

O RADIOAKTIVNÍCH PRVCÍCH A RADIOAKTIVITĚ V LISTECH CHEMICKÝCH

MILOSLAV VOBECKÝ

*Ústav analytické chemie, Akademie věd České republiky,
142 20 Praha 4*

Došlo dne 8.IV.1997

Becquerelův fundamentální objev pronikavého záření emitovaného uranem byl v Chemických listech vzpomenut v roce jeho stého výročí¹. Tento příspěvek je věnován pozorností jakou na přelomu století vyvolaly průkopnické práce o radioaktivních prvcích a radioaktivitě vůbec na stránkách tohoto časopisu, vydávaného do roku 1904 pod názvem Listy chemické.

Pronikavé záření spontánně emitované uranem objevené H. Becquerelem v roce 1896 bylo vůbec prvním experimentálním pozorováním do té doby neznámého jevu². Zanedlouho byla tato vlastnost zjištěna nezávisle Schmidtem a M. Sklodowskou-Curieovou též u thoria. Při systematickém zkoumání řady prvků, jejich sloučenin a minerálů zjistila M. Sklodovská-Curieová³, že přírodní minerály uranu a thoria vykazují vyšší měrnou radioaktivitu ve srovnání se syntetickými sloučeninami a látkami obsahujícími uvedené radioaktivní prvky. Z vyšší měrné aktivity uranových a thoriových minerálů (smolince, chalkolit, autunit, karnolit, organit aj.) soudila na přítomnost dalších radioaktivních prvků. Zanedlouho se manželům Curieovým a chemiku Bémontovi podařilo ze smolince oddělit radioaktivní látku koprecipitující se sulfidem bismutitým, kterou označili za dosud neznámý radioaktivní prvek a nazvali jej poloniem. O tomto nálezu referoval Becquerel na zasedání pařížské Akademie věd 18. července 1898 (cit. ⁴). Mimořádný význam tohoto objevu spočívá v nalezení dalšího radioaktivního prvku (vedle uranu a thoria), ale též v metodice využívající vlastní radioaktivity polonia ke sledování jeho separace v ultrastopových koncentracích i při zkoumání jeho vlastností.

Již v říjnovém čísle českého chemického časopisu Listy chemické z roku 1898 (v srpnu a září tehdy časopis nevy-

cházel) nacházíme v rubrice „Rozhledy“ stručnou zprávu shrnující podstatné poznatky o objevu polonia⁵ obsažené v již zmíněných původních pracích^{3,4}. Autor vystupující pod značkou „MS.“ dokázal v pouhých osmnácti řádcích srozumitelně popsat experimentální nálezy i jejich tehdejší interpretaci. O dva roky později referoval tentýž autor podrobněji v příspěvku nazvaném „Paprsky Becquerelovy, polonium aradium“⁶ o výsledcích Becquerelových pokusů, o separaci polonia a izolaci radia, pokusech M. Curieové o stanovení atomové váhy radia, zjištění spektrálních čar radia (E. Demarcay), rozdílných radiačních účincích preparátů radia a polonia. Zmiňuje se též o třetí „radioaktivní látce“ separované z nerozpustných zbytků po loužení uranu z jáchymovského smolince, kterou Debierne nazval aktiniem. Autorem obou prvních příspěvků v Listech chemických^{5,6} byl pravděpodobně Josef Mašín, profesor c. a k. vyšší průmyslové školy v Praze, který v letech 1897 až 1903 redigoval Listy chemické nejprve s Otakarem Šulcem a posléze s Emilem Votočkem.

Kromě badatelů spolupracujících s manžely Curieovými byla Becquerelovým objevem inspirována řada dalších, zejména v Rakousku, Německu a Anglii. Vypovídá o tom rozsah i obsah dalších referátových příspěvků o radioaktivitě v 27. ročníku Listů^{7,10}, do něhož přispěli kromě Mašína¹⁰ Braunerovi žáci Bohumil Kužma⁷ a Alexandr Batěk^{8,9}. Kužma v úvodu referátu „O látkách radioaktivních“ konstatoval rostoucí zájem chemiků o tyto látky a o tehdejší badatelské aktivitě v této oblasti provázené též řadou omylů říká, že některé látky dříve prohlašované za nové radioaktivní prvky byly „... prvky nám známé, pouze indukovanou radioaktivitou opatřené...“. V tomto případě je indukovanou radioaktivitou míněn stav, kdy separované neradioaktivní látky (prvky) je přisuzována radioaktivita s ní neizotopního radionuklidu, který ji provází, např. sorpcí, koprecipitací apod. Autor proto označuje za tehdy jediný dokonale izolovaný radioaktivní prvek radium, což dokládá jeho gravimetricky stanovenou atomovou hmotností (225)^{*}, jeho chemickou příbuzností s baryem a charakteristickými spektrálními čarami.

* Hodnota pro nuklid ²²⁶Ra činí 226,0254

Roku 1904, tedy v době, kdy časopis vycházel ještě jako *Listy chemické*, referoval souhrnně o pokrocích ve výzkumu radioaktivity opět A. Batěk¹¹. Tento autor během pobytu v Paříži na jaře 1903 navštěvoval Bequerelovy přednášky a poté byl jím pozván do laboratoře.

Na citovaných referativních příspěvcích v *Listech chemických* je třeba ocenit kromě výstižného podání i obezřetný pohled na některé tehdy publikované nálezy „nových“ radioaktivních prvků. Kužma konstatoval v roce 1903, že z ohlášených nálezů radioaktivních prvků byla v té době bezpečně prokázána existence radia⁷, což bylo pro další rozvoj poznání radioaktivity inspirující. Od prvního zjištění radioaktivity baryové frakce, které tehdy autoři přisoudili existenci nového prvku radia¹², bylo třeba několika let usilovné práce na přípravu desetin gramu dostatečně čistého preparátu chloridu radnatého nezbytného ke zjištění základních vlastností určujících postavení tohoto nového prvku v periodickém systému.

Naproti tomu vývoj poznatků o poloniu a aktiniu byl složitější a k získání chemických individuí těchto prvků došlo daleko později. Radioaktivní látku separovanou s bismutovou frakcí označili Curieovi jako radioaktivní prvek polonium⁴. Tuto aktivitu nazval v roce 1902 Marckwald radiotellurem pro její chemické vlastnosti podobné telluru. Zjistil, že aktivitu separovanou s bismutem lze od něj oddělit elektrochemicky nebo chloridem cínatým¹³ a od telluru pak v kyselém prostředí hydrazinem¹⁴.

Další radioaktivní látku, kterou Debierne¹⁵ separoval s titanem a označil jako nový radioaktivní prvek aktinium, nejprve prohlásil za chemicky příbuzný s titanem, zanedlouho tuto podle něho krátkodobou aktivitu naopak za chemicky podobnou thoriumu¹⁶. Naproti tomu v roce 1902 Giesel popsal emanující látku chemicky podobnou prvkům ceritové skupiny¹⁷. Zakrátko získal preparát, jehož podstatnou součástí byl lanthan, dle spektrální analýzy ale prostý thorium¹⁸. Aktinium ²²⁷Ac je členem přirozené rozpadové řady aktiniové (4n+1). Ze schématu 1 počáteční části této rozpadové řady lze soudit, že Debierne získal preparát, který sice emanoval, neobsahoval však aktinium ²²⁷Ac (poločas rozpadu 21, 773r), ale pouze krátkodobější radionuklidy ²²⁷Th a ²²³Ra, jejichž radioaktivní rozpad vede k emanaci radonu ²¹⁹Rn. Přesto však je v literatuře objev aktinia připisován Debiernemu.

Úspěch řešení problému izolace stopových množství polonia, radia a aktinia na samém počátku století závisel jak na chemických vlastnostech izolovaných prvků a s tím souvisejícími možnostmi separačních metod (srážení, krystalizace), tak v neposlední řadě na výskytu těchto prvků ve výchozím

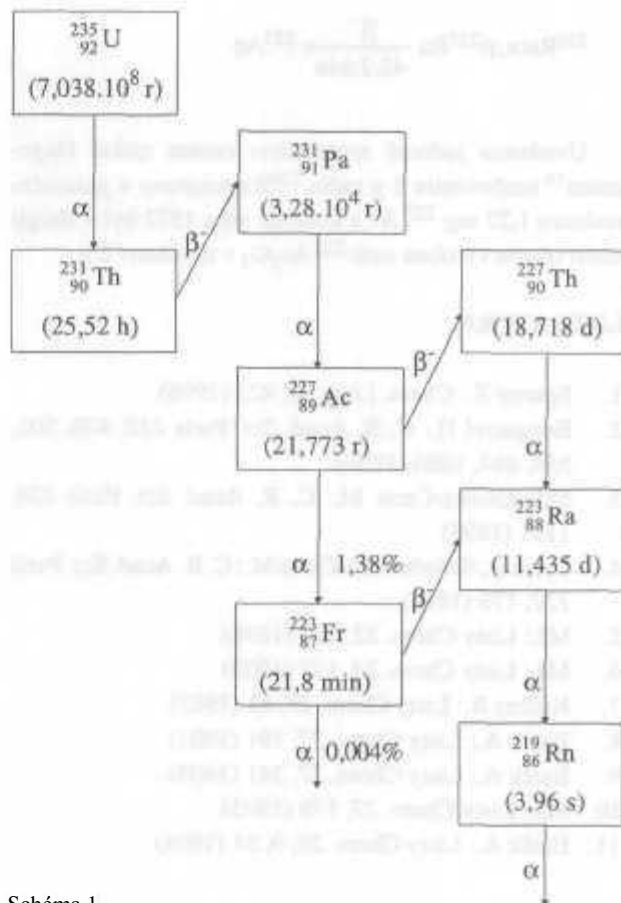
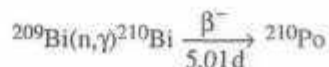
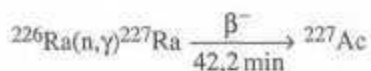


