

W dziesięć lat po odkryciu radu: sprawozdanie w *Technical World Magazine* z 1908 roku

Richard F. Mould

W tej pracy przytaczamy raport na temat znaczenia odkrycia, przetwarzania oraz klinicznego/badawczego wykorzystywania radu na przestrzeni pierwszej dekady od odkrycia w 1898 roku. Sprawozdanie wyszło spod pióra amerykańskiego dziennikarza F. Harveya Middletona, a po raz pierwszy opublikowano je w roku 1908 na łamach „Technical World Magazine”: popularnonaukowego czasopisma, które ukazywało się pod koniec XIX i na początku XX wieku. W swojej pracy Middleton opisuje wizytę w fabryce Armeta de Lisle’a. Było to jedyne tego typu dziennikarskie sprawozdanie, jakie opublikowano w ciągu pierwszego dziesięciolecia XX wieku. Middleton nie cytował żadnych źródeł. W niniejszej pracy autor przywołuje pozycje piśmiennictwa, które są wynikiem jego własnych kwerend bibliotecznych, aby zestawzić je z niektórymi stwierdzeniami Middletona.

10 years after the discovery of radium: a 1908 report in the *Technical World Magazine*

This paper reproduces a report on the status of the discovery, processing and clinical/experimental use of radium during the decade following its discovery in 1898. It is a report by an American journalist F. Harvey Middleton and first appeared in the pages of a 1908 issue of the Technical World Magazine: a popular scientific magazine of the late 19th and early 20th centuries for the general public. Middleton describes a visit to the factory of Armet de Lisle: the only such report from any journalist of the first decade of the 20th century. No references were quoted by Middleton and those listed in this paper are the result of library searches to correlate with some of Middleton’s statements.

Słowa kluczowe: rad, produkcja, koszt, Armet de Lisle, doświadczenia na zwierzętach, Piotr Curie, Jan Danysz, Iwan Tarchanow, promienie X

Key words: radium production, radium cost, Armet de Lisle’s factory, animal experiments with radium, Pierre Curie, Jan Danysz, Ivan Tarkhan-Mouravi (Tarchanoff), X-rays

Wstęp

W ciągu pierwszych dziesięciu lat od odkrycia radu w 1898 r. w kilku gazetach i ogólnych czasopismach technicznych zamieszczono ciekawe prace o najnowszych postępach w zastosowaniu tego pierwiastka i doświadczeniach z jego zastosowaniem. Większość tych sprawozdań adresowano do szerokiej publiczności i miały one charakter popularyzatorski; jednak nie były one wolne od różnych nieścisłości i błędów.

W *Nowotwory Journal of Oncology* omówiono już dwa doniesienia mające znaczenie źródła historycznego:

pierwszy – autorstwa francuskiego dziennikarza z *Le Petit Parisien* ze stycznia 1904 r. [1], drugi – pióra amerykańskiego publicyście Clevelanda Moffetta, który w 1903 r. przeprowadził wywiad z Piotrem Curie [2]. Niniejsze sprawozdanie, napisane przez F. Harveya Middletona w sierpniu 1908 r. dla *Technical World Magazine* [3], również ma istotne znaczenie historyczne. Podobnie jak w pracy Clevelanda Moffetta, przywołuje się tu postacię Piotra i Marii Curie, lecz Middleton szczegółowo opisuje także wizytę w fabryce Armeta de Lisle’a (choć sam de Lisle nie jest wymieniony).

Pracę Middletona ilustrują zaledwie trzy fotografie [3]. Dwie z fabryki radu (w literaturze możemy natrafić na wiele podobnych), natomiast trzecia zatytułowana jest „Aplikowanie radu świnie morskiej w celach doświadczalnych”. Zdjęcia ukazujące doświadczenia radiobiologiczne były niezmiernie rzadkie w pierwszej

dekadzie XX wieku i – o ile mi wiadomo – opublikowano je tylko w jednym miejscu: w podręczniku [4] australijskiego dermatologa Hermana Lawrence'a (1863-1936), który pracował w St. Vincent's Hospital w Melbourne. Podobnie jak Middleton, Lawrence także odwiedził Paryż (w 1907 r.). Spotkał się z Louistem Wickhamem (1861-1913), Paulem Degrais (1874-1954), Marią Curie oraz innymi naukowcami i lekarzami pracującymi nad radem, zarówno klinicznie, jak i w celach doświadczalnych [5].

Warto zauważyć, że Middleton wspomina kilku lekarzy i naukowców z tego początkowego okresu. Wśród nich są i tacy, którzy nie pojawiają się w żadnej innej historycznej publikacji na temat radu, np. rosyjski książę Iwan Tarchanow. Na koniec muszę dodać, że choć pierwotny tekst Middletona nie był podzielony na poszczególne akapity, na potrzeby publikacji w *Nowotworach* wprowadzono je i dodano nagłówki dla ułatwienia lektury czytelnikom.

Finding the world's radium.
Technical World Magazine, 1908 rok
F.H. Middleton

Energia radu

Małeńki ułamek uncji radu, odpowiednio wykorzystany, może oświetlać kilka pokoi, praktycznie bez ograniczenia czasu. Rad jest też zdolny stopić masę lodu – równą jego własnej – w ciągu godziny. Energia magazynowana w jednym gramie wystarczy, aby podnieść 500 ton na wysokość mili, z czego wynika, że uncja radu wystarczy, aby zasilic automobil o napędzie 50 koni, aby okrążył z prędkością 30 mil na godzinę całą kulę ziemską.

Dostępność i koszty radu

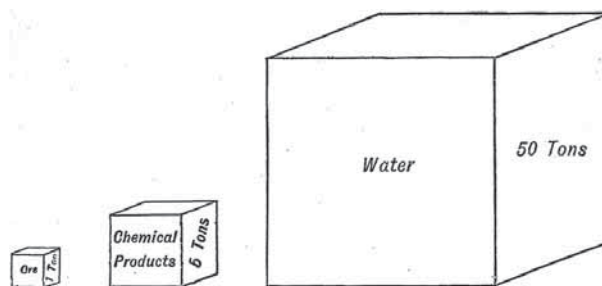
Jednak przemysłowe wykorzystanie radu ograniczają bardzo ubogie zasoby i niewiarygodnie wysoka cena. Francja kontroluje światowy rynek i jest w posiadaniu jedynej hurtowej fabryki na świecie¹. I pomimo że, jak dotąd, nie wprowadzono jeszcze komercyjnego zastosowania radu, zapotrzebowanie na ten cenny pierwiastek jest ogromne. Każdy naukowiec na świecie chciałby mieć swój własny gram² do celów laboratoryjnych (ang. termin *grain*, stosowany też w dawnej Polsce pod nazwą „ziaren” – równy 1/288 grzywny – przyp. tłum.). Poszukiwany jest niemal wszędzie.

Produkcja radu w fabryce Armeta de Lisle'a

Za murami Paryża, nieopodal starego cmentarza Ivry, znajduje kilka niepozornych szop. Znajduje się tam pracownia Pana i Pani Curie, gdzie surowa ruda przechodzi pierwsze fazy oddzielania (separacji). Tam też znajdują się całe tony gleb różnego pochodzenia, popakowanych w worki i oczekujących na obróbkę.

„Ile mniej więcej uzyskacie radu z tych wszystkich worków?” pytamy człowieka zatrudnionego do prac fizycznych. „Ech, o drobinę wielkości główki od szpilki” odpowiada non-szalancko. Pokazał nam worki pełne grudkowatego, czerwonego proszku, przywożonego z Czech w wielkich ilościach i sta-

¹ Middleton odwołuje się do fabryki Armeta de Lisle'a, jednak nie wspomina go z nazwiska. Nie wiedział też o zakładach produkujących źródła radu w Niemczech w pierwszej dekadzie XX wieku, m.in. Buchlera w Brunzshwiku.



Ryc. 1. Schemat M. Razeta - inżyniera École de Physique et de Chimie i kuratora Laboratorium, ukazujący proporcje mineralów niezbędne do uzyskania od 2 do 5 centygramów czystego bromku radu z jednej tony rudy [9]

nowiącego surowego materiału, z którego wyizolowuje się rad. Ten proszek to odpady z kopalni radu w Joachimsthal, czyli to, co zostaje z oryginalnego uraninitu po uzyskaniu uranu.

Źródła rudy uranu

Przez całe lata pozostałości te uważano za bezwartościowe, wolno było je składować bez nadzoru, a każdy kto chciał, mógł je sobie wywieźć. Teraz, od kiedy wiadomo, że zawierają najrzadszą i najcenniejszą substancję na świecie, właściciele rzecz jasna windują ceny. Zapoatrzenie uzyskuje się także ze Szwecji, Kanady i Kolorado. Jest też thorianit z Ceylonu oraz karnoty z Portugalii i Utah.

Cena radu

Cena czystego bromku radu to niemal 40 milionów dolarów amerykańskich za funt. I choć setki ton surowego materiału przejdą przez rampę wyladunkową fabryki radu na Nogent-sur-Marne², nawet przez cały rok nie wyprodukują takiej ilości. Jednak fabryka i tak zbija fortunę dla właścicieli, produkując w mniejszej ilości sole radu o rozmaitej aktywności, oraz pokrywając zapotrzebowanie na tak rzadkie metale jak polon, aktywny tor i uran.

Co to jest rad?

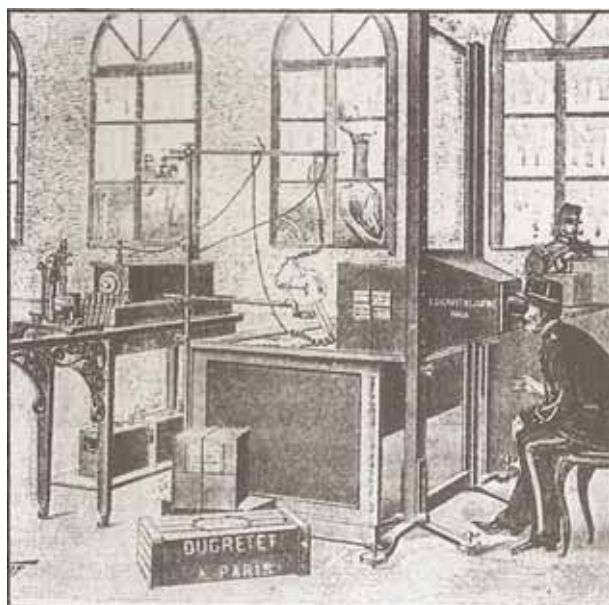
Profesor Bordas³ użył czystego bromku radu, aby zmienić tani biały korund w czerwony drogi rubin, aby przyciemnić błękit szafiru i rozjaśnić szmaragd. Jednak nikt jeszcze tak naprawdę nie wie, czym jest rad, nawet w tej fabryce przy ulicy Nogent. Mówić o funkcji radu, to jak mówić o funkcji światła słonecznego: jego obecność w solach radu (bromku, chlorku czy siarczanie) mierzy się jedynie jego aktywnością.

Przetwarzanie uraninitu

Wielkie ładunki surowca z samochodów dostawczych są stopniowo zmniejszane przez miażdżenie, mycie i parzenie, przez kąpiele w kwasie i krystalizację, aż cała radioaktywność,

² Gran to jednostka wagi wynosząca 65 miligramów. Maria Curie początkowo uzyskała jedynie jedną dziesiątą grana z 2 ton uraninitu [6], a Friedrich Giesel (1853-1927) z zakładów Buchlera uzyskał 4 grany bromku radu z jednej tony rudy [7]. Willy Marckwald (1864-1942) otrzymał 0,15 grana z 2 ton rudy pozostałej po ekstrakcji tlenków uranu [8]. Rycina 1 pochodzi z podręcznika *Radiumentherapy* Wickhama i Degrais z 1910 r. [9] i odnosi się bezpośrednio do fabryki Armeta de Lisle'a.

³ Na temat profesora Bordasa odnaleziono dwa źródła. Pierwsze z czerwca 1896 r. – o radiogramach wykonanych przy użyciu promieni X na potrzeby medycyny sądowej [10]. Drugie [11] opisuje prace Paris Municipal Laboratory w marcu 1896 roku nad tzw. maszynami piekielnymi (*infernal machines* inaczej zwanymi bombami terrorystycznymi – *terrorist bombs*) (Ryc. 2) [12].



Ryc. 2. Obraz rentgenowski „maszyn piekielnych” (wyjaśnienie w tekście) w Paryżu [11]. Ten sztych opublikowano w 1898 r., równie dobrze mógłby on przedstawiać Paris Municipal Laboratory, gdzie F. Bordas pracował w marcu 1896 r. [10]

która była rozproszona w wielkim ładunku, będzie uwięziona w maleńkiej grudce czegoś wartego tysiące razy, tyle, ile waży równoważna ilość w czystym złocie.

Do przetworzenia jednej tony surowca potrzebne jest pięć ton substancji chemicznych. Ten triumf chemii w łączeniu znikomych ilości metalu rozproszonych w tonach resztek można porównać do poszukiwania kropli perfum w nurcie rzeki.

Siarczan radu występuje w połączeniu z ołowiem, kredą, krzemionką i żelazem oraz innymi substancjami, których trzeba się pozbyć w długim cyklu kosztownych procesów chemicznych. Początkowo, surowiec jest przesypany przez ogromne podajniki do kruszarek, które ze znaczną prędkością miażdżą bryły i grudki na drobny proszek. Proszek ten jest przesypany do stalowych kadzi, gdzie poddawany jest kąpieli w kwasie solnym. Rozpuszcza on większość niepożądanych siarczaków. Wylewane są one wraz z kawasem, pozostawiając błotnistą masę na dnie kadzi.

To „błoto” zawiera rad. Bezcenna maź jest wielokrotnie płukana wodą, a następnie zalewana wrzącym roztworem węglańki sody. Obok kadzi stoi robotnik i miesza miksturę długimi drewnianymi mieszadłami. Na końcu ponownie odlewa się ciecz, pozostawiając na dnie kolejną, mniejszą już ilość błota do płukania.

Teraz następuje kluczowy moment, ponieważ pozostały osad jest traktowany rozcieńczonym kwasem solnym, a rad wyłania się spośród innych substancji w postaci małych cząsteczek w roztworze. Teraz zadaniem chemików jest oddzielenie tych drobin od reszty, a otrzymuje się to za sprawą serii reakcji i krystalizacji, zwińczonej uzyskaniem oczyszczonego bromku radu.

Podczas każdej krystalizacji cenna część pozostaje głównie w formie kryształów, które stopniowo stają się coraz bogatsze w rad i coraz mniejsze, aż w końcu – efekt sześciu tygodni obróbki mieści się na dnie spodeczka, w postaci około 25 gramów białych kryształów; cały surowiec został zredukowany do mniej więcej jednej uncji.

Jednak nawet te kryształy mają tak niewielką aktywność, że będą wymagały jeszcze dalszej obróbki pod nadzorem Pani Curie, aż w końcu – po miesiącach pracy – pozostanie jedynie kilka centygramów czystego radu (patrz Ryc. 1), tyle ile mieści się na koniuszku szczyryka. To coś warte jest tysiąckrotność swojej wagi w złocie, a wygląda jak zwykła sól kuchenna, i jest

tak promieniujące, że ośniewający blask niszczy wzrok, a tak niszczycielskie, że mała drobinka umieszczona na dłoni uszkadza skórę.

Doświadczenia na zwierzętach

Dotychczas przeprowadzono wiele ciekawych doświadczeń z radem, jednak nie ustalono jeszcze jego własności leczniczych. Profesor C. Phisalix z Francji, twierdzi, że wystarczy 50-60 godzin ekspozycji na promienie radu, aby zniszczyć trujące właściwości kobry [13]. Jan Danysz przedstawił Francuskiej Akademii Nauk raport [14, 15] z doświadczeń na nasionach i zwierzętach. Niektóre nasiona wystawione na działanie radu traciły zdolność do kiełkowania. Świnka morska, której kręgosłup naświetlono, po kilku godzinach została sparaliżowana, podobnie stało się z królikami. Z drugiej jednak strony np. pstrąg czy kijanki w żaden sposób nie poddały się działaniu radu umieszczonego w rurce obok nich w misce z wodą. Rad nie miał też żadnego wpływu na dorosłe mrówki, chociaż larwy mrówek umierały. W fabryce przy ulicy Nogent przeprowadzano doświadczenia na setkach świnek morskich, jednak jak dotychczas obserwowano u nich jedynie utratę futerka.

Toczeń, rak i znamiona

Przydatność radu w leczeniu toczenia i chorób nowotworowych nadal jest przedmiotem dyskusji⁴, jest on używany do usuwania znamion.

Rad i działania wojenne

Nie tak dawno temu książę⁵ Tarchanow, rosyjski naukowiec, przedstawił Akademii Wojskowej w Petersburgu⁶ tezę, że w chwili, kiedy znacznie większe ilości radu staną się łatwo dostępne, zrewolucjonizuje to cały system współczesnych działań wojennych. Składy amunicji, nawet ukryte głęboko w bunkrach, zagrożone będą bowiem przez promienie radu, za pomocą których będzie można wywoływać eksplozje na znaczną odległość.

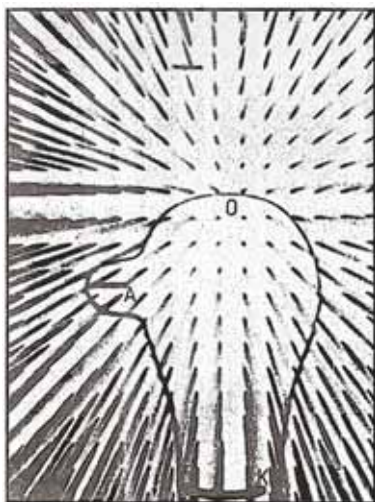
Komercyjny sukces fabryki de Lisle’a, badanie diamentów i uwagi Piotra Curie o kilogramie radu

Rad zawsze będzie zbyt drogi dla celów komercyjnych. Obecny jest w różnych punktach wierzchnich warstw skorupy ziemskiej,

⁴ Middleton skupił uwagę na przetwarzaniu źródeł radu oraz na doświadczeniach na zwierzętach, natomiast w większości pominął kliniczne zastosowania radu, o których donosił jeszcze przed 1908 r. Henri Danlos [16] i inni autorzy, szczególnie na temat prac Louisa Wickhama i Paula Degrais [17] w Laboratoire Biologique du Radium w Paryżu, którym rad dostarczał Armet de Lisle.

⁵ Iwan Tarchan-Murawij (Tarchanow) (1846-1907) został w 1877 r. mianowany profesorem i szefem katedry fizjologii Cesarskiej Akademii Medyko-Chirurgicznej w St. Petersburgu. Po odkryciu promieni X badał ich wpływ na zwierzęta; pierwszą pracę na ten temat opublikował we wrześniu 1896 r. [18]. Rad na cele doświadczenia [19] mógł uzyskać jedynie podczas wizyty w Paryżu w 1902 r. na Wystawie Światowej, uskarżał się jednak, że było go „zbyt mało”, aby przeprowadzać podobne eksperymenty na zwierzętach [20]. Praca ta musiała być zbliżona do artykułu Jana Danysza [14, 15].

⁶ Pod koniec XIX wieku i w ciągu pierwszych pięciu lat XX wieku pojawiło się szereg artykułów na temat radu i promieni X, które wypłynęły z różnych szpitali i pracowni St. Petersburga. M.in. o promieniach X: z marca 1896 r., relacjonujący badania księcia B. Golicyna i A.W. Karnowickiego z Carskiej Akademii Nauk, które przedstawiały sposób wytwarzania promieni X [21] (Ryc. 3). Na temat radu: Goldberg i London ze Szpitala Maksymilianowa w 1903 r., jako pierwsi przedstawili wyleczenie raka (wynik określono jako uzyskanie „normalności pod względem medycznym i kosmetycznym”) u dwóch pacjentów cierpiących na wrzód drążący skórę [22].



Ryc. 3. Doświadczenie z użyciem promieni X, wg [21]

ale w bardzo śladowych ilościach i niezwykle rzadko udaje się nań natrafić. Całkowita ilość tego tajemniczego pierwiastka jest stosunkowo niewielka. Wydaje się nieprawdopodobne, aby ten pierwiastek przestał być najcenniejszym materiałem na świecie. Majątki stu milionerów zebrane razem wystarczyłyby na zakup niewiele ponad kilograma czystego radu.

Powodzenie fabryki przy Nogent jest więc bezsprzecznie zapewnione, pomimo żmudnego procesu produkcji i faktu, że do wyprodukowania 1 grama radu potrzeba wielu ton surowca. Pojedynczy gram sprzedaje się za wiele tysięcy dolarów, a przecież fabryka ma zamówienia na wiele setek gramów.

Przy okazji, rad okazał się niepodważalnym testem dla czystości diamentów: prawdziwy klejnot wydaje pod jego wpływem niezwykle blask, natomiast fałszywy kamień pozostaje mętny⁷.



Ryc. 4. Te zdjęcia, zrobione w Paryżu przed 1900 rokiem, ukazały się w pierwszym włoskim podręczniku na temat promieni X [25], a radiogram miał nadrukowane włoskie słowa FAUX i VRAIS, aby przykręcić francuskie FAUX i VRAIS

⁷ Sprawę diamentów przedstawiano w wielu ówczesnych sprawozdaniach na temat doświadczeń nad radem i promieniami X. Na przykład Sir William Crookes (1832-1919) eksperymentował z dwoma diamentami z Afryki Południowej, aby zmienić ich barwę i podnieść ich wartość rynkową [23]. Również Piotr Curie testował diamenty z naszyjnika pewnej damy podczas przyjęcia w Lille (diamenty wystawiane w ciemności na działanie promieni radu mieniły się w olśniewający sposób) [24]. Podobne doświadczenia z diamentami przy zastosowaniu promieni X były szerzej rozpowszechnione w owych czasach, szczególnie podczas publicznych odczytów, gdzie wykładawca mógł zaprezentować różnicę między oryginalnym a fałszywym klejnotem (Ryc. 4) [25]. Pierwszy na świecie podręcznik o promieniach X [26] zawiera krótki fragment „Fałszywe klejnoty można, w wielu przypadkach, rozpoznać dzięki przejrzystości lub mętności, poddając je działaniu promieni X. Prawdziwy diament jest bardziej przezroczysty, a gdy umieści się oba porównywane obok siebie, fałszywy kamień rzuci wyraźny cień. Zapewne można w podobny sposób sprawdzać oryginalność pereł i innych klejnotów”.

Jednak rad to nie zabawka, nie należy z nim igrać. Pan Curie powiedział, że nigdy nie odważyłby się wejść do pomieszczenia, w którym przechowywany jest kilogram radu, gdyż zapewne zapłaciłby to utratą wzroku, skóry, a nawet życia.

Richard F. Mould MSc, PhD

4, Town End Meadow
Cartmel
Grange-over-Sands
Cumbria LA11 6QG
United Kingdom

Piśmiennictwo

- Mould RF, Asselain B. *Le Petit Parisien* of 10 January 1904 and the 1903 Nobel Prize for Physics. *Nowotwory J Oncol* 2009; 59: 475-76.
- Mould RF. Radium History Mosaic. *Nowotwory J Oncol* 2007; 57: suppl 4.
- Middleton FH. Finding the world's radium. *Technical World Magazine* sierpień 1908; 693-6.
- Lawrence H. *Radium: how and when to use*. Melbourne: Stillwell & Co, 1911.
- Mould RF, Robison RF, van Tiggelen R. Louis-Frédéric Wickham (1861-1913): father of radium therapy. *Nowotwory J Oncol* 2010; 60: 361-83.
- Turner D. *Radium its physics and therapeutics*. London: Baillière & Tindall, 1911.
- Levy LA, Willis HG. *Radium and other radioactive elements: a popular account treated experimentally*. London: Percival Marshall & Co., 1904.
- Kassabian M. *Röntgen rays & electro-therapeutics with chapters on radium and phototherapy*. Philadelphia: JB Lippincott, 1907.
- Wickham L, Degrais P. *Radiumtherapy*. London: Cassel & Co., 1910. (tłumaczenie pierwotnego francuskiego wydania z 1909 r. – *Radiumthérapie*)
- Bordas F. Medico-legal photographs obtained with the aid of Röntgen rays. *Ac de Med*, czerwiec 1896.
- Girard C, Bordas F. On the Roentgen rays. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, marzec 1896; 122: 604.
- Londe A. *Radiographie et de radioscopie*. Paris: Gauthier-Villars, 1898.
- Phisalix MC. Influence des radiations du radium sur la toxicité du venin de vipère. *Comptes rendus de l'Académie des sciences* 1904; 138: 206.
- Danysz J. De l'action pathogène des rayons et des emanations émis par le radium sur différents tissus et différents organismes. *Comptes rendus de l'Académie des sciences* 1903; 136: 461-4.
- Danysz J. De l'action du radium sur les différents tissus. *Comptes rendus de l'Académie des sciences* 1903; 137: 1296-8.
- Danlos H, Bloch P. Note sur le traitement du lupus erythémateux par des application du radium. *Ann Dermatol Syphilol* 1901; 2: 986-8.
- Mould RF, Robison RF, van Tiggelen R. Louis-Frédéric Wickham (1861-1913): father of radium therapy *Nowotwory J Oncol* 2010; 60: 57e-81e. http://www.nowotwory.edu.pl/files/pdf/2010/plik_79e_Mould_Louis_Federic.pdf
- Tarchanoff IR. Experiments on the action of Roentgen X-rays on the animal's organism. *Proc St. Petersburg Biol Lab* 1896; 1-3: 4752.
- Tarchanoff IR. On the role of radioactive beams in biology and treatment of diseases. *J Med Chem Organotherapy* 1903; 31: 1259-76, 32: 1299-312, 33: 1339-56.
- Nadareishvili. Centennial of radiobiology: on the 150th anniversary of I. Tarkhan-Miouravi (Tarchanoff's) birth. <http://www.radiobiology.org.ge/PUBLICATIONS/ENG/Tarkhan.htm> accessed 18 July 2010.
- Galitzin B, Karnojitsky AV. Ueber die Ausgangspunkte und Polarisierung der X-Strahlen. Raport dla Cesarskiej Akademii Nauk, St. Petersburg, 6 marca 1896.
- Goldberg SW, London ES. Zur Frage der Beziehungen zwischen Becquerel-strahlen und Hautaffectionen. *Dermatologische Zeitschrift* 1903; 10: 457-62.
- Crookes W. On the action of radium emanations on diamond. *Proc Roy Soc* 1904; 74: 47-9.
- Moffett C. Illustrated interview: M. (Pierre) Curie the discoverer of radium. *Strand Magazine*, styczeń 1904; 27: 65-73.
- Tonta I. *Raggi di Röntgen e Loro Pratiche Applicazioni*. Milan: Ulrico Hoepli, 1898.
- Ward HS. *Practical Radiography: a hand-book of the applications of the X-rays*. London: Dawbarn & Ward, dla *The Photogram*, 1896.