



Dzienniki laboratoryjne Marii i Piotra Curie – zapis trudów badawczych

Początki obserwacji niewidzialnego promieniowania

Odkrycie promieniotwórczości miało dość dziwną historię, jakby dwa początki. W grudniu roku 1895 Wilhelm Roentgen, badając wyładowania w lampie próżniowej, odkrył niewidzialne promieniowanie mające zdolność do przenikania przez różne materiały (papier, blaszki metalowe) i wywołujące świecenie ekranu pokrytego substancją fluorescencyjną oraz zaczernianie płyty fotograficznej. Gdy okazało się, że dzięki temu promieniowaniu można tworzyć obrazy wnętrza ciała ludzkiego, to nie tylko świat naukowy zachwyił się tym promieniowaniem. Zwykłych ludzi zainteresowała możliwość rozlicznych zastosowań tej metody. Dzisiaj powszechnie wykorzystuje się promieniowanie rentgenowskie do obrazowania w diagnostyce medycznej. Już w tamtym czasie zaczęły pojawiać się różne konstrukcje aparatów rentgenowskich, umożliwiające prześwietlanie całego ciała czy zębów w celach diagnostycznych, a nawet prześwietlania stóp w sklepach obuwniczych, żeby zobaczyć, czy noga prawidłowo układa się w zakupionym obuwu.

Naukowców zastanowił fakt (jak pisze L. Badash), że skoro emisja promieniowania X jest związana z fluorescencją, to, być może, wszystkie substancje luminescencyjne są zdolne do emisji swojego niewidzialnego promieniowania. Taką sugestię wysunął Henri Poincaré (dziś wiemy, że promieniowanie rentgenowskie pojawia się w wyniku hamowania elektronów przez anodę oraz wybijania przez nie elektronów z materiału anody). Tę informację podchwycił między innymi Henri Becquerel, uczony ze znanego rodu naukowców, którego ojciec i dziadek pracowali również jako dyrektorzy i profesorowie paryskiego Muzeum Historii Naturalnej. Wszyscy ci badacze zajmowali się między innymi zjawiskiem luminescencji różnych substancji wywołanej przez światło słoneczne. Ojciec Henriego Becquerela – Alexandre Edmond skonstruował nawet przyrząd (fosforoskop) pozwalający na pomiar czasu, jaki upływa od chwili naświetlenia światłem słonecznym do emisji promieniowania luminescencyjnego. Dodatkowo H. Becquerel dysponował bogatym materiałem badawczym w postaci kryształów minerałów i rud, a także różnych substancji chemicznych, które służyły mu do badań luminescencyjnych. Jedną z nich były bardzo trudno dostępne dla innych naukowców minerały i sole uranu. Substancje te od dawna były stosowane do barwienia szkła, któremu nadawały zielonkawy odcień. Wiadomo było też, że wykazują luminescencję po wcześniejszym naświetleniu. Starszy z panów Becquerel stwierdził nawet, że zjawisko to pojawia się już po 0,01 sekundy od naświetlenia.

Henri natomiast, jako człowiek dokładny i systematyczny, przebadł wiele substancji, naświetlając je światłem słonecznym, a następnie kładąc na płycie fotograficznej owiniętej w czarny papier, spodziewając się zarejestrowania promieniowania fluorescencyjnego przenikającego papier. Niestety, w przypadku wielu różnych substancji luminescencyjnych spodziewanych efektów nie było. Odkrycie Becquerela wsparł przypadek: z powodu złej pogody

nie można było naświetlić próbki soli uranowej użytej w ten sam sposób jak poprzednie materiały. Jednak doświadczenie badawcze i ścisłe trzymanie się przyjętych schematów postępowania sprawiły, że badacz mimo wszystko wywołał płytę fotograficzną, niespodziewanie uzyskując zaciemnienie w miejscu, gdzie leżała sól uranowa.

Wyjaśnienie tego zjawiska stało się zbyt trudne z tego samego powodu, jaki doprowadził do jego odkrycia. Bogate doświadczenie w badaniach luminescencji, a także ścisłe trzymanie się procedur nie pozwoliły H. Becquerelowi na nowe spojrzenie na obserwowane zjawisko. Jego wyjaśnienia odwoływały się do jakiegoś rodzaju fosforescencji, którą później nazwano hiperfosforescencją. Miałyby to być ciągła emisja fosforescencyjna powodowana dawniejszym wzbudzeniem. Zjawisko luminescencji (tj. stosunkowo powolna fosforescencja i szybka fluorescencja) jest związane z pojawianiem się stanów wzbudzonych elektronów w atomach w wyniku absorpcji promieniowania (np. światła widzialnego). Jak się później okazało, obserwowane promieniowanie uranowe, zwane też promieniami Becquerela, emitowane było z jądra atomowego, o którego istnieniu nie wiadomo aż do roku 1911, kiedy to Ernest Rutherford stworzył model budowy atomu.

Jak widać, nie zawsze zasłużeni i utytułowani profesorowie, jakim był niewątpliwie H. Becquerel, są tymi, którzy posuwają naukę do przodu. Często trzeba nowego, świeżego spojrzenia i wyjścia poza utarte schematy, czego dokonała młodo-

sza o 15 lat od Becquerela Maria Skłodowska-Curie.

Zainteresowanie H. Becquerela odkrytym przez siebie promieniowaniem uranowym w ciągu trzech lat zmalało całkowicie, o czym świadczy fakt, że w roku odkrycia, czyli w 1896, badacz opublikował siedem komunikatów na ten temat, w następnym roku tylko dwa, a w kolejnym już żadnego. Wynikało to z niemożności prawidłowego wyjaśnienia obserwowanego zjawiska, z czego sam uczony zdawał sobie sprawę, a także z mało interesujących właściwości promieniowania uranowego, które nie dawało tak spektakularnych obrazów na płytach fotograficznych jak promieniowanie rentgenowskie.

Obraz badań Marii Skłodowskiej-Curie w jej dziennikach laboratoryjnych

Drugie „podejście” do wyjaśnienia promieniowania emitowanego przez uran nastąpiło z chwilą zainteresowania się tym zjawiskiem przez naszą Uczoną, w połowie grudnia 1897 r. Maria zakończyła wtedy swoje badania dotyczące właściwości magnetycznych stali, prowadzone pod kierunkiem Gabriela Lippmana, które zostały w następnym roku opublikowane w postaci obszernego artykułu.

Maria była osobą zorganizowaną i systematyczną. Prowadziła dzienniki, rejestrując wiele różnych rzeczy, poczynając od faz rozwoju swoich córek, poczynionych wydatków, w tym nawet na jedzenie, bardzo osobistych listów do swego męża Piotra pisanych po jego tragicznej śmierci, do zapisów związanych z prowadzeniem laboratorium (spisy wyposażenia, koszty prowadzenia badań i zakupu niezbędnych materiałów, skład osobowy personelu i współpracowników wraz z ich zarobkami, wizyty gości w laboratorium itp.).

Najciekawsze z punktu widzenia naukowego wydają się dzienniki laboratoryjne, zwłaszcza te opisujące pomiary promieniowania i pierwsze badania prowadzące do odkrycia dwóch nowych pierwiastków – polonu i radu. W notatkach tych można zaobserwować nieco cha-

otyczne i szerokie litery zapisane przez Piotra Curie oraz regularne, delikatne i kształtne okrągłe litery pisane ręką Marii.

Piotr czyni notatki zamasyżycie, litery jego są kanciaste i o ostrych zakończeniach, linie proste, tak poziome, jak i pionowe, zwykle są wydłużone i szerokie, co świadczy o dużym nacisku na stalówkę w trakcie pisania i zdecydowaniu. Piotr w trakcie pisania zupełnie nie zwraca uwagi na kratki na papierze, wyrazy i zdania pisane są pod różnymi kątami, cyfry zwykle są duże (zajmują dwie kratki) z wydłużonymi końcówkami.

Pismo Marii przeciwnie, jest okrągłe i równe. Badaczka zwykle trzyma się krótko, że jej litery mieszczą się w nich, są więc zwykle dużo mniejsze niż litery stawiane przez jej męża. Pismo jest równe i staranne, a linie są jednakowej grubości, co świadczy o staranności i spokoju w trakcie pisania, pomimo że, jak wiemy, warunki pracy – laboratorium zorganizowane w „hangarze” (według określenia Ireny Joliot-Curie) nieprzystosowanym do prac chemicznych, brak wyciągów do prac ze szkodliwymi oparami, brak odpowiedniego ogrzewania czy stres związany z pracą ponad siły – nie sprzyjały takiemu spokojowi.

Dokładne przestudiowanie tych zapisów umożliwia śledzenie codziennych prac wykonywanych w laboratorium. Można w ten sposób poznać trudności, na jakie napotykali państwo Curie w trakcie badań laboratoryjnych, stwierdzić, ile czasu spędzali nad poszczególnymi zadaniami badawczymi i jak stopniowo przybliżali się do odkrycia nowych pierwiastków, a także ile wysiłku kosztowało ich prowadzenie tych badań.

Zastanawia jednak fakt, na który zwróciła uwagę córka państwa Curie – Irena, że notatki Marii i Piotra to zapisy bardzo oszczędne w słowach, suche liczby i opisy procedur, bez żadnej interpretacji. Nawet w przypadku tak sensacyjnego wyniku, jakim było stwierdzenie faktu nadzwyczaj wysokiej aktywności rudy uranu w porównaniu do uranu metalicznego, brak jest jakiegokolwiek ko-

mentarza dotyczącego tego faktu. Nie można też nigdzie w zapisach laboratoryjnych znaleźć celów prowadzonych badań i jakichkolwiek planów badawczych. Tak więc, żeby dokładnie rozpoznać, w jakim celu państwo Curie wykonywali pewne doświadczenia, trzeba dokładnie prześledzić całą ich działalność naukową, biorąc pod uwagę ich opublikowane prace. Z drugiej strony, wydaje się, że dzienniki laboratoryjne były przeznaczone tylko do użytku własnego. Ani Maria, ani Piotr na pewno nie zamierzali ich udostępniać szerszemu gronu.

Najważniejsze dla prześledzenia drogi badawczej są trzy pierwsze zeszyty z kratkowanego papieru, z czarnym tkaninowym pokryciem i naklejonymi etykietami podpisanymi ręką Marii następująco:

- Curie – 1897–1898. Étude Uranium I;
- M. Curie – 1898. Uranium II;
- M. Curie, 1898–1899. Uranium III – Polonium.

Wszystkie te dokumenty, a także wiele dzienników laboratoryjnych z kolejnych lat, są dostępne na stronach francuskiej wirtualnej Biblioteki Narodowej pod adresem: www.gallica.bnf.fr.

Pierwszy dziennik: Curie – 1897–1898. Étude Uranium I (15.09.1897 – 18.03.1898)

Pierwszy dziennik, liczący 81 stron, rozpoczyna się wpisem z 15 września 1897 dotyczącym badań właściwości termoelektrycznych pirytu, prowadzonych przez Piotra Curie. Dalsze strony zawierają zapisy dotyczące jego badań nad kryształami. Następnie Piotr rejestruje wyniki testowania aparatury pomiarowej, która później zostanie wykorzystana do dokładnych pomiarów radioaktywności. Główną częścią wspomnianego urządzenia był piezoelektryczny kryształ kwarcu, który rozciągany (przez obciążanie odważnikiem o odpowiedniej masie) generował ładunek elektryczny. Przepływ ładunku można było śledzić elektrometrem, którego wskazówka, obracała się na swojej pionowej osi mniej lub bardziej, zależnie od ilości ładunku. Aby



łatwiej było zauważyć ten ruch, na niewielkie lusterko przymocowane do wskazówki elektrometru kierowany był promień światła z lampy, który, odbijając się, padał na skalę o dużych rozmiarach. Z drugiej strony do elektrometru docierał ładunek wytwarzany pomiędzy okładkami kondensatora (w postaci dwu płaskich okrągłych metalowych płytek). Wprowadzenie substancji wywołującej jonizację powietrza pomiędzy okładkami zmniejszało ten ładunek, co było kompensowane ładunkiem wytwarzanym przez kryształ piezoelektryczny. Pomiar polegał na tym, żeby wytwarzać ładunek kompensujący (poprzez dodawanie odważników obciążających kwarc) z taką samą szybkością, jak pojawiająca się jonizacja, czyli mierząc jednocześnie czas przy pomocy stopera. Tak więc aktywność promieniotwórcza była rejestrowana jako liczba gramów na sekundę, co odpowiadało wielkości jonizacji przypadającej na jednostkę czasu.

