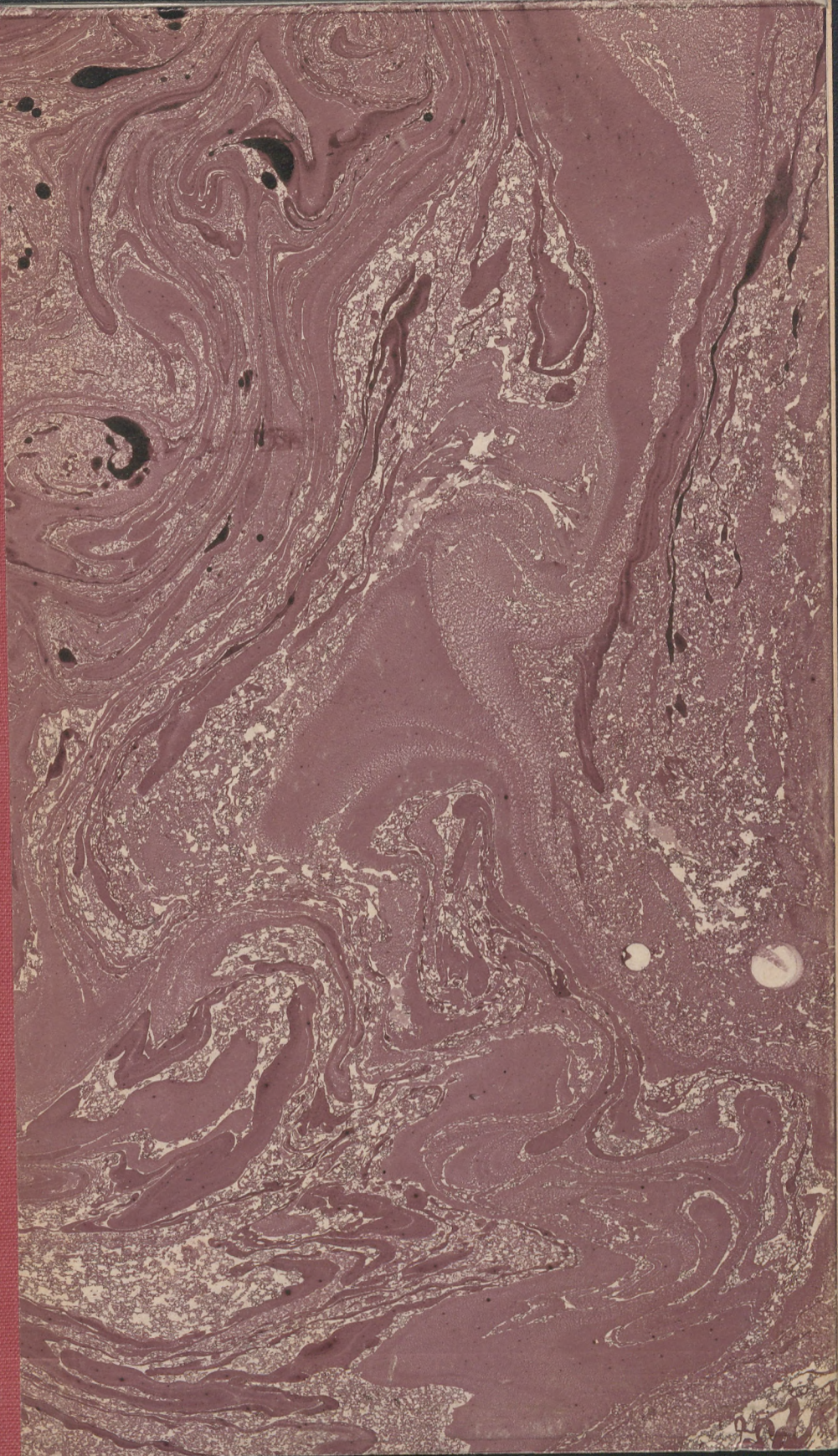
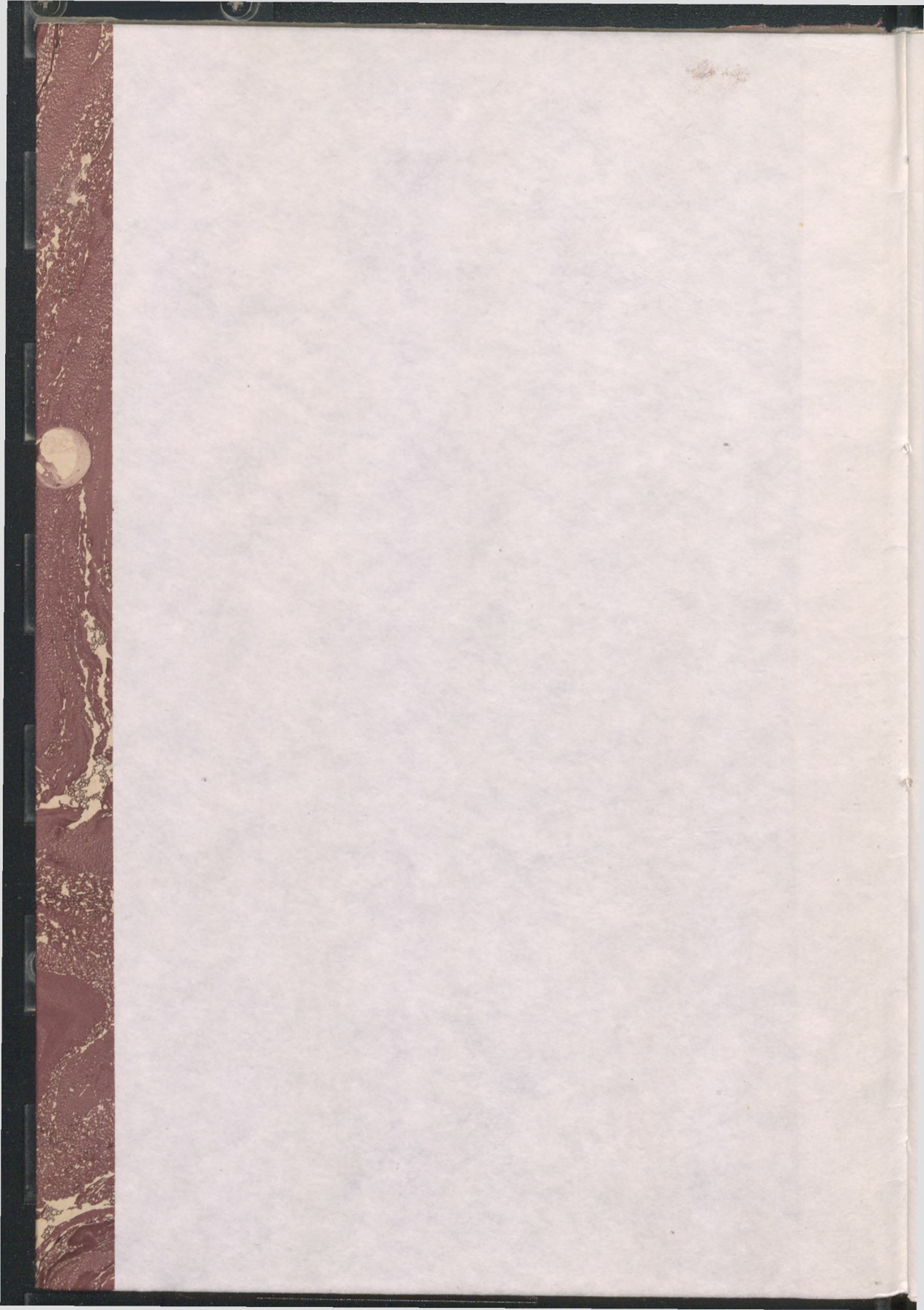
