



Hosztafi Sándor

■ hosztafi.sandor@semmelweis.hu

Marie Curie doktori dolgozata és az 1903-as fizikai Nobel-díj

Első rész

2009-ben a *New Scientist* olvasói a tudományban leginspirálóbb és legnagyobb hatású nőket szavazhatták meg. A szavazatok alapján a lengyel–francia nemzetiségű Marie Skłodowska-Curie nagy fölénnyel lett első helyezett. Mind a mai napig ő az első, aki fizikai és kémiai Nobel-díjat kapott 1903-ban és 1911-ben, ezzel a mai napig egyedülálló módon két tudományágban is a Nobel-díj birtokosa lett. Az első női Nobel-díjas, mindeddig az egyedüli nő, aki kétszeres Nobel-díjas. A fizikai Nobel-díjat lényegében az 1903-ban megvédett doktori dolgozata alapján kapta.

Maria Skłodowska (1867–1834) Varsóban született, ahol általános és középiskoláit végezte. 1891-ben Párizsban, a Sorbonne-on tanult fizikát és matematikát. Híres tanárai voltak, a fizikaprofesszor G. Lippman, a matematikaprofesszor Henri Poincaré, és Émile Duclaux volt a kémiaprofesszora. 1893-ban fizikából, egy évvel később matematikából diplomázott. Marie Skłodowska a diplomamunkájában acélok mágneses tulajdonságait vizsgálta, és egy összejövetelel találkozott Pierre Curie-vel, akinek a segítségét kérte a dolgozat elkészítésében. Pierre Curie (1859–1906)

nemzetközileg ismert kutatónak számított, fivérével együtt felfedezték a piezoelektromos effektust, majd Pierre a fémek mágneses tulajdonságainak vizsgálatával szerzett tekintélyt, a mágnesesség és a hőmérséklet közötti egyik összefüggést írja le a Curie-törvény. Pierre Curie az École Municipale de Physique et de Chimie Industrielles intézetben végezte a kutatásait, és itt tanított fizikát. A mágnesesség vizsgálata, közös tudományos érdeklődésük, elmélyítette a kapcsolatukat Marie-val, és 1895 júliusában összeházasodtak. Még ebben évben Pierre Curie apja és Marie ösztönzésére megírta és megvédte a doktori dolgozatát [1,2]. 1896-ban megszületett Irène Curie (1904-ben Ève Curie), és a következő évben Marie, férje tanácsára, elhatározta, hogy megszerzi a doktori fokozatot. Marie Curie a doktori értekezésében Pierre Curie javaslatára a Becquerel által felfedezett uránsugárakat vizsgálta [3,4]. Mindketten előnyösnek találták, hogy a kutatási téma egészen újnak és vonzónak tűnt, a sugárak vizsgálatával senki sem foglalkozott, valamint a téma irodalma is csak Becquerel közleményeire korlátozódott.

Becquerel felfedezése

Wilhelm C. Röntgen 1895 decemberében számolt be arról, hogy az általa X-sugaraknak nevezett láthatatlan sugárzás hatására a Crookes-cső üvegfa foszforeszkál. A sugárzás fekete foltot hagyott a becsomagolt fényképezőlemezeken. 1896 januárjában a Francia Tudományos Akadémián ismertették a felfedezést, és felmerült a kérdés, hogy van-e összefüggés a foszforeszcencia és a sugárzás között. A Museum d'histoire naturelle fizikaprofesszora, Henri Becquerel [5] a foszforeszcenciát mutató anyagok fizikai kémiai tulajdonságait tanulmányozta, és megvizsgálta, hogy a napfény hatására foszforeszcenciát mutató vegyületek előidéznek-e valamilyen hatást a kétrétegű vastag fekete papírba csomagolt fényképezőlemezeken. Régóta ismert volt, hogy az uránsók foszforeszcenciát mutatnak, és ennek az élettartama 0,01 s. (Az urán sóinak foszforeszcenciáját már korábban H. Becquerel és apja, E. Becquerel is behatóan tanulmányozta.) Becquerel számos anyagot megvizsgált, de csak a kálium-uranilszulfát $[K_2UO_2(SO_4)_2]$ esetén észlelt feketedést a fényérzékeny lemezen.

