiu, ale niezupełnie. Gotując siarczan ołowiu zawierający ciało czynne, z rozcieńczonym kwasem siarczanym, można ciało czynne w znacznej części przeprowadzić do roztworu.

Z roztworu tego można je w zupełności oddzielić od miedzi za pomocą amoniaku, który osadza je całkowicie.

Oddzielenie ciała czynnego od bizmutu na drodze mokrej jest bardzo trudne i daje się jedynie osiągnąć w przybliżeniu za pomocą osadzania cząstkowego. W tym celu należy stopniowo dodawać wody do roztworu silnie zakwaszonego kwasem solnym lub azotnym. Najpierwsze części powstającego osadu posiadają największą promieniowalność.

W celu zupełnego oddzielenia badanego ciała od bizmutu, uciekliśmy się do sublimacji. W tym celu na roztwór zawierający ołów, bizmut i ciało badane

działaliśmy siarkowodorem, a strącone siarki poddaliśmy sublimacji w próżni ogrzewając je do temperatury około 700°C . W tych warunkach siarek metalu poszukiwanego otrzymuje się pod postacią czarnego nalotu w tych częściach rurki, których temperatura wynosi około $250^{\circ} - 300^{\circ}\text{C}$. Siarki ołowiu i bizmutu pozostają w częściach rury o wiele gorętszych.

Przeprowadzając te rozmaite czynności otrzymaliśmy kolejnie ciała o coraz to większej promieniowalności. Ostatecznie otrzymaliśmy produkty o promieniowalności blisko 400 razy większej od promieniowalności uranu.

Na zasadzie powyżej opisanych faktów przyszliśmy do wniosku, że pechblenda zawiera nieznany dotychczas pierwiastek. Pierwiastek ten zdaje się być metalem, zbliżonym analitycznie do bizmutu. Proponujemy dać mu nazwę *Polonu*.

Ponieważ promieniowalność polonu jest tak wielką, można więc postawić pytanie, czy promieniowalność uranu i toru nie zależy od domieszek polonu? Przypuszczenie jednak takie nie wydaje się prawdopodobnem, gdyż w takim razie związki uranu rozmaitego pochodzenia przedstawiałyby niewątpliwie promieniowalność bardzo rozmaitą, a tymczasem doświadczenia, jakie przeprowadziłam z wielu okazami uranu i jego połączeń rozmaitego pochodzenia, nigdy nie dawały mi liczb wybitnie różnych.

Promienie uranowe, torowe i polonowe działają na klisze fotograficzne. Doświadczenie najlepiej jest uskuteczniać w sposób następujący: Na płaskiej poziomej podstawie umieścić należy kilka pudełeczek, w które są nasypane rozmaite związki uranu i toru. Ponad pudełkami na niewielkiej odległości umieszcza się kliszę, zwróconą warstwą czułą ku dołowi (ku związkom). Czynności te, rzecz prosta, należy wykonać w ciemności, poczem pozostawia się wszystko w spokoju na pewien czas (także w ciemności). Wywołując następnie kliszę spostrzegamy, że jest ona zaczernioną w tych miejscach, które znajdowały się naprzeciwko ciał czynnych: każde pudełeczko daje czarną sylwetkę na kliszy, o brzegach nieco rozwianych.

Związki toru są fotograficznie mniej czynne, niż związki uranu. Uran daje wyraźny obraz na kliszy (żelatyno-bromowej) po godzinnej ekspozycji. Siarek polonu daje doskonały obraz po *trzech minutach* działania, a po półminutowem działaniu już się otrzymuje obraz dość wyraźny.

Promienie uranowe, torowe i polonowe możnaby nazwać ogólniej promieniami Becquerel'a.

Wiadomo, że promienie Röntgena wywołują fluorescencję platynocyjanku baru. Należy więc zapytać, czy promienie Becquerel'a nie posiadają tej samej własności? Uran i związki torowe nie wywołują zgoła żadnej fluorescencji, lecz siarek polonu powoduje bardzo wyraźną fluorescencję platynocyjanku baru. Doświadczenie można wykonać w sposób następujący: Ciało czynne umieszcza się cienką warstwą na powierzchni krążka metalowego, przykrywa się je cienkim krążkiem glinowym, i całą powierzchnię glinu pokrywa się jedno-

stajną warstwą platynocyjanku baru. Udając się z tem wszystkim do ciemnego pokoju spostrzeżemy na górnym krążku miejsca słabo świecące, przyczem łatwo można się przekonać, że wypadają one ściśle ponad siarkiem polonu, umieszczonym na dolnym krążku. Promienie wysyłane przez siarek polonu przeszły przez cienką błonkę glinu, podziałały na platynocyjanek baru i wywołały jego świecenie, podczas gdy oboczne części platynocyjanku pozostają ciemnymi. Zdawać by się mogło, że w ten sposób urzeczywistniony został układ wytwarzający światło przez nieograniczony przeciąg czasu bez żadnego spotrzebowania energii. Z tlenkami toru i uranu nie zdołaliśmy powtórzyć tego doświadczenia.

Dotychczas znamy dokładnie tylko dwa pierwiastki, posiadające promieniotwórczość. Oba one mają największe ciężary atomowe, a mianowicie: tor — 230 i uran — 240. Byłoby rzeczą niezmiernie ciekawą dowiedzieć się czy i polon ma wysoki ciężar atomowy. Otóż uran i tor występują bardzo często w jednych i tych samych minerałach. Polon znaleźliśmy w pechblendzie, która zawiera również i uran i tor. Zdaje się więc, że istnieje zupełnie naturalna łączność pomiędzy wszystkimi pierwiastkami, wyposażonymi w promieniotwórczość.

Ze względu na ogół swych własności promienie Becquerel'a zbliżają się najbardziej do promieni Röntgena. Różnią się one od promieni Röntgena nie tylko swym pochodzeniem, ale i tem, że są w bardzo wielkim stopniu pochłaniane przez wszystkie środowiska, przez które przechodzą, przenikalność ich jest daleko mniejszą niż promieni Röntgena. Z tego punktu widzenia są one bardzo bliskie *wtórnych promieni X*, badanych obecnie przez p. Sagnac'a.

Skoro promienie X padają na jakiekolwiek ciało, wówczas są częściowo pochłaniane, przyczem ciało pochłaniające staje się źródłem nowych promieniowań. Te nowo-wysyłane promienie mogą być albo promieniami widzialnymi (jak to ma miejsce z platynocyjankiem barytu), albo poza-fioletowymi (jak to ma miejsce z cyrkonem), albo też promieniami bardzo podobnymi do promieni Röntgena i różniącymi się od nich tem, że trudniej przenikają przez wszystkie środowiska. Te to ostatnie promienie p. Sagnac nazwał wtórnymi promieniami X. Wytwarzanie promieni widzialnych i poza-fioletowych jest wyjątkiem, występuje ono tylko przy pewnych ciałach, a nadto trzeba, aby te ciała znajdowały się w specjalnych warunkach fizycznych i chemicznych. Naodwrot, wysyłanie promieni wtórnych jest prawidłem ogólnem dla wszystkich ciał, na które padają promienie X (czyli promienie Röntgena). Uran i tor pod wpływem promieni Röntgena wysyłają bardzo dużo promieni wtórnych, które łączą się z wysyłanymi przez nie promieniami Becquerel'a.

Uran i tor wysyłają promienie Becquerel'a samodzielnie, bez żadnego zewnętrznego bodźca. Badanie przewodnictwa elektrycznego powietrza pod wpływem uranu wykazało, że na przebieg zjawiska nie wpływa wcale oświetle-

nie uranu, nawet bezpośrednimi promieniami słońca. Nawet światło silnej lampy łukowej, tak bogate w promienie poza-fioletowe, nie zdaje się zmieniać promieniowalności uranu.

Stałe i samodzielne wysyłanie promieni Becquerel'a oraz skutki, jakie to promieniowanie powoduje, zdają się wskazywać na nieprzerwane wytwarzanie energii, której źródła trudno jest się dopatrzeć. A wedle zasady Carnot'a układ niezmienny, nieotrzymujący z zewnątrz energii, nie może wykonać żadnej pracy nawet kosztem ciepła otaczającego środowiska. Wysyłanie promieni Becquerel'a przez uran, tor i siarek polonu, które w czasie zjawiska nie ulegają żadnej widocznej zmianie, zdaje się być w sprzeczności z zasadą Carnot'a, jeśli nie w istocie, to przynajmniej pozornie.

Paryż w Październiku 1898 r.

Pracownia Szkoły Chemii i Fizyki przemysłowych.

(Nadesłane do Redakcyi d. 18 Października 1898 roku).

