P. 162/49

T. 23 (1949)

Zeszyt 2–3
specjalny, zjazdowy

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

ORGAN
POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ
JANA ZAWIDZKIEGO

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

KOMITET REDAKCYJNY:
REDAKTORZY POPRZEDNI
T. MIŁOBĘDZKI, W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

CZŁONKOWIE:
A. BASIŃSKI, W. BOBROWNICKI, S. GLIXELLI, E. JÓZEFOWICZ,
W. LAMPE, M. ŁAŹNIEWSKI, W. STARONKA,
E. SYM, J. ŚWIDERSKI, W. TOMASSI,
W. TRZEBIATOWSKI, J. ZAWADZKI

Redaktor:
A. DORABIALSKA

Sekretarz redakcji:
B. BOCHWIC

WARSZAWA 1949

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
Z zasiłku Ministerstwa Oświaty

SPIS RZECZY

ODCZYTY PLENARNE, WYGŁOSZONE NA V ZJEŹDZIE CHEMIKÓW POLSKICH

Str.

O. Achmatowicz
Postępy preparatywnej chemii organicznej 63

S. Bretszneider
Nowe metody pracy przemysłu chemicznego 86

A. Krause
Zagadnienia nowoczesnej chemii nieorganicznej 111

W. Leśniański
Postępy przemysłowej syntezy organicznej 147

W. Świętosławski
Rzut oka na rozwój chemii fizycznej 173

I. Złotowski
Izotopy trwałe i promieniotwórcze w nauce i technice 186

POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE, WARSZAWA, 1949

P.S.G. N. Rada — zam. 244 — 14. III. 49 — 1200 — F. 47850 — 14. III. 49 — 5. XI. 49.
Papier form. 70 × 100 klasa VII — 70 gr.

ERRATA

W zeszycie 2–3 „Roczniki Chemii" w artykule p. t. „Zagadnienia nowoczesnej chemii nieorganicznej" znajdują się następujące błędy, niezgodne z oryginalnym maszynopisem autora:

str.	wiersz	zamiast	powinno być
111	ostatni od dołu	chromawe	chromowe
114	10 od góry	Wagner	Wenger
117 119	15, 16, 18 od dołu 2 i 15 od dołu	fenylo-arsenian	fenylo-arsonian
119	2 od góry	siarkowego	siarkawego
120	11 od dołu	$m\mu$	1 $m\mu$
124	6 od góry	za słowem „sieci" brak słowa	„warstwowej"
130	2 od dołu	rzokomy	rzekomy
130	6, 8, 10 od dołu	*Fe* i *O*	Fe i O
133	w równaniach rodnikowych są rodniki		$\underline{HO}$, $\underline{O_2H}$ i $\underline{HSO_3}$
133	10 od dołu	za słowem „metanolu" brak z	
134	18 od góry	kwasów	kwasowy
138	6 od dołu	OD	OD'
141	3 od góry	Me	Mo
143	19 od dołu	siarkowy	tiosiarkawy

P.S.G. N. Ruda — zam. 791. 10. XII. 49. — 1200

OSMAN ACHMATOWICZ

POSTĘPY PREPARATYWNEJ CHEMII ORGANICZNEJ*)

Advances in Preparative Organic Chemistry.

Myślą przewodnią przy doborze materiałów do niniejszego referatu była chęć zwrócenia uwagi naszych organików na kilka takich nowszych metod syntezy organicznej, które bez większych trudności mogą być wprowadzone do skromnie wyposażonych pracowni naszych szkół akademickich bądź do celów preparatywnych, bądź jako tematy do prac badawczych. Kierując się tą wytyczną, w referacie pominąłem metody wymagające dużych ciśnień i nadmiernie wysokich temperatur jak również metody posługujące się chemikaliami jeszcze u nas trudno dostępnymi, jak na przykład ciekłym fluorowodorem lub ciekłym amoniakiem. Pominąłem także metody i tematy już opisane w naszym powojennym piśmiennictwie chemicznym (np. chemię acetylenu). Wskutek tego ramy referatu są dosyć szczupłe, a przedstawiony w nim materiał nie daje pełnego obrazu tego postępu, jaki w rzeczywistości został zrobiony w preparatywnej chemii organicznej w okresie ubiegłych kilkunastu lat.