Henri Becquerel korszakalkotó felfedezése akkor esett meg, amikor 1896 februárjában előkészítette következő kísérleteit, de a felhős idő miatt elmaradt a napfényen való besugárzás, ezért az uránsókat tartalmazó fotolemezeket sötét helyen tárolta több napon át. Egy ilyen lemezt azonban előhívott, és meglepődve

tapasztalta, hogy a napfény besugárzása nélkül is létrejött a fekete folt a fényérzékeny lemezen [5,6]. Ha a csomagolópapíron az uránsó alá fémpénzt helyezett, a lemezen megjelent az érme körvonala, lenyomata. Későbbi kísérletei során kiderült, hogy a foszforeszcenciát nem mutató zöld urán(IV)sók vagy az urán-oxid és a fémurán is ugyanilyen láthatatlan sugárzást bocsátanak ki. Amennyiben az uránsókat hosszabb ideig sötét helyen tárolta, azt tapasztalta, hogy az aktivitásuk nem változik időben.

Becquerel megállapította, hogy az urán sugárzása a feltöltött elektroszkópot kisütötte, azaz a levegőt vezetővé tette. Az uránsugarak további vizsgálatai alapján megállapította, hogy a sugárak áthatolnak a vastag kartonpapíron, az üveglemezen vagy a vékony fémllemezen is. Mint fizikus Becquerel nem tudta értelmezni, hogy az urán spontán módon folyamatosan sugároz, és honnan jön ez a kimeríthetetlennek látszó energia. Az eredmények nem igazolták a termodinamika Carnot-féle első főtételét, és nem voltak összhangban az energiamegmaradás törvényével. Becquerelnek számos hibás következtetése, tévedése volt, itt említhetjük meg, hogy kísérletei alapján az uránsugarak megtörnek, visszaverődnek és polarizálódnak, és ez jelentős eltérés a röntgensugaraktól. Rutherford és Brooks mérései 1902-ben ezt cáfolták, vagyis az uránsugarak a röntgensugárzáshoz hasonlóan viselkednek. Becquerel a Nobel-díj-ünnepségen tartott előadásában elismerte, hogy hibázott.



Becquerel 1896-ban kilenc, 1897-ben két beszámolóban ismertette megfigyeléseit, a Comptes rendus akadémiai értesítőben. Ezután a Zeeman-effektussal foglalkozott, majd 1899 és 1901 között további hét beszámolója jelent meg a radioaktivitásról az akadémiai értesítőben. Ekkor a Curie házaspártól kapott rádium-klorid-mintákkal végezte a kísérleteit.

Becquerelt még a Nobel-díj odaítélése előtt azzal vádolták meg, hogy Niépce kísérleteit ismételte meg anélkül, hogy erre hivatkozott volna [6]. Niépce de Saint-Victor [6,7] amatőr fényképész volt, aki a fényképezés feltalálója, Joseph Nicéphore Niépce unokafivére volt. Niépce vizsgálta az urán sóinak alkalmazhatóságát a fényképezésben, elsősorban másolatok készítésében. Urán-nitrát-oldattal impregnált kartonpapírt helyezett a fényérzékeny lemezre, melyen sötét folt keletkezett. Nem volt különbség abban, hogy az uránsót előzőleg a napfényen vagy sötét helyen tartotta. Nemcsak az urán-nitráttal, de a borkő-savval átitatott kartonpapír is sötét foltot adott a fényérzékeny lemezen. Az uránsók ezen aktivitását „elraktározott” fényeffektussal magyarázta. A fényérzékeny lemezen megjelent az urán-nitrát-oldattal a kartonra rajzolt ábra vagy írás tükörképe.

Niépce a híres szerves kémikus, M. Chevreul támogatásával 1861-ben öt beszámolót jelentetett meg a *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* lapban.