Państwo Curie mieli to szczęście, że Maria była bardzo sprawną chemiką, znającą tajniki procedur analitycznych, natomiast Piotr jako fizyk był zdolnym konstruktorem różnych urządzeń pomiarowych, w tym właśnie elektrometru piezoelektrycznego. Współodkrywcą zjawiska piezoelektrycznego w roku 1880 był jego brat Jacques.

6. Février Sans-tension rien
Temp. dans cylindre 6.25 !!!!!!!
5 piles i appareil cylindrique (8 elements imprimés)

Tension	Poids	Temp.	i
5 piles (-3) 242 elem.	500 gr.	48.5 48.0 47.5 48.8	48.2 -10.38
4 piles (-7) 193		48.0 48.2 48.0	48.1 10.39
3 piles (-4) 96		49.8 49.8 50.0	49.9 10.02
3 piles (-1) 146 elem.		49.0 49.0 48.5 48.8	48.8 -10.23
1 pile (-3) 112 47 elem.		51.6 51.9 51.2 52.0 50.8 52.6 52.3	51.8 -9.64
1 pile (-1) 242 elem. 49 elem.		54.3 55.0 55.2	54.8 9.12
1 pile (-1) 101 elem. 50 elem.		52.0 52.2 52.6 52.5	52.3 9.56
1 Daniell	200 gr.	58.5 56.8 56.3	57.2 3.50

• Notatka z zapisem temperatury w laboratorium 6,25°C i dziesięcioma wykrzyknikami



• Maria i Piotr Curie przy pomiarach promieniowania, na środku kwarc piezoelektryczny (1902 r.)

Na stronie 28 dziennika, pod datą 16 grudnia 1897, pojawia się pierwszy wpis uczyniony ręką Marii, która zapisała parametry ustawień aparatury pomiarowej służącej do określania zdolności jonizacyjnej soli uranu. Maria testuje różne warunki pomiarowe, takie jak rozmiary okładek kondensatora, odległość pomiędzy nimi, obecność promieniowania rentgenowskiego powodującego również jonizację, wpływ temperatury, obecność innych materiałów w postaci przesłon, a także rodzaj materiału z którego wykonano okładki kondensatora.

W dniu 13 stycznia 1898 r. Maria dochodzi do istotnego wniosku, że naświetlanie promieniowaniem rentgenowskim nie powoduje wzbu-

dziania uranu, co oznacza, że to sam uran emituje promieniowanie. Wyniki pomiarowe badaczka notuje na kilku kolejnych stronach dziennika, poczynając od strony 32. W dniu 20 stycznia uczona rozpoczyna badania przenikania promieniowania uranowego przez różne materiały, pokrywając próbkę uranu folią aluminium, potem cynową, a nawet papierem, tekturą i bibułą filtracyjną. Dnia 6 lutego natykamy się na nietypową informację, że temperatura w urządzeniu (a więc i w całym pomieszczeniu) wynosi $6,25^{\circ}\text{C}$. Musiało być to dość dokuczliwe, bo powściągliwa Maria stawia przy tej informacji aż 10 wykrzykników. Jest to bardzo wymowne, jednak prowadzone notatki są wciąż bardzo staranne, a nawet postawione wykrzykniki mieszczą się ładnie w kratkach papieru. 12 lutego Maria notuje również temperaturę, która tym razem wynosi 16°C . Widać jest ona znośna, bowiem w tym przypadku nie pojawiają się już żadne wykrzykniki. Podobnie jest 15 lutego, gdy temperatura spada do 11°C .

Po ustaleniu wszystkich warunków pomiarowych Maria zapisuje 16 lutego 1898 r. pierwsze dokładne wyniki pomiarów czystego uranu, dostarczonego przez Henriego Moissana, który jako jedyny dysponował w swoim laboratorium taką próbką. Natomiast 18 lutego dokonuje pomiarów, obok uranu metalicznego, również blendy smolistej (*Pechblende*), czarnego tlenku uranu dostarczonego przez firmę Poulenc i krystalicznego, żółtego uranianu amonowego, co zapisuje na stronie 56 dziennika. Pierwsze wyniki wskazują na niespodziewanie dużą aktywność blendy. Pomimo tak ekscytującego wyniku, który świadczył o obecności jakiejś innej substancji promieniotwórczej, Maria nie komentuje go w żaden sposób. Nawet przy użyciu wykrzykników jak w przypadku zbyt niskiej temperatury w laboratorium. Jest to zresztą charakterystyczne dla notatek Marii Curie, a wynika z jej sposobu działania: metodycznej pracy, wielokrotnego powtarzania wyników w celu

upewnienia się co do ich prawidłowości i powściągliwości w okazywaniu emocji.

W następnych dniach państwo Curie badają różne związki uranu, takie jak uranian sodowy, potasowy i amonowy, siarczan uranu, czarny tlenek uranu, a także różne rzadkie minerały jak wulfenit (zawierający molibden), eschynit (zawierający takie rzadkie pierwiastki jak cer, neodym, tantal niob, a także promieniotwórczy tor), samarskit (zawierający itr, uran i niob), kolumbit (mangan, niob i tantal). Aby sprawdzić, czy promieniotwórcze są główne składniki minerału, czy raczej ich zanieczyszczenia, Maria analizuje

czyste chemicznie związki, takie jak np. kwas wanadowy, fluorotantal potasowy i fluoroniobian potasowy, tal, tlenek neodymu.

1 marca badaczka notuje wyniki pierwszych pomiarów radioaktywności tlenku toru. Uzyskuje wartość 53,2, a mierzony w tych samych warunkach uran metaliczny daje wartość 47,5. Świadczy to o jeszcze większej aktywności promieniotwórczej toru niż uranu. To zagadnienie staje się przedmiotem dalszych badań, do których Maria wykorzystuje różne sole i minerały toru, zapisując wyniki pod kolejnymi datami. Jednak 7 marca badaczka porzuca badania toru i wraca do swoich

18. Février 56

Appareil à plateau 2

Sas de fer 1hm.

Sas lousin rien de sensible.

Deux plateaux de cuivre distants 3 cm.