Schéma 1

materiálu, jímž byly nerozpustné zbytky (do jisté míry koncentrát) po chemickém zpracování jáchymovského smolince. V uranových minerálech dostatečného geologického stáří, kdy mateřské nuklidy ²³⁸U a ²³⁵U jsou v radioaktivní rovnováze se svými dceřnými (rozpadovými) produkty, obsahuje jedna tuna přírodního uranu 0,34 g radia ²²⁶Ra, 0,000075 g polonia ²¹⁰Po a 0,00068 g aktinia ²²⁷Ac. Kromě uvedených hodnot obsahů polonia a aktinia v přírodních zdrojích hovoří pro vyšší obtížnost jejich izolace ve srovnání s radiem i jejich chemické vlastnosti, neboť zvláště separace stopových množství aktinia od lantanu bez účinnosti chromatografických či extrakčních metod nebyla reálná. V makroskopických množstvích a v dostatečně čistém stavu byly tyto dva prvky získány teprve v padesátých letech syntetickou cestou. Bombardováním neutrony v jaderném reaktoru vznikají reakcí radiačního záchytu neutronu terčovými jádry ²⁰⁹Bi a ²²⁶Ra požadované radionuklidy:





Uvedenou jaderně syntetickou cestou získal Hagemann¹⁹ ozařováním 1 g radia ²²⁶Ra neutrony v jaderném reaktoru 1,27 mg ²²⁷Ac a koncem roku 1972 byl v Belgii touto cestou vyroben oxid ²²⁷Ac₂O₃ v množství 2 g.

LITERATURA

1. Spurný Z.: Chem. Listy 90, 422 (1996).
2. Becquerel H.: C. R. Acad. Sci. Paris 122, 420, 501, 559, 684, 1086 (1896).
3. Sklodowska-Curie M.: C. R. Acad. Sci. Paris 726, 1101 (1898).
4. Curie P., Sklodowska-Curie M.: C. R. Acad. Sci. Paris 127, 175 (1898).
5. Mš.: Listy Chem. 22, 190 (1898).
6. Mš.: Listy Chem. 24, 137 (1900).
7. Kužma B.: Listy Chem. 27, 81 (1903).
8. Batěk A.: Listy Chem. 27, 191 (1903).
9. Batěk A.: Listy Chem. 27, 241 (1903).
10. Mš.: Listy Chem. 27, 178 (1903).
11. Batěk A.: Listy Chem. 28, 9, 31 (1904).

12. Curie P., Curie M., Bémont G.: C. R. Acad. Sci. Paris 127, 1215 (1898).
13. Marckwald W.: Berichte 35, 2285 (1902).
14. Marckwald W.: Berichte 36, 2662 (1903).
15. Debierne A.: C. R. Acad. Sci. Paris 129, 593 (1899).
16. Debierne A.: C. R. Acad. Sci. Paris 130, 906 (1900).
17. Giesel F.: Berichte 35, 3608 (1902).
18. Giesel F.: Berichte 36, 342 (1903).
19. Hagemann F.: J. Am. Chem. Soc. 72, 768 (1950).

M. Vobecký (*Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **About Radioactive Elements and Radioactivity in Listy Chemické**

A short information on experimental knowledge of Curie husbands about radioactive substance obtained from pitchblende (uranite) after separation of uranium, which they named Polonium, was the first notice on the progress in the research of radioactivity published in Listy Chemické (October 1898). In further volumes of Listy Chemické, a series followed of reference contributions about the pioneering works on radioactivity and the endeavour for finding and proving the existence of other naturally radioactive elements, namely polonium, radium, actinium, and radon.