Materiały do referatu czerpałem głównie z Annual Reports on the Progress of Chemistry, z Quaterly Review oraz ze zbioru artykułów autorów niemieckich, uzupełnionego niedawno w Ameryce i wydanego pod tytułem „Newer Methods of Preparative Organic Chemistry" (New York, 1948). Pomocną mi była również monografia W. J. Hickinbottoma „Reactions of Organic Compounds" (London, 1948). Z prac oryginalnych korzystałem tylko sporadycznie. Służyły mi do tego The Journal of the Chemical Society (London), The Journal of the American Chemical Society, Helvetica Chimica Acta. Zupełnie nie korzystałem z raportów Komisji Sojuszniczej o postępie chemii w Niemczech, jakkolwiek zawierają one wiele atrakcyjnych danych. Dane te, jak to sami autorzy podkreślają, wymagają jeszcze weryfikacji i to właśnie skłoniło mnie do pozostawienia ich na uboczu.

---

*) Odczyt plenarny zgłoszony na V Zjazd Chemików Polskich we Wrocławiu w dniach 5—8 września 1948 r.

Redukcja za pomocą Ni Raneya.

Według klasycznej metody Raneya substancje przeznaczone do redukcji miesza się z niklem Raneya i skłóca w atmosferze wodoru, dobierając temperaturę i ciśnienie zależnie od rodzaju substancji redukowanej. Nikiel Raneya przygotowuje się przez wytrawianie stopu glinowo-niklowego wodnym roztworem wodorotlenku sodu.

W ostatnich latach opracowano dwie nowe metody redukcji za pomocą niklu Raneya. Różnią się one od metody oryginalnej dosyć znacznie: nie wymagają używania wodoru. Redukcja zachodzi „na powietrzu", bez doprowadzania wodoru z zewnątrz. W jednej z tych metod brany jest zwykły nikiel Raneya, w drugiej — stop glinowo-niklowy.

Odkrycie redukcji przy pomocy samego niklu Raneya, którą można by nazwać redukcją „bezwodorową", jest zasługą Coverta i Adkinsa (1), którzy już w r. 1932 zwracali uwagę na niezwykłą aktywność niklu Raneya i dla przykładu przytaczali, że katalizator ten zmieszany z nitrobenzenem w otwartej zlewce redukuje go w temperaturze pokojowej do azoksybenzenu i azobenzenu:

$$C_6H_5 - NO_2 \longrightarrow C_6H_5 - \underset{O}{N} = N - C_6H_5 + C_6H_5 - N = N - C_6H_5$$

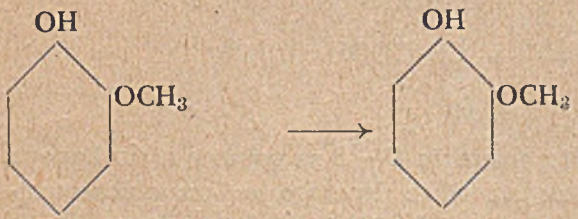
Aktywność niklu Raneya była później badana przez Bougaulta, Cattelaina i Chabriera (2). Autorzy ci wykazali, że świeżo przygotowany nikiel Raneya zawiera pokaźną ilość wodoru i wyrazili zdanie, że temu związanemu wodorowi zawdzięcza nikiel Raneya swe redukujące i inne niezwykłe własności (np. zdolność tworzenia amalgamatu, zachowanie się jak odwracalna elektroda wodorowa). Część wodoru nikiel Raneya traci powoli w czasie przechowywania, szybko — gdy go ogrzewać. Przy tym obniża się jego aktywność. Nie spada ona jednak proporcjonalnie do utraty wodoru.

Nikiel Raneya ma skład zbliżony do wzoru Ni_2H. Natura wiązania pomiędzy niklem i wodorem w katalizatorze Raneya nie jest jeszcze wyjaśniona. Pewne jest tylko, że w bezwodorowej redukcji nikiel Reneya spełnia rolę podwójną: katalizatora i „magazynu" wodoru.

Bezwodorowa redukcja niklem Raneya jest metodą wygodną. W przeciwieństwie do zwykłej metody Raneya nie wymaga ciśnienia ponadatmosferycznego ani wysokich temperatur. Pozwala pracować w roztworze wodnym lub alkoholowym i daje dobre wydajności.

Wadą metody jest ograniczony zapas wodoru w katalizatorze, co pociąga za sobą konieczność operowania małymi ilościami materiału badanego albo używania większych ilości katalizatora.

Zakres zastosowania metody jest szeroki. Mozingo, Spencer i Folkers (3) z dobrym wynikiem uwodorniali tą metodą wiązanie etylenowe, a grupę ketonową redukowali do drugorzędowej grupy alkoholowej. Oto kilka przykładów:

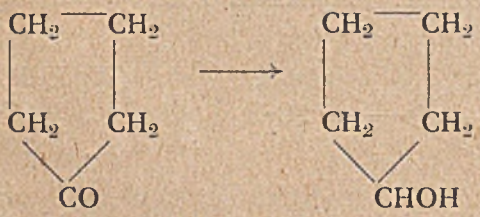


(Wyd. 75%)

$CH_2 - CH = CH_2 \longrightarrow CH_2 - CH_2 - CH_3$

$CH_3 - CO - CH_3 \longrightarrow CH_3 - CHOH - CH_3$ „ 78%

$CH_3-CO-CH_2-CO_2Et \longrightarrow CH_3-CHOH-CH_2-CO_2Et$ „ 96%



„ 61%

W benzylidenoacetonie zachodzi jednocześnie uwodornienie wiązania etylenowego i redukcja grupy karbonilowej:

$C_6H_5 - CH = CH - CO - CH_3 \longrightarrow C_6H_5 - CH_2CH_2 - CHOH - CH_3$ (Wyd. 79%)

Natomiast redukcja aldehydu benzoesowego posuwa się o jeden krok dalej: zamiast alkoholu benzylowego tworzy się toluen:

$$C_6H_5CHO \longrightarrow C_6H_5CH_3 \qquad \text{(Wyd. 78\%)}$$

Stąd można wnioskować, że nikiel Raneya bez udziału wodoru nadawać się powinien także do redukcji alkoholów.

Pierścienie aromatyczne, kwasy tłuszczowe i ich estry opierają się bezwodorowej redukcji niklem Raneya.

Nikiel Raneya ze szczególną łatwością atakuje organiczne połączenia siarki, rozrywając w nich wiązanie pomiędzy siarką a węglem.

Tym sposobem Bougault, Cattelain i Chabrier (4) rozszczepili anilid tioglikolowy, otrzymując z niego teoretyczną wydajność anilidu octowego. Równie dobrze zachodzi wodoroliza wiązania C – S w kwasie tioglikolowym i dwutioglikolowym:

$$HS - CH_2 - CO - NHC_6H_5 \longrightarrow CH_3 - CO - NHC_6H_5 \text{ (Wyd. } 100\%)$$

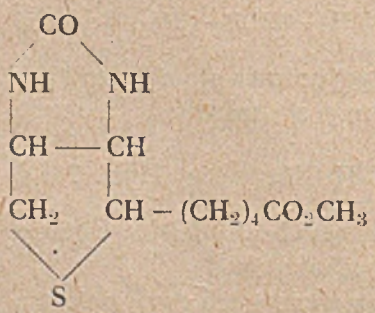
$$\left.\begin{matrix} HS - CH_2 - COOH \\ (S - CH_2 - COOH)_2 \end{matrix}\right\rangle \longrightarrow CH_3COOH$$

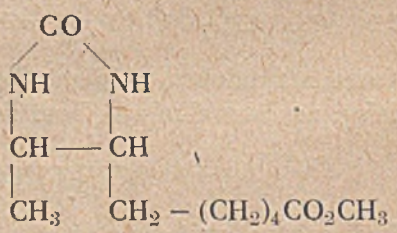
Badania nad wodorolizą wiązania C – S za pomocą niklu Raneya bez udziału wodoru prowadził także Mozingo ze współpracownikami (5). Zebrał on znaczny materiał doświadczalny, z którego wynika, że za pomocą tego katalizatora siarkę da się odczepić w bardzo łagodnych warunkach (gotowanie wodno-alkoholowego roztworu na kąpieli wodnej przez 2 – 3 godziny) z różnych jej połączeń organicznych: z merkaptanów, tioeterów, tiotlenków pierścieniowych, sulfotlenków, sulfonów, tioacetalów. Przytaczam kilka przykładów:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 - S - C_6H_5 \\ C_6H_5 - SO - C_6H_5 \\ C_6H_5 - SO_2 - C_6H_5 \end{matrix}\right\rangle \longrightarrow 2C_6H_6$$

(Wyd. 68%)
„ 65%
„ 75%

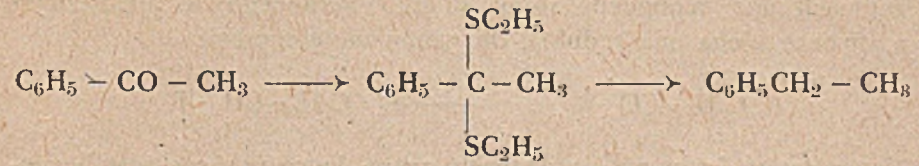
Za pomocą niklu Raneya bez udziału wodoru du Vigneaud (6) usunął siarkę z estru metylowego biotyny:



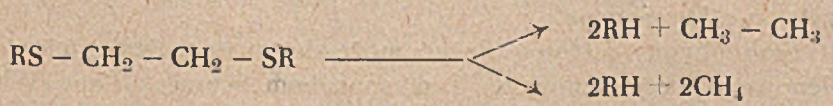


Tym też sposobem można najdokładniej oczyścić benzen od tiofenu, a toluen od metylotiofenu.

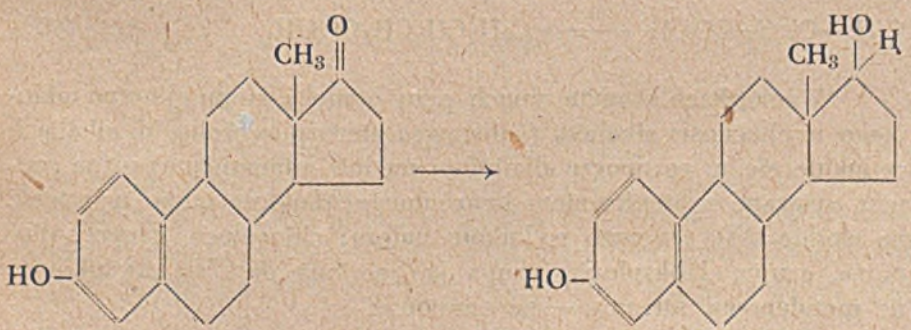
Na wodorolizie wiązania C — S przy pomocy niklu Raneya oparta jest oryginalna metoda redukcji grupy karbonilowej do metylenowej. Opracowali ją Wolfram i Karabinos (7), a polega ona na tym, że keton względnie aldehyd zamienia się w tioketal wzgl. tioacetal, po czym traktuje w rozcieńczonym alkoholu niklem Raneya:



Nikiel Raneya może rozrywać także wiązanie między atomami węgla. Wykazali to Snyder i Cannon (8): działając niklem Raneya bez udziału wodoru na pewne etery dwutiolu etylenowego, otrzymali oni zarówno etan jak i metan:



Whitman, Wintersteiner i Schwenk (9), poszukując sposobu zredukowania grupy ketonowej w oestronie, działali na alkaliczny roztwór tej substancji rozdrobnionym stopem glinowo-niklowym i otrzymali obydwie odmiany oestradiolu:



W ten właśnie sposób została zapoczątkowana redukcja przy pomocy stopu glinowo-niklowego. Szczegółowo rozpracował ją Schwenk z uczniami.

Przede wszystkim zbadał on wspólnie z Papa i Whitmanem (10) redukcję grupy karbonilowej w ketonach i stwierdził, że w fenyloketonach pod wpływem stopu glinowo-niklowego w alkalicznym roztworze ulega ona redukcji do grupy metylenowej:

$$C_6H_5-CO-R \longrightarrow C_6H_5-CH_2-R$$

Natomiast w ketonach, w których grupa ketonowa nie jest bezpośrednio związana z pierścieniem aromatycznym, redukcja zatrzymuje się na fazie alkoholowej:

$$C_6H_5-(CH_2)_x-CO-R \qquad C_6H_5-(CH_2)_x-CHOH-R$$

Według Schwenka i Papa (11) redukcja za pomocą stopu glinowo-niklowego i alkaliów zachodzi na skutek działania wodoru wyzwalającego się z tych czynników, który w chwili powstania zostaje silnie pobudzony wytwarzającym się jednocześnie niklem Raneya. Na poparcie tego poglądu autorzy przytaczają, że glin w obecności alkaliów redukcji nie wywołuje. Zachodzi ona jednak, jeżeli do mieszaniny tych odczynników z obiektem badanym dodać osobno przygotowanego niklu Raneya.

Stop glinowo-niklowy służyć może do uwodornienia wiązania etylenowego i acetylenowego. Tym sposobem Schwenk, Papa, Whitman i Ginsberg (12) zredukowali szereg związków nie nasyconych:

$$CH_3(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7COOH \rightarrow CH_3(CH_2)_{16}COOH \text{ (Wyd. 100\%)}$$

$$HOOC-CH=CH-COOH \rightarrow HOOC-CH_2-CH_2-COOH \quad \text{„} \quad 90\%$$

$$C_6H_5-C\equiv C-COOH \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_2COOH \quad 100\%$$

W związkach aromatycznych przy pomocy stopu glinowo-niklowego w obecności alkaliów (substancje nierozpuszczalne w alkaliach redukuje się w roztworze alkoholowym lub toluenowym) różne rodniki związane z pierścieniem benzenowym dają się łatwo wymienić na wodór (13). Do tych rodników należą: chlorowce, grupa sulfonowa, grupy alkoksylowe; grupa karbonilowa daje się zredukować na metylenową, nitrowa — na aminową:

$C_6H_5Br \longrightarrow C_6H_6$ (Wyd. 100%)

m– $C_6H_4(Cl)(COOH) \longrightarrow C_6H_5COOH$ „ 100%

o– i m– $C_6H_4(SO_3H)(COOH) \longrightarrow C_6H_5COOH$ „ 40% i 50%

p– $C_6H_4(Cl)(CHO) \longrightarrow C_6H_5CH_3$ „ 60%

p– $C_6H_4(Br)(COCH_3) \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_3$ „ 67%

Wymiana chlorowców zachodzi z teoretyczną wydajnością i dzięki temu redukcja stopem glinowo-niklowym, jak to podają Schwenk, Papa i Ginsberg (14), może służyć do ilościowego oznaczania chlorowców w związkach organicznych.

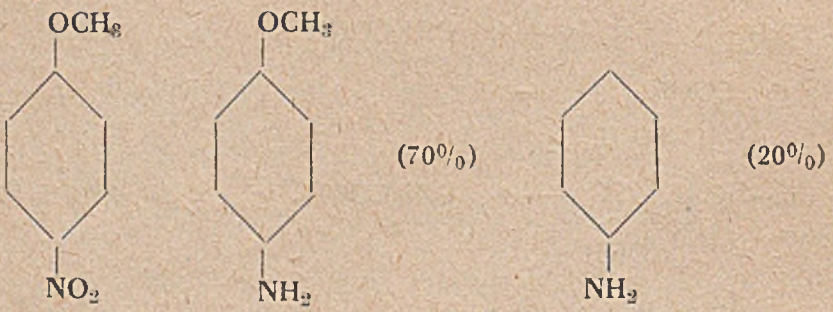
Grupy alkoksylowe związane z pierścieniem aromatycznym ulegają wymianie na wodór, jeżeli znajdują się w położeniu orto lub para w stosunku do podstawnika kierującego w pozycję meta. Na przykład kwasy orto i para metoksybenzoesowe pod wpływem stopu glinowo-niklowego w obecności alkaliów przechodzą w kwas benzoesowy:

o– i p– $C_6H_4(OCH_3)(COOH) \longrightarrow C_6H_5COOH$ (Wyd. 100%)

podczas gdy izomer meta pozostaje bez zmiany.

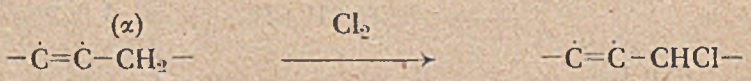
W redukcji p-nitroanizolu przeobrażenie się grupy nitrowej (kieruje w położenie meta, a więc sprzyja odczepieniu się grupy alkoksylowej) w aminową (kieruje w położenie para i nie przyśpiesza reakcji wymiany grupy alkoksylowej na wodór), zakłóca wymianę grupy meto-

ksylowej na wodór i wskutek tego wydajność aniliny jest mała, a głównym produktem jest p-anizydyna:

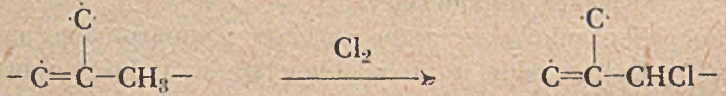


Chlorowcowanie w pozycji allilowej.

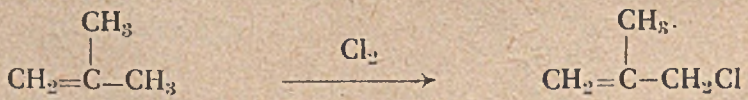
Chlorowanie w pozycji allilowej (α) bez naruszenia podwójnego wiązania:



zachodzi z łatwością w umiarkowanej temperaturze i z dobrą wydajnością, kiedy obiektem reakcji są niższe olefiny, w których jeden z nie nasyconych atomów węgla jest trzeciorzędowy:



Tak reaguje z chlorem: izobuten (15):



trójmetyloetylen (16), izoamylen (17):

Chlorowanie izobutenu służy w przemyśle do fabrykacji chlorku β-metylo-allilowego (18).

Natomiast wymiana wodoru w pozycji allilowej w olefinach o normalnej budowie nastręcza trudności. Stewart i Weidenbaum (19) próbowali pokonać te trudności, chlorując normalne olefiny w obecności katalizatorów jak również stosując naświetlanie. Próby te nie dały zadowalających wyników: tylko w jednym przypadku udało się im otrzymać znikomą wydajność poszukiwanych produktów chlorowania, a mianowicie z pentenu −2:

$$CH_3-CH=CH-CH_2CH_3 \rightarrow CH_2Cl-CH=CH-CH_2-CH_3 + CH_3-CH=CH-CHCl-CH_3$$

Głównym produktem był normalny dwuchlorek.

Chlorowanie niższych normalnych olefin w pozycji allilowej zostało opanowane przez Grolla i Hearne'a (20). Autorzy ci zbadali ze szczególną dokładnością chlorowanie propylenu i wykazali, że w temperaturze poniżej 300° węglowodór ten reaguje z chlorem głównie w sensie przyłączenia. Natomiast w temp. powyżej 300° (najlepiej w pobliżu 600°) zachodzi podstawienie w pozycji allilowej, dając chlorek allilu z wydajnością 82%:

$$CH_2=CH-CH_3 \begin{cases} \xrightarrow{<300^0} CH_2Cl-CHCl-CH_3 \\ \xrightarrow[>300^0]{} CH_2=CH-CH_2Cl \end{cases}$$

Wydajność dwuchloropropanu nie przekracza 1%.

Chlorowanie propylenu w pozycji allilowej rozwiązało doniosłe zagadnienie syntezy gliceryny ze składników ropy naftowej. Glicerynę otrzymuje się z propylenu w skali fabrycznej w Ameryce od r. 1947 (21):

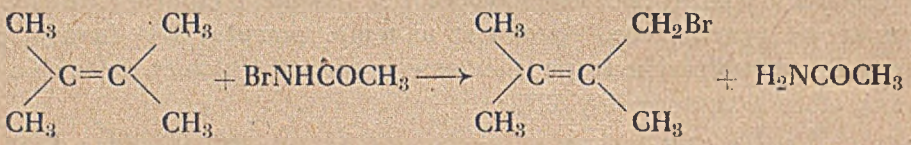
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} \xrightarrow[80\%]{Cl_2\ (400^0)} \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} \xrightarrow{(OH^-)} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} \xrightarrow{HOCl} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

$$\xrightarrow{Ca(OH)_2} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH \\ | \quad >O \\ CH_2 \end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Analogiczny wynik daje bromowanie propylenu w wyższej temperaturze (wydajność bromku allilu — 65%).

Temperatura, w której chlor atakuje wodór w pozycji allilowej, nie naruszając wiązania etylenowego, zależy od budowy chlorowanej olefiny. Dla pentenu —2 jest ona dosyć niska (125 — 300°), ale na ogół chlorowanie w pozycji allilowej wymaga temperatur wysokich i to jest wadą metody. Można ją stosować tylko do takich olefin, temperatura rozkładu których leży dosyć wysoko.

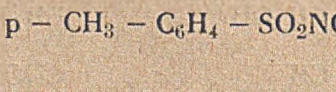
Metodę chlorowania i bromowania w pozycji allilowej o znacznie szerszym zasięgu i bez trudności dającą się stosować w warunkach laboratoryjnych opracował przed kilku laty Ziegler ze współpracownikami (22). Jest ona oparta na wcześniejszych spostrzeżeniach Wohla (23), że bromoamid octowy, reagując z czterometyloetylenem, tworzy z małą wydajnością (16%) nie nasycony bromek:



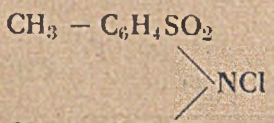
oraz Wohla i Jaschinowskiego (24), którzy w ten sam sposób, ale z jeszcze mniejszą wydajnością otrzymali z kwasu krotonowego nie nasycony kwas bromokrotonowy, a z propylenu — nie nasycony dwubromek. Budowa tych produktów nie została wyświetlona.

Ziegler z uczniami zbadał cały szereg amidów chlorowanych względnie bromowanych przy azocie i doszedł do następujących wyników:

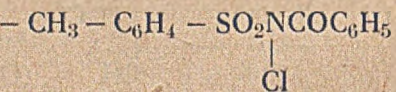
Do wprowadzania chlorowca w pozycję allilową nie nadają się: chlorowcowane amidy kwasów sulfonowych, np I, chlorowcoimidy kwasów sulfonowych, np II i III ani chlorowcowana sacharyna IV:



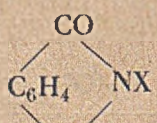
(I)



(III)



(II)

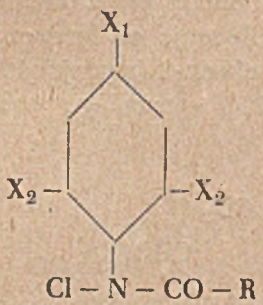


(IV)

Nie nadaje się również chloroanilid octowy (V) i jego analogi:

(V)

a to ze względu na skłonność chloru w tych związkach do wędrowania do pierścienia benzenowego. Lepsze wyniki daje chlorowanie takimi pochodnymi chloroanilidu octowego, w których pozycje para i orto są zablokowane:



(VI)

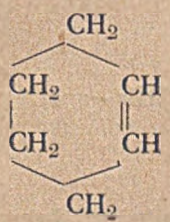
a. $X_1 = X_2 = Cl$; $R = CH_3$

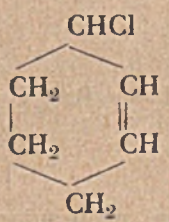
b. $X_1 = X_2 = Cl$; $R = C_6H_5$

c. $X_1 = Cl$, $X_2 = Br$; $R = CH_3$

d. $X_1 = Cl$, $X_2 = Br$; $R = C_6H_5$

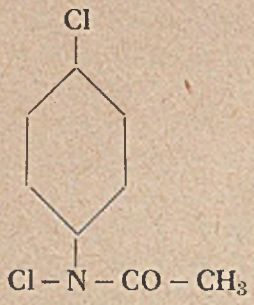
Na przykład cykloheksen reaguje z chloroanilidami typu (VI), dając 3–chlorocykloheksen–1 z wydajnością 70 – 90%:



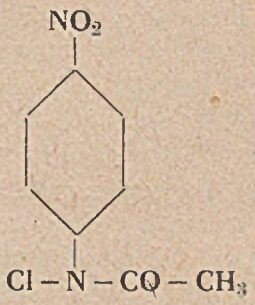


Chloroanilidy VI mają jednak tę wadę, że czynny chlorowiec stanowi w nich zbyt mały odsetek.

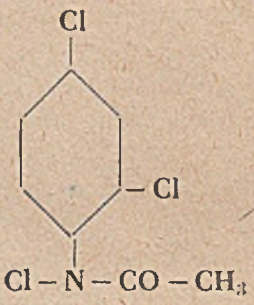
Najlepszymi odczynnikami do wprowadzania chloru w pozycję allilową okazały się chloroanilidy VII, VIII i IX:



(VII)



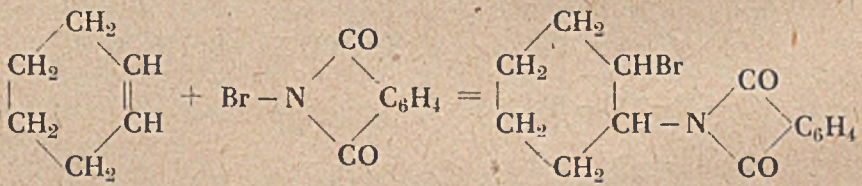
(VIII)



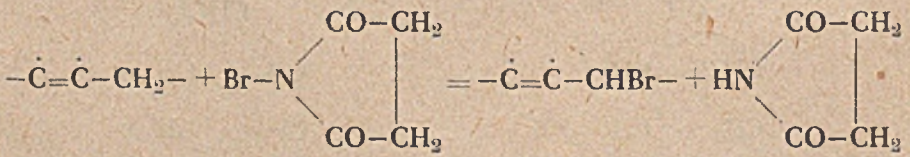
(IX)

Anilidy te są dosyć trwale i reagują z większą szybkością od anilidów typu VI.

Spośród szeregu bromoamidów zbadanych przez Zieglera zasługuje na wzmiankę bromoimid ftalowy. Reaguje on łatwo z cykloheksenem, dając pożądany 3-bromocykloheksen-1 (wydajność 50%), ale obok tego powstaje znaczna ilość (21%) trwałego produktu przyłączenia:



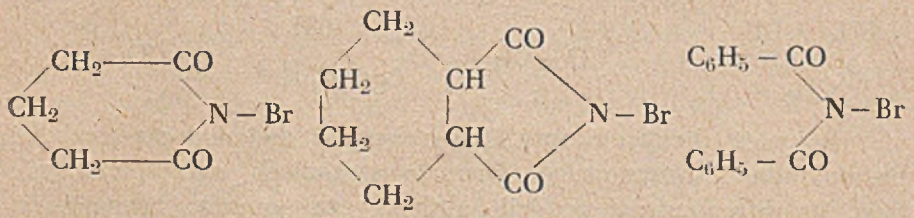
W świetle badań Zieglera doskonałym odczynnikiem do bromowania w pozycji allilowej jest bromoimid bursztynowy:



Ma on następujące zalety: w odróżnieniu od bromoanilidów kwasu octowego jest łatwo dostępny, zawiera 45% czynnego bromu; oddaje brom w łagodnych warunkach (wrzący roztwór w czterochlorku węgla) i przechodzi w imid bursztynowy, który wydziela

się z roztworu w postaci osadu i bez trudności daje się zamienić na bromoimid bursztynowy; działa wysoce wybiórczo, nie atakuje wiązania etylenowego i bromuje pozycję allilową z dobrą wydajnością.

Chloroimid bursztynowy jak również analogi bromoimidu bursztynowego, np:



są o wiele mniej skuteczne w chlorowcowaniu pozycji allilowej.

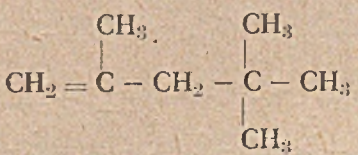
Bromowaniu za pomocą bromoimidu bursztynowego ulegają takie olefiny, które mają w pozycji allilowej przynajmniej jedną grupę metylenową. Oto kilka przykładów:

	Czas bromowania	
1-Metylocykloheksen-1	5 minut	Wyd. około 80%
Dodecylen-1	25 „	
Nonen-4	40 „	
Cykloheksen	30 „	
Pinen	25 „	

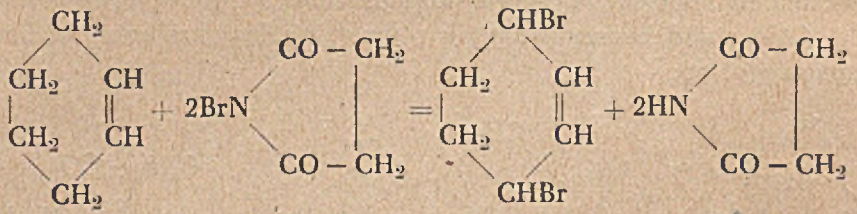
Grupa metylowa w pozycji allilowej bromuje się za pomocą bromoimidu bursztynowego znacznie trudniej od grupy metylenowej. Na przykład propylen $CH_3 - CH = CH_2$ zupełnie nie reaguje z bromoimidem bursztynowym, a olefiny typu X dają z tym odczynnikiem głównie bromopochodne XI i tylko znikomą ilość bromopochodnych XII:

$$\underset{(X)}{R-CH_2-CH=CH-CH_3} \quad \underset{(XI)}{R-CHBr-CH=CH-CH_3} + \underset{(XII)}{R-CH_2-CH=CH-CH_2Br}$$

Nagromadzenie grup alkilowych przy węglu sąsiadującym z grupą metylenową w pozycji allilowej wpływa niekorzystnie na bromowanie w tej pozycji za pomocą bromoimidu bursztynowego. Na przykład bromowanie dwuizobutylenu wymaga 5 godzin:

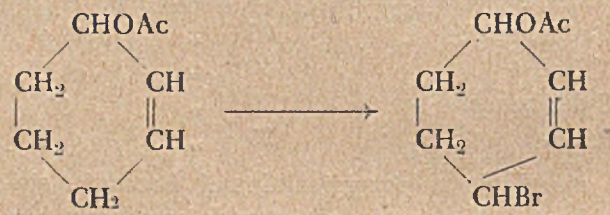


Niektóre olefiny mające dwie grupy metylenowe w pozycji allilowej reagują z dwiema cząsteczkami bromoimidu bursztynowego:

