

# DO URÂNIO AO RÁDIO: OS CURIE E OS NOVOS ELEMENTOS RADIOATIVOS

Roberto de Andrade Martins\*

## 1 INTRODUÇÃO

No ano de 1898 Marie e Pierre Curie publicaram seus primeiros estudos sobre o fenômeno que chamamos de radioatividade, estabelecendo a descoberta de três novos elementos radioativos: tório, polônio e rádio. Além da descoberta desses elementos radioativos, a pesquisa dos Curie estabeleceu uma metodologia de pesquisa que passou a ser utilizada por outros pesquisadores, e alterou a interpretação que Becquerel havia proposto para a emissão de radiação pelo urânio. Este artigo descreverá essas pesquisas iniciais dos Curie em seu contexto histórico, procurando identificar o papel desempenhado pela instrumentação que eles utilizaram e pelas hipóteses que guiaram sua investigação<sup>1</sup>.

Como apêndice a este artigo, apresentamos uma tradução dos três curtos artigos apresentados pelos Curie à Academia de Ciências de Paris em 1898.

## 2 O PRIMEIRO ARTIGO

No dia 12 de abril de 1898 Gabriel Lippmann leu diante da Academia de Ciências de Paris a primeira comunicação de Marie Curie. O trabalho apresentado era bastante curto – apenas três páginas – e descrevia de forma clara os principais resultados obtidos (CURIE, 1898a). No entanto, a estrutura do artigo não refletia a seqüência das idéias e dos experimentos realizados por ela. É preciso analisar os cadernos de laboratório de Marie Curie e algumas de suas publicações posteriores para compreender o trabalho que ela estava realizando. Mas vejamos inicialmente como o artigo apresentava seu trabalho:

Utilizando o método elétrico (medida da condutividade elétrica do ar) Marie Curie havia examinado um grande número de compostos de urânio e havia determinado que todos eles emitiam radiações ionizantes, de uma intensidade proporcional à quantidade de urânio que continham. Isso indicava que a emissão de radiação não era um fenômeno associado à estrutura molecular ou cristalina das substâncias em questão e dependia apenas da quantidade de urânio presente. Mais especificamente, a autora menciona que a radiação dependia da quantidade de *átomos de urânio* presentes, apontando assim o ponto de vista que estava orientando seu trabalho.

Pesquisando sistematicamente outras substâncias, Marie Curie notou que o tório e seus compostos também emitiam radiações ionizantes – até mesmo mais intensas do que o urânio metálico. Quanto aos outros elementos químicos testados, ela indicou que o cério, o nióbio e o tântalo também pareciam fracamente ativos. Já se sabia que o fósforo branco também era capaz de ionizar o ar, mas Marie Curie apontou que outras formas do fósforo (fósforo

---

\* Grupo de História e Teoria da Ciência, DRCC-IFGW-UNICAMP, Caixa Postal 6059, 13081-970 Campinas, SP. E-mail [rmartins@ifi.unicamp.br](mailto:rmartins@ifi.unicamp.br)

<sup>1</sup> Este artigo é um complemento do trabalho: MARTINS, Roberto de Andrade. As primeiras investigações de Marie Curie sobre elementos radioativos (a ser publicado).

vermelho, ou fosfatos) não produziam o mesmo efeito, e que portanto provavelmente se tratava de um fenômeno de natureza diferente.

Note-se que, baseando-se no único exemplo anteriormente conhecido – o urânio – os critérios que utilizados neste artigo para identificar o fenômeno em questão foram: (1) as substâncias em questão devem ionizar o ar, ou seja, torná-lo condutor de eletricidade; e (2) todos os compostos do elemento químico devem produzir efeitos semelhantes.

Examinando diversos minerais Marie Curie notou que, como era de se esperar, todos os minerais que continham urânio e tório emitiam as radiações ionizantes. Porém, de modo surpreendente, observou que alguns minerais produziam radiações mais intensas do que o urânio ou o tório puros. A calcolita natural, por exemplo, era duas vezes mais ativa do que o urânio metálico. Isso contrastava com os resultados anteriores que indicavam que a intensidade de radiação era proporcional à quantidade de tório ou de urânio dos compostos. Para verificar se esse resultado era devido à natureza química dos minerais, Curie sintetizou um dos minerais, a calcolita (fosfato cristalizado de cobre e de urânio) a partir de substâncias químicas puras e notou que essa calcolita artificial era tão ativa quanto outros sais de urânio, e menos ativa do que o urânio puro, não tendo portanto atividade tão grande quanto o mineral. Marie Curie conjecturou que esses minerais deviam conter algum outro elemento desconhecido, mais ativo do que o urânio.

O artigo menciona também alguns experimentos fotográficos e medidas de absorção das radiações do tório e do urânio por lâminas finas. Por fim, apresenta uma comparação entre as radiações emitidas pelo tório e pelo urânio com os raios X secundários, produzidos quando os raios X emitidos por um tubo de Crookes atinge um metal (especialmente metais pesados, como o chumbo).

### 3 O PONTO DE PARTIDA DAS PESQUISAS

Costuma-se descrever o primeiro artigo de Marie Curie sob um ponto de vista empirista ingênuo: sabendo que o urânio emitia espontaneamente radiações penetrantes, Curie teria feito uma busca sistemática procurando se outros elementos químicos também emitiam radiações semelhantes; descobriu que o tório também emitia radiações; e tendo percebido que alguns minerais do urânio eram mais ativos do que o próprio urânio puro, iniciou a busca de algum elemento químico desconhecido nesses minerais – o que levou logo depois à descoberta do polônio e do rádio.

Descrito dessa forma, o trabalho de Marie Curie se torna banal: qualquer outra pessoa poderia ter feito o mesmo tipo de busca sistemática e chegado à mesma conclusão. Mas devemos nos lembrar, em primeiro lugar, que Henri Becquerel havia descoberto *dois anos antes* que o urânio emitia radiações penetrantes, mas não fez esse tipo de busca sistemática. Por que motivo Becquerel não procurou outros elementos ativos, e Curie fez essa busca?

Bem, depois de descobrir que alguns compostos do urânio emitiam radiações penetrantes, Becquerel *procurou* outras substâncias que também tivessem propriedades semelhantes. Porém, em vez de fazer uma busca sistemática, ele apenas estudou alguns compostos *luminescentes* conhecidos (sulfeto de zinco, sulfeto de cálcio, etc.)<sup>2</sup>. Por que? Porque ele os compostos do urânio com os quais ele havia observado pela primeira vez a emissão de radiação penetrante eram fosforescentes, e Becquerel acreditava que o fenômeno que ele

---

<sup>2</sup> BECQUEREL, 1896c. Ver MARTINS, Hipóteses e interpretação experimental: a conjectura de Poincaré e a descoberta da hiperfosforescência (a ser publicado).

havia descoberto era um tipo de fosforescência invisível (BECQUEREL 1896a, 1896b). Assim, não havia motivo para pesquisar sistematicamente todos os elementos químicos, mas apenas algumas substâncias que fossem luminescentes. Por outro lado, acreditando que o urânio fosse um elemento *sui generis*, por causa de algumas propriedades de seu espectro que havia estudado (MARTINS, 1997), Becquerel não insistiu muito na busca de outras substâncias com propriedades semelhantes.

Assim, a interpretação que Becquerel dava ao fenômeno que ele próprio havia descoberto não estimulava a pesquisa de outros elementos semelhantes. Por que motivo, então, Marie Curie fez esse tipo de busca?

Para compreender o ponto de partida de Marie Curie é interessante notar como ela interpretava o trabalho que havia sido realizado por Henri Becquerel. As comunicações por ela apresentadas no decorrer de 1898 à Academia de Ciências são muito curtas, não contendo nem uma revisão da literatura nem informações históricas. No entanto, após a descoberta do polônio e antes da descoberta do rádio, Marie Curie redigiu um trabalho mais detalhado, que foi publicado apenas no dia 30 de janeiro de 1899 na *Revue Générale des Sciences* (CURIE, 1899). Um artigo com conteúdo semelhante foi publicado ainda em 1898, em polonês, em uma revista sobre fotografia chamada *Światło* (CURIE, 1898b)<sup>3</sup>. O artigo polonês foi escrito no início de outubro [*Pazdziernik*] e recebido pela redação da revista no dia 18 de outubro (CURIE, 1898b, p. 56). É bem provável que o artigo em francês, publicado em janeiro de 1899, tenha sido escrito na mesma época.

Marie Curie estava ciente de que os estudos de Becquerel haviam tido por ponto de partida a conjectura de Poincaré de que todos os corpos luminescentes poderiam emitir raios X. Pouco depois da publicação dessa sugestão Gaston Niewenglowski e Charles Henry comunicaram à Academia de Ciências de Paris que haviam detectado radiações penetrantes emitidas pelo sulfeto de cálcio e pelo sulfeto de zinco fosforescentes. Becquerel estava procurando o mesmo tipo de fenômeno quando investigou um sal de urânio fortemente fosforescente, o sulfato duplo de urânio e potássio. Eis como Marie Curie descreve esses estudos de Becquerel:

O Sr. Becquerel fez experiências análogas [às de Niewenglowski e Henry] com sais de urânio, alguns dos quais são fluorescentes. Ele obteve impressões fotográficas através do papel negro com o sulfato duplo de urânio e potássio. O Sr. Becquerel acreditou inicialmente que esse sal, que é fluorescente, se comportava como os sulfetos de zinco e de cálcio. Mas a seqüência de seu trabalho sobre os compostos de urânio mostrou que a analogia era apenas aparente. É verdade que os sais de urânio agem sobre as placas fotográficas, e que essa ação pode se produzir através de corpos opacos, tais como o papel negro, alumínio, etc.; mas esse fenômeno não está associado de forma alguma à fosforescência. O urânio e todos os seus compostos, fluorescentes ou não, agem igualmente, e o urânio metálico é o mais ativo. Ainda mais, o Sr. Becquerel encontrou que a luz não é necessária, e que colocando os compostos de urânio na obscuridade completa, eles continuam a impressionar as chapas fotográficas durante anos. Não havia aí portanto um fenômeno análogo à fluorescência, mas um fenômeno completamente novo (CURIE, 1899, p. 41).

---

<sup>3</sup> Segundo a filha de Curie, o manuscrito foi enviado por Marie a Joseph Boguski, que dirigia um laboratório no Museu de Indústria e Agricultura onde ela havia tentado realizar seus primeiros estudos científicos, antes de deixar a Polônia (CURIE, *Madame Curie*, p. 228)

É curioso que Marie Curie apresentasse dessa forma o trabalho de Becquerel. Quando se lê cuidadosamente as publicações daquele físico, em 1896 e 1897, verifica-se que ele acreditava ter encontrado um fenômeno de fosforescência invisível (independente de haver ou não luminescência visível), associada ao elemento urânio, e afirmava que expondo os compostos de urânio à luz aumentava a emissão de radiação penetrante, e deixando-os no escuro a emissão diminuía<sup>4</sup>. Essa interpretação de Becquerel era geralmente aceita, como se pode ver em um artigo de revisão publicado por Oscar Stewart no início de 1898 (STEWART, 1898). Parece, assim, que Marie Curie tinha uma interpretação muito pessoal sobre o trabalho de Becquerel, que não correspondia à explicação usual. Esse erro de interpretação foi provavelmente um dos fatores que a ajudou a chegar a resultados novos, aos quais Becquerel nunca teria chegado.

O Sr. Becquerel admite que o urânio e seus compostos emitem raios particulares, que impressionam as chapas sensíveis. Esse modo de ver foi adotado de modo geral.

O mesmo sábio mostrou em seguida que os raios urânicos possuem as seguintes propriedades:

Eles atravessam os corpos opacos, sendo no entanto muito mais absorvidos do que os raios de Röntgen. Diz-se que eles são menos *penetrantes*;

Eles tornam o ar que atravessam condutor de eletricidade, como os raios de Röntgen, e esta é uma propriedade importante desses dois tipos de raios (CURIE, 1899, p. 41).

Aqui, novamente, é necessário tomar cuidado ao interpretar o que Marie Curie afirmou. Becquerel não pensava que o urânio emitia radiações de um tipo novo. Ele imaginava que essas substâncias emitiam radiações eletromagnéticas, provavelmente semelhantes aos raios ultravioleta porém com comprimento de onda menor. Nem Becquerel nem ninguém, na época, pensava que existiam radiações dotadas de carga elétrica (raios  $\alpha$ , raios  $\beta$ ). Não se sabia ao certo se os raios X eram também ondas eletromagnéticas, mas essa era uma hipótese bastante aceita.

#### 4 A ESCOLHA DO MÉTODO ELÉTRICO

A maior parte das pesquisas realizadas por Becquerel a respeito da radiação do urânio foi realizada pelo método fotográfico, ou seja, colocando os materiais testados próximos a uma chapa fotográfica envolta em papel negro (e, às vezes, coberta por uma placa de vidro ou alumínio). Após várias horas de exposição a chapa fotográfica era revelada, e as manchas que apareciam nela eram estudadas. Posteriormente Becquerel percebeu que os raios do urânio tornavam o ar condutor de eletricidade, como os raios X, e a partir de então diversos pesquisadores passaram a utilizar essa propriedade:

Os raios urânicos foram objeto de diversos trabalhos do Sr. Becquerel, de Lord Kelvin e dos senhores Beatie e Smoluchowski, dos senhores Elster e Geitel, do Sr. Schmidt e de mim própria. Em geral, empregou-se nesses estudos o método elétrico,

---

<sup>4</sup> Ver MARTINS, Los errores experimentales de Henri Becquerel (a ser publicado).

quer dizer, o método que consiste em medir a condutividade do ar sob a influência dos raios estudados. Esse método tem, de fato, a vantagem de ser mais rápido e de fornecer número que podem ser comparados entre si (CURIE, 1899, p. 41).

Aparentemente Marie Curie tinha em mente apenas essas duas vantagens do método elétrico sobre o método fotográfico: rapidez e medidas quantitativas. Em outros trabalhos posteriores ela também só se referiu a esses aspectos (cf. CURIE, *Recherches sur les substances radioactives*, p. 8). Se ela escolheu o método elétrico apenas por esse motivo, teve uma grande sorte, pois havia uma terceira vantagem que ela não citou mas que foi fundamental para o sucesso de seu trabalho. O método fotográfico havia levado a muitos resultados espúrios, pois uma chapa fotográfica pode ser afetada não apenas por radiações, mas também por efeitos químicos, calor, pressão e outras influências. Escolhendo o método elétrico, Marie Curie não precisou se preocupar com essas influências.

O método fotográfico havia levado vários pesquisadores a atribuir a emissão de radiações penetrantes a coisas tão variadas como o papel, o giz, diversos metais e até vagalumes. Se Marie Curie conhecesse esses trabalhos, ela precisaria ter comparado a radiação do urânio com a que parecia ser emitida por essas substâncias – mas não o fez. De certo modo, sua ignorância sobre os estudos que haviam sido feitos por outros pesquisadores simplificou muito seu trabalho. Por outro lado, Gerhard Carl Nathaniel Schmidt (1865-1949), que conhecia esses trabalhos anteriores, utilizou o método elétrico para estudar as diversas radiações que haviam sido divulgadas, e percebeu que os materiais fosforescentes comuns não ionizavam o ar – portanto, não emitiam raios X nem nada parecido (SCHMIDT, 1898). Da mesma forma, os vaga-lumes e outras substâncias que supostamente emitiam radiações penetrantes não produziam nenhum efeito sobre a condutividade do ar. O urânio ionizava o ar, e o fósforo também tinha uma propriedade semelhante, que já havia sido descoberta alguns anos antes, mas no caso do urânio todos os seus compostos, qualquer que fosse o estado físico ou químico em que se encontrasse, emitiam essas radiações, enquanto no caso do fósforo o efeito dependia das condições químicas, existindo o efeito apenas para o elemento puro e não ocorrendo para os seus compostos. Não se tratava, portanto, de um fenômeno associado a um determinado elemento químico, como no caso do urânio.

O trabalho de Schmidt foi publicado em fevereiro de 1898. Sob o ponto de vista lógico, e estudo realizado por Schmidt constituía o pré-requisito para a pesquisa de Marie Curie. Porém, Marie Curie iniciou suas pesquisas com o urânio no final de 1897, quando não podia conhecer esses resultados. Foi portanto por pura sorte que ela adotou um método de estudos adequado, que permitia separar as radiações ionizantes de outros efeitos espúrios.

## 5 A APARELHAGEM UTILIZADA

Desde o início do trabalho, havia um aspecto técnico original do trabalho de Marie Curie: o uso de um sistema muito delicado de medidas elétricas, empregando um aparelho com quartzo piezoelétrico que havia sido desenvolvido por Pierre Curie e seu irmão Jacques.

Para medir as correntes[elétricas] muito fracas que podem atravessar o ar ionizado pelos raios do urânio eu tinha à minha disposição um método excelente desenvolvido e aplicado por Pierre e Jacques Curie. Este método consiste em contrabalançar em um eletrômetro sensível a quantidade de eletricidade transportada pela corrente com

aquela que pode ser fornecida por um quartzo piezoelétrico. Portanto a instalação necessária era um eletrômetro de Curie, um quartzo piezoelétrico, e uma câmara de ionização, esta última sendo formada por um condensador plano cuja placa superior era conectada ao eletrômetro, enquanto a placa inferior, carregada a um potencial conhecido, era coberta por uma fina camada da substância a ser examinada. É desnecessário dizer que o melhor lugar para tal instalação eletrométrica não era a pequena sala úmida e entulhada<sup>5</sup> em que eu tive que montá-la (CURIE, *Pierre Curie*, p. 95-6).

A aparelhagem utilizada por Marie Curie não foi descrita detalhadamente em seus primeiros trabalhos, que eram curtas comunicações de resultados apresentadas à Academia de Ciências de Paris. A primeira descrição detalhada aparece em um de seus poucos artigos científicos em polonês (CURIE 1898c), publicado no segundo semestre de 1898. O aparelho era constituído pelos seguintes elementos:

- Um condensador de placas paralelas, circulares (diâmetro de 8 cm), com distância variável (em geral, Marie utilizava uma distância de 3 cm).
- Uma pilha de Volta com um grande número de elementos, capaz de produzir uma diferença de potencial de mais de 100 volts.
- Um eletrômetro simples, de folhas de ouro<sup>6</sup>.
- Um cristal piezoelétrico, que podia ser distendido por pesos variáveis colocados em um prato.
- Fios de conexão e um interruptor.
- Um relógio.

[FIGURA 1]

A figura acima (Fig. 1) indica um sistema simples de medida de radiação, sem quartzo piezoelétrico. Um dos pólos da pilha ficava ligado à terra, e o outro à placa inferior do capacitor, dando-lhe assim uma carga elétrica. A placa superior era conectada ao eletroscópio. Inicialmente, essa placa superior do capacitor ficava ligada à terra e, portanto, sem carga elétrica. A indicação inicial do eletrômetro era nula. Havia, assim, uma diferença de potencial entre as duas placas, igual à força eletromotriz da pilha. Desligando-se, por meio do interruptor, a placa superior da terra, e colocando-se uma substância ativa entre as placas do capacitor, o ar se tornava condutor e uma pequena corrente elétrica<sup>7</sup> percorria o espaço entre as duas placas, de tal modo que a placa superior começava lentamente a se carregar, e as folhas do eletroscópio começavam a se desviar. A própria velocidade de desvio das folhas de

---

<sup>5</sup> Marie Curie desenvolveu essas primeiras pesquisas em uma pequena sala que servia como depósito, na *École Municipale de Physique et de Chimie Industrielles*, onde seu marido trabalhava. Na época, Marie Curie não tinha nenhum vínculo com qualquer instituição de ensino ou pesquisa. Havia terminado sua graduação e estava desempregada. O desenvolvimento de uma tese de doutoramento, na época, não significava qualquer vínculo com a universidade – qualquer pessoa podia escrever uma tese e depois submetê-la para obter um título. A pequena sala disponível, fria e úmida, além de produzir grande desconforto físico, dificultava a realização de experimentos eletrostáticos muito delicados e precisos.

<sup>6</sup> Esse eletrômetro não foi descrito nos artigos de Marie Curie, mas um desenho publicado em um artigo de 1900 (CURIE 1900, p. 96) permite inferir que se tratava de um simples eletroscópio de folhas de ouro, com escala.

<sup>7</sup> A corrente elétrica típica, nos experimentos de Marie Curie, era entre  $10^{-11}$  a  $10^{-12}$  ampères. Valores tão baixos eram impossível de medir, na época, por qualquer outro tipo de aparelho.

ouro dava uma indicação sobre a corrente elétrica entre as placas, e esse era o processo de medida utilizado antes dos Curie<sup>8</sup>. No entanto, no caso de um eletroscópio simples, o desvio das folhas de ouro não é proporcional à carga adquirida pelo aparelho, por isso o dispositivo assim formado não proporcionava *medidas* diretas da corrente elétrica. Havia, além disso, um outro problema: à medida que a placa superior se carregava, a diferença de potencial no capacitor ia mudando, e isso interferia com o próprio fenômeno estudado. O segundo tipo de arranjo experimental, utilizando o quartzo piezoelétrico, elimina esses problemas (Fig. 2).

[FIG. 2]

A grande novidade introduzida com o quartzo piezoelétrico (Fig. 2) é que a carga elétrica que se transmite à placa superior é constantemente neutralizada, através de uma pequena carga elétrica gerada no cristal, de tal modo que o potencial da placa superior seja sempre nulo, e a diferença de potencial entre as placas seja constante. Ao invés de se observar o desvio das folhas de ouro no eletroscópio, essas folhas são mantidas no zero da escala, e mede-se o peso que vai sendo aplicado ao cristal piezoelétrico e o tempo. Utilizando-se um cristal piezoelétrico já conhecido, pode-se saber a carga elétrica produzida, que é proporcional ao peso aplicado ao aparelho. O conhecimento da carga elétrica indica, então, a carga transmitida pelo ar; e essa carga, dividida pelo tempo, proporciona o valor da corrente elétrica que atravessou o capacitor.

Há uma dificuldade prática no uso dessa aparelhagem. É necessário que seja aplicado ao cristal piezoelétrico um peso *variável*, que vá crescendo de zero até um valor máximo, e com uma rapidez de aumento que compense exatamente a carga elétrica transmitida à placa superior do capacitor. Como se consegue isso? A resposta é extremamente curiosa. Colocava-se um peso conhecido no prato preso ao cristal piezoelétrico, mas ao invés de largar esse peso e deixá-lo tracionar o cristal, o peso era sustentado pela mão da pesquisadora, que regulava sua própria força muscular observando o eletrômetro, de tal modo que as folhas de ouro ficassem sempre no zero da escala. À medida que o tempo se passava, era necessário ir diminuindo a força muscular exercida, até que todo o peso do objeto estivesse tracionando o cristal piezoelétrico. Utilizando-se sempre um mesmo peso conhecido, bastava medir o tempo decorrido até o instante em que se soltava totalmente o peso, para determinar a corrente elétrica que se queria medir:

Chega-se facilmente a esse resultado sustentando-se o peso com a mão, e deixando-o pressionar apenas progressivamente o prato  $\pi$ , e isso de modo a manter a imagem do eletrômetro no zero. Com um pouco de prática, consegue-se o esforço manual exatamente necessário para ser bem sucedido nessa operação. Esse método de medidas de correntes fracas foi descrito pelo Sr. J. Curie em sua tese. (CURIE 1899, p. 42).

## 6 AS VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAVAM AS MEDIDAS

Dispondo do instrumento acima descrito, era possível medir a corrente elétrica conduzida pelo ar entre as placas do capacitor. Que fatores deveriam influenciar essa corrente?

---

<sup>8</sup> Marie Curie também empregou esse tipo de arranjo experimental, durante as primeiras semanas de sua pesquisa.

Nos artigos que publicou em 1898 Marie Curie enfatizou apenas os resultados mais importantes de sua pesquisa, e não descreveu os seus primeiros experimentos, que consistiam em um estudo sistemático dos fatores que influenciavam a corrente elétrica entre as placas do capacitor. Mas em sua tese de doutoramento (1903) ela apresentou esses resultados.

O estudo dos efeitos produzidos por raios X já havia mostrado que a corrente deveria depender da diferença de potencial, da distância entre as placas, da área das mesmas, do gás existente dentro do capacitor, de sua densidade e temperatura. Todos esses fatores se referem ao próprio dispositivo de medida, e não ao agente que causa a ionização do ar – a radiação.

Quando se aumenta a diferença de potencial entre as placas do capacitor, a corrente conduzida pelo gás ionizado aumenta, mas tende a se estabilizar para diferenças de potencial de algumas dezenas de volts. Essa é a chamada “corrente de saturação”. O fenômeno já era conhecido para os raios X e ocorria também com a radiação do urânio (Fig. 3).

[FIG. 3]

O efeito estudado deveria depender do material que emite a radiação (sua natureza química, propriedades físicas), sua quantidade, e também de fatores geométricos – a forma da amostra, sua posição e distância em relação ao capacitor. A radiação emitida pelo urânio e seus compostos é muito fraca, comparada com um tubo de raios X. Além disso, a própria absorção da radiação pelo ar é considerável. Era necessário que a amostra estivesse próxima do aparelho (ou dentro dele) para se poder medir seus efeitos.

Poderíamos imaginar que teria sido escolhida uma forma esférica para as amostras, para proporcionar maior simetria ao sistema e permitir cálculos mais simples. Marie Curie optou, no entanto, por um arranjo diferente: ela pulverizava a substância que queria examinar e depositava uma camada da mesma sobre a placa inferior do capacitor. Isso tornava mais simples o experimento: ao invés de quantidade, forma, posição e distância da amostra ao capacitor, a única variável era a espessura do material. Poderia também haver uma diferença entre um pó mais fino ou mais grosso, por exemplo.

Examinando o pó de urânio no aparelho, Marie Curie notou que a corrente elétrica não aumentava com a espessura do material, desde que essa espessura não fosse muito pequena: uma camada de ½ milímetro de espessura produzia quase o mesmo efeito que uma outra com 3 mm de espessura (CURIE, 1903, tese, p. 151). Ela interpretou o fenômeno como sendo devido à absorção da radiação pelo próprio urânio: apenas a radiação emitida pelas camadas mais superficiais do urânio escapavam para o ar, a radiação emitida pelas camadas inferiores era absorvida dentro do próprio urânio e por isso não contribuía para a ionização do ar.

Quando se estudava a condutividade produzida pelos raios X, observava-se que a corrente elétrica era proporcional à distância entre as placas. Thomson interpretou o fenômeno supondo que a corrente elétrica era proporcional ao número de íons produzidos por unidade de tempo no gás, e aumentando-se a distância entre as placas aumentava-se o volume do gás e o número de íons produzidos entre elas.

Curie notou também que a corrente elétrica aumentava à medida que se aumentava a distância entre as placas do capacitor, mas que a partir de uma certa distância a corrente elétrica tendia a se tornar constante. Interpretou o fenômeno supondo que a radiação ia sendo absorvida pelo ar, e que praticamente toda ela já teria sido absorvida e produzido íons até uma certa distância da placa inferior. Assim, quando se aumentava a distância, a partir de um

certo limite, não se aumentava o número de íons entre as placas, e a corrente tendia a um valor máximo. Após um estudo preliminar que levou a esses resultados, Marie Curie passou a utilizar uma distância constante entre as placas do capacitor (3 cm) e uma voltagem constante (100 volts), de modo a atingir a corrente de saturação ou corrente limite.

Fixados esses parâmetros, e utilizando-se sempre o mesmo capacitor (ou seja, mantendo também constante o tamanho das placas), a corrente elétrica observada poderia depender das propriedades do gás (composição química, temperatura, densidade) e das propriedades do material que emite a radiação. A não ser por certos testes iniciais, em que variou o gás dentro do capacitor, Marie Curie utilizou sempre o próprio ar à pressão e temperatura ambientes. Nessas condições, a única coisa que mudava de um experimento para outro era o próprio material que emitia a radiação. Assim, nessas condições experimentais, podia-se considerar que a medida da corrente elétrica no capacitor era uma medida da emissão de radiações pelo material testado.

Supondo-se que a corrente elétrica seja proporcional ao número de íons produzidos por unidade de tempo no gás dentro do capacitor e que o número de íons produzidos era proporcional à energia absorvida pelo gás (como tinha sido estabelecido no estudo de raios X) e supondo-se que a radiação emitida pelo material era totalmente absorvida dentro do capacitor, a corrente elétrica seria proporcional à potência da radiação emitida pelo material testado. Há, no entanto, dois pontos bastante delicados a serem discutidos:

1. A corrente elétrica que está sendo medida passa pelo gás *e por dentro do material colocado no capacitor*. Se esse material testado não for condutor, ele próprio dificulta a passagem da corrente elétrica. Como levar esse efeito em conta?
2. Uma parte da radiação produzida pelo material é absorvida dentro do próprio material. Consideremos, por exemplo, o urânio metálico puro comparado com uma mistura de urânio com areia, em partes iguais. O efeito dessa mistura, medido no aparelho dos Curie, seria a metade do efeito do urânio metálico?

A relação entre a radiação total produzida pelo material e a radiação que efetivamente gera a ionização no gás não é muito simples de ser estabelecida, já que uma parte da radiação produzida pelo material é absorvida dentro do próprio material e uma parte da radiação pode atravessar todo o gás e atingir a placa superior.

Marie Curie provavelmente pensava esclarecer esses pontos através de um estudo sistemático do fenômeno, mas adotou no início de seus estudos uma solução prática: fixou uma distância de alguns milímetros entre as placas do capacitor. Por outro lado, ela notou que a condutividade do ar entre as placas não era proporcional à espessura da camada de urânio que colocava na placa inferior, mas que se mantinha constante quando essa espessura ultrapassava alguns décimos de milímetro. Isso ocorria porque o próprio urânio absorvia a radiação emitida pela parte inferior da camada. Assim, em vez de medir a corrente elétrica produzida por certa *quantidade* de urânio, ela media a corrente elétrica produzida por uma *camada* de urânio de massa e espessura desconhecidas, mas suficientemente grossa para que a corrente elétrica não aumentasse quando a espessura da camada fosse aumentada. Além disso, embora a corrente elétrica dependesse de fatores como a área das placas, a diferença de potencial, etc., ela representou os resultados obtidos indicando apenas a corrente observada, quando utilizava sempre o mesmo capacitor, com um potencial suficientemente alto para produzir saturação da corrente. Foi adotando esse método que Marie Curie fez todas as medidas descritas nos seus primeiros artigos.

## 7 AS PRIMEIRAS INVESTIGAÇÕES

O que Marie Curie queria investigar, mais exatamente? Ela própria, em diversos trabalhos, sugere que sua pesquisa se iniciou pela busca de outros elementos, além do urânio, que também emitissem radiações semelhantes. A primeira frase do primeiro artigo de 1898 contribui para essa impressão:

Estudei a condutividade do ar sob a influência dos raios do urânio, descobertos pelo Sr. Becquerel, e procurei se outros corpos além dos compostos do urânio eram suscetíveis de tornar o ar condutor de eletricidade (CURIE, 1898a, p. 1101).

Em um artigo publicado em 1900 Marie Curie também sugere que esse foi o ponto de partida de sua investigação:

Em presença desse fenômeno tão bizarro de emissão dos raios urânicos, era natural perguntar-se se os compostos do urânio eram os únicos corpos que emitiam esses raios que são geralmente chamados de raios de Becquerel. As pesquisas sobre essa questão mostraram que o tório e seus compostos possuem propriedades análogas (CURIE, 1900b, p. 96).

Devemos no entanto ter certa reserva ao aceitar tal visão. Sabemos que Marie Curie iniciou esses estudos com o objetivo explícito de *escrever uma tese de doutoramento em física*. Ora, ninguém escolheria como tema de tese uma simples conjectura como a de que devem existir outros elementos, além do urânio, que emitem radiações semelhantes, pois uma eventual resposta experimental *negativa* a tal hipótese deixaria o pesquisador sem nada de relevante para apresentar. Lembremo-nos também que Marie Curie era uma pesquisadora iniciante, cujo trabalho estava sendo orientado por seu marido Pierre Curie. Que tipo de trabalho seria mais conveniente realizar, nessas condições? É evidente que o mais razoável seria optar por um trabalho convencional, quase rotineiro, que pudesse levar a resultados interessantes mas sem expectativas revolucionárias.

Se examinarmos as teses de doutoramento dos amigos de Marie e Pierre Curie<sup>9</sup>, encontraremos um exemplo desse tipo: a tese de Jean Perrin sobre os raios catódicos e raios X (PERRIN, 1897). Tratava-se essencialmente de um estudo sistemático sobre as propriedades dessas duas radiações, utilizando principalmente o método elétrico de medidas. Na mesma época, George Sagnac (outro amigo do casal) estava desenvolvendo seus estudos sistemáticos sobre os raios X secundários, que também não tinham nenhum objetivo revolucionário. É bem possível que o objetivo inicial de Marie Curie fosse apenas estudar quantitativamente, de modo sistemático, as propriedades das radiações do urânio.

Na biografia de Pierre Curie escrita por Marie Curie encontramos algumas indicações que parecem estar de acordo com a interpretação aqui proposta.

---

<sup>9</sup> Na sua biografia de Pierre Curie, Marie Curie indicou os principais amigos de ambos, nessa época: André Debierne, George Sagnac, Paul Langevin, Jean Perrin, Georges Urbain (CURIE, *Pierre Curie*, p. 87). Ela comentou: “Freqüentemente um ou outro [deles] vinha ver-nos em nossa tranqüila casa no Boulevard Kellermann. Então nos envolvíamos em discussões sobre experimentos recentes ou futuros, ou sobre novas idéias e teorias, e nunca nos cansávamos de nos alegrar com o maraaailhoso desenvolvimento da física moderna” (CURIE, *Pierre Curie*, p. 87).

O fenômeno particular descoberto por Becquerel era o seguinte: um composto de urânio colocado sobre uma placa fotográfica coberta com papel negro produz sobre aquela placa uma impressão análoga à produzida pela luz. A impressão é devida aos raios do urânio que atravessam o papel. Esses mesmos raios podem, como os raios X, descarregar um eletroscópio, tornando condutor o ar que o circunda.

Para ir além dos resultados alcançados por Becquerel era necessário empregar um método quantitativo preciso. O fenômeno que se prestava melhor à medição era a condutividade produzida no ar pelos raios do urânio. Esse fenômeno, que é chamado *ionização*, é produzido também pelos raios X e sua investigação [da ionização] em conexão com eles [os raios X] havia tornado conhecidas suas principais características (CURIE, *Pierre Curie*, p. 95).

Parece, portanto, que o objetivo inicial era apenas fazer um estudo quantitativo sistemático das propriedades dos raios do urânio – algo semelhante ao que Rutherford de fato fez, pouco tempo depois, estudando quantitativamente a absorção desses raios pela matéria e descobrindo a existência dos raios  $\alpha$  e  $\beta$  (RUTHERFORD, 1899).

A filha de Marie Curie assim descreveu os primeiros passos da mãe:

O primeiro cuidado da candidata ao doutoramento é medir o “poder de ionização” dos raios do urânio – quer dizer, seu poder de tornar o ar condutor de eletricidade e de descarregar um eletroscópio. [...]

Ao final de algumas semanas, primeiro resultado: Maria adquire a certeza de que a intensidade dessa surpreendente radiação era proporcional à quantidade de urânio contida nas amostras examinadas, e que a radiação, que pode ser medida com precisão, não é influenciada nem pelo estado de combinação química do urânio, nem por circunstâncias externas, como a iluminação ou a temperatura (CURIE, *Madame Curie*, p. 219).

Utilizando tal aparelhagem, Marie Curie iniciou o estudo da radiação do urânio em dezembro de 1897. É possível seguir passo a passo suas pesquisas iniciais a partir do caderno de laboratório onde ela e Pierre anotavam tudo o que faziam. Uma reconstrução do trabalho de Marie Curie, a partir desses cadernos de laboratório, foi apresentada em outro artigo<sup>10</sup>. As etapas principais que ela seguiu foram:

1. Familiarização com a aparelhagem e ajustes.
2. Verificação de que a radiação emitida pelo urânio não se tornava mais forte quando ele era iluminado ou aquecido.
3. A absorção dos raios do urânio pelo alumínio era mais forte do que a dos raios X.
4. Estudou vários metais comuns e notou que nenhum deles tornava o ar condutor.
5. No dia 17 de fevereiro ela estudou um mineral do urânio (pechblenda) e notou que ele emitia radiações mais intensas do que o urânio puro.
6. Procurando a causa dessa anomalia, ela testou outros compostos do urânio, assim como outras substâncias que estavam presentes no mineral. Acabou por descobrir que o tório (um elemento presente na pechblenda) emitia radiações, como o urânio.

---

<sup>10</sup> MARTINS, Roberto de Andrade. As primeiras investigações de Marie Curie sobre elementos radioativos. [a ser publicado].

Portanto, não foi uma busca sistemática, examinando todos os elementos químicos conhecidos, que levou à descoberta da radioatividade do tório. Em um primeiro momento, Marie Curie não fez esse tipo de exame sistemático, analisou apenas metais comuns. Foi o estudo de um mineral do urânio (pechblenda) que levou à descoberta de uma anomalia que precisava ser explicada, e a partir daí era natural testar todos os elementos contidos nesse mineral – e isso foi o que levou ao exame do tório.

No primeiro artigo que publicou, Marie Curie não descreveu essa seqüência de etapas, e por isso até hoje os historiadores da ciência acreditaram que seu método inicial foi uma simples busca sistemática, empírica, de elementos químicos que emitissem radiações como a do urânio. A própria Curie sugere que esse teria sido o método utilizado:

Meus experimentos provaram que a radiação dos compostos do urânio pode ser medida com precisão sob condições determinadas, e que esta radiação é uma propriedade atômica do elemento urânio. Sua intensidade é proporcional à quantidade de urânio contida no composto, e não depende nem das condições de combinação química, nem de circunstâncias externas, como luz ou temperatura.

Em seguida eu procurei descobrir se havia outros elementos possuindo a mesma propriedade, e com este objetivo examinei todos os elementos então conhecidos, seja em seu estado puro ou em compostos. Eu encontrei que, entre esses corpos, os compostos do tório são os únicos que emitem raios semelhantes aos do urânio. A radiação do tório tem uma intensidade da mesma ordem [de grandeza] que aquela do urânio, e é, como no caso do urânio, uma propriedade atômica do elemento (CURIE, *Pierre Curie*, p. 96).

Como já foi dito acima, os cadernos de laboratório desmentem essa versão simplista.

## 8 A HIPÓTESE DA PROPRIEDADE ATÔMICA

Um dos passos mais importantes desse trabalho inicial, e que não é enfatizado nas primeiras comunicações de Marie Curie, é a hipótese de que a emissão de radiação penetrante é uma *propriedade atômica* do urânio (e, depois, do tório), no seguinte sentido:

- depende da presença de algum elemento químico particular
- a intensidade da radiação é proporcional à porcentagem desse elemento químico nos compostos estudados (descontando-se a absorção produzida por elementos inertes)
- não depende de propriedades moleculares (outros elementos químicos inativos não alteram a emissão de radiação), nem de influências físicas (calor, luz, etc.)

Note-se que não havia sido feita ainda nenhuma suposição de que estivesse ocorrendo alguma *transformação* dos átomos (eles eram considerados imutáveis).

No artigo mais detalhado que escreveu no segundo semestre de 1898 Marie Curie apresentou alguns resultados que não foram publicados na suas comunicações à Academia de Ciências e que mostravam a espontaneidade e constância da radioatividade: (1) a radiação do urânio não é influenciada pela luz ou pela exposição ao Sol; (2) ela não é influenciada pela temperatura; (3) ela não é influenciada por reações químicas, pela dissolução em água ou pela adição de impurezas (CURIE, 1899, pp. 46-47). Tudo isso indicava tratar-se de um fenômeno de natureza diferente da fosforescência. E isso conduziu a procurar se outros elementos, além do urânio, não poderiam emitir radiações semelhantes.

Ao formular essa hipótese, Marie Curie estava se afastando definitivamente de Henri Becquerel e iniciando um novo período no estudo das radiações. Por outro lado, ao descobrir a emissão da radiação pelo tório, ela viu que não se tratava de um fenômeno peculiar de um único elemento químico (urânio) mas algo mais geral.

## 9 O PROBLEMA DA ENERGIA DAS RADIAÇÕES

Além da hipótese de que a emissão de radiações era um fenômeno atômico, havia outro ponto importante, que já aparecia no primeiro artigo de 1898, e que devemos assinalar.

Desde o início de seu trabalho, os Curie estavam preocupados com a origem da energia da radiação do urânio (e, depois, do tório). Para Becquerel, esse não era um problema grave, pois ele interpretava o fenômeno como um tipo de fosforescência: os compostos do urânio absorveriam energia luminosa, acumulariam essa energia, e depois a liberariam muito lentamente, por um processo de fosforescência invisível. No entanto, tendo rejeitado a hipótese da hiperfosforescência, e percebendo que a radiação parecia ser emitida constantemente, sem decréscimo sensível, eles se viram diante de um problema conceitual: se o urânio emite constantemente energia, de onde ela provém?

Na biografia de Pierre Curie, Marie coloca essa preocupação como a origem de seu interesse no fenômeno:

Henri Becquerel se assegurou de que essas propriedades [emissão de raios penetrantes] não depende de uma insolação preliminar, e que persistem quando o composto do urânio é mantida no escuro durante vários meses. O próximo passo era perguntar de onde vinha essa energia, em quantidade diminuta, é verdade, mas emitida constantemente pelos compostos do urânio sob a forma de radiações.

O estudo desse fenômeno nos pareceu muito atraente e mais ainda porque a questão era completamente nova e nada tinha sido escrito ainda sobre ela. Eu decidi empreender uma investigação sobre ela (CURIE, *Pierre Curie*, p. 94).

A biografia de Marie Curie escrita por sua filha contém uma versão semelhante, provavelmente inspirada nesse mesmo texto: “Os raios de Becquerel intrigaram os Curie ao mais alto ponto. De onde podia provir a energia, mínima na verdade, que desprendem constantemente os compostos de urânio, sob forma de radiações?” (CURIE, *Madame Curie*, p. 217).

Em algum momento antes da publicação do primeiro artigo Marie Curie dispunha de uma hipótese para explicar a radioatividade, e que foi descrita ao final de seu primeiro comunicado:

Para interpretar a radiação espontânea do urânio e do tório poder-se-ia imaginar que todo o espaço está constantemente atravessado por raios análogos aos raios de Röntgen porém muito mais penetrantes e que só poderiam ser absorvidos por certos elementos de grande peso atômico, tais como o urânio e o tório (CURIE, 1898, p. 1103).

No seu artigo de outubro de 1898 Marie Curie discute mais detalhadamente o problema da energia da radiação do urânio e do tório.

A emissão espontânea dos raios de Becquerel parece originar um desprendimento contínuo de energia, do qual não se vê a fonte. Existe aí uma contradição, pelo menos aparente, com o princípio de Carnot. Notemos no entanto que não é evidente que a radiação de Becquerel represente um desprendimento contínuo de energia, embora isso pareça fortemente provável. Admitindo que esse desprendimento de energia existe, é possível conceber o fenômeno de diferentes maneiras (CURIE, 1899, p. 49).

Várias explicações foram propostas. Uma delas (a de Becquerel) era de que a energia havia sido armazenada anteriormente (isto é, a radioatividade seria um tipo de fosforescência), mas Marie Curie considerava essa hipótese “muito pouco provável”. Outra possibilidade seria que “a radiação é uma emissão de matéria acompanhada por uma perda de peso das substâncias radioativas” – uma hipótese que Marie Curie não comenta. Ela apresenta ainda uma hipótese sugerida por Crookes relativa à transformação dos elementos químicos<sup>11</sup>; e outra hipótese de que os elementos radioativos poderiam captar energia térmica do meio ambiente, por um mecanismo que violasse o princípio de Carnot, semelhante ao efeito do “demônio de Maxwell” (CURIE, 1899, p. 49)<sup>12</sup>.

No artigo de outubro, Marie Curie apresentou com bastante detalhe a hipótese que já havia apresentado no seu primeiro artigo:

4. A radiação seria uma verdadeira emissão secundária provocada por raios análogos aos raios X. Esses raios excitadores existiriam constantemente no espaço, seriam ainda mais penetrantes que o raios X e só começariam a ser absorvidos por elementos de peso atômico muito alto, o urânio e o tório\*. Não há nada de implausível em supor que o espaço é a sede de transmissões de energia, sobre as quais não temos nenhuma idéia. Notemos no entanto que toda exceção ao princípio de Carnot pode ser suprimida fazendo intervir uma energia desconhecida que nos chega do espaço. Adotar uma explicação semelhante ou colocar em dúvida o princípio de Carnot são de fato duas maneiras de ver que para nós dão na mesma, enquanto a natureza da energia que é assim invocada permanece completamente no domínio do arbitrário (CURIE, 1899, p. 49).

## 10 A ANALOGIA COM OS RAIOS X SECUNDÁRIOS

Em outro ponto do mesmo artigo, Marie Curie descreve mais detalhadamente a semelhança entre os raios do urânio e os raios X secundários:

---

<sup>11</sup> A hipótese de Crookes era muito anterior à descoberta da radioatividade, tendo sido apresentada em 1887 à *Royal Institution* e traduzida no mesmo ano para o francês (CROOKES, *La genèse des éléments*). Ele propunha um processo de evolução da matéria, começando pelos elementos mais leves até os mais pesados. Apenas posteriormente essa idéia foi relacionada à radioatividade.

<sup>12</sup> Ao se referir a essa hipótese, Marie Curie se referiu a dois trabalhos do físico E. Gouy, professor da Universidade de Lyon, grande amigo de Pierre Curie (CURIE, *Pierre Curie*, p. 86). É possível, por isso, que essa não fosse uma hipótese mantida pelos próprios Curie, mas apenas por Gouy.

\* Se tais raios existem realmente, eles poderiam provir do Sol, e por maior que seja seu poder penetrante, eles poderiam ser notavelmente absorvidos ao atravessar a Terra inteira. Nesse caso, a emissão urânica poderia ser diferente à meia-noite e ao meio-dia. Não pude constatar, com meu aparelho, nenhuma diferença entre os resultados obtidos durante o dia e a noite. [Nota de Marie Curie]

4° *Comparação com os raios de Röntgen* – em uma ordem de idéias completamente diferente, e apesar da diferença de origem, pode-se comparar os raios de Becquerel e os raios de Röntgen.

As propriedades essenciais dos raios são as mesmas nos dois casos; a principal diferença provém do poder de penetração fraco dos raios de Becquerel, que são muito mais absorvidos do que os raios X para todos os corpos. Os raios de Becquerel são portanto mais comparáveis aos raios secundários dos raios X do que aos próprios raios X.

A transformação de raios X em raios luminosos e em raios secundários foi objeto de um artigo do Sr. Sagnac, que apareceu nesta *Revue*.

Quando os raios X atingem um corpo qualquer, eles são em parte absorvidos, e o corpo atingido se torna a sede de uma nova emissão. Os raios assim emitidos podem ser raios luminosos ou ultra-violetas, ou então raios análogos aos raios X, porém menos penetrantes, que foram chamados de *raios secundários* pelo Sr. Sagnac. A produção de raios luminosos ou ultra-violetas é uma exceção; ela só ocorre para alguns corpos (platinocianeto de bário, tungstenato de cálcio, fluorina, zircônio, etc.); e é necessário que esses corpos estejam em um estado físico e químico particular, como ocorre para os fenômenos de fluorescência e fosforescência pela luz. – Pelo contrário, a emissão de raios *secundários* é um fenômeno geral para os corpos atingidos pelos raios de Röntgen. Em geral, os elementos com alto peso atômico, como o chumbo, absorvem fortemente os raios X e emitem sob sua ação muitos raios secundários. O urânio e o tório, atingidos pelos raios de Röntgen, produzem uma forte emissão secundária desse tipo, que se adiciona à sua emissão espontânea. A emissão dos elementos com alto peso atômico fornece os raios secundários menos penetrantes, e esses raios apresentam uma grande analogia com os raios de Becquerel (CURIE, 1899, p. 48-9)<sup>13</sup>.

Essa semelhança entre os raios do urânio e os raios X secundários foi enfatizada por Marie Curie principalmente neste artigo escrito em outubro de 1898. Não podemos saber com certeza quando ela começou a pensar nessa analogia, mas sabemos que no artigo em que anunciou a emissão de radiações pelo tório ela já se referia a isso:

*Analogia com os raios secundários dos raios de Röntgen* – As propriedades dos raios emitidos pelo urânio e pelo tório são muito análogas [*très analogues*] às dos raios secundários dos raios de Röntgen, estudados recentemente pelo Sr. Sagnac. Constatei além disso que, sob a ação dos raios de Röntgen, o urânio, a pechblenda e o óxido de tório emitem raios secundários que, do ponto de vista da descarga dos corpos eletrizados, produzem geralmente mais efeito do que os raios secundários do chumbo. Entre os metais estudados pelo Sr. Sagnac, o urânio e o tório estariam colocados ao lado e além do chumbo (CURIE, 1898a, p. 1103).

A partir dessas evidências, podemos supor que desde o início de suas pesquisas Marie Curie já tivesse chegado a essa analogia entre os raios do urânio e os raios X secundários. Ela

---

<sup>13</sup> Um parágrafo praticamente idêntico aparece no artigo publicado em polonês (CURIE 1898b, p. 55).

pode ter se baseado em seu conhecimento das seguintes propriedades da radiação do urânio e dos raios secundários:

1. A radiação emitida pelo urânio não é um tipo de fosforescência.
2. Essa energia deve provir de alguma fonte externa ao urânio.
3. As radiações emitidas pelo urânio são absorvidas facilmente pela matéria (são menos penetrantes do que os raios X)<sup>14</sup>.
4. Os raios secundários (dos raios X) são facilmente absorvidos pela matéria.
5. Os elementos de peso atômico mais pesados (como chumbo e platina) são os que produzem raios secundários em maior quantidade, e mais fáceis de serem absorvidos.
6. O urânio tem um alto peso atômico.

Unindo todas essas informações, ela chegou à hipótese de que os raios do urânio podem ser de fato raios secundários, e nesse caso o urânio apenas *transforma* uma radiação penetrante (hipotética) que o atinge.

Se Maria Curie adotasse essa hipótese desde o início, o que ela esperaria? Evidentemente, ela poderia esperar que outros elementos de alto peso atômico, além do urânio, poderiam também emitir radiações semelhantes. E foi isso o que ela verificou, pois, como ela própria indicou no seu primeiro artigo de 1898: “Deve-se assinalar que os dois elementos mais ativos, o urânio e o tório, são os que possuem o maior peso atômico” (CURIE, 1898, p. 1102).

Através das anotações de laboratório de Marie Curie também se nota que ela estava investigando o processo de geração das radiações do urânio e do tório seguindo essa analogia com os raios X secundários. O segundo caderno de laboratório dos Curie indica, no dia 1º de abril de 1898, uma série de experimentos em que o urânio, o tório e seus minerais eram submetidos a raios X, e a radiação emitida por essas substâncias era medida, aparentemente com o seguinte objetivo: “Procurava-se se os raios X excitariam uma radiação análoga à atividade normal das substâncias ativas” (JOLIOT-CURIE, 1955, p. 111). Esses experimentos parecem ter sido motivados pela hipótese de que a radiação dessas substâncias era análoga aos raios X secundários. No mês seguinte o caderno registra outros experimentos curiosos: coloca-se na placa inferior da câmara de ionização uma camada de urânio recoberta por outra camada de tório, ou vice-versa, e mede-se a atividade resultante. “Procura-se provavelmente se uma das radiações (do urânio ou do tório) é capaz de excitar a atividade do outro corpo” (JOLIOT-CURIE, 1955, p. 113).

Na sua tese de doutoramento, em 1903, Marie Curie comentou sobre um outro experimento destinado a testar sua hipótese:

Medimos a radioatividade do urânio ao meio-dia e à meia-noite, pensando que se a radiação primária hipotética se originasse do Sol, ela poderia ser parcialmente absorvida atravessando a Terra. A experiência não deu nenhuma diferença entre as duas medidas (CURIE, *Recherches sur les substances radioactives*, p. 140).

Não se sabe quando foram feitos esses experimentos, mas é bem possível que datem de 1899, pois em dezembro de 1898 Elster e Geitel publicaram um trabalho em que testaram a hipótese dos Curie, verificando se a radioatividade do urânio diminuía quando ele era

---

<sup>14</sup> Na sua tese, em 1903, Marie Curie ainda apresentava a analogia entre a radioatividade e os raios X secundários: “O fraco poder de penetração dos raios urânicos e tóricos conduziu a compará-los aos raios secundários que são produzidos pelos raios Röntgen, e cujo estudo foi feito pelo Sr. Sagnac, em vez de aos próprios raios X” (CURIE, *Recherches sur les substances radioactives*, p. 8).

transportado para uma mina com 850 metros de profundidade. O resultado negativo aparece em uma nota de rodapé do artigo publicado por Marie Curie em janeiro de 1899 (CURIE, 1899, p. 50). É bem possível que o experimento de Elster e Geitel tenha estimulado os Curie a testar se a radioatividade dependia do horário da medida.

## 11 ANÁLISE DE OUTROS ELEMENTOS QUÍMICOS

Seguindo as hipóteses adotadas por Marie Curie, vemos portanto que era natural que ela procurasse outros elementos semelhantes ao urânio, e que esperaria encontrar propriedades semelhantes em outros elementos de grande peso atômico. Ao encontrar que o tório emitia radiações ela não deve ter ficado surpresa.

Após a descoberta de que o tório também emitia radiações semelhantes às do urânio, os Curie sugeriram um novo nome para caracterizar o fenômeno que estava estudando. No segundo artigo que publicaram (CURIE & CURIE, 1898), foi sugerido o nome “radioatividade”, que foi adotado por todos.

Neste ponto era necessário encontrar um novo termo para definir esta nova propriedade da matéria manifestada pelos elementos urânio e tório. Propus a palavra radioatividade que desde então se tornou adotada geralmente; os elementos radioativos foram chamados de radio-elementos (CURIE, *Pierre Curie*, p. 96).

Marie Curie esperava também encontrar uma radiação menos intensa emitida por metais de peso atômico um pouco menor, e no seu primeiro artigo ela afirmou: “O cério, o nióbio e o tântalo parecem ser ligeiramente ativos” (CURIE, 1898, p. 1102). Poucos meses depois, no artigo em que anunciaram a descoberta do polônio, os Curie afirmaram:

Procuramos, entre os corpos atualmente conhecidos, se existem outros ativos. Examinamos os compostos de quase todos os corpos simples; graças à gentileza de muitos químicos, temos amostras das mais raras substâncias. O urânio e o tório são os únicos francamente ativos, o tântalo talvez o seja fracamente (CURIE & CURIE, 1898, p. 177).

Mais tarde, essa atividade do tântalo foi atribuída à presença de impurezas: “Os compostos do tântalo me haviam parecido ativos inicialmente; mas reconheci depois que sua atividade, sempre muito fraca, é diferente para as amostras de um mesmo composto com diferentes proveniências. Parece-me portanto provável que a atividade não é devida ao tântalo, mas à presença de uma impureza ativa, em maior ou menor quantidade” (CURIE, 1899, p. 42).

A única coisa que Marie Curie podia afirmar em seus primeiros experimentos é que a atividade do urânio e do tório era mensurável com sua aparelhagem, e que a dos outros elementos estudados era muito menor do que a deles:

Será a radioatividade atômica um fenômeno geral? Parece pouco provável que essa propriedade pertença a uma certa espécie de matéria à exclusão de todas as outras. No entanto, nossas medidas permitem dizer que, para os elementos atualmente considerados como tais, incluindo os mais raros e os mais hipotéticos, a atividade, se

ela existe, é pelo menos 100 vezes menor do que para o urânio metálico em nosso aparelho de placas (CURIE & CURIE, 1900, p. 83)<sup>15</sup>.

No entanto, ao contrário do que se costuma afirmar, deve-se notar que os Curie nunca chegaram a examinar *todos* os elementos químicos conhecidos. Os materiais analisados foram:

- 1° Todos os metais e metalóides que são encontrados facilmente e alguns dos mais raros, produtos puros, provenientes da coleção do Sr. Étard;
- 2° Os corpos raros seguintes: gálio, germânio, neodímio, praseodímio, nióbio, escândio, érbio, samário, rubídio, amostras emprestadas pelo Sr. Demarçay; ítrio, itérbio com o novo érbio, hólmio, amostras emprestadas pelo Sr. Urbain;
- 3° Um grande número de rochas e de minerais (CURIE & CURIE, 1900, p. 84).

## 12 A ANOMALIA DOS MINERAIS

Após determinar que, além do urânio, o tório (e talvez alguns outros elementos conhecidos) também emitia radiações penetrantes, qual seria o passo seguinte da pesquisa? Aparentemente, Marie Curie pretendia retomar o trabalho inicial de estudar sistematicamente as propriedades das próprias radiações, utilizando o método elétrico: “Eu agora estava para desenvolver um estudo detalhado dos raios do urânio e do tório quando descobri um novo fato interessante” (CURIE, *Pierre Curie*, p. 181). Esse “fato interessante” foi a atividade anômala de alguns minerais, que emitiam radiações em maior intensidade do que o urânio e o tório puros.

Todos os compostos do tório e todos os do urânio emitiam essas radiações, e as primeiras medidas pareciam indicar que a intensidade de radiação era proporcional à quantidade de urânio em cada composto. No entanto, ao analisarem minerais, descobriram que a atividade deles podia ser superior à dos metais puros. Isso indicava ou que a hipótese inicial estava correta – ou seja, que a combinação química do tório ou do urânio podia afetar sua radioatividade – ou que havia algum outro elemento radioativo nesses minerais.

No decorrer de minha pesquisa, eu havia tido ocasião de examinar não apenas compostos simples, sais e óxidos, mas também um grande número de minerais. Alguns deles se mostraram radioativos; estes eram aqueles que continham urânio e tório; mas sua radioatividade pareceu anormal, pois era muito maior do que eu havia sido levada a esperar pelo valor que eu havia encontrado no urânio e no tório.

Essa anomalia nos surpreendeu muito. Quando eu me certifiquei de que não era devida a um erro no experimento, tornou-se necessário encontrar uma explicação. Então eu fiz a hipótese de que os minérios de urânio e tório contêm em pequena quantidade uma substância que é mais fortemente radioativa do que o urânio ou o tório. Esta substância não poderia ser um dos elementos conhecidos, porque estes já haviam sido examinados; devia, portanto, ser um novo elemento químico (CURIE, *Pierre Curie*, p. 97).

---

<sup>15</sup> Há um parágrafo muito semelhante na tese de Marie Curie, de 1903 (CURIE, *Recherches sur les substances radioactives*, p. 17).

No artigo que publicou no início de 1899 Marie Curie apresentou mais detalhadamente essa etapa:

Examinei em meu aparelho um certo número de minerais; alguns dentre eles se mostraram radioativos, entre outros a pechblenda, a calclita, a autunita, a cleveita, a monazita, a orangita, a torita, a fergussonita, etc. Todos esses minerais contêm urânio ou tório; sua atividade é portanto natural, mas a intensidade do fenômeno para alguns minerais é inesperada. Assim, encontram-se pechblendas (minerais contendo óxido de urânio) que são três vezes mais ativas do que o urânio metálico; a calcolita (fosfato de urânio e de cobre cristalizado) é duas vezes mais ativa que o urânio; a autunita (fosfato de urânio e de cálcio) é tão ativa quanto o urânio. Existe aí uma contradição com os resultados obtidos com os compostos puros do urânio, que são menos ativos que o próprio urânio. Para esclarecer esse ponto, preparei calcolita artificial pelo método de Debray, partindo de produtos quimicamente puros. Essa calcolita artificial possui uma atividade completamente normal, considerando-se sua composição; ela é duas vezes e meia menos ativa do que o urânio.

Tornou-se então muito provável que, se a pechblenda, a calcolita e a autunita possuem uma atividade tão forte, é porque essas substâncias contêm em pequena quantidade uma matéria fortemente radioativa e diferente do urânio, do tório e dos corpos simples atualmente conhecidos (CURIE, 1899, p. 43).

Marie já havia testado quase todos os elementos químicos conhecidos, através de amostras existentes no laboratório de química da Escola. Surgiu então uma hipótese bastante estranha: talvez existisse nesses minerais um outro elemento, ainda desconhecido pelos químicos, que também fosse ativo como o urânio e o tório. Talvez fosse possível, pelo estudo da radiação, descobrir esse novo elemento.

Era uma hipótese que poderia estar errada. Mas valia à pena investigá-la. Se fosse confirmada, seria uma descoberta muito importante. Se não fosse confirmada, seria uma pena – teria perdido um certo tempo. Mas não havia outra explicação disponível para a alta atividade dos minerais, e assim, os Curie resolveram investir todo seu esforço, durante os meses seguintes, nessa pesquisa. A partir de 18 de março de 1898, Pierre resolveu abandonar outras pesquisas que estava fazendo na época (sobre cristalografia), e dedicar todo o seu tempo à busca do elemento desconhecido, com Marie (JOLIOT-CURIE 1940, p. 105).

Tive um desejo apaixonado de verificar esta hipótese tão rapidamente quanto possível. E Pierre Curie, profundamente interessado na questão, abandonou seu trabalho sobre cristais (provisoriamente, ele pensou) para unir-se a mim na procura por esta substância desconhecida.

Escolhemos para nosso trabalho o minério pechblenda, um minério de urânio que em seu estado puro é cerca de quatro vezes mais ativo do que o óxido de urânio.

Como a composição deste minério era conhecida através de análise química muito cuidadosa, podíamos esperar encontrar, no máximo, um por cento da nova substância. O resultado de nosso experimento provou que havia na realidade novos elementos radioativos na pechblenda, mas que sua proporção não chegava a um milionésimo por cento! (CURIE, *Pierre Curie*, pp. 97-8).

Foi essa busca que conduziu à descoberta do polônio e, pouco depois, do rádio.

### 13 MÉTODO DE ESTUDO

Os minerais de urânio estudados por Marie Curie que mostraram possuir maior atividade foram algumas amostras de pechblenda (mineral de óxido de urânio), que chegavam a ser quatro vezes mais ativas do que o urânio metálico. Esse foi o mineral escolhido para a busca do elemento químico radioativo desconhecido.

Consultado obras da época, os Curie podiam inteirar-se da composição química atribuída à pechblenda, que é constituída principalmente por óxido de urânio (entre 50% e 80%):

Esse mineral contém urânio em um estado de oxidação que não foi ainda determinado com precisão, mas que é certamente inferior ao sesquióxido. Ele é geralmente amorfo; não são conhecidos cristais um pouco nítidos, e a própria pechblenda com textura cristalina é bastante rara.

O óxido de urânio está quase sempre misturado com substâncias muito diversas: argila, carbonato de cálcio, galena, blenda, pirita de ferro, pirita arsenical, minerais do cobalto e de níquel, cobre cinza, sulfeto de antimônio. Essas misturas mais ou menos íntimas são coloridas de modos diferentes, em preto, em marron, em cinza, em verde escuro, etc.; apresentam as reações mais variadas quando são aquecidos na chama ou quando são tratados pelos ácidos. Em geral a proporção de óxido de urânio é bastante grande para que esse óxido possa ser reconhecido na chama. O ácido clorídrico não dissolve senão uma parte do urânio, mas a água régia dissolve facilmente a totalidade dos metais (RIVOT, *Docimasia: traité des substances minérales à l'usage des ingénieurs des mines et des directeurs de mines et d'usines*, vol. 3, p. 177).

A análise da pechblenda costumava seguir o seguinte procedimento: primeiramente o mineral era pulverizado e aquecido. Depois, era tratado com ácido clorídrico, adicionando-se em seguida lentamente ácido nítrico. A maior parte do mineral se dissolvia, ficando apenas um resíduo sólido contendo impurezas (como argila). O material dissolvido era diluído e filtrado. A análise mostrava que esse líquido continha, além do urânio, um pouco de silício, alumínio, cálcio, ferro, chumbo, zinco, cobre, cobalto, níquel e bastante arsênio. A solução era então tratada com ácido sulfídrico durante um longo tempo. Havia precipitação completa de arsênio, chumbo, cobre, antimônio; e precipitação parcial de silício, zinco, cobalto e níquel, e permaneciam no líquido, além do urânio, um pouco de silício, alumínio, cálcio, ferro, zinco, cobalto e níquel (RIVOT, *Docimasia: traité des substances minérales à l'usage des ingénieurs des mines et des directeurs de mines et d'usines*, vol. 3, pp. 178-179)<sup>16</sup>.

Os Curie precisavam seguir um procedimento que lhes permitisse isolar o novo elemento radioativo desconhecido dos elementos conhecidos. Por um lado, eles precisavam utilizar métodos químicos de separação; por outro lado, precisavam ir testando a presença do material radioativo nos vários produtos separados a partir da pechblenda. “Analisando esse

---

<sup>16</sup> Ao descrever essa análise da pechblenda, Rivot não mencionou a presença de bismuto, que foi no entanto encontrado pelos Curie. É possível que a quantidade de bismuto fosse muito pequena, ou então que não estivesse presente na amostra analisada por Rivot.

minério pelos métodos químicos usuais, adicionamos um exame da radioatividade de suas diferentes partes, pelo uso de nosso delicado aparelho elétrico” (CURIE, *Pierre Curie*, p. 183).

Os primeiros tratamentos químicos da pechblenda, de acordo com os cadernos de laboratório dos Curie, consistiu em atacar o mineral com ácido nítrico. O nitrato de urânio produzido (misturado a outros nitratos solúveis) era separado por filtração, e depois de seco sua atividade era medida. O resíduo insolúvel em ácido nítrico era também secado, pesado e sua atividade medida (JOLIOT-CURIE, 1955, p. 112). Procedimentos semelhantes eram utilizados nos experimentos seguintes. Todas as substâncias separadas eram secas, pesadas e testadas na câmara de ionização.

Nosso único guia, nessas pesquisas, era a radioatividade, e eis como nós nos servimos dela: Media-se a atividade de um certo produto; efetuava-se uma separação química nesse produto; media-se a atividade de todos os produtos obtidos, e notava-se se a substância ativa procurada havia permanecido de forma integral com um deles ou se ela se havia separado entre eles, e em qual proporção. Tínhamos assim uma indicação que era análoga, até certo ponto, à que pode ser fornecida pela análise espectral. Para ter números comparáveis, deve-se medir a atividade das substâncias no estado sólido e bem secas (CURIE & CURIE, 1900, p. 86)<sup>17</sup>.

Não era possível testar diretamente a radioatividade das substâncias dissolvidas em água, por causa da forte absorção das radiações pela água:

Os raios de Becquerel são fortemente absorvidos pela água. Assim, uma camada de uma substância radioativa, molhada ao ponto de estar quase submergida pela água, é muito pouco ativa. Se deixamos a substância secar ao ar, a atividade retoma seu valor normal à medida que a substância seca (CURIE, 1899, p. 46).

## 14 A ANÁLISE QUÍMICA

No século XIX já existiam métodos detalhados de análise química qualitativa que permitiam separar e identificar os vários elementos contidos em uma amostra. Consultando-se o manual de química analítica de Alfred Ditte, de 1893, é possível verificar que os Curie utilizaram uma seqüência de operações de análise por via úmida que já era familiar aos químicos da época<sup>18</sup>.

No caso de uma substância mineral (como a pechblenda) insolúvel em água, primeiramente era necessário dissolver o corpo analisado, utilizando ácidos: primeiramente o ácido clorídrico diluído, depois (se restasse alguma parte não solúvel) utilizando ácido nítrico, e em terceiro lugar (se ainda houvesse uma parte não dissolvida) utilizando água régia. Em casos muito especiais pode restar ainda um resíduo que não é atacado pela água régia, e nesse caso utilizava-se uma mistura de ácido nítrico com ácido fluorídrico (DITTE, *Traité élémentaire*

---

<sup>17</sup> Há um parágrafo muito semelhante na tese de Marie Curie (CURIE, *Recherches sur les substances radioactives*, p. 21).

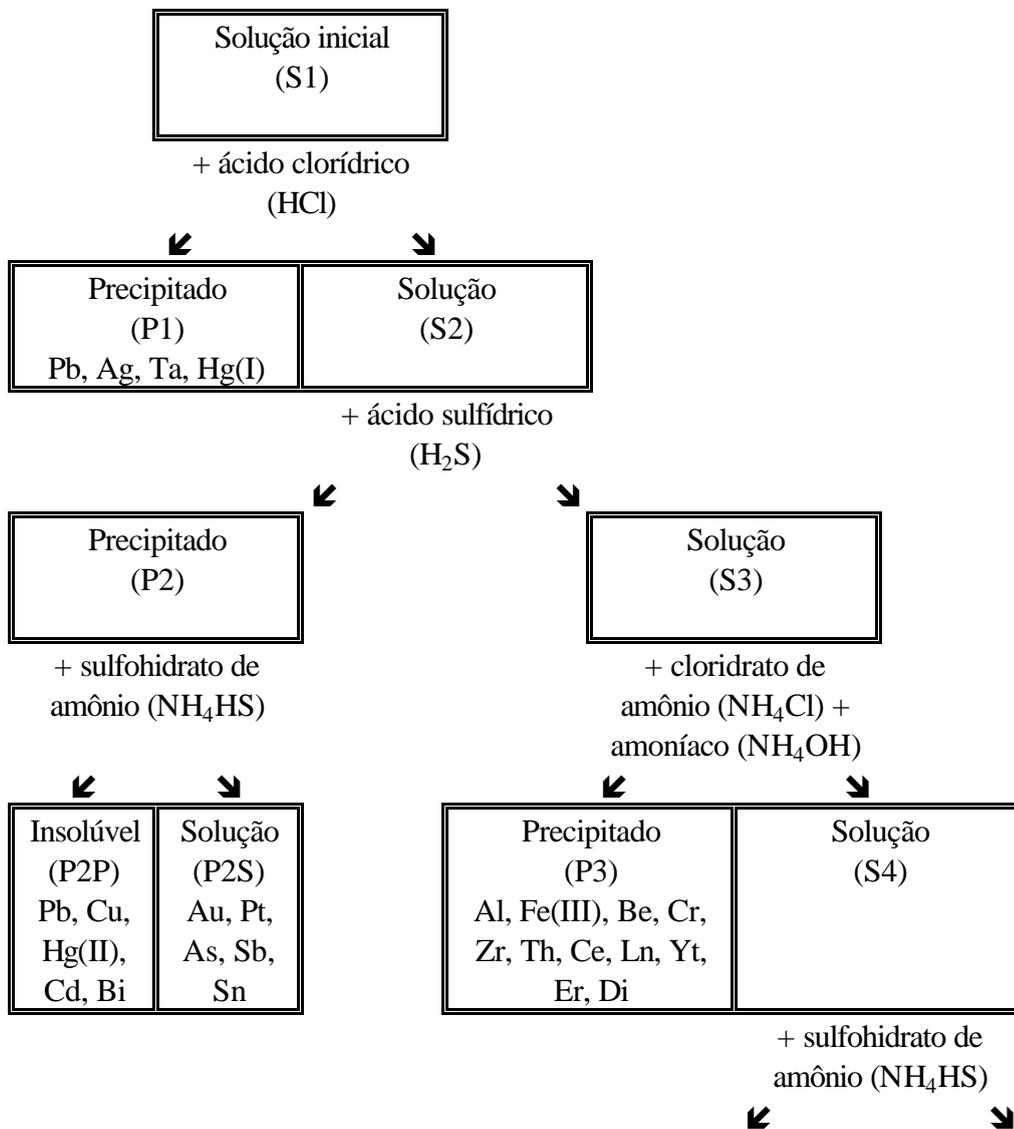
<sup>18</sup> Alfred Ditte era professor da Faculdade de Ciências de Paris, onde Marie Curie estudou, e ela poderia ter consultado esse manual; no entanto, veremos mais adiante que ela não seguiu exatamente os procedimentos indicados nessa obra.

*d'analyse qualitative des matières minérales*, pp. 94-96). Outro método consistia em fundir inicialmente o mineral com carbonato de potássio ou de sódio (o que produz carbonatos solúveis de muitos metais) e depois utilizando ácidos sobre o resíduo insolúvel (DITTE, *Traité élémentaire d'analyse qualitative des matières minérales*, pp. 96-98).

Após conseguir transformar o mineral e dissolvê-lo, o procedimento seguia uma ordem de reações destinadas a separar diferentes grupos de elementos semelhantes, e depois dividir novamente esses grupos em outros menores, até a separação individual dos elementos.

Em cada etapa da análise se adiciona algum reagente químico à solução que produza um precipitado (formação de sais insolúveis) com alguns metais e que não forme sais insolúveis com outros. Se surgir um precipitado, ele é separado por filtração, e depois analisado. O restante da solução é submetida a nova reação, de modo a poder formar novo precipitado, e assim por diante, conforme esquematizado na tabela abaixo (Tab. 1).

**Tabela 1 – Etapas principais do procedimento de análise de metais por via úmida** (adaptado de DITTE, *Traité élémentaire d'analyse qualitative des matières minérales*, p. 57)



Precipitado (P4) Fe(II), Mn, Ni, Co, Zn, U, In, Ta	Solução (S5)
---	-----------------

+ carbonato de amônio (NH<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>)

↙                  ↘

Precipitado (P5) Ca, Sr, Ba	Solução (S6) K, Na, Rb, Cs, Mg, Li
--------------------------------------	--

Os Curie provavelmente consultaram algum manual como este, e seguiram a seqüência de operações indicada. No entanto, no seu artigo, eles não indicaram o resultado da primeira reação (adição de ácido clorídrico), apontando apenas o resultado da segunda reação (S2 + ácido sulfídrico):

Tratamos a dissolução ácida da pechblenda com hidrogênio sulfurado. O urânio e o tório permanecem na solução; no entanto, os sulfetos precipitados são muito mais ativos do que a pechblenda que serviu para obtê-los. Esses sulfetos contêm chumbo, cobre, bismuto, arsênio, antimônio [...] (CURIE, 1899, p. 43).

A pechblenda que analisamos era cerca de duas vezes e meia mais ativa do que o urânio em nosso aparelho de placas. Nós a atacamos com ácidos, e tratamos o líquido obtido com hidrogênio sulfurado [H<sub>2</sub>S]. O urânio e o tório<sup>19</sup> permanecem no líquido. Reconhecemos os fatos seguintes:

Os sulfetos precipitados contêm uma substância muito ativa ao mesmo tempo que chumbo, bismuto, cobre, arsênio e antimônio.

Essa substância é completamente insolúvel no sulfeto de amônio, que a separa do arsênio e do antimônio (CURIE & CURIE, 1898, p. 176).

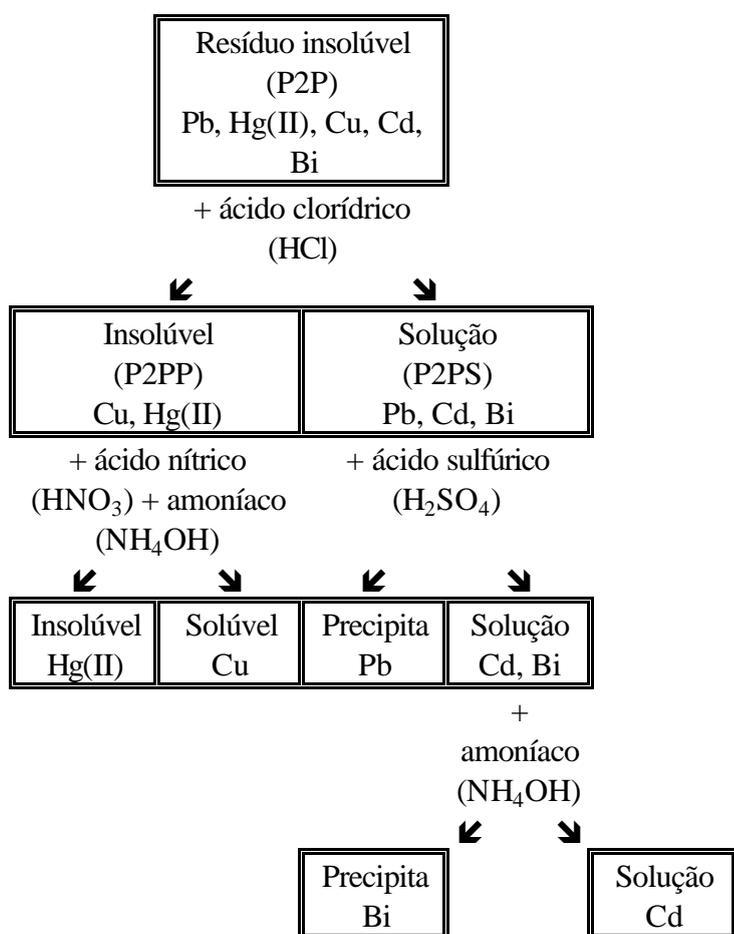
Examinando a tabela do procedimento analítico (Tab. 1), notamos que os únicos elementos conhecidos que se precipitavam com o ácido sulfídrico (precipitado P2) eram Pb, Hg(II), Cu, Cd, Bi [P2P = insolúveis em sulfohidrato de amônio] e Au, Pt, As, Sb, Sn [P2S = solúveis em sulfohidrato de amônio], e portanto o urânio e o tório não se precipitavam nessa reação. No entanto, o precipitado (P2), testado com a câmara de ionização, acusou forte atividade, e portanto continha alguma outra substância ativa. O passo seguinte, seguido pelos Curie, foi reagir esse precipitado com sulfohidrato de amônio, e notaram que a parte insolúvel (P2P, que podia conter Pb, Hg(II), Cu, Cd, Bi) continuava fortemente ativa, enquanto o líquido (P2S, que podia conter Au, Pt, As, Sb, Sn) não mostrava atividade.

O resíduo sólido devia ser então submetido a novas reações, para separar seus componentes. Os procedimentos recomendados por Ditte (Tab. 2) indicavam uma primeira

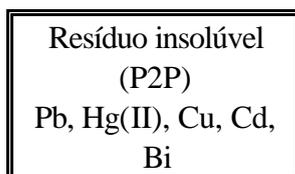
<sup>19</sup> A pechblenda não costuma conter tório. Talvez os Curie quisessem dizer, nesta frase, que *se houvesse tório*, ele permaneceria dissolvido.

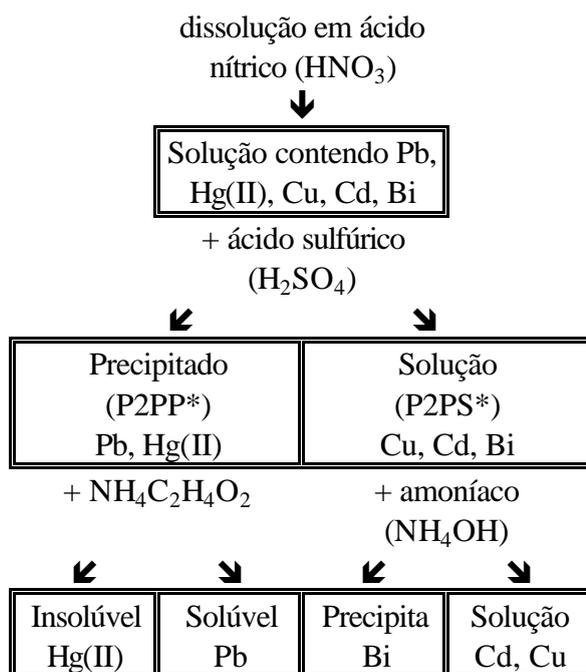
reação com ácido clorídrico, e neste ponto o procedimento utilizado pelos Curie começa a seguir um caminho diferente. Eles primeiramente dissolveram o resíduo em ácido nítrico, e depois adicionaram ácido sulfúrico, que precipita mercúrio e chumbo. Esse procedimento pode ser encontrado em um manual de química analítica mais antigo do que o de Ditte (MUTER, *A short manual of analytical chemistry*), publicado por John Muter em 1887 (Tab. 3) e em obras sobre química mineral (GAUTIER, *Cours de chimie minérale, organique et biologique*, vol. 1, p. 429).

**Tabela 2 – Procedimento de separação dos elementos contidos nos sulfetos precipitados, insolúveis em sulfohidrato de amônio** (adaptado de DITTE, *Traité élémentaire d'analyse qualitative des matières minérales*, p. 60)



**Tabela 3 – Procedimento de separação dos elementos contidos nos sulfetos precipitados, insolúveis em sulfohidrato de amônio** (adaptado de MUTER, *A short manual of analytical chemistry*, p. 68)





O procedimento descrito pelos Curie foi o seguinte (CURIE & CURIE, 1898):

1. A pechblenda foi atacada por ácidos (clorídrico e nítrico), até que a maior parte do mineral se dissolvesse; a solução ácida foi separada por filtragem;
2. O líquido obtido foi tratado por ácido sulfídrico; surgiu um precipitado;
3. O precipitado foi analisado na câmara de ionização e notou-se que ele era fortemente ativo; essa atividade não podia ser devida ao urânio ou tório do mineral, pois esses metais não se precipitam com o ácido sulfídrico; portanto, esse precipitado continha uma substância ativa desconhecida;
4. O precipitado foi tratado com sulfeto de amônio [*sulfure d'ammonium*], e uma parte dele se dissolveu; essa parte dissolvida continha arsênio e antimônio;
5. O líquido foi testado e não era ativo; a parte do precipitado que não se dissolveu foi testada e continuava ativa;
6. Esse resíduo foi tratado com ácido nítrico, e dissolveu-se completamente;
7. Adicionou-se ácido sulfúrico à solução; surgiu um precipitado, que continha chumbo;
8. Tanto esse precipitado quanto o líquido restante eram ativos; portanto, parecia que o material ativo tinha sido parcialmente precipitado com o chumbo;
9. Quando o precipitado de chumbo foi lavado com ácido sulfúrico diluído, sua atividade diminuiu; isso mostrava que não era o próprio chumbo que era ativo, mas algo que estava misturado ao chumbo;
10. A solução restante do processo (7) foi tratada com amoníaco; houve um precipitado não ativo, contendo cobre;
11. O líquido restante continha bismuto, e era ativo.

Todas essas etapas são fáceis de compreender, a partir dos conhecimentos sobre química analítica da época. Esses procedimentos possibilitaram separar gradualmente vários elementos presentes na pechblenda, e a análise elétrica mostrou que o novo material ativo permanecia

junto ao bismuto ao final da análise, e portanto tinha propriedades químicas muito semelhantes às dessa substância.

## 15 ISOLANDO A SUBSTÂNCIA ATIVA DO BISMUTO

De acordo com a hipótese que guiava essa pesquisa, os Curie supunham que havia um elemento químico novo, desconhecido, misturado ao bismuto. Evidentemente, a partir desse instante, não era mais possível utilizar os procedimentos de análise química conhecidos. Como se poderia separar então o novo elemento do bismuto?

A dificuldade de separar o novo elemento era enorme e se assemelhava à que havia ocorrido nas duas décadas anteriores para separar as várias terras raras umas das outras. Apenas o tório e o cério podem ser separados com relativa facilidade; os demais elementos das terras raras só podiam ser separados parcialmente, através de fracionamentos sucessivos, utilizando diferenças de solubilidade (URBAIN, 1900, p. 185). Um procedimento semelhante foi tentado pelos Curie:

A separação da substância ativa e do bismuto é difícil por via úmida. No entanto, pode-se obter uma separação aproximada por precipitação fracionada. Adiciona-se para isso água à solução clorídrica ou nítrica; as porções precipitadas em primeiro lugar são muito mais ativas.

Para obter uma separação mais completa do bismuto, recorremos à sublimação. A solução contendo chumbo, bismuto e a substância ativa é precipitada pelo hidrogênio sulfurado e os sulfetos são submetidos à sublimação no vácuo, aquecendo a 700°. O sulfeto ativo se deposita, sob a forma de um resíduo negro, nas partes do tubo que estão a uma temperatura de cerca de 250°-300°; os sulfetos de bismuto e de chumbo permanecem nas partes mais quentes.

Efetuada essas diversas operações, obtivemos progressivamente produtos cada vez mais ativos. Finalmente, tínhamos substâncias cuja atividade era cerca de 400 vezes maior do que a do urânio (CURIE, 1899, p. 43).

A seqüência do trabalho realizado pelos Curie pode ser acompanhada pela análise dos suas anotações de laboratório. No dia 6 de maio de 1898 o caderno de laboratório dos Curie indica o primeiro teste de aquecimento ao rubro da pechblenda em um tubo de vidro (análise por via seca). Uma quantidade muito pequena de substância se condensou nas paredes do tubo, e quando testada nota-se que ela era fortemente ativa. Logo em seguida foram feitos vários outros experimentos de aquecimento, a diversas temperaturas (JOLIOT-CURIE, 1955, p. 113). Aparentemente os tratamentos por via seca foram desenvolvidos por Pierre Curie, e as separações por via úmida por Marie Curie, mas as anotações do caderno de laboratório não permitem ter certeza sobre isso (JOLIOT-CURIE, 1955, p. 114).

No início de junho, os Curie começaram a fazer medidas comparativas entre a atividade do urânio puro (metálico) com igual quantidade (em área) das substâncias separadas nos seus experimentos, indicando, por exemplo, que um dos produtos tinha uma atividade 17,5 vezes superior à do urânio (JOLIOT-CURIE, 1955, p. 114). No dia 13 de junho Marie Curie conseguiu obter uma mistura de sulfetos insolúveis com uma atividade 150 vezes maior do que a do urânio puro, e depois, com a precipitação pela amônia, um produto 300 vezes mais ativo. Na mesma época, os experimentos de sublimação de Pierre Curie permitiram obter

uma quantidade muito pequena de uma substância 330 vezes mais ativa do que o urânio (JOLIOT-CURIE, 1955, p. 114).

Os procedimentos utilizados permitiam obter um bismuto com maior radioatividade, mas não conseguiram separar o novo elemento hipotético do bismuto. As reações químicas de teste continuavam a dar a coloração típica do bismuto, apenas. Os Curie imaginaram que talvez fosse possível provar que nesse bismuto havia um novo elemento químico através da análise espectroscópica. Pediram então a colaboração de Eugène A. Demarçay, um químico especialista em espectroscopia<sup>20</sup>, para tentar confirmar a presença de linhas espectrais desconhecidas no bismuto radioativo. No entanto, Demarçay não conseguiu notar nenhuma linha espectral diferente das do próprio bismuto (CURIE & CURIE, 1898, pp. 177-178).

Não havia, portanto, nenhuma evidência clara de que houvesse misturado ao bismuto um novo elemento químico: não havia reações químicas novas, não havia linhas espectrais novas. Apesar disso, os Curie se convenceram de que devia existir ali um novo elemento, ao qual deram o nome de “polônio”, em homenagem à Polônia, pátria de Marie Curie.

No dia 18 de julho de 1898, Pierre Curie anotou no caderno de laboratório: “Sublimação ácida, destilação de sulfetos valendo 12 vezes Ur. Sulf Bi, Pb e Po, 0,94 gr.” (JOLIOT-CURIE, 1955, p. 115). Esta parece ter sido a primeira vez em que foi utilizado o símbolo “Po” para o novo elemento, o polônio. Apenas 5 dias depois, era apresentado o artigo conjunto do casal Curie comunicando a possível descoberta do novo elemento (CURIE & CURIE, 1898).

## 16 A DESCOBERTA DO RÁDIO

O trabalho sobre o polônio não produziu um grande impacto na comunidade científica, pela ausência de evidências químicas ou físicas (exceto a radioatividade) de que se tratava de um novo elemento químico. É possível que a ausência de raias espectrais novas tivesse sido um duro golpe para os Curie, e logo depois de apresentarem esse trabalho, eles interromperam sua investigação por algum tempo.

Os cadernos de laboratório dos Curie não mostram nenhuma atividade de pesquisa entre o final de julho de 1898 e o dia 11 de novembro do mesmo ano. Sabe-se que a família Curie viajou para Auroux, no Auvergne, para descansar (CURIE, *Madame Curie*, p. 229), mas é improvável que permanecessem 3 meses inteiros em férias. Robert Reid afirma que os Curie foram obrigados a fazer um longo repouso forçado porque estavam com problemas de saúde devidos ao contato prolongado com os materiais radioativos:

Ambos sofriam de fato uma fadiga inexplicável e leves mas preocupantes problemas de saúde. Pierre sentia em todo o corpo certas dores que eram devidas, como ele explicava aos seus amigos, ao reumatismo. Eles haviam se tornado mais frágeis e pegavam doenças; eles se fatigavam depressa e deviam lutar contra uma letargia perpétua. Além disso, as extremidades dos dedos de Marie se tornavam cada vez mais dolorosas à medida que ela manipulava mais substâncias purificadas (REID, *Marie Curie derrière la légende*, p. 90).

---

<sup>20</sup> Em 1895 Demarçay havia publicado um livro sobre análise de espectros obtidos por descarga elétrica.

É uma explicação plausível, no entanto Reid não indicou nenhuma evidência documental da época que confirme essa interpretação.

Ao retornarem ao laboratório, os Curie começaram a procurar um segundo elemento químico novo. De acordo com Marie Curie, antes de apresentar o trabalho sobre o polônio eles já sabiam da existência de um segundo elemento radioativo na pechblenda:

Enquanto estávamos envolvido neste trabalho sobre o polônio, tínhamos também descoberto que, acompanhando o bário separado da pechblenda, havia um outro novo elemento. Depois de vários meses adicionais de trabalho fomos capazes de separar esta segunda nova substância, que depois se mostrou ser muito mais importante do que o polônio (CURIE, *Pierre Curie*, p. 184).

Nós logo reconhecemos que a radioatividade estava concentrada principalmente em duas diferentes frações químicas, e fomos capazes de reconhecer na pechblenda a presença de pelo menos dois novos elementos radioativos: polônio e rádio (CURIE, *Pierre Curie*, p. 98).

No artigo relativo à descoberta do polônio os Curie não mencionaram as evidências de existência desse segundo novo elemento radioativo, provavelmente temendo que outros pesquisadores pudessem se antecipar e evidenciar sua existência antes deles.

Como já vimos, o método utilizado pelos Curie consistia em seguir o processo de análise química ordinário por via úmida, secando os produtos obtidos em cada etapa e medindo sua atividade. Ora, logo no início do processo, quando o mineral dissolvido em ácido era submetido ao gás sulfídrico, o urânio permanecia dissolvido, mas surgia um precipitado fortemente ativo. Por outro lado, secando um pouco do líquido e medindo sua atividade, era possível perceber que a atividade do material dissolvido era maior do que a do urânio puro, e portanto (de acordo com a hipótese que guiava a pesquisa) devia existir um segundo elemento ativo que não era precipitado pelo ácido sulfídrico.

O trabalho de busca do segundo novo elemento seguiu a mesma metodologia. Durante essas pesquisas, que levaram à descoberta do rádio, os Curie contaram com a colaboração de um auxiliar de laboratório da Escola, chamado Petit; e de um dos chefes de laboratório, George Bémont (CURIE, *Pierre Curie*, pp. 104-105)<sup>21</sup>.

Seguindo as etapas da análise química por via úmida, os diversos grupos de elementos foram separados sucessivamente, e os Curie notaram que o bário obtido no final do processo era fortemente radioativo – cerca de 60 vezes mais ativo do que o urânio puro (CURIE, CURIE & BÉMONT, 1898, p. 1216). Como o bário comum não apresenta radioatividade, parecia haver um novo elemento radioativo, em pequena quantidade, misturado ao bário, assim como tinha ocorrido com o polônio misturado ao bismuto.

Demarçay foi convocado para examinar o espectro dessa substância, e encontrou apenas o espectro bem conhecido do bário.

Através de diversas tentativas, os Curie e Bémont identificaram um processo que permitia aumentar a concentração da nova substância radioativa. Tomando o cloreto de bário radioativo dissolvido em água e adicionando álcool, uma parte do cloreto se precipitava, e

---

<sup>21</sup> Na verdade, desde o dia 5 de maio de 1898 há registro, nos cadernos de laboratório dos Curie, de que George Bémont estava colaborando na pesquisa que levou à descoberta do polônio (JOLIOT-CURIE, 1955, p. 113), porém o seu nome só constou do artigo relativo à descoberta do rádio.

essa parte tinha uma atividade maior do que a que permanecia dissolvida. Assim, através dessa pequena diferença de solubilidade, era possível ir aumentando a concentração do elemento radioativo, através de sucessivos fracionamentos. Embora não conseguissem isolar o elemento novo hipotético, conseguiram obter um material que tinha uma atividade 900 vezes maior do que a do urânio puro.

Agora, com esse material mais ativo, Demarçay conseguiu identificar a existência de uma raia espectral nova. Na verdade, essa raia já estava presente no bismuto que tinha atividade 60 vezes maior do que a do urânio, mas era muito fraca (CURIE, CURIE & BÉMONT, 1898, p. 1216). O aumento de intensidade da raia luminosa, acompanhando o aumento de radioatividade, era uma forte evidência favorável à interpretação de que lá estava um novo elemento químico, e o próprio Demarçay publicou uma nota apresentando os resultados da análise espectral (DEMARÇAY, 1898). Nessa comunicação o químico descreveu ter encontrado as raias normais do bário, algumas raias do chumbo, da platina e do cálcio, e uma raia bastante forte, desconhecida, com comprimento de onda de 3814,8 Å, concluindo: “A presença da raia 3814,8 confirma a existência, em pequena quantidade, de um novo elemento no cloreto de bário do Sr. e da Sra. Curie” (DEMARÇAY, 1898, p. 1218).

A evidência favorável à existência de um novo elemento químico era portanto mais forte, neste caso, e os Curie e Bémont concluíram: “As diversas razões que acabamos de enumerar nos levam a crer que a nova substância radio-ativa encerra um elemento novo, ao qual propomos dar o nome de *rádio*” (CURIE, CURIE & BÉMONT, 1898).

A atividade desse material concentrado era tão grande (900 vezes maior do que o urânio puro) que os pesquisadores devem ter imaginado que a proporção de rádio poderia ser significativa. Assim, esperaram que uma medida do peso atômico do metal contido naquela amostra deveria dar um valor diferente do obtido para o bário puro. No entanto, ao realizar esse tipo de medida, obtiveram resultados que não diferiam significativamente do peso atômico do bário (ou seja, foram notadas pequenas diferenças, mas da ordem de grandeza dos erros experimentais). Portanto, essas medidas não proporcionaram nenhuma evidência favorável à existência do novo elemento químico.

Tanto no caso do polônio quanto no caso do rádio, o ponto de partida da pesquisa havia sido a medida de radioatividade das substâncias e o uso de processos de análise química para obter substâncias com uma atividade cada vez maior. Essa atividade, maior do que a do urânio e do tório, e não encontrada nos elementos químicos comuns já estudados, *sugeria* a existência de novos elementos químicos, mas não bastava para que a comunidade científica aceitasse essa conclusão. Afinal de contas, não havia ainda nenhuma idéia clara sobre o que fosse a radioatividade, e utilizar essa nova propriedade para caracterizar um elemento químico parecia muito arriscado. Era preciso proporcionar outras evidências.

No caso do rádio, uma nova evidência foi obtida: uma única raia espectral, brilhante, desconhecida. Por que essa evidência, ainda indireta, foi tão importante? Porque já se aceitava a análise espectral como evidência de novos elementos químicos. O uso da espectroscopia para o reconhecimento de novos elementos remonta à década de 1860, quando Kirchhoff e Bunsen descobriram o céσιο e o rubídio pela análise do espectro de minerais (CAZIN, *La spectroscopie*, p. 115). Logo depois, o índio e o tálio também foram descobertos da mesma forma, por Reich e Richter e por Crookes, respectivamente (DE KOSKY, 1973). Até o final do século XIX este método era considerado o mais sensível existente para determinar a presença de pequenas quantidades de um elemento químico. Assim, embora os Curie não tivessem conseguido evidenciar a existência de um elemento com

peso atômico diferente do peso atômico do bário, nem isolar um material com propriedades químicas diferentes, o rádio logo foi aceito pela comunidade científica, ao contrário do que havia ocorrido com o polônio.

Durante os anos seguintes, o principal trabalho desenvolvido por Marie Curie consistiu em utilizar uma grande quantidade de mineral de pechblenda para obter uma amostra de rádio cada vez mais pura (com menos bário). Esse trabalho posterior foi muito mais braçal do que criativo, mas permitiu por fim que Marie Curie mostrasse por fim uma pequena amostra de cloreto de bário (0,12 g) quase puro e medisse o seu peso atômico, obtendo o valor de 225 (CURIE, *Recherches sur les substances radioactives*, pp. 40-41).

## 17 COMENTÁRIOS FINAIS

Durante o ano de 1898 o casal Curie deu suas principais contribuições ao estudo da radioatividade. Eles não propuseram a concepção atualmente de radioatividade (como processo de desintegração atômica), mas a partir de uma série de analogias e de hipóteses novas, afastaram-se da linha de interpretação de Henri Becquerel e foram capazes de desenvolver um método frutífero de investigação e descoberta de novos elementos radioativos.

A partir da análise apresentada neste artigo é possível perceber a delicada combinação de hipóteses e trabalho experimental na pesquisa dos Curie. Houve, certamente, uma contribuição do acaso – a observação de que a pechblenda possuía atividade maior do que a do urânio puro – mas todo o restante da pesquisa foi guiado por suposições bem claras. E foi exatamente por causa dessas hipóteses que os Curie obtiveram resultados que não foram conseguidos por Becquerel ou por outros pesquisadores da época.

## AGRADECIMENTOS

O autor agradece o apoio recebido da FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) e do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), sem o qual teria sido impossível a realização desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BADASH, Lawrence. Radioactivity before the Curies. *American Journal of Physics* **33**: 128-35, 1965.
- BECQUEREL, Henri. Sur les radiations émises par phosphorescence. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences de Paris* **122**: 420-1, 1896 (a).
- BECQUEREL, Henri. Sur les radiations invisibles émises par les corps phosphorescents. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences de Paris* **122**: 501-3, 1896 (b).
- BECQUEREL, Henri. Sur quelques propriétés nouvelles des radiations invisibles émises par divers corps phosphorescents. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences de Paris* **122**: 559-64, 1896 (c).
- CAZIN, A. *La spectroscopie*. Paris: Gauthier-Villars, 1878.

- CROOKES, William. *La genèse des éléments*. Trad. Gustave Richard. Paris: Gauthier-Villars, 1887.
- CURIE, Eve. *Madame Curie*. Paris, Gallimard, 1939.
- CURIE, Irène Joliot. *Oeuvres de Marie Sklodowska-Curie*. Warsaw, 1954.
- CURIE, Marie Sklodowska. *Recherches sur les substances radioactives*. Paris: Gauthier-Villars, 1903.<sup>22</sup>
- CURIE, Marie Sklodowska. *Pierre Curie*. Trad. Charlotte and Vernon Kellogg. With an introduction by Mrs. William Brown Meloney and autobiographical notes by Marie Curie. New York: MacMillan, 1923.
- CURIE, Marie Sklodowska. Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences de Paris* **126**: 1101-3, 1898 (a).
- CURIE, Marie Sklodowska. Poszukiwania nowego metalu w pechblendzie. *Swiatlo* **1**, 1898 (b). Reproduzido em pp. 49-56, in: JOLIOT-CURIE, *Oeuvres de Marie Sklodowska Curie*.
- CURIE, Marie Sklodowska. Les rayons de Becquerel et le polonium. *Révue Générale des Sciences* **10**: 41-50, 1899.
- CURIE, Marie Sklodowska. Sur le poids atomique du baryum radifère. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **131**: 382-4, 1900.
- CURIE, Marie Sklodowska. Sur le poids atomique du radium. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **135**: 161-3, 1902.
- CURIE, Pierre. L'état actuel des recherches sur les substances radioactives. *Archive des Sciences Physiques et Naturelles* [4] **10**: 388-9, 1900.
- CURIE, Pierre & CURIE, Marie Sklodowska. Sur une substance nouvelle radioactive, contenue dans la pechblende. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **127**: 175-8, 1898.
- CURIE, Pierre & CURIE, Marie Sklodowska. Les nouvelles substances radioactives et les rayons qu'elles émettent. Vol. 3, pp. 79-113, in: GUILLAUME, Charles-Édouard & POINCARÉ, Lucien (eds.). *Rapports Présentés au Congrès International de Physique réuni a Paris en 1900*. 3 vols. Paris: Gauthier-Villars, 1900.
- CURIE, Pierre, CURIE, Marie & BÉMONT, G. Sur une nouvelle substance fortement radioactive, contenue dans la pechblende. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **127**: 1215-7, 1898.
- DAVIS, J. L. The research school of Marie Curie in the Paris Faculty, 1907-14. *Annals of Science* **52**: 321-55, 1995.
- DE KOSKY, Robert K. Spectroscopy and the elements in the late 19th century: The work of Sir William Crookes. *British Journal for the History of Science* **6**: 400-423, 1973.
- DEMARÇAY, Eugène. Sur le spectre d'une substance radio-active. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **127**: 1218-9, 1898.
- DITTE, Alfred. *Traité élémentaire d'analyse qualitative des matières minérales*. Paris: Vve. Ch. Dunod, 1893.
- FEATHER, N. Historical introduction. Pp. 1-27 in: FEATHER, N. (ed.). *X-rays and the electric conductivity of gases. Comprising papers by W. C. Röntgen, J. J. Thomson and E. Rutherford*. Edinburgh: Alembic Club / E. & S. Livingstone, 1958.

---

<sup>22</sup> Esta foi a tese de doutoramento de Marie Curie.

- GAUTIER, Armand. *Cours de chimie minérale, organique et biologique*. Paris: G. Masson, 1895. 2 vols. Vol. 1 – Chimie minérale.
- JAUNCEY, G. E. M. The early years of radioactivity. *American Journal of Physics* **14**: 226-41, 1946.
- JOLIOT-CURIE, Irène. Les carnets de laboratoire de la découverte du polonium et du radium. Pp. 103-24, in: CURIE, Marie Skłodowska. *Pierre Curie*. Paris: Denoël, 1955.
- JOLIOT-CURIE, Irène (ed.). *Oeuvres de Marie Skłodowska Curie / Prace Marii Skłodowskiej-Curie*. Varsovie / Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1954.
- MARTINS, Roberto de Andrade. Como Becquerel não descobriu a radioatividade. *Caderno Catarinense de Ensino de Física* **7**: 27-45, 1990.
- MARTINS, Roberto de Andrade. Investigando o invisível: as pesquisas sobre raios X logo após a sua descoberta por Röntgen. *Revista da Sociedade Brasileira de História da Ciência* (17): 81-102, 1997 (a).
- MARTINS, Roberto de Andrade. Becquerel and the choice of uranium compounds. *Archive for History of Exact Sciences* **51** (1): 67-81, 1997 (b).
- MARTINS, Roberto de Andrade. Jevons e o papel da analogia na arte da descoberta experimental: o caso da descoberta dos raios X e sua investigação pré-teórica. *Episteme. Filosofia e História das Ciências em Revista* **3** (6): 222-49, 1998 (a).
- MARTINS, Roberto de Andrade. A descoberta dos raios X: o primeiro comunicado de Röntgen. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **20** (4): 373-91, 1998 (b).
- MUTER, John. *A short manual of analytical chemistry*. London: W. Baxter, 1887.
- PERRIN, Jean. Rayons cathodiques et rayons de Röntgen. Étude expérimentale. *Annales de Chimie et de Physique*, [série 7], **11**: 496-554, 1897.<sup>23</sup>
- RIVOT, Louis Édouard. *Docimasia: traité des substances minérales à l'usage des ingénieurs des mines et des directeurs de mines et d'usines*. Paris: Baudry, 1886. 5 vols.
- SALET, Georges. *Traité élémentaire de spectroscopie*. Paris: G. Masson, 1888.
- URBAIN, G. Recherches sur la séparation des terres rares. *Annales de Chimie et de Physique* [série 7] **19**: 184-274, 1900.
- WEILL, Adrienne R. Curie, Marie (Maria Skłodowska). Vol. 3, pp. 497-503, in: GILLIESPIE, Charles Coulston (ed.). *Dictionary of Scientific Biography*. 16 vols. New York: Charles Scribner's Sons, 1970.
- WYART, Jean. Curie, Pierre. Vol. 3, pp. 503-8, in: GILLIESPIE, Charles Coulston (ed.). *Dictionary of Scientific Biography*. 16 vols. New York: Charles Scribner's Sons, 1970.

---

<sup>23</sup> Este artigo reproduz a tese de doutoramento de Perrin.

## ANEXO

A seguir apresentamos a tradução completa dos três artigos sobre radioatividade apresentados pelos Curie à Academia de Ciências de Paris durante o ano de 1898, bem como a nota de Demarçay sobre o espectro do rádio.

---

CURIE, Marie Sklodowska. Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences de Paris* **126**: 1101-3, 1898.

[p. 1101]

FÍSICA – *Raios emitidos pelos compostos do urânio e do tório*. Nota da Sra. SKLODOWSKA CURIE <sup>(1)</sup>, apresentada pelo Sr. Lippmann.

Estudei a condutividade do ar sob a influência dos raios do urânio, descobertos pelo Sr. Becquerel, e procurei se outros corpos além dos compostos do urânio eram suscetíveis de tornar o ar condutor de eletricidade. Empreguei para esse estudo um condensador de placas; uma das placas era recoberta por uma camada uniforme de urânio ou de uma outra substância finamente pulverizada. (Diâmetro das placas, 8 cm; distância, 3 cm). Estabelecia-se entre as placas uma diferença de potencial de 100 volts. A corrente que atravessava o condensador era medida em valor absoluto por meio de um eletrômetro e de um quartzo piezoelétrico.

Examinei um grande número de metais, sais, óxidos e minerais <sup>(2)</sup>. A Tabela abaixo fornece, para cada substância, a intensidade da corrente *i* em ampères (ordem de grandeza, 10<sup>-11</sup>). As substâncias que estudei e que não constam da Tabela são pelo menos 100 vezes menos ativas do que o urânio.

	Ampères
Urânio ligeiramente carbonado .....	24 <b>Erro! Indicador não de</b>
Óxido negro de urânio U <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .....	27 "
Óxido verde de urânio U <sup>3</sup> O <sup>8</sup> .....	18 "
Uranatos de amônio, de potássio, de sódio, aproximadamente .....	12 "
Ácido urânio hidratado .....	6 "
Azotato de uranila, sulfato uranoso, sulfato de uranila e de potássio, aproximadamente .....	7 "
Calcolita artificial (fosfato de cobre e de uranila) .....	9 "
Óxido de tório em camada de espessura 0,25 mm .....	22 "
Óxido de tório em camada de espessura 6 mm .....	53 "

---

<sup>(1)</sup> Esse trabalho foi realizado na Escola municipal de Física e Química industriais.

<sup>(2)</sup> O urânio empregado para esse estudo foi fornecido pelo Sr. Moissan. Os sais e óxidos eram produtos puros, provenientes do laboratório do Sr. Étard na Escola de Física e Química. O Sr. Lacroix teve a gentileza de fornecer-me algumas amostras de minerais de proveniência conhecida, da coleção do Museu. Alguns óxidos raros e puros foram fornecidos pelo Sr. Demarçay. Agradeço a esses senhores por sua colaboração.

Sulfato de tório .....	8 "
[p. 1102]	
Fluoxitalato de potássio .....	2 "
Fluoxiniobato de potássio e óxido de cério .....	0,3 "
Pechblenda de Johanngeorgenstadt .....	83 "
" de Cornwallis .....	16 "
" de Joachimsthal e de Pzibran.....	67 "
Calcolita natural.....	52 "
Autunita.....	27 "
Diversas toritas .....	de 2 a 14 "
Orangita .....	20 "
Samaraskita.....	11 "
Cleveita muito ativa.....	de 3 a 7 "

Todos os compostos de urânio estudados são ativos e o são, em geral, tanto mais quanto mais urânio contêm.

Os compostos do tório são muito ativos. O óxido de tório chega a ultrapassar em atividade o urânio metálico.

Deve-se assinalar que os dois elementos mais ativos, o urânio e o tório, são os que possuem o maior peso atômico.

O cério, o nióbio e o tântalo parecem ser ligeiramente ativos.

O fósforo branco é muito ativo, mas sua ação provavelmente é de uma natureza diferente da do urânio e do tório. De fato, o fósforo não é ativo nem no estado de fósforo vermelho nem no estado de fosfatos.

Todos os minerais que se mostraram mais ativos contêm elementos ativos. Dois minerais de urânio, a pechblenda (óxido de urânio) e a calcolita (fosfato de cobre e de uranila) são muito mais ativos do que o próprio urânio. Esse fato é notável e leva a crer que esses minerais podem conter um elemento muito mais ativo do que o urânio. Reproduzi a calcolita pelo procedimento de Debray com produtos puros; essa calcolita artificial não é mais ativa do que outros sais de urânio.

*Absorção* – Os efeitos produzidos pelas substâncias aumentam com a espessura da camada empregada. Esse aumento é muito fraco para os compostos do urânio; ele é considerável para o óxido de tório, que parece assim parcialmente transparente para os raios que emite.

Para estudar a transparência de diversas substâncias, elas são colocadas [p. 1103] sob forma de placa fina acima da camada ativa. A absorção é sempre muito forte. No entanto os raios atravessam os metais, o vidro, a ebonite e o papel, se a espessura for pequena. Eis a fração da radiação transmitida por uma lâmina de alumínio de espessura de 0,01 mm.

mm

0,2	para o urânio, uranato de amônio, óxido uranoso, calcolita artificial
0,33	para a pechblenda e a calcolita natural
0,4	para o óxido de tório e o sulfato de tório em camada de 0,5 mm
0,7	para o óxido de tório em camada de 6 mm

Vê-se que os compostos de um mesmo metal emitem raios igualmente absorvidos. Os raios emitidos pelo tório são mais penetrantes do que os emitidos pelo urânio; enfim, o óxido de tório em camada espessa emite raios muito mais penetrantes do que os que emite em camada fina.

*Impressões fotográficas* – Obtive boas impressões fotográficas com urânio, óxido uranoso, pechblenda, calcolita, óxido de tório. Esses corpos atuam a pequena distância, seja através do ar, ou através do vidro, ou do alumínio. O sulfato de tório produz impressões mais fracas e o fluoxitantalato de potássio impressões muito fracas.

*Analogia com os raios secundários dos raios de Röntgen* – As propriedades dos raios emitidos pelo urânio e pelo tório são muito análogas [*très analogues*] às dos raios secundários dos raios de Röntgen, estudados recentemente pelo Sr. Sagnac. Constatei além disso que, sob a ação dos raios de Röntgen, o urânio, a pechblenda e o óxido de tório emitem raios secundários que, do ponto de vista da descarga dos corpos eletrizados, produzem geralmente mais efeito do que os raios secundários do chumbo. Entre os metais estudados pelo Sr. Sagnac, o urânio e o tório estariam colocados ao lado e além do chumbo.

Para interpretar a radiação espontânea do urânio e do tório poder-se-ia imaginar que todo o espaço está constantemente atravessado por raios análogos aos raios de Röntgen porém muito mais penetrantes e que só poderiam ser absorvidos por certos elementos de grande peso atômico, tais como o urânio e o tório.

---

CURIE, Pierre & CURIE, Marie Sklodowska. Sur une substance nouvelle radioactive, contenue dans la pechblende. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **127**: 175-8, 1898.

[p. 175]

FÍSICO-QUÍMICA – *Sobre uma nova substância radio-ativa contida na pechblenda* <sup>(1)</sup>. Nota do Sr. **P. CURIE** e da Sra. **S. CURIE**, apresentada pelo Sr. Becquerel.

Certos minerais contendo urânio e tório (pechblenda, calcolita, uranita) são muito ativos sob o ponto de vista da emissão dos raios de Becquerel. Em um trabalho anterior, um de nós mostrou que [p. 176] sua atividade era até mesmo maior do que a do urânio e do tório, e foi emitida a opinião de que esse efeito era devido a alguma outra substância muito ativa encerrada em pequena quantidade nesses minerais<sup>(2)</sup>.

O estudo dos compostos do urânio e do tório havia mostrado, de fato, que a propriedade de emitir raios que tornam o ar condutor e que agem sobre as chapas fotográficas é uma propriedade específica do urânio e do tório que se encontra em todos os compostos desses metais, sendo mais enfraquecida quando a proporção do metal ativo no composto é menor. O estado físico das substâncias parece ter uma importância completamente secundária. Diversas experiências mostraram que o estado de mistura das substâncias não parece agir senão fazendo variar a proporção dos corpos ativos e a absorção produzida pelas substâncias inertes. Certas causas (tais como a presença de impurezas) que agem de modo tão poderoso

---

(1) Esse trabalho foi realizado na Escola municipal de Física e Química industriais. Agradecemos especialmente ao Sr. Bémont, chefe dos trabalhos de Química, pelos conselhos e pela ajuda que ele nos forneceu.

(2) Sra. SKLODOWSKA CURIE, *Comptes Rendus*, t. CXXVI, p. 1101.

sobre a fosforescência ou a fluorescência não atuam portanto aqui. Torna-se por isso muito provável que se alguns minerais são mais ativos do que o urânio e o tório, é porque eles contêm uma substância mais ativa do que esses metais.

Procuramos isolar essa substância na pechblenda, e a experiência veio confirmar as previsões acima.

Nossas pesquisas químicas foram constantemente guiadas pelo controle da atividade radiante dos produtos separados em cada operação. Cada produto é colocado sobre uma das placas de um condensador, e a condutividade adquirida pelo ar é medida com a ajuda de um eletrômetro e de um quartzo piezoelétrico, como no trabalho citado acima. Possui-se assim não apenas uma indicação, mas um número que dá conta da riqueza do produto em substância ativa.

A pechblenda que analisamos era cerca de duas vezes e meia mais ativa do que o urânio em nosso aparelho de placas. Nós a atacamos por ácidos, e tratamos o líquido obtido pelo hidrogênio sulfurado. O urânio e o tório permanecem no líquido. Reconhecemos os fatos seguintes:

Os sulfetos precipitados contêm uma substância muito ativa, ao mesmo tempo que chumbo, bismuto, cobre, arsênico e antimônio.

Essa substância é totalmente insolúvel no sulfeto de amônio, que a separa do arsênico e do antimônio.

Os sulfetos insolúveis no sulfeto de amônio são dissolvidos [p. 177] no ácido azótico, e a substância ativa pode ser separada incompletamente do chumbo pelo ácido sulfúrico. Tratando o sulfato de chumbo pelo ácido sulfúrico diluído, chega-se a dissolver em grande parte a substância ativa arrastada pelo sulfato de chumbo.

A substância ativa encontrando-se em solução com o bismuto e o cobre é precipitada completamente pelo amoníaco, que a separa do cobre.

Finalmente, o corpo ativo permanece com o bismuto.

Não encontramos ainda nenhum procedimento exato para separar a substância ativa do bismuto por via úmida. Efetuamos no entanto separações incompletas baseadas nos fatos seguintes:

Na dissolução dos sulfatos pelo ácido azótico, as porções mais fáceis de dissolver são as menos ativas.

Na precipitação dos sais pela água as primeiras porções precipitadas são muito mais ativas.

Observamos que aquecendo a pechblenda obtém-se por sublimação produtos muito ativos. Essa observação nos conduziu a um procedimento de separação fundamentado na diferença de volatilidade do sulfeto ativo e do sulfeto de bismuto. Os sulfetos são aquecidos no vácuo em um tubo de vidro da Boêmia até 700°. O sulfeto ativo se deposita sob a forma de uma camada negra nas regiões do tubo que estão a 250°-300°, enquanto que o sulfeto de bismuto permanece nas partes mais quentes.

Efetuando essas diversas operações, obtém-se produtos cada vez mais ativos. Finalmente, obtivemos uma substância cuja atividade é cerca de 400 vezes maior do que a do urânio.

Procuramos, entre os corpos atualmente conhecidos, se existem outros ativos. Examinamos os compostos de quase todos os corpos simples; graças à gentileza de muitos químicos, temos amostras das mais raras substâncias. O urânio e o tório são os únicos francamente ativos, o tântalo talvez o seja fracamente.

Acreditamos portanto que a substância que retiramos da pechblenda contém um metal ainda não assinalado, vizinho do bismuto por suas propriedades analíticas. Se a existência desse novo metal for confirmada, propomos chamá-lo de *polônio*, pelo nome do país de origem de um de nós.

O Sr. Demarçay fez a gentileza de examinar o espectro do corpo que estudamos. Ele não foi capaz de distinguir nenhuma raia característica além das devidas às impurezas. Esse fato não é favorável à existência de um [p. 178] novo metal. No entanto, o Sr. Demarçay nos fez notar que o urânio, o tório e o tântalo oferecem espectros particulares, formados por inúmeras linhas, muito finas, difíceis de perceber<sup>(3)</sup>.

Permitam-nos observar que, se a existência de um novo corpo simples for confirmada, essa descoberta será devida unicamente ao novo procedimento de investigação fornecido pelos raios de Becquerel.

---

CURIE, Pierre, CURIE, Marie & BÉMONT, G. Sur une nouvelle substance fortement radioactive, contenue dans la pechblende. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **127**: 1215-7, 1898.

[p. 1215]

---

<sup>(3)</sup> A singularidade desses três espectros foi assinalada na bela publicação do Sr. Demarçay: *Spectres électriques*, 1895.

FÍSICA – *Sobre uma nova substância fortemente radio-ativa, contida na pechblenda*<sup>(1)</sup>.  
Nota do Sr. P. CURIE, da Sra. S. CURIE, e do Sr. G. BÉMONT, apresentada pelo Sr. Becquerel.

Dois dentre nós mostraram que, por procedimentos puramente químicos, podia-se extrair da pechblenda uma substância fortemente radio-ativa. Essa substância é vizinha do bismuto por suas propriedades analíticas. Emitimos a opinião de que a pechblenda continha talvez um elemento novo, para o qual propusemos o nome de *polônio*<sup>(2)</sup>.

As pesquisas que desenvolvemos atualmente estão de acordo com os primeiros resultados obtidos; mas, ao longo dessas pesquisas, encontramos uma segunda substância fortemente radio-ativa e completamente diferente da primeira por suas propriedades químicas. De fato, o polônio é precipitado em solução ácida pelo hidrogênio sulfurado; os seus sais são solúveis nos ácidos, e a água os precipita dessas dissoluções; o polônio é completamente precipitado pelo amoníaco.

A nova substância radio-ativa que acabamos de encontrar tem todas as aparências químicas do bário quase puro: ela não é precipitada nem pelo hidrogênio sulfurado, nem pelo sulfeto de amônio, nem pelo [p. 1216] amoníaco; o sulfato é insolúvel na água e nos ácidos; o carbonato é insolúvel na água; o cloreto, muito solúvel na água, é insolúvel no ácido clorídrico concentrado e no álcool. Enfim, essa substância proporciona o espectro do bário, fácil de reconhecer.

Creemos no entanto que essa substância, embora constituída em sua maior parte pelo bário, contém ainda um novo elemento que lhe dá sua radio-atividade e que, além disso, é muito próxima do bário por suas propriedades químicas.

Eis as razões que podem ser alegadas a favor desse modo de ver:

1° O bário e seus compostos não são ordinariamente radio-ativos; ora, um de nós mostrou que a radio-atividade parecia ser uma propriedade atômica, persistindo em todos os estados químicos e físicos da matéria<sup>(3)</sup>. Nesse modo de ver, a radio-atividade de nossa substância não sendo devida ao bário deve ser atribuída a um outro elemento.

2° As primeiras substâncias que obtivemos tinham, no estado de cloreto hidratado, uma radio-atividade 60 vezes maior do que a do urânio metálico (a intensidade radio-ativa sendo avaliada pelo valor da condutividade do ar em nosso aparelho de placas). Dissolvendo esses cloretos na água e precipitando uma parte pelo álcool, a parte precipitada é muito mais ativa do que a parte que permanece dissolvida. Pode-se, baseando-se nesse fato, realizar uma série de fracionamentos que permitem obter cloretos cada vez mais ativos. Obtivemos assim cloretos que tinham uma atividade 900 vezes maior do que a do urânio. Fomos interrompidos por falta da substância e, de acordo com o prosseguimento das operações, pode-se prever que a atividade seria ainda mais aumentada, se tivéssemos podido continuar. Esses fatos podem se explicar pela presença de um elemento radio-ativo, cujo cloreto seja menos solúvel na água alcoolizada do que o do bário.

3° O Sr. Demarçay teve a gentileza de examinar o espectro de nossa substância, com uma boa vontade que jamais agradeceríamos suficientemente. Os resultados de seu exame são expostos em uma Nota especial que segue a nossa. O Sr. Demarçay encontrou no espectro uma raia que não parece devida a nenhum elemento conhecido. Essa raia, apenas visível com

---

(1) Esse trabalho foi realizado na Escola municipal de Física e Química industriais.

(2) Sr. P. CURIE e Sra. P. CURIE, *Comptes Rendus*, t. CXXVII, p. 175.

(3) Sra. P. CURIE, *Comptes Rendus*, t. CXXVI, p. 1101.

o cloreto 60 vezes mais ativo do que o urânio, tornou-se notável com o cloreto enriquecido por fracionamento até a atividade de 900 vezes a do urânio. A intensidade dessa [p. 1217] raia aumenta portanto ao mesmo tempo que a radio-atividade, e pensamos que essa é uma razão muito forte para atribuí-la à parte radio-ativa de nossa substância.

As diversas razões que acabamos de enumerar nos levam a crer que a nova substância radio-ativa encerra um elemento novo, ao qual propomos dar o nome de *rádio*.

Determinamos o peso atômico de nosso bário ativo, dosando o cloro no cloreto anidro. Encontramos números que diferem muito pouco dos obtidos paralelamente com o cloreto de bário inativo; no entanto, os números para o bário ativo sempre são um pouco maiores, mas a diferença é da ordem de grandeza dos erros da experiência.

A nova substância radio-ativa contém certamente uma proporção muito grande de bário; apesar disso, a radio-atividade é considerável. A radio-atividade do rádio deve portanto ser enorme.

O urânio, o tório, o polônio, o rádio e seus compostos tornam o ar condutor de eletricidade e agem fotograficamente sobre chapas sensíveis. Sob esses dois pontos de vista, o polônio e o rádio são consideravelmente mais ativos do que o urânio e o tório. Sobre as chapas fotográficas obtêm-se boas impressões com o rádio e o polônio em meio minuto de exposição; são necessárias muitas horas para obter o mesmo resultado com o urânio e o tório.

Os raios emitidos pelos compostos do polônio e do rádio tornam fluorescente o platinocianeto de bário; sua ação, sob esse ponto de vista, é análoga à dos raios de Röntgen, mas consideravelmente mais fraca. Para fazer a experiência, coloca-se sobre a substância ativa uma folha muito fina de alumínio, sobre a qual é disposta uma camada fina de platinocianeto de bário; no escuro, o platinocianeto aparece fracamente luminoso diante da substância ativa.

Realiza-se assim uma fonte de luz, na verdade muito fraca, mas que funciona sem fonte de energia. Existe aí uma contradição, pelo menos aparente, com o princípio de Carnot.

O urânio e o tório não produzem luz nessas condições, sendo sua ação provavelmente muito fraca<sup>(4)</sup>.

---

DEMARÇAY, Eugène. Sur le spectre d'une substance radio-active. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **127**: 1218-9, 1898.

[p. 1218]

FÍSICA – *Sobre o espectro de uma substância radio-ativa*. Nota do Sr. **EUG. DEMARÇAY**.

O Sr. e a Sra. Curie me pediram que examinasse, sob o ponto de vista espectral, uma substância contendo sobretudo cloreto de bário e na qual eles admitem, por razões desenvolvidas em outro lugar, a presença de um novo elemento. Essa substância, dissolvida

---

(4) Seja-nos permitido agradecer aqui ao Sr. Suess, Correspondente do Instituto, Professor da Universidade de Viena. Graças à sua bondosa intervenção, obtivemos do governo austríaco o envio gratuito de 100 Kg de um resíduo de tratamento de pechblenda de Joachimsthal, que não continha mais o urânio, mas contendo polônio e rádio. Esse envio facilitará muito nossa pesquisa.

na água destilada fracamente acidulada com HCl e submetida à ação da faísca de minha bobina de fio grosso, fornece um espectro brilhante que foi fotografado. Preparei assim duas chapas com dois tempos de exposição, um o dobro do outro. Essas duas chapas forneceram, a não ser pela intensidade das raias, resultados idênticos. Eu as medi e pude ver:

1° O bário representado com uma grande intensidade por suas raias fortes e fracas;

2° O chumbo reconhecível por suas raias principais, aliás muito fracas;

3° A platina devida aos eletrodos e as raias principais do cálcio devidas ao solvente;

4° Uma *raia notável* mais forte do que as raias fracas do bário, tendo por  $\lambda$  : 3814,8 (escala Rowland). Essa raia não me parece poder ser atribuída a nenhum elemento conhecido: primeiro, porque não se nota nas chapas em questão nenhuma outra raia além das já enumeradas, salvo algumas raias fracas do ar, o que exclui todos os outros corpos simples que não possuem, além disso, senão raias muito fracas na vizinhança de 3814; em segundo lugar, e principalmente, porque o modo de purificação empregado para a substância exclui precisamente a presença daqueles que poderiam causá-la (Fe, Cr, Co, Ni,...) e que, além disso, não se manifestam por nenhuma raia fraca ou forte. O bário, assim como o chumbo, não proporcionam, como me certifiquei, nenhuma raia que coincida com aquela.

Ela foi medida com referência às duas raias da platina 3818,9 e 3801,5 que a cercam. Ela é vizinha e distinta de uma raia de intensidade moderada do bismuto.

*Conclusão* – A presença da raia 3814,8 confirma a existência, em pequena quantidade, de um novo elemento no cloreto de bário do Sr. e da Sra. Curie.