Niépce kísérleteit később többen próbálták sikertelenül megismételni. A reprodukciót befolyásolta, hogy Niépce nedves kollódiumlemezeket használt, melyeket később felváltott a száraz fényképezőlemez. Becquerel 1896-ban és 1897-ben megjelent beszámolóit után több összefoglaló közlemény és könyv jelent meg, melyekben a szerzők kiemelték, hogy Niépce és Becquerel kísérletei lényegében hasonlóak, vagyis Becquerel ismerte Niépce megfigyeléseit. Többen plágiummal vádolták Becquerelt, még 1905-ben, a Nobel-díj elnyerése után is. Becquerel nem reagált ezekre a vádakra, majd a radioaktivitásról írt könyvében utalt rá, hogy ismerte Niépce kísérleteit. Becquerel kritikusi talán szándékosan elfelejtették összehasonlítani a két kísérleti beállítás különbözőségeit, azaz Becquerel a fényérzékeny lemezt becsomagolta, és a kartonpapíron áthatoló sugárzást tapasztalt fizikusként vizsgálta. Emellett első közleményeiben a láthatatlan sugárzást a foszforeszcenciának tulajdonította.

Marie Curie célul tűzte ki az uránsugarak tulajdonságainak a vizsgálatát, és megfogalmazta a következő kérdést: csak az urán az egyetlen kémiai elem, amely ilyen sugárzást kibocsát? Ugyancsak izgalmas kérdés volt az urán által emittált, kimeríthetetlennek látszó energia eredete, mivel ez sértette a termodinamikai Carnot-tételt, mely szerint az energia átalakítható, de soha nem hozható létre és nem semmisíthető meg. Marie Curie Pierre Curie Intézetében kezdett el dolgozni 1897 decemberében, egy korábban műhelynek használt helységben, ez volt a laboratóriumuk.

Az első közlemény

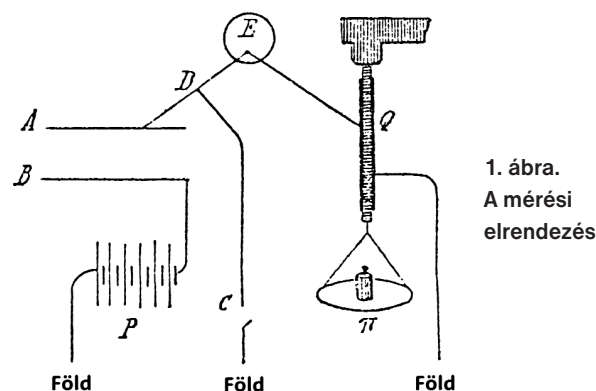
A sugárzás intenzitásának mérésére a fényképezőlemez vagy az elektroszkóp nem volt használható, mivel ezek a módszerek csak kvalitatív vizsgálatokra alkalmasak, ezért az uránsugarak által a levegőben előidézett elektromos vezetőképességet (ionizáció) mérték.

Pierre Curie olyan mérőműszert tervezett, amely lehetővé tette extrém kicsiny áramerősségek (10^{-11} A) mérését (1. ábra). A módszer azon alapult, hogy az uránsugarak elektromos vezetővé tették a levegőt, és a mérés során két párhuzamosan elhelyezett, vízszintes rögzített fémlemez (kondenzátor) alsó lemezén (B) oszlatták el az egyenletesen az uránsót. Ehhez a lemezhez egy 100 volt feszültségű áramforrást kapcsolnak, az áramforrás másik elektródját földelték. A felső lemezt (A) egy kvadráns elekt-