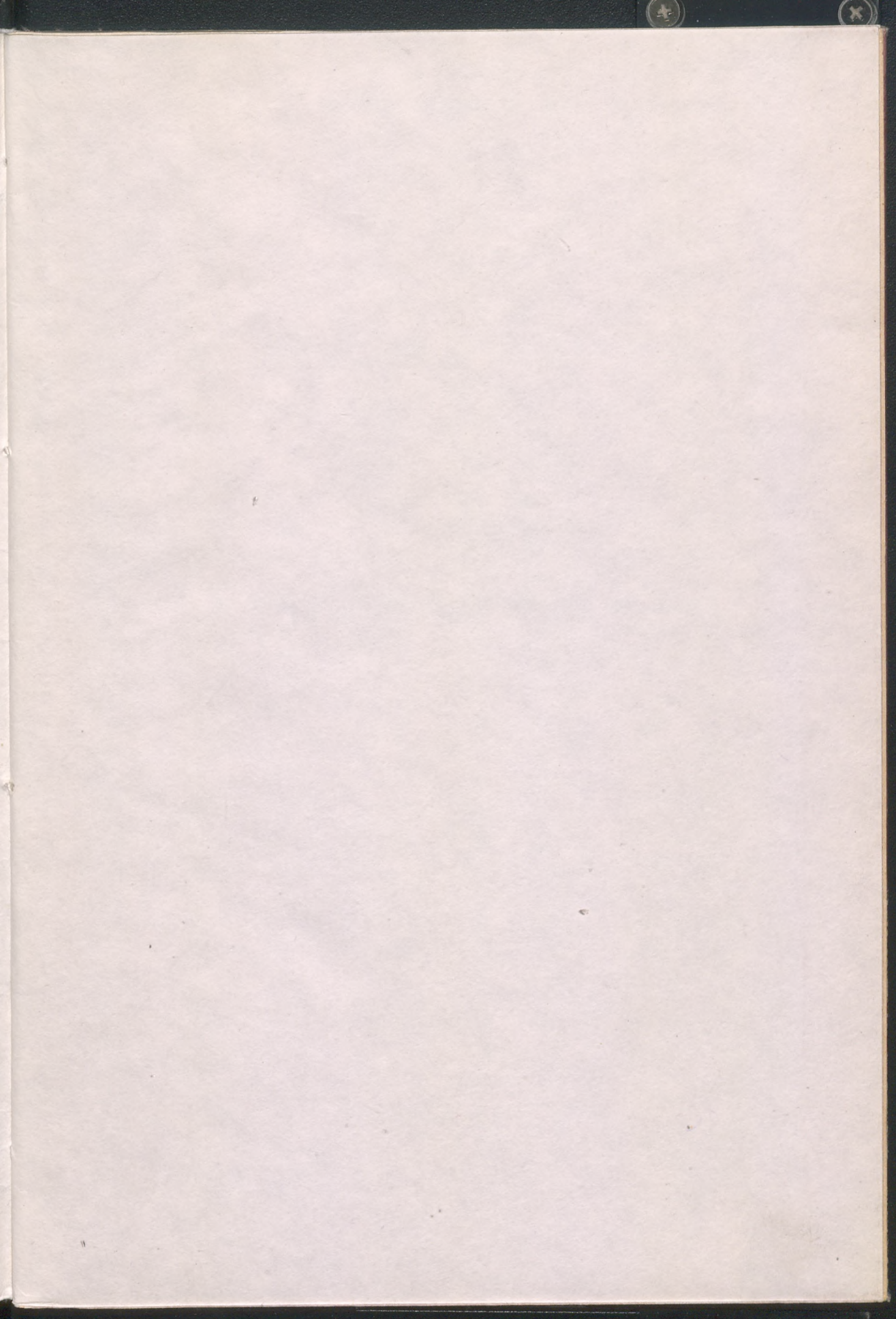
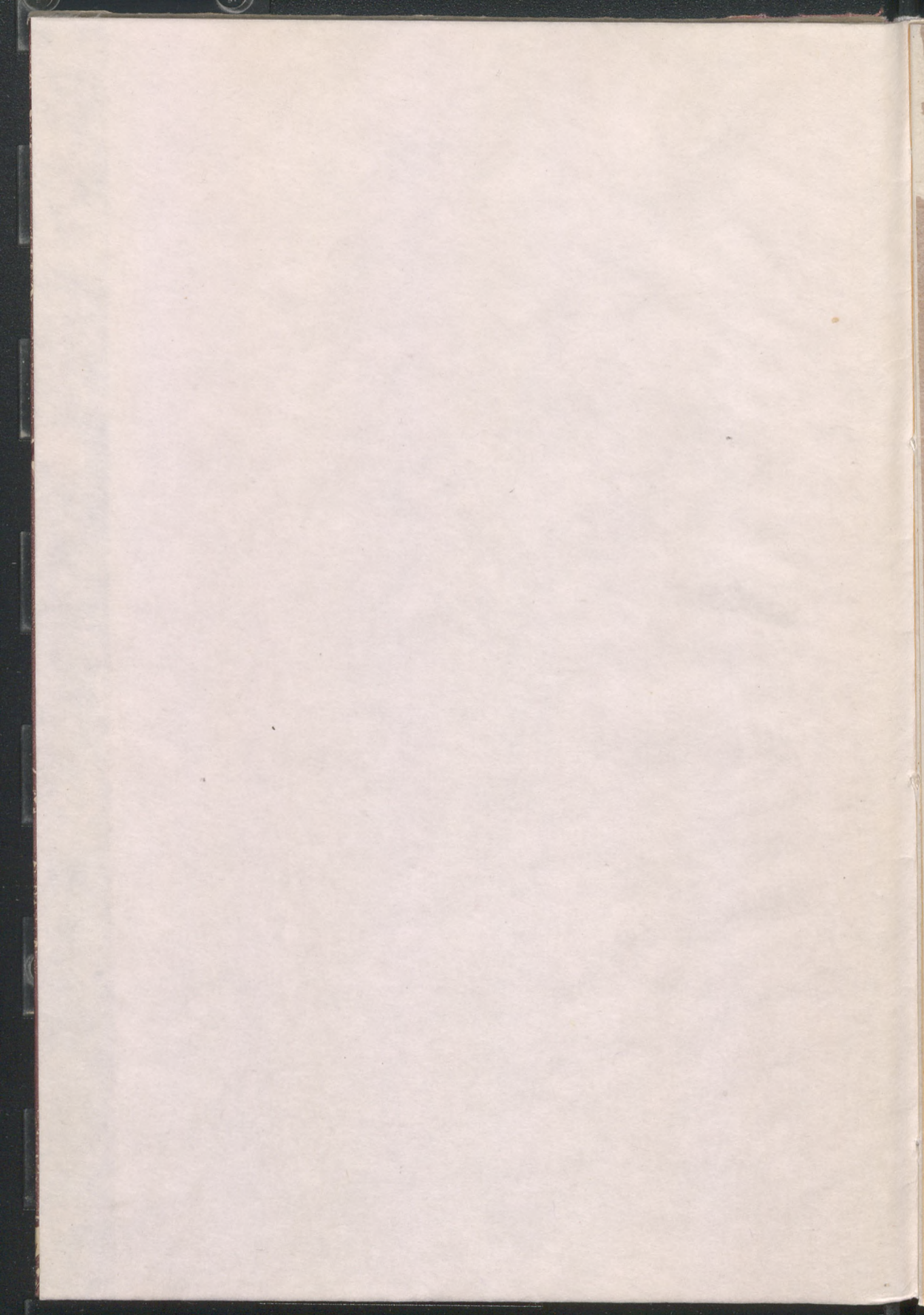