Rien avec leurin - 1 pile

On introduit un plateau de zinc - rien

On introduit plateau de zinc wolframisé

+1 pile	57	75"		
	57	82"	80"	$i = 0,0675$
	10	164		

Plateau uranium Moissan.

-1 pile	200	23"	13"	$i = 8,7$
	570	54,8	54,2	$\sim 9,24$
		53,6		

Pechblende

	570	25"		
		24,5	24,7	20,2

Oxyde uranium noir (Boulenc) uos?

	100	12"		8,34
	570	53"		9,40
	200	22"		9,10

Uranate d'ammoniaque jaune

	200	44"		
		45"	44,5	4,56

Źródło: www.gallica.bnf.fr

• Pierwsze zapisy pomiarów uranu (dostarczonego przez Moissana), blendy (*Pechblende*), czarnego tlenku uranu (firmy Poulenc) i żółtego uranianu amonowego



badan nad uranem i jego minerałami. Tym razem poddaje badaniom próbki pechblendy z innych źródeł, obok blendy z Joachimsthal (Jachymov) jest to ruda z Kornwalii, a także jeszcze dwie inne próbki oznaczone jako Johgeorg i Poulenc. Bada też różne minerały uranu: chalkolit, kleweit, autunit, samarskit, broggerit. Ostatnie zapisy pomiarów noszą datę 18 marca 1898.

Na ostatnich pięciu stronach dziennika Uczona wypisuje nadzwyczaj starannym pismem średnie wyniki pomiarów aktywności wszystkich przebadanych substancji, dając możliwość ich porównania.

Drugi dziennik M. Curie – 1898. Uranium II (18.03.1898 – 15.07.1898)

Dziennik ten liczy 78 stron, z czego sześć ostatnich jest niezapisanych. Od tego momentu państwo Curie pracują już wspólnie, bowiem Piotr porzucił swoje prace, aby zająć się bardziej interesującymi badaniami rozpoczętymi przez Marię. Notatki zaczynają się wpisem Piotra z 18 marca 1898 na temat wpływu pola magnetycznego na pomiary prądu jonizacji wytwarzanego przez uran i tlenek toru, a następnie różne minerały zawierające uran, w tym i blendę smolistą. Pomiary te są kontynuowane prawie do końca miesiąca. Pod datą 28 marca pojawia się przepis na wywoływacz fotograficzny, co wskazuje na to, że państwo Curie postanowili dodatkowo sprawdzić swoje wyniki przez porównanie z pierwotną metodą oceny radioaktywności, jaką było użycie płyty fotograficznej stosowanej przez Becquerela. Rzeczywiście, Piotr na następnej stronie notuje przebieg pomiarów fotograficznych: próbki zostały pozostawione w kontakcie z kliszą fotograficzną na około trzy godziny po południu 28 marca.

Kolejne dni poświęcono na dalsze pomiary fotograficzne soli i minerałów uranu i toru, stosując dodatkowo różne materiały do absorpcji promieniowania (folie: aluminiową, cynową, cynkową, mikię, papier, ebonit oraz połączenia tych materiałów). Przy dacie 31 marca 1898 widnieją zapiski

pomiarów aktywności różnych minerałów, w tym sztucznego, zsyntetyzowanego własnoręcznie chalkolitu (fosforanu miedziowo-uranylowego) i minerału naturalnego. Porównanie wyników pokazało, że materiał naturalny jest kilkukrotnie bardziej aktywny, co oznacza, że aktywność kryje się nie w danym mineralu, tylko w jego zanieczyszczeniach występujących w rudzie.

Na tym etapie badań Maria postanawia zaprezentować wyniki na posiedzeniu Francuskiej Akademii Nauk, której członkowie zbierali się co tydzień, aby ogłaszać i dyskutować wyniki badań i problemy naukowe. Na posiedzeniu 12 kwietnia 1898 r. prof. Gabriel Lippman (w posiedzeniu mogli brać udział jedynie członkowie Akademii, a w żadnym wypadku kobiety) przedstawił komunikat autorstwa Marii Skłodowskiej-Curie pt. „Promienie emitowane przez związki uranu i toru”.

Począwszy od 22 kwietnia 1898 r., państwo Curie rozpoczynają próby chemiczne, biorąc do badań 150 g blendy smolistej (Poulenc) i gotując ją z kwasem azotowym. Otrzymują frakcje, które po wysuszeniu poddają pomiarowi. Maria zapisuje sposób prowadzonej obróbki chemicznej blendy w celu wydzielenia frakcji o większej aktywności, zawierającej zatężony nowy pierwiastek radioaktywny. Kolejne dni poświęcone są dalszemu rozdziałowi otrzymanych frakcji przy pomocy między innymi gotowania z kwasem siarkowym i solnym oraz stapiania z sodą.

Późniejsze zapisy, niekiedy bardzo nerwowo wykonywane ręką Piotra, ze skreśleniami i kleksami atramentowymi, dowodzą pewnej niecierpliwości i pośpiechu w wykonywaniu prac laboratoryjnych.

Wygląda na to, że główne prace chemiczne, wymagające dużego wysiłku fizycznego (w przypadku dużych ilości przerabianego materiału) były wykonywane przez Piotra. W kilku miejscach pojawia się nazwisko Gustave’a Bémonta, kierownika grupy chemicznej, który uczestniczył w przygotowywaniu próbek, realizując pewne etapy procedury. Zapisy

dziennika pod koniec kwietnia i na początku maja są prowadzone na zmianę przez Marię i Piotra.

Naukowcy zaczynają poddawać zabiegom chemicznym coraz większe próbki, np. 19 maja – nowa próbka to 900 g blendy Poulenc. W kolejnych dniach wykonywane są badania sublimacji substancji, które wydzielają się przy silnym ogrzewaniu blendy (w temp. 380°C większość materiału tej frakcji sublimuje), zebrany materiał ma postać krystaliczną (notatka z 21 maja).

Na początku czerwca 1898 r. Piotr rysuje schemat aparatu do sublimacji materiału radioaktywnego, który skonstruował. Następnie pojawiają się opisy sposobu postępowania i zapis pomiarów bardzo aktywnego materiału uzyskanego przez sublimację, który zostaje jeszcze poddawany różnym zabiegom chemicznym. W ten sposób państwo Curie odkryli ciekawą właściwość związków polonu, jaką stanowi jego zdolność do sublimacji, czyli przechodzenia ze stanu stałego bezpośrednio do gazowego. Pozwoliło to znacznie skrócić procedurę chemiczną stosowaną do wydzielenia polonu w postaci czystej soli.