Marie Curie 1903-ban

(Curie Museum (ACJC gyűjtemény) / Henri Manuel)



rométerhez kötötték, a vezeték a D ponton egy kapcsolón keresztül szintén földelték. Amikor a lemezek között potenciálkülönbség lépett fel, a levegő vezetőképessége miatt az áramkör zártult és a két lemez között gyenge elektromos áram folyt. Ha a C pontban a kapcsolatot megszakították, a felső lemez elektromossággal töltődött, és ez kitérítette az elektrométert. Ezt az áramot kompenzálták a Pierre Curie által szerkesztett piezoelektromos mérleg segítségével, ahol egy kvarclemez feszítésével (nyújtásával) elektromos áram keletkezett, amelynek iránya ellentétes volt



az ionizáció által létrejött áramával. Kompenzáláskor a kondenzátoron folyó áram és a kvarclemesz nyújtásával keletkező áram egyenlő. A nyújtást meghatározott tömegű súlyokkal érték el, és a piezoelektromos mérleget is összekötötték az elektrométerrel. Lemérhető tehát abszolút értékben adott idő alatt a kondenzátoron áthaladó elektromosság mennyisége és ezáltal az áramerősség értéke. Az ionizáció által keletkező áram nagyságrendje arányos a sugárzás intenzitásával. Az áramerősséget az idő függvényében ábrázolva telítési görbét kaptak, ez az ionizációs áramerősség [3,8].

Marie Curie számos vizsgálati mintát gyűjtött a környező kémiai intézetekből és múzeumokból: különböző fémeket, ezek sóit és ásványokat. A laboratóriumi jegyzőkönyvek szerint 1897 decemberében kezdett a doktori munkához, először az árammérő készülék használatát gyakorolta, ezután kezdett a mérésekhez. A fémek közül 12 db ritkaföldfémét vizsgált, de egy sem mutatott aktivitást. Ugyanakkor gyorsan figyelemre méltó megfigyelést tett: az urán mellett talált egy másik kémiai elemet, a tóriumot, amely emittált Becquerel-féle sugarakat – a tórium az uránhoz hasonlóan sötét foltot eredményezett a becsomagolt fényképezőlemezeken. A tórium-oxid sugárzására kb. az uránnal azonos intenzitást mért. A különböző uránvegyületeket (oxid, uránsók) vizsgálva megállapította, hogy a vegyület aktivitása (a sugárzás intenzitása) annál nagyobb, minél nagyobb az urántartalma. Moissan professzor a rendelkezésére bocsátott közel 100% tisztaságú fémurán (minimális szén tartalmú fémurán): a fémuránra mért intenzitást standardnak tekintette, és a többi minta aktivitását ehhez viszonyította. Megállapította, hogy a sugárzás emissziója az urán atomjainak specifikus tulajdonsága, amely valamennyi vegyületre érvényes függetlenül a kémiai összetételtől (1. táblázat).

1. táblázat. Telítési áramerősségek

Minta	Áramerősség, pikoamper
Fémurán	24
Zöld urán-oxid, U_3O_8	18
Urán-nitrát, kálium-uranil-szulfát	~12
Kalkolit ásvány	52
Mesteréges kalkolit	9
Tórium-oxid, 0,22 mm réteg	22
Tórium-oxid, 6 mm réteg	53
Uránszurokérc, Johanngeorgenstadt	83
Uránszurokérc, Joachimsthal	67

Az uránásványok vizsgálata nem várt eredményekhez vezetett: a két uránszurokérc kb. háromszor aktívabb volt, mint a fémurán. Ugyanilyen kiugró értéket mért a kalkolit ásvány, $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2$ esetén is, de ha a kalkolitot urán-nitrát, réz-foszfát és foszforsav reakciójában állította elő, a mesterséges kalkolitra mért intenzitás ugyanakkora volt, mint az uránsókra mért intenzitás. A szurokérc és a kalkolit esetében mért kiugró intenzitásokat Marie Curie azzal magyarázta, hogy feltehetően olyan kémiai elemet tartalmaznak, melynek sugárzásintenzitása jóval felülmúlja az urán esetén mért intenzitást. Eredményeit 1898 áprilisában jelentette meg a *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* folyóiratban, Marie Skłodowska-Curie volt az egyedüli szerző. Feltehetően Pierre Curie szerényen hátrább húzódott, pedig a mérési módszer kidolgozásával az érdemei elévülhetetlenek.

Időközben kiderült, hogy egy német fizikus, Gerhardt C. Schmidt februárban megjelentetett cikkében beszámolt arról a megfigyeléséről, hogy a tórium is emittál Becquerel-sugarakat [9]. Schmidt felfedezése véletlenszerű volt, mivel a kutatási témája a foszforeszcencia és a fluoreszcencia vizsgálata volt. Megismételte Becquerel kísérleteit, és ekkor felmerült benne a kérdés, hogy más kémiai elem is bocsát-e ki Becquerel-sugarakat. Számos vegyületet és ásványt megvizsgált, és felfedezte, hogy a tórium is kibocsát láthatatlan sugarakat, melyek sötét foltot hagynak a fényképezőlemezeken, valamint kisütik a feltöltött elektroszkópot. Eredményeit az *Annalen der Physik und Chemie* folyóiratban publikálta. Schmidt később egyoldalas beszámolóban közölte a dolgozat összegzését a *Comptes rendus* folyóiratban is, hogy biztosítsa felfedezésének prioritását.

A polónium felfedezése

Az első közlemény lényegében kijelölte a munka folytatását, a cél az uránnál sokkal nagyobb aktivitást mutató kémiai elem izolálása volt szurokércből. 1898 áprilisában Marie Curie eredményeit látva Pierre Curie félbehagyta saját kutatómunkáját, és bekapcsolódott az új elem keresésébe. A kutatómunka viszont elsősorban kémiai jellegű volt, és a vizsgálatokhoz segítséget nyújtott a Fizikai Kémiai Intézet munkatársa, Gustave Bémont, aki vegyészgyakornok volt az intézetben. Később a projekthez csatlakozott egy másik vegyész munkatárs, André Debierne, aki a továbbiakban is Marie Curie munkatársa maradt. Debierne 1900-ban publikálta egy új radioaktív kémiai elem, az aktínium izolálását a szurokércből.

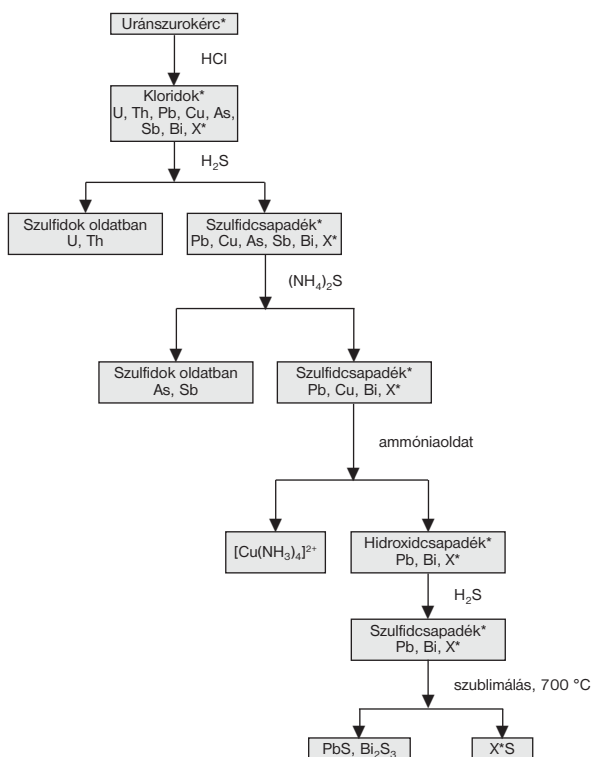
Marie Curie 1891-ben Varsóban, egy illegális „repülő egyetemen”, analitikai kémiai kurzuson vett részt a műszaki és mezőgazdasági múzeumban, ahol laboratóriumi gyakorlaton szerzett kémiai ismereteket, például az ásványok analíziséről. Az előadásokat lengyel nyelven tartották, amit az orosz hatóság tiltott és büntetett. A laboratóriumot egy rokona, Józef Boguski vezette, aki korábban Mengyelejev intézetében (Szentpétervár) volt aszisztens.