395014









555077  
M. SKŁODOWSKA - CURIE

STAN OBECNY CHEMJI POLONU

ODBITKA Z „ROCZNIKÓW CHEMJI” ROK 1926, TOM 6.



WARSZAWA — 1926.

III. 395.014



st. 2.

Marja Skłodowska-Curie.

## Stan obecny chemji polonu.

L'état actuel de la chimie du polonium.

Jakkolwiek polon jest historycznie pierwszym z nowych pierwiastków, odkrytych na podstawie ich własności promieniotwórczych, indywidualność jego chemiczna jest stosunkowo wiele mniej znana niż radu. Rad bowiem należy do grupy pierwiastków ziem alkalicznych o wybitnie określonych własnościach, a jakkolwiek ilość jego w rudach uranu jest nader mała (najwyżej około 300 mgr. na tonnę), to jednak przy względnej długowieczności radu (okres półtrwania wynosi 1600 lat) ilość ta jest wystarczająca, aby można było wyodrębnić czyste sole radu, określić jego ciężar atomowy (226,0), a nawet otrzymać Ra w stanie metalu. Nie udało się dokonać tego dla polonu, ponieważ pierwiastek ten, który zanika wiele szybciej niż rad (okres półtrwania wynosi 140 dni), znajduje się w rudach w ilościach kilka tysięcy razy mniejszych, a przytem, jak dziś wiadomo, należy do grupy pierwiastków o różnolitych własnościach chemicznych. Największa ilość polonu, jaka dotychczas była otrzymana, wynosiła około 0,1 mgr., stanowiące przytem kilka zaledwie procent zawierającej go substancji<sup>1)</sup>. Własności chemiczne polonu nie były więc nigdy badane ani na czystej, ani nawet na bardzo skoncentrowanej substancji. Wchodzą tu zatem w grę w wysokim stopniu t. zw. zjawiska adsorpcji, które komplikują określenie właściwych cech chemicznych pierwiastka.

Było to jednak zawsze mojem przekonaniem, że studja chemiczne pierwiastków promieniotwórczych o słabej koncentracji mogą prowadzić do słusznej oceny ich własności chemicznych, jeśli przyjmiemy pod uwagę wystarczającą ilość odpowiednio zgrupowanych rezultatów co do zachowania się tych pierwiastków względem danych odczynników w obecności odpowiednich substancyj pomocniczych. W ten to sposób własności

<sup>1)</sup> M. Curie i A. Debierne, Comptes rendus, 1910.

chemiczne radu zostały słusznie przewidziane na zasadzie zachowania się tego pierwiastka w stanie minimalnej koncentracji w różnych warunkach. Prócz metod czysto chemicznych mogą tu być również stosowane elektrochemiczne, określenie zaś ilości pierwiastka promieniotwórczego ma miejsce zawsze na drodze metod promieniotwórczości.

*Miejsce* zajmowane przez polon w układzie okresowym pierwiastków, przewidziane już przez pierwsze wyniki badań chemicznych, zostało ustalone niewątpliwie na zasadzie praw, które wiążą przemiany radioaktywne z szeregiem miejsc, zajmowanych w układzie przez kolejne człony szeregu promieniotwórczego<sup>1</sup>). Liczba atomowa polonu jest zatem 84, pierwiastek ten jest więc sąsiadem bizmutu (83) w szeregu poziomym i wyższym homologiem telluru w szóstym rzędzie pionowym. Jak wiadomo, własności chemiczne polonu pozwalały mi go najpierw zbliżyć do bizmutu<sup>2</sup>), podczas gdy niektórzy uczeni nalegali raczej na ścisłość analogii z tellurem<sup>3</sup>). Jakkolwiek oba te punkty widzenia mogą być i dziś utrzymane, to jednak należy przyznać polonowi własną indywidualność chemiczną, która się nie da jednolicie określić przez wszechstronną analogję z którymkolwiek z pierwiastków.

Ramy artykułu nie pozwalają na szersze omówienie warunków pomiaru ilości polonu. Zważywszy na słabą przenikliwość promieni, wysyłanych przez polon (promienie  $\alpha$ ), pomiary te wymagają specjalnej techniki, która była przedmiotem wyczerpujących prac w Instytucie Radowym w Paryżu<sup>4</sup>). Poświęcimy jednak słów kilka opisowi metod otrzymywania polonu.

*Otrzymywanie polonu* bezpośrednio z rud, jakkolwiek w odpowiednich warunkach bezsprzecznie korzystne, przedstawia liczne trudności, należy bowiem w tym celu zorganizować w jaknajkrótszym czasie rozkład rudy zapomocą rozcieńczonego kwasu mineralnego, strącenie siarczków w kwaśnym roztworze i ich przeróbkę w celu koncentracji polonu. Do przeróbki tej stosowane są metody następujące: przemycie osadu siarczkami amonu, strącenie metali za pomocą  $\text{SnCl}_2$  w roztworze kwasu solnego, strącenie polonu za pomocą srebra lub elektroliza w roztworze oczyszczonym. Gdy chodzi o znaczną ilość polonu, prace przedwstępne wykonane być muszą w fabryce z wielką ilością rudy, co wymaga odpowiedniej organizacji. To też taki sposób postępowania nie może być stosowany regularnie w warunkach pracy laboratoryjnej. W paryskim

<sup>1</sup>) F. Soddy. — The Chemistry of the radioelements. London 1914. Fajans Phys. Zeit. 14, 1913. Fleck, Trans Chem. Soc. 103, 1913. v. Hevesy, Phys. Zeit. 14, 1913. Russell, Chem. News. 107, 1913.

<sup>2</sup>) M. Curie. Comptes rendus, styczeń 1900.

<sup>3</sup>) Marckwald. Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1902 i 1903.

<sup>4</sup>) Irène Curie. Journ. de Chimie phys. 22 471 (1925).



Instytucie Radowym polon, potrzebny do doświadczeń, jest regularnie otrzymywany, jako substancja pochodna znajdującego się tam radu.

Jak wiadomo, w szeregu przemian promieniotwórczych radu, napotykamy najpierw emanację (radon). Jest to gaz radioaktywny, którego bliska pochodna — RaC jest źródłem bardzo przenikliwych promieni  $\gamma$ , używanych w terapii. Stąd produkcja radonu jest stale praktykowana w prawie wszystkich Instytutach Radowych. Do użytku leczniczego radon odpowiednio oczyszczony bywa zamykany w małych i cienkich ampulkach szklanych, w których stopniowo zamiera, zostawiając po sobie w następstwie radu C tak zw. rad D, który poprzez RaE produkuje polon. RadD - izotop ołowiu jest substancją nader trwałą (okres półtrwania wynosi około 16 lat), może być zatem z korzyścią przechowywany w laboratorjum jako źródło polonu. W celu otrzymania stąd Po nagromadzone zamarte ampulki radonu są poddawane stłuczeniu, a radioaktywna ich zawartość zostaje wyczerpana za pomocą ciepłych rozcieńczonych kwasów. Roztwór taki, oprócz radu D i polonu zawiera zwykle trochę zwykłego ołowiu, pochodzącego ze szkła, oraz nieco rtęci z aparatów do oczyszczenia radonu; zdarzają się też inne donieszki, naprzykład miedź. Przeróbka ma na celu otrzymanie w stanie czystym ołowiu łącznie z radem D; polega ona na strąceniu siarczku i oczyszczeniu go ciepłym roztworem mieszaniny siarczków amonu i potasu; miedź zostaje oddzielona zapomocą strącenia amonjakiem. Operacje te dokonywane są z małą ilością ołowiu (kilka miligramów) w tygielkach kwarcowych z użyciem możliwie czystych odczynników.

W wyżej opisanym preparacie radu D odbywa się nieustanna produkcja polonu, którego oddzielenie na drodze czysto chemicznej przedstawia dość znaczne trudności. Można jednak otrzymać dobry rezultat na drodze krystalizacji ołowiu w stęż.  $\text{HNO}_3$ , gdyż wtedy Po zostaje w roztworze. Z roztworu tego, lub z pierwszego roztworu radu D polon można wydobyć za pomocą elektrolizy lub osadzenia na srebrze. Do elektrolizy służy zwykle roztwór azotowy i elektrody ze złota; wydajność tej metody nie jest jednak zadawalniająca. To też w Instytucie Radowym w Paryżu używamy najczęściej drugiej metody, polegającej na osadzaniu polonu na srebrze. Do roztworu azotowego ołowiu dodajemy nieco  $\text{HCl}$ , tak aby chlorek ołowiu nie był jeszcze strącony i wprowadzamy ciekłą blaszkę srebrną, która powoli obraca się w roztworze zapomocą mechanizmu zegarowego. Taka blaszka w ciągu kilku godzin zbiera na sobie prawie całkowitą ilość obecnego w roztworze polonu. Jeżeli, obmywszy aktywną blaszkę, rozpuścimy ją w rozcieńczonym kwasie azotowym i strącimy srebro kwasem solnym, to polon zostanie w roztworze, podczas gdy chlorek srebra zachowa tylko nieznaczną ilość polonu, jeżeli

roztwór jest silnie kwaśny<sup>1)</sup>). Można również osadzać polon nie na srebrze, lecz na niklu lub miedzi, srebro jest jednak bardzo odpowiednie, gdyż łatwo następnie oddziela się od polonu. Metalowa blaszka, która zebrała znaczną ilość polonu powoduje w powietrzu silny zapach ozonu i żywo oświetla ekran o fosforyzującym siarczku cynku. W Instytucie Radowym w Paryżu otrzymujemy w praktyce bieżącej ilości polonu wynoszące około 0,001 mgr. i mogące wywołać prąd maksymalny 10000 jedn. elektrost. t. j. około kilku milionowych ampera.

Powyższa metoda wydobywania polonu z ampulek radonu pozwala otrzymać ten pierwiastek bez domieszek w roztworze kwasu solnego. Weszła ona w użycie niezbyt dawno, pozwalając na zmianę charakteru badań chemicznych nad polonem. Poprzednio bowiem badania te z konieczności skierowane były w stronę stopniowego oczyszczania produktów, zawierających polon, a otrzymanych z rudy. Z tego też punktu widzenia badane były pierwotnie własności chemiczne polonu. Rezultaty tych badań pozwalały przewidywać, że siarczek polonu nie jest rozpuszczalny w kwasach ani w siarczku amonu, że chlorek i azotan polonu rozpuszczają się w niezbyt rozcieńczonych kwasach, strącane są natomiast amonjakiem i że wreszcie polon zachowuje się jak pierwiastek szlachetny względem wielu metali, na których się osadza. Co do badań nad czystym polonem w minimalnych ilościach, przytoczyć możemy prace elektrochemiczne, mające na celu określenie potencjału polonu<sup>2)</sup>).

W ostatnich latach przeprowadzony został w Instytucie Radowym w Paryżu szereg doświadczeń ilościowych, mających na celu *dokładniejsze zrozumienie analogji między polonem a innymi pierwiastkami*<sup>3)</sup>. W doświadczeniach tych znana ilość polonu była dodawana do roztworu zawierającego znaną również ilość innego pierwiastka w warunkach określonej kwasowości (względnie zasadowości) roztworu o stałej objętości (2 cm<sup>3</sup>). Do tego roztworu dodawano następnie określoną objętość odczynnika (1 cm<sup>3</sup>) danej koncentracji, aby wywołać powstanie osadu. Po upływie odpowiedniego czasu osad oddzielano od przesączu i określano ilość polonu zarówno w osadzie jak i w przesączu, celem wyznaczenia ich stosunku. Otrzymujemy w ten sposób trzy grupy reakcji. I. Strącanie polonu z osadem jest prawie zupełne nawet gdy masa osadu jest minimalna (około 1 mgr.). Tak się rzecz ma z siarczkami, osadzanymi w roztworze kwaśnym. II. Podział polonu między osadem i cieczą zależy od masy osadu.

<sup>1)</sup> Późniejsze doświadczenia wykazały, że metodę tę można stosować do większych ilości (np. 50 — 100 gr.) ołowiu, zawierającego RaD, który można otrzymać bezpośrednio z rud uranowych.

<sup>2)</sup> Hevesy Phil. Mag. 23 192. Wertenstein. Soc. Sc. Varsovie 1917

<sup>3)</sup> J. Escher-Desrivières. Contribution à l'étude de la chimie du polonium. Thèses de doctorat. Paris 1926.

Naprzekład osad wodorotlenków bizmutu lub żelaza, strącony ługiem sodowym, zawiera tem więcej polonu im więcej jest osadu. III. Strącanie polonu z osadem jest bardzo ograniczone. Naprzekład chlorek srebra, strącony w roztworze azotowym nadmiarem kwasu solnego, nie zawiera praktycznie polonu.

Powszechnie znane zjawiska adsorbpcji sprawiają, że powyższe rezultaty bez bardzo dokładnego ich rozpatrzenia nie dają się bezpośrednio wyzyskać do celu określenia własności chemicznych polonu w stanie czystym. Zrozumiemy to jasno, rozważywszy, że naprzekład strącenie polonu roztworem ługu jest równie skuteczne, gdy adsorbentem jest  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  jak i w przypadku  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ; nawet węgiel, używany jako adsorbent w roztworze ługu, zachowuje się ilościowo bardzo podobnie do powyższych metali. Tak więc rola adsorbpcji jest niezawodnie bardzo wybitna, zaś adsorbpcja może być uważana jako wynik sił molekularnych, które mogą mieć charakter chemiczny, ale odnosząc się do cząsteczki, jako całości, nie koniecznie dają nam dokładne pojęcie o pokrewieństwie chemicznem jednego z wchodzących w grę jonów (tutaj polonu) z innymi.

Celem bliższego zbadania tej kwestji należy najpierw rozpoznać, w jakim stopniu otrzymane rezultaty mogą zależeć od całkowitej ilości użytego polonu. Pod tym względem doświadczenia okazały, że przy bardzo słabej koncentracji tego pierwiastka rezultaty otrzymane nie zależą od całkowitej jego ilości w granicach gdy ona odpowiada maksymalnemu prądowi 0,1 — 300 jedn. elektrst. (t. j.  $1,6 \cdot 10^{-11}$  gr. —  $4,8 \cdot 10^{-3}$  gr.).

Następnie należy zdać sobie sprawę do jakiego stopnia jest możliwe ustalenie kryterjum, pozwalającego rozróżnić reakcje i wyodrębnić z nich te, które wydają się najodpowiedniejsze do scharakteryzowania polonu. Kryterjum takie daje nam przede wszystkim charakter bardzo ogólny i zupełny niektórych reakcyj; uważam naprzekład za reakcję charakterystyczną polonu strącanie jego przez  $\text{H}_2\text{S}$  w kwaśnym roztworze, ponieważ zachodzi ono całkowicie przy pomocy minimalnych ilości jakichkolwiek pierwiastków, mających tę własność. Nie mogę zaś wyrazić przekonania, że wodorotlenek polonu jest nierozpuszczalny w alkalicznym roztworze, ponieważ strącenie polonu, jakkolwiek zupełne w różnych nawet warunkach przez amonjak, nie jest zawsze całkowite gdy użyć ługu sodowego, lecz zależy od koncentracji ługu, ilości osadu, a także od adsorbenta. Przy silnej koncentracji ługu znaczna ilość polonu pozostaje w roztworze. Doświadczenie wykazuje, że w takim roztworze (norm.  $\text{NaOH}$ ) polon osadza się elektrolitycznie na anodzie, a zatem jest prawdopodobnie w formie jonu złożonego (zapewne jeden z tlenków polonu).

Można przypuszczać, że w tym przypadku blizka analogja chemiczna związana jest z izomorfizmem i że zatem tutaj polon jest równomiernie rozmieszczony w ziarnach osadu. Gdy analogja chemiczna jest słaba

ma miejsce raczej adsorpcja powierzchniowa. Możemy przypuścić, że tak się rzecz ma w przypadku wodorotlenku polonu, osadzanego w obecności bizmutu, żelaza lub węgla, ponieważ osad taki zwraca część zabranego przezeń polonu jeżeli, oddzieliwszy go od pierwotnego płynu, zostawimy go w zetknięciu z nową ilością NaOH. Podobnie AgCl, który zaadsorbował pewną ilość polonu oddaje ją, gdy przemyć go kwasem solnym. Ażeby wyrazić liczbowo te dwójakie warunki zachowania się chemicznego polonu, można przypuścić, że chłonność oparta na izomorfizmie, wyraża się stałym stosunkiem procentowym między strąconym polonem i strąconym adsorbentem. Stosunek ten ( $K$ ), który równałby się jedności w przypadku izotopji, jest tutaj ułankowy. W razie adsorpcji powierzchniowej proporcja strąconego polonu wyraża się wzorem, do którego wchodzi masa osadu i natura roztworu. Całkowity wzór, dający proporcję strąconego polonu, jest zatem sumą dwóch wyrazów, z których jeden odpowiada mniej lub więcej ścisłej analogji chemicznej, a drugi adsorpcji powierzchniowej<sup>1)</sup>. Wchodzące w grę współczynniki można określić doświadczalnie. W ten sposób dla strącenia polonu z siarczkami bizmutu lub miedzi znajdujemy wartości  $K$  bliskie jedności; mała część tylko polonu jest tu na powierzchni ziarn, zaś znaczna większość znajduje się wewnątrz nich, co nam pozwala stwierdzić analogję siarczku polonu z siarczkami bizmutu i miedzi. Przeciwnie zaś w przypadku siarczków złota lub telluru doświadczalnie wykazało, że polon pozostaje na ich powierzchni.

Powyższe rozważania dają obraz kierunku dzisiejszych prac, mających na celu bliższe poznanie własności chemicznych polonu. Reasumując wyniki, możemy powiedzieć, że dzięki swemu siarczku polon przedstawia analogję z bizmutem, lecz przez swój wodorotlenek zbliża się raczej do telluru. Nie można jednak twierdzić, że polon zachowuje się jak homolog telluru, ponieważ siarczek jego, o ile dziś wiemy, nie rozpuszcza się w siarczku amonu. Sole polonu są niezawodnie rozpuszczalne w kwasach. Ogólnie można powiedzieć, że polon posiada indywidualność chemiczną, która nie identyfikuje się z żadnym z blizkich mu pierwiastków.

Dodajmy na zakończenie, że metoda, używana do badania reakcyj chemicznych polonu, może być stosowana z korzyścią do ogólnych prac nad zjawiskami adsorpcji. Możemy sądzić, że adsorpcja pierwiastków zwyczajnych podlega tym samym prawom, co adsorpcja pierwiastków radioaktywnych, lecz pomiar tych ostatnich jest wielokrotnie łatwiejszy niż pierwiastków zwykłych, gdy chodzi o małe ilości. Zważywszy na wielką różnorodność pierwiastków promieniotwórczych, można sądzić, że

<sup>1)</sup> J. Escher-Desriyères. Loc. cit. str. 48.

prace nad ich własnościami chemicznymi mogą być skierowane tak, aby dały lepsze poznanie zjawisk adsorpcji, o której tak mało jeszcze dokładnie wiemy, mimo wielkich ilości opracowanego materiału.

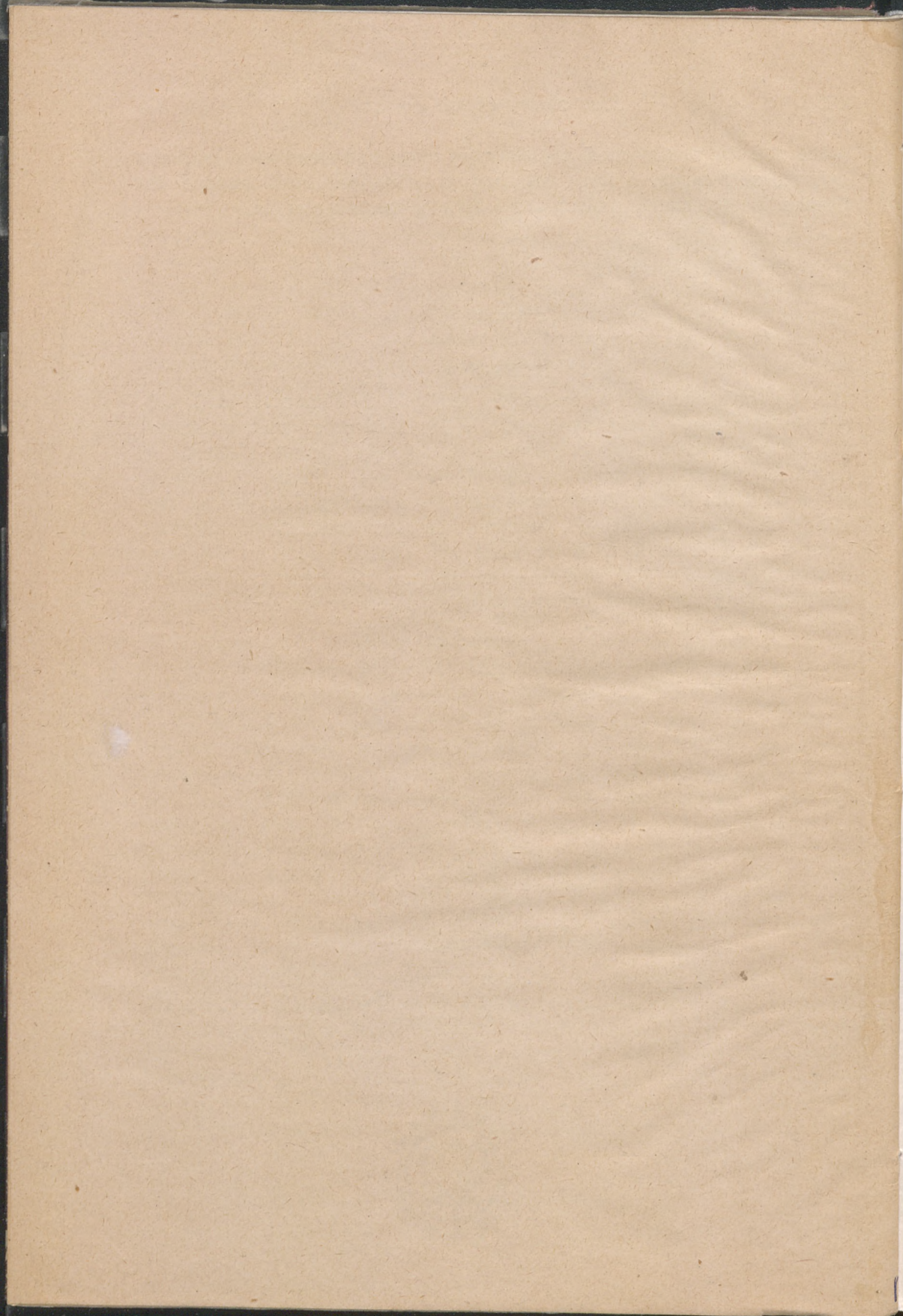
Paryż. Instytut Radowy,  
w czerwcu r. 1926.

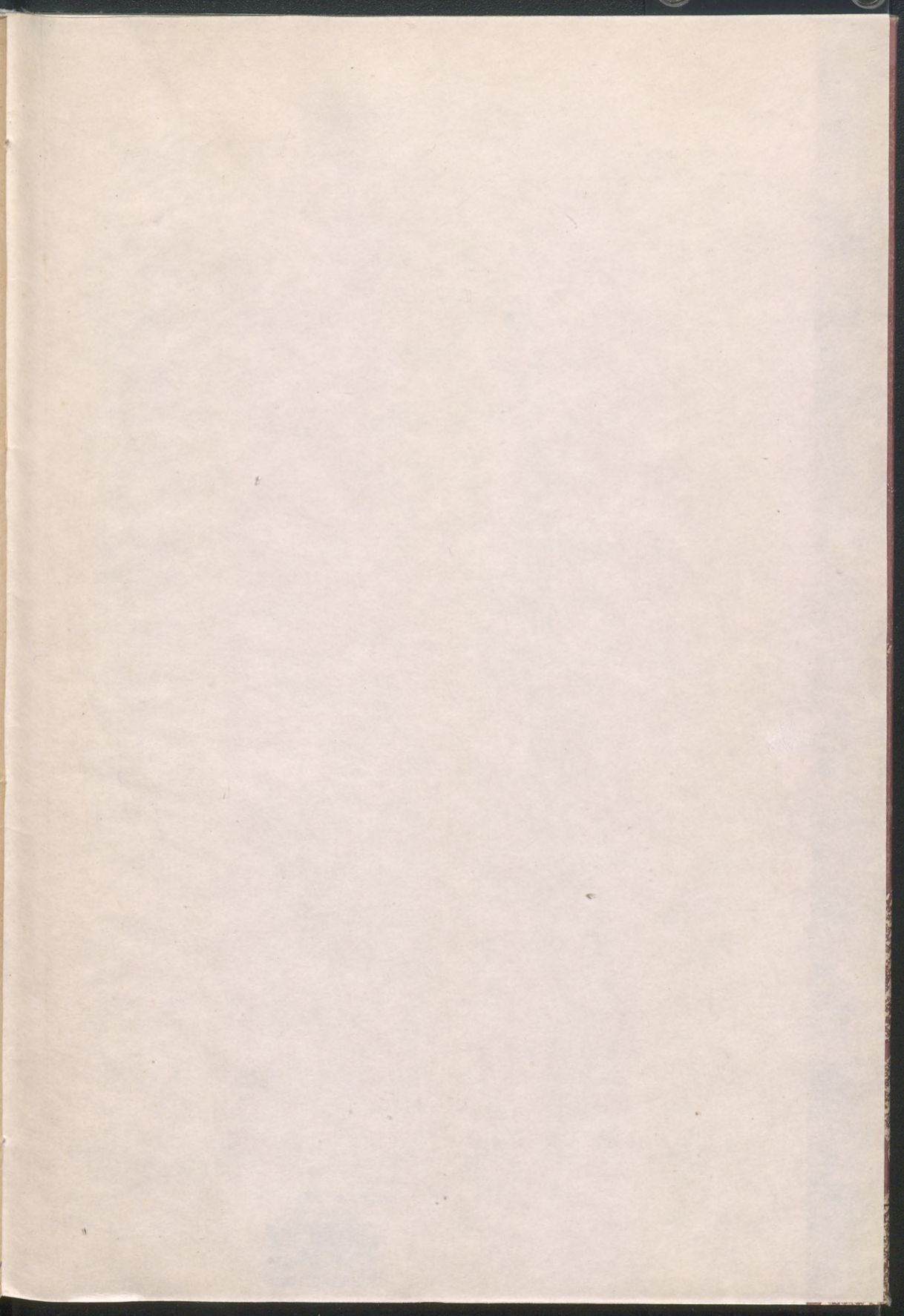
### Résumé.

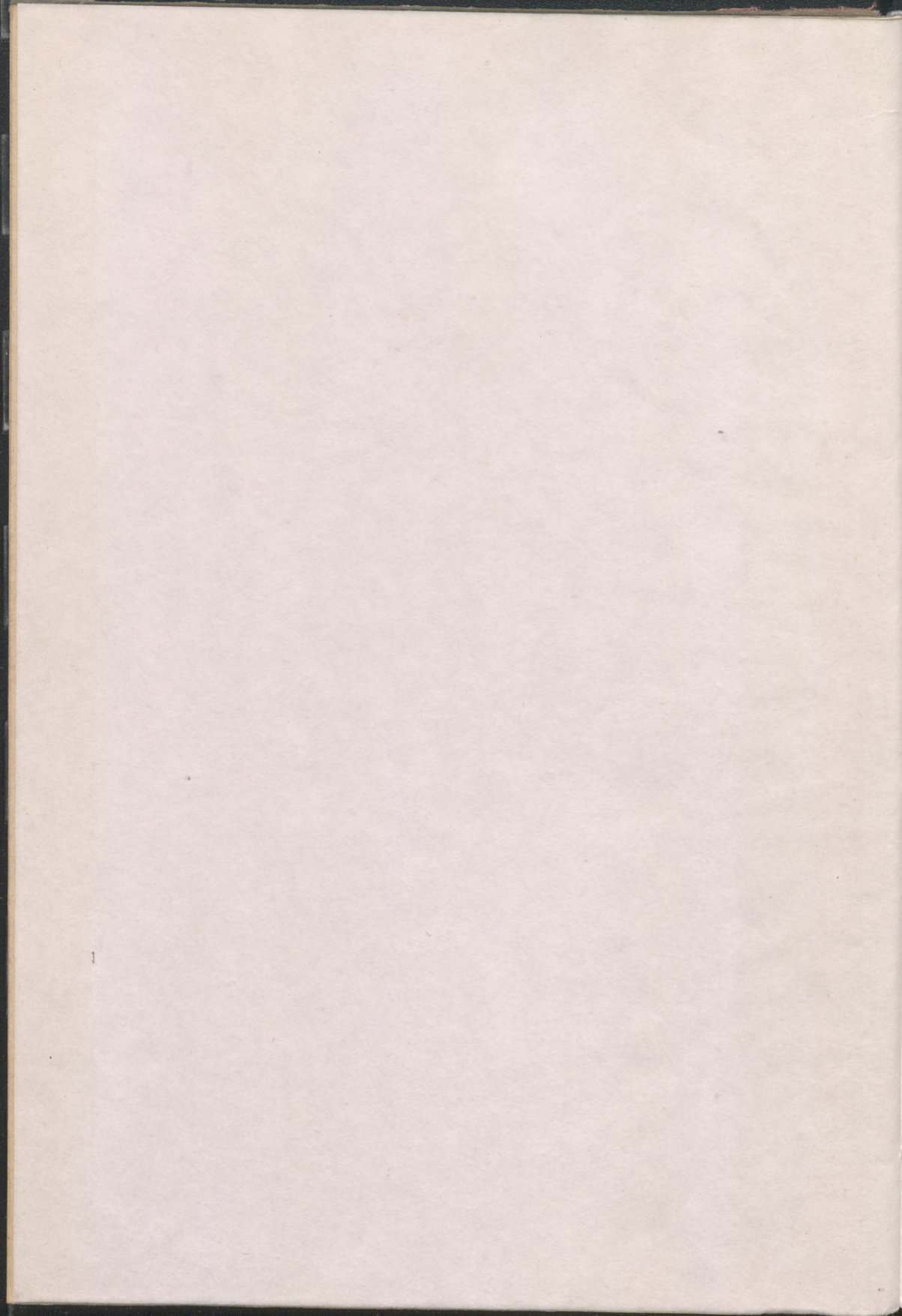
Le travail contient la description générale de l'état actuel de la chimie du polonium. Après avoir rappelé les recherches plus anciennes qui ont permis de prévoir la personnalité chimique de cet élément, on donne les méthodes d'obtention du polonium soit à partir du minerai, soit à partir du Radium D accumulé dans les ampoules d'émanation usagées. On décrit ensuite les résultats d'études quantitatives récentes faites à l'Institut du Radium de Paris sur l'entraînement du polonium dans des conditions déterminées et on indique comment ces résultats peuvent s'interpréter pour préciser notre connaissance des caractères chimiques du polonium.

Institut du Radium de Paris.  
Juin 1926.











Biblioteka Narodowa  
Warszawa



30001024220925

395074