Czerwiec roku 1898 poświęcony był pomiarom radioaktywności różnych frakcji wydzielonych chemicznie z blendy. Badania te prowadzono w celu ustalenia procedury chemicznej właściwej do wydzielenia nowych pierwiastków radioaktywnych. 13 czerwca Marii udaje się uzyskać, poprzez wytrącenie siarczanów, produkt 150 razy bardziej aktywny niż uran, a następnie, po wytrąceniu amoniakiem, produkt 300 razy bardziej aktywny. Jednocześnie Piotr uzyskuje w wyniku sublimacji bardzo niewielką porcję materiału 330 razy bardziej aktywnego niż uran.

W dniu 13 lipca Piotr zapisuje wyniki pomiarów aktywności wyizolowanego siarczanu polonu (zawierającego jeszcze bizmut, uran i ołów) w ilości 0,94 g. Pojawia się po raz pierwszy nazwa „polon”. Dziennik kończy się na stronie 72 w dniu 15 lipca 1898 r.

W tym momencie państwo Curie zdecydowali się ogłosić odkrycie no-

wego pierwiastka – polonu. Stało się to na posiedzeniu Francuskiej Akademii Nauk 18 lipca 1989 r. Komunikat nosił tytuł: „O nowej substancji radioaktywnej obecnej w blendzie smolistej”, był autorstwa Piotra i Marii Curie i został przedstawiony przez H. Becquerela (Piotr Curie nie był członkiem Akademii).

Trzeci dziennik M. Curie, 1898–1899. Uranium III – Polonium (11.11.1898 – 27.07.1900; 28.03.1902)

Trzeci dziennik liczy 76 stron, z czego 67 jest zapisanych. Zapisy w nim wskazują na intensywne prace chemiczne wykonywane w celu uzyskania czystych pierwiastków radioaktywnych. Na pierwszej stronie z datą 11 listopada 1898 pojawia się, zapisany ręką Piotra, opis wytrącania siarczanów w trakcie obróbki chemicznej blendy. Opis ten został skreślony, na następnej stronie zapisano, że zostały wydzielone dwie frakcje: węglanowa (biała) o aktywności 8 i druga żółta o aktywności 13, którą prawdopodobnie przekazano panu Bémont (nazwisko widnieje pod spodem zdania) do dalszej obróbki chemicznej. Fragment ten wyjaśniła córka Marii i Piotra – Irena, twierdząc, że państwo Curie zdawali sobie już sprawę, że oprócz polonu blenda musi zawierać radioaktywną substancję tworzącą osad z kwasem siarkowym.

Na stronie trzeciej prawdopodobnie Maria zapisuje pod datą 11 listopada 1898 właściwości związków polonu: siarczanu, a następnie, chlorku, octanu i mrówczanu, podając ich rozpuszczalność w wodzie i kwasach.

Na wielu dalszych stronach widać opracowywanie procedur chemicznych przeróbki blendy do uzyskiwania frakcji o coraz większej zawartości materiału radioaktywnego. Ostatecznie procedura ta została zapisana przez Piotra, ale w sposób mało czytelny. Dotyczy ona chemicznego traktowania rudy przy użyciu różnych odczynników i zbierania frakcji o większej radioaktywności. Opiera się na wykorzystaniu właściwości chemicznych radu, zbliżonych, jak stwierdziła Maria, do właściwo-

ści nieaktywnego pierwiastka – baru. Pomiędzy zapisami różnych procedur chemicznych na stronie 14 (bez daty, ale poprzednia zapisana data to 17 listopada 1898) pojawia się spostrzeżenie, że siarczan radu jest bardziej rozpuszczalny w kwasie siarkowym niż siarczan baru. Państwo Curie prowadzą próby wydzielania w sposób chemiczny wystarczająco dużej frakcji chlorku barowo-radowego, aby można było wykonać pomiary spektroskopowe potwierdzające obecność nowego pierwiastka, które zobowiązał się wykonać Eugène Damarçay.

Pod koniec grudnia państwo Curie operują już dużymi aktywnościami chlorku barowo-radowego. Natomiast w styczniu ustalana jest nowa procedura, której różne warianty zapisuje Piotr Curie w sposób niestanny, często trudny do rozszyfrowania. Piotr i Maria pracują nad wyznaczeniem masy molowej nowego pierwiastka, ale obliczone wartości mieszczą się w granicy błędu pomiarowego.

Pomimo niemożności wyznaczenia dokładnej masy molowej radu, ale też dzięki stwierdzeniu wystąpienia nowych prążków w widmie emisyjnym próbki, państwo Curie decydują się ogłosić komunikat o odkryciu kolejnego pierwiastka promieniotwórczego – radu. Komunikat autorstwa Piotra i Marii Curie oraz Gustave’a Bémonta, zatytułowany: „O nowej, silnie radioaktywnej substancji zawartej w blendzie smolistej”, został ogłoszony przez H. Becquerela 26 grudnia 1898 r.

Przez następne dni prace laboratoryjne zamierają. Od 2 stycznia do 25 czerwca 1899 r. brakuje zapisów. Jedynie 3 kwietnia pojawia się notatka dotycząca sublimacji próbki. Ta wiosenno-letnia przerwa związana była z urlopem, który państwo Curie spędzili w Zakopanem. Siostra Marii – Bronisława prowadziła tam, wraz z mężem Kazimierzem Dłuskim, sanatorium.

Zaraz po powrocie, już 25 czerwca Maria i Piotr przystępują z nowymi siłami do intensywnych prac nad wydzielaniem radonośnego baru. Tym razem zapisy w dzienniku pro-

wadzi Maria, która na trzech stronach rysuje w poprzek stron schemat procedury.

Ładne, kaligraficzne pismo sprawia, że łatwo można się zorientować w założeń kolejnych etapów procedury analitycznej, prowadzącej do zatężania substancji radioaktywnych. Można też dowiedzieć się, że prace przebiegały na dużą skalę, a wielkości próbek sięgały 20 kg. Do pomocy przy ciężkich pracach laboratoryjnych zatrudniono kolegę André Debierne’a.

Pod datą 13 lipca 1899 Piotr notuje zaobserwowany wzrost aktywności preparatów radowych podczas dłuższego ich przechowywania. Są to pierwsze dowody na wydzielanie się gazowego radonu, powstającego w wyniku rozpadu promieniotwórczego radu.

Dnia 18 lipca państwo Curie, po uzyskaniu odpowiednio dużej ilości chlorku barowo-radowego o dużej aktywności, przystępują do rozdzielania tych dwu soli, stosując tzw. krystalizację frakcjonowaną. Już 1 sierpnia uzyskują porcję wysokoaktywnego chlorku barowo-radowego (o aktywności 3500 razy większej niż aktywność uranu) w ilości 0,57 g, co umożliwiło wykonanie oznaczenia masy molowej, która po obliczeniach osiąga wartość 140 g/mol. Zgodnie z przewidywaniami rad jest pierwiastkiem cięższym od baru (którego masa molowa wynosi 137,3 g/mol). Wynik ten wykazał prawidłowość procedury wydzielania i zatężania radu zastosowanej przez małżonków Curie. Jednocześnie potwierdził wysoką aktywność promieniotwórczą radu. Pomimo tak wysokiej aktywności, wyznaczona masa molowa radonośnego baru uległa jedynie niewielkiej, chociaż znaczącej zmianie.

W dalszej części dziennika państwo Curie na zmianę prowadzą zapisy, pracując nad kolejnymi próbkami. W dniu 15 października można zauważyć, że próbka wyjściowa blendy miała masę 1 tony, a otrzymana frakcja siarczanu baru – masę 230 kg. Materiał ten poddano krystalizacji frakcjonowanej, uzyskując aktyw-

ność wynoszącą 70 000 (27 października 1899). Uzyskano również wzbogaconą próbkę polonu o aktywności 19 000. Irena Joliot-Curie wyjaśnia (ponieważ nie ma o tym wzmianki w dzienniku laboratoryjnym), że przeróbkę tak dużych ilości materiału zorganizował Debierné w fabryce produktów chemicznych.

Tak duże aktywności stanowiły poważne zagrożenie dla zdrowia badaczy, ale jednocześnie bardzo cieszyły Marię i Piotra z powodu intensywnego świecenia zjonizowanego powietrza, które najładniej wyglądało w ciemności pomieszczenia laboratoryjnego. Przy okazji okazało się, że wysoko aktywne preparaty radowe powodują po 1–2 dniach zabarwienie szkła naczyń laboratoryjnych, w których były umieszczone. Oczywiście, jako prawdziwi naukowcy Maria i Piotr przebadali różne gatunki szkła o różnym składzie chemicznym, obserwując powstające zabarwienie. Zwykle było szare lub fioletowe.

W dniach 6, 13 i 20 listopada 1899 r. państwo Curie ogłaszają trzy komunikaty. Pierwszy dotyczy radioaktywności wywoływanej promieniowaniem Becquerela w innych substancjach (dziś wiemy, że była to sorpcja gazowego radonu wydzielanego przez rad w wyniku rozpadu). W drugim autorzy podają pierwszy wynik oznaczenia masy molowej radu. Trzeci komunikat opisuje efekty chemiczne oddziaływania promieniowania (cho-



• Eksykator szklany, który zmienił kolor pod wpływem promieniowania radu

Dosage 28 mars 1902 66
Radium. petit creuset 3/4 litre à 180°
 $\text{pur chlor} = 0.0291$
 $A_{\text{Cl}} = 0.11795$
 $\text{chlor} \text{ RaCl}_2 = 0.1221$
 $\text{chlor} = 0.029133$ $\text{Ra} = 0.09297$
 $\text{Ra} = 70.8 \times \frac{0.09297}{0.029133} = 70.8 \times \frac{3.191}{3.191}$
 $\text{Ra} = 225.9$
Le chlorure a repris 0.3 mg. en 10 minutes.

Baryum même jour
 $A_{\text{Cl}} = 0.1825$
 $\text{BaCl}_2 = 0.1325$
 $\text{Cl} = 0.04518$ $\text{Ba} = 0.08744$
 $\text{Ba} = 70.8 \times \frac{0.08744}{0.04518} = 70.8 \times 1.938$
 $\text{Ba} = 137.2$
Le chlorure a repris 0.5 mg. en 10 min.

$$\begin{array}{r} 225.9 \\ 137.2 \\ \hline 88.3 \end{array} \quad \begin{array}{r} 7.26126 \\ 7.39270 \\ \hline 2.65396 \end{array}$$

• Dokładnie wyznaczona masa molowa radu, notatka z 28 marca 1902 r.

dzi tu o wywoływaniu luminescencji, produkcję ozonu, zabarwianie naczyń laboratoryjnych i samych soli).

Pod koniec roku 1899 następuje przerwa w zapisach aż do 2 marca 1900 r. Maria notuje wtedy wyniki badania trwałości czystych preparatów radowych (wysuszonych kryształów chlorku radu), które przygotowuje i umieszcza w odpowiednich próbkach. Ostatnia notatka w trzecim dzienniku laboratoryjnym została wpisana 28 marca 1902. Na tych stronach widzimy rezultat całego długiego trudu badań. Maria notuje bardzo dokładną wartość masy molowej radu wynoszącą 225,93 g/mol. Przyjęta obecnie wartość to 226 g/mol.

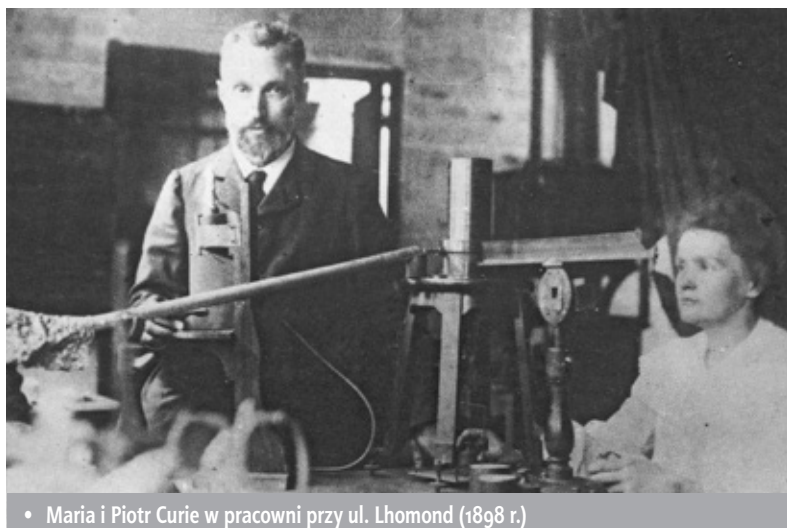
Tym zapisem Maria podsumowuje wspólną działalność, która doprowadziła do wydzielenia w czystej formie soli nowego pierwiastka, jakim był odkryty przez nich rad.

Według Ireny Joliot-Curie, dzienniki opisujące działania laboratoryjne państwa Curie w roku 1900 i w latach następnych zaginęły. Niemniej, te trzy, które się zachowały, stanowią dobitne świadectwo ciężkiej i wyczerpującej pracy, jaką wykonali Maria i Piotr Curie, żeby dojść do tak spektakularnych wyników. Warto pamiętać, że w badaniach naukowych nie wystarczy mieć pomysł, ale potrzeba też wiele ciężkiej pracy, aby uzyskać znaczące wyniki.

Skażenie radioaktywne dzienników laboratoryjnych

Dzienniki laboratoryjne Marii i Piotra Curie zawierają jeszcze inną, dodatkową i niewidzialną informację. Jest to obecność pierwiastków radioaktywnych na kartkach notatnika. Właściwie nie powinno to dziwić. Państwo Curie zdawali sobie na pewno sprawę ze szkodliwego działania promieniowania. Wiedzieli, że wywołuje ono przecież silną jonizację powietrza, a więc musi też silnie oddziaływać z tkankami ludzkimi. Piotr Curie, jak również Henri Becquerel przekonali się o tym osobiście, ale znacznie później, dokonując eksperymentów na sobie, umieszczając przy swoim ciele próbki radioaktywne. W krótkim czasie doznali oparzeń, które nie goiły się przez dłuższy czas. Państwo Curie nie zastanawiali się raczej w trakcie swoich prac chemicznych nad jakimikolwiek zabezpieczeniami przed promieniowaniem. Jednak pracując z substancjami o coraz większej radioaktywności, byli coraz bardziej wystawieni na bezpośredni kontakt z alfa promieniotwórczym radem i innymi radionuklidami. Szczególnie narażone były dłonie i ręce. Maria bardzo szybko zaczęła odczuwać swędzenie i bóle palców, pojawiły się spękania i zgrubienia naskórka, co wywoływało wiele nieprzyjemnych objawów, które towarzyszyły jej do końca życia.

Domyślając się, że kartki papieru z zapisami czynionymi przez Marię i Piotra są skażone radem, zięć Marii



• Maria i Piotr Curie w pracowni przy ul. Lhomond (1898 r.)

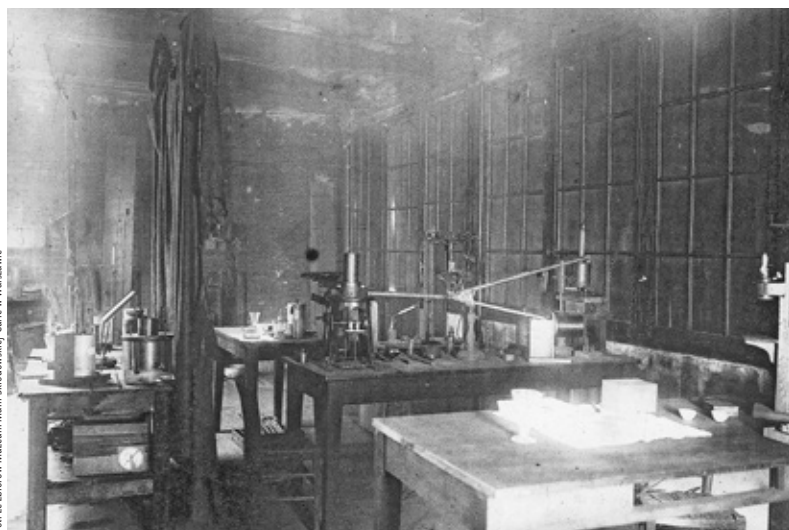
Fot. ze zbiorów Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie w Warszawie

Fryderyk Joliot-Curie w 1956 r. postanowił zbadać faktyczną radioaktywność tych materiałów. Wiadomo, że warunki, w jakich pracowali państwo Curie w laboratorium przy ulicy Lhomond (jak wspomniano, nazwanym przez Irenę Joliot-Curie hangarem), wręcz sprzyjały przypadkowemu pochłapaniu kartek dziennika jakimiś roztworami, które w większości zawierały substancje radioaktywne.

Fryderyk zainteresował się fiszkami z roku 1902, na których Maria i Piotr zanotowali wyniki pomiarów próbki czystego chlorku radowego, który wydzielili w ilości ok. 0,1 g w celu oznaczenia masy molowej radu. Już pierwszy zgrubny pomiar wykazał znaczącą radioaktywność tej kartki, którą później określono na ok. 11 000 Bq. Wykorzystanie metody autoradiograficznej (analo-

gicznej do metody Becquerela – wizualizacji promieniowania na kliszy fotograficznej) pozwoliło na znalezienie bardzo intensywnych, nieregularnych śladów, powstałych najprawdopodobniej w wyniku kontaktu fiszki z zabrudzoną powierzchnią stołu laboratoryjnego. Na dwu fiszkach wykryto również odcisk palca Marii lub Piotra, bowiem oboje czynili zapiski na tych kartkach. Palce ich musiały zawierać na powierzchni spore ilości radu. Jak pisze autor pracy, współpracownicy Marii w Instytucie Radowym w 1926 r. zauważyli rozległe i głębokie uszkodzenia kciuka i palca wskazującego badaczki, niewątpliwie będące wynikiem długotrwałego oddziaływania promieniowania. W innych miejscach fiszek obserwowano ślady punktowe, wynikające z osadzania się radioaktywnego pyłu lub też pryskania mikrokropeli radioaktywnych roztworów (w wyniku gotowania czy odparowywania).

Podobne badania przeprowadzono w roku 1984, poddając pomiarom promieniowania jeden z dzienników laboratoryjnych państwa Curie. Pomiar każdej kartki metodą autoradiograficzną pozwolił na znalezienie nie tylko radioaktywnych odcisków palców, ale też radioaktywnych zapisów cyfr. Oznacza to, że nie tylko palce Marii i Piotra były pokryte radem, ale też atrament używany do pisania był nim skażony. Z pewnością, radioaktywne pyły znajdowały się w całym pomieszczeniu laboratorium i były również wchłaniane do płuc.



• Pracownia przy ul. Lhomond

Fot. ze zbiorów Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie w Warszawie



Pomiary aktywności pozwoliły stwierdzić, że cały dziennik zawierał ok. 24 000 Bq alfa promieniotwórczego radu-226, rozłożonego nierównomiernie na różnych stronach dziennika. Dziś notatnik ten jest pod specjalną ochroną, nie tylko ze względu na niebezpieczeństwo dla czytelnika, ale też ze względu na trwałość jego samego. Rad, oddziałując na celulozę w sposób ciągły (czas, po którym aktywność radu zmniejszy się do połowy, to 1600 lat), powoduje jej rozkład radiacyjny (radiolizę), co może doprowadzić do dużo szybszego zniszczenia tego cennego eksponatu.

Dzięki udostępnieniu zasobów przez cyfrową Francuską Bibliotekę Narodową można poznać treść dzienników bez narażania się na szkodliwe działanie promieniowania.

Na zakończenie można stwierdzić, że dzienniki laboratoryjne Marii i Piotra Curie stanowią bardzo interesujące źródło informacji nie tylko na temat historii odkrycia polonu i radu. Można się również dowiedzieć, że nie wystarczy zadowolić się kilkoma wynikami pomiarowymi, ale trzeba wielu ich powtórek w różnych warunkach i aspektach pomiarowych. Wszystko po to, aby mieć całkowitą pewność ich prawdziwości. Te zasady postępowania nie straciły aktualności do dziś.

Andrzej Komosa

Literatura

Lawrence Badash. Radioactivity before the Curies. American Journal of Physics 33 (1965)128.

Marie Curie. Pierre Curie avec une étude des "Carnets de laboratoire" par Irène Joliot-Curie. Ed. Denoël, Paris 1955.

Pierre et Marie Curie. Papiers. I — ŒUVRES ET TRAVAUX SCIENTIFIQUES. XV-XVIII Pierre et Marie Curie. Travaux sur la découverte de la radioactivité naturelle. XV-XVII Carnets de laboratoire, dits « Carnets de la découverte » du polonium et du radium. 1897-1900. XV Carnet de la découverte 1. « Étude Uranium I ». 15 septembre 1897-18 mars 1898. <http://gallica.bnf.fr>.

Pierre et Marie Curie. Papiers. I — ŒUVRES ET TRAVAUX SCIENTIFIQUES. XV-XVIII Pierre et Marie Curie. Travaux sur la découverte de la radioactivité naturelle. XV-XVII Carnets de laboratoire, dits « Carnets de la découverte » du polonium et du radium. 1897-1900. XVI Carnet de la découverte 2. « Uranium II ». 18 mars-16 juillet 1898. <http://gallica.bnf.fr>.

Pierre et Marie Curie. Papiers. I — ŒUVRES ET TRAVAUX SCIENTIFIQUES. XV-XVIII

Pierre et Marie Curie. Travaux sur la découverte de la radioactivité naturelle. XV-XVII Carnets de laboratoire, dits « Carnets de la découverte » du polonium et du radium. 1897-1900. XVII Carnet de la découverte 3. « Uranium III - Polonium ». 11 novembre 1898-13 juillet 1900. <http://gallica.bnf.fr>.

F. Joliot. Contamination radioactive de manuscrits de Pierre et Marie Curie, relatifs aux expériences ayant suivi la découverte du radium. Publiée dans les Comptes rendus de l'Académie des Sciences, séance du 17 février 1958, t. 246, pp. 1000-1003. <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3198s/f1006.image.r>

J.-L. Pasquier. L'histoire «du» Cahier de laboratoire de Marie Curie (1867-1934). <https://6bisruedemessine.wordpress.com/2013/07/13/lhistoire-du-carnet-de-laboratoire-de-marie-curie-1867-1934-2>.

M. Skłodowska-Curie. Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium. Comptes rendue hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, t.126, 1898, 1101-1103.

P. Curie, M. Curie. Sur une substance nouvelle radio-active, contenue dans la pechblende. Comptes rendue hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, t.127, 1898, 175-178.

P. Curie, M. Curie, G. Bémont. Sur une nouvelle substance fortement radio-active, contenue dans la pechblende. Comptes rendue hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, t.127, 1898, 1215-1217.

Quiz wiedzy o Marii Curie-Skłodowskiej



Fot. Włodzisław Kostko

Centrum Języka i Kultury Polskiej dla Polonii i Cudzoziemców UMCS, w ramach obchodów 150. rocznicy urodzin Patronki naszej Uczelni, zorganizowało Quiz wiedzy o Marii Curie-Skłodowskiej. 29 marca 2017 r. w siedzibie Centrum zmierzyli się ze sobą reprezentanci siedmiu grup zajęciowych, odbywających roczne kursy przygotowujące do studiów w Polsce.

Jedną z drużyn utworzyli przedstawiciele stacjonarnych studiów podyplomowych. Wśród uczestników konkursu przeważali studenci z Ukrainy i Białorusi, ale



Fot. Bartosz Prohl



Fot. Wacław Kostko



Fot. Wacław Kostko



Fot. Bartosz Prohl



Fot. Wacław Kostko

brali w nim także udział Rosjanie i słuchaczka z Węgier. Organizacją i oprawą artystyczną quizu zajęła się II grupa historyczna.

Władze rektorskie reprezentował prof. Arkadiusz Berezka, Prorektor ds. Ogólnych UMCS. Słuchacze Centrum obejrzeli widowisko połączone z prezentacją multimedialną poświęconą Noblistce, a następnie drużyny przystąpiły do odpowiedzi na 15 pytań dotyczących życia i pracy Marii Curie-Skłodowskiej. Zwyciężyła drużyna reprezentująca III grupę historyczną. Serdecznie gratulujemy!

Quiz, udostępniony przez organizatorów, został zamieszczony na stronach UMCS oraz „Dziennika Wschodniego”. Zachęcamy do sprawdzenia swojej wiedzy o Patronce naszej Uczelni.

Róża Ciesielska-Musameh
Barbara Guziuk-Świca



Fot. Wacław Kostko