Az 1898 júliusában megjelent közlemény címe „Egy új radioaktív anyagról, amit a szurokérc tartalmaz” [10]. A szerzők P. és M. Curie, és itt használták először a radioaktivitás elnevezést az uránsugárzásra. Az új kémiai elem izolálására tett kísérletekben 100 g szurokérc állt rendelkezésükre. A szakirodalomban már ismertek voltak a módszerek a szurokérc feltárására, az urán kivonására és a kémiai összetétel vizsgálatára. Tulajdonképpen a G. Fresenius által kidolgozott minőségi kémiai analízist kellett alkalmazni az egyes komponensek kinyerésére. Mivel a feltételezett új elemet addig a klasszikus minőségi analízis módszerével nem tudták kimutatni, Marie Curie az eredeti közleményben és a doktori dolgozatában hangsúlyozta, hogy a módszer, amit alkalmaztak, teljesen új a kémiai kutatásban, mivel a radioaktivitást használták nyomjelzésre. Az egyes komponensek elválasztását analitikai kémiai reakciókkal végzik, de minden frakció radioaktivitását mérik. Ily módon megismerhetők a keresett radioaktív elem kémiai tulajdonságai, és az elválasztás során a növekvő radioaktivitás jelzi, hogy bizonyos frakciókban a keresett elem koncentrációja is nő.

A szurokércet először megőrölték, majd sósavval feltárták, de az aktivitás az oldhatatlan szilárd maradékban maradt. Ezt nátrium-karbonáttal és nátrium-hidroxiddal ömlesztették, majd az ömledéket sósavban feloldották. A savas oldatba kén-hidrogént bevezetve nagy aktivitású szulfidcsapadékot kaptak, a szűrletben



kevés urán maradt, amit nem használtak. A szulfidcsapadékot ammónium-szulfiddal kezelve az arzén és az antimon szulfidjai feloldódtak, a nem oldódó szulfidokat (ólom, réz, bizmut, X) salétromsavban feloldották. Ezt a savas oldatot kétféle módszerrel dolgozták fel: a) a savas oldatból újra leválasztották kén-hidrogénnel a szulfidokat, és a réz, az ólom, a bizmut és az X elem szulfidjainak a keverékét 700 °C-on vákuumban szublimálták (2. ábra). A vákuumcső forró zónájában voltak az ólom és a bizmut szulfidjai, míg a hidegebb részen, vékony, filmszerű bevonatként találták meg az X elem szulfidját.



2. ábra. A polónium izolálása

A b) módszer szerint a salétromsavas oldathoz kénsavat adtak, ekkor az ólom-szulfát-csapadék levált, a réz, a bizmut és az X elem szulfátja oldatban maradt. Az oldatot ammóniával lúgosítva a réz komplexként oldódik, a bizmut-hidroxid- és az X csapadékot szűrték, sósavban feloldották és bepárolták. A bizmuttól nem sikerült megszabadulni, viszont csak ebben a frakcióban mértek jelentős radioaktivitást. A mérések szerint a salétromsavas oldatból leválasztott szulfidcsapadék 150-szer nagyobb aktivitást mutatott, mint az urán. A vákuumszublimációval kapott fekete lerakódás aktivitása már 330-szor felülmúlta az urán aktivitását. A további tisztítással sikerült olyan mintát preparálni, amely 400-szor nagyobb aktivitású volt, mint az urán. Mivel az analitikai kémiai elválasztások eleve kizárták, hogy a bizmuton kívül más kémiai elemet is tartalmaz az X anyag, a Curie házaspár szerint bizonyítható, hogy a szurokércből kinyert anyag egy olyan fém, melyet eddig még nem írtak le, és kémiai tulajdonságai hasonlóak a bizmut kémiai tulajdonságaihoz. Ha ennek a fémnek a létezése igazolást nyer, javasoljuk, hogy polóniumnak nevezzék el, egy-ünk hazájának a neve után – írták. A polónium neve és vegyjele 1898. július 13-án jelent meg először a laboratóriumi jegyzőkönyvben Pierre Curie kézírásával. (A polónium elnevezés ugyanakkor provokatív is volt, mivel a független lengyel államot 1795-ben felosztották a Habsburg Birodalom, Poroszország és Oroszország között.)



A Curie házaspár 1900-ban

A polónium – mint új kémiai elem – felfedezése egyedülálló volt a kémia történetében, mivel a fémeket nem tudták elkülöníteni a bizmuttól, kizárólag a radioaktivitása utalt a létezésére. A kémiában íratlan szabály volt, hogy amennyiben felfedeztek egy új elemet, vizsgálni kellett a reakcióit, új vegyületeket kellett előállítani. Az új elem atomtömegét is kötelező volt meghatározni, valamint vizsgálni kellett a spektrális jellemzőket. A polónium esetében Eugène Demarçay végzett vizsgálatokat, de nem talált semmilyen jellegzetes új vonalat a spektrumban. Ezek kiábrándító eredmények voltak, a Curie házaspár megfogalmazása szerint ezek a tények nem támogatják az új fém létezésével kapcsolatos elképzeléseket. Amennyiben feltételezzük, hogy a szurokérc 80% uránt tartalmaz, kiszámítható, hogy – az urán-238 izotóp és a polónium-210 izotóp radioaktív bomlási egyensúlya alapján – 100 g szurokérc kb. 6 nanogramm polóniumot tartalmaz. Ennek a spektroszkópiai kimutatása a módszer érzékenysége miatt nem lehetséges, csak a nagyobb koncentrációk esetén alkalmazható. A polónium elválasztását nehezítette továbbá a polónium-210 tömegszámú izotóp 138 napos felezési ideje, vagyis a frissen preparált anyag fokozatosan veszít az aktivitásából, ezt már Marie Curie is tapasztalta. (Marie Curie a francia publikációval egy időben értesítette a lengyel tudományos közvéleményt az új elem felfedezéséről, az eredeti cikk rövid változata megjelent Varsóban, a *Światło* folyóiratban.) A polónium felfedezése után 4 évvel, 1902-ben a Curie házaspár a radioaktív elemek fizikai tulajdonságait foglalta össze, és maguk is reménytelennek látták, hogy a polónium izolálása valaha sikerülhet, ezért az elem létezését is kétségesnek tartották [11]. 1902-ig más kutatócsoport nem kísérelte meg a polónium izolálását, de számos kutató, például Ernest Rutherford kétségbe vonta a polónium létezését. ●●●

IRODALOM

- [1] Radnóti K.: Magyar Kémikusok Lapja (2017) 72, 350–353.
- [2] Radnóti, K.: Fizikai Szemle (2017) 67, 384–387.
- [3] Wolke, R. L.: Marie Curie's doctoral thesis: Prelude to a Nobel Prize. J. Chem. Educ. (1988) 65, 561–573.
- [4] Adloff, J. P., MacCordick, H. J.: The dawn of radiochemistry. Radiochimica Acta (1995) 70/71, 13–22.
- [5] Walton, H. E.: The Curie-Becquerel story. J. Chem. Educ. (1992) 69, 10–15.
- [6] Genet, M.: The discovery of uranic rays: A short step for Henri Becquerel but a giant step for science. Radiochimica Acta (1995) 70/71, 3–12.
- [7] Habashi E.: Niepce De Saint-Victor and the discovery of the radioactivity. Bull. Hist. Chem. (2001) 26, 104–105.
- [8] Curie-Skłodowska, M.: Comptes rendus (1898) 126, 1101–1103.
- [9] Badash, L.: The discovery of thorium's radioactivity. J. Chem. Education (1966) 43, 219–220.
- [10] Curie, P., Curie, M.: Comptes rendus (1898) 127, 175–178.
- [11] Curie, P., Curie, M.: Comptes rendus (1902) 134, 85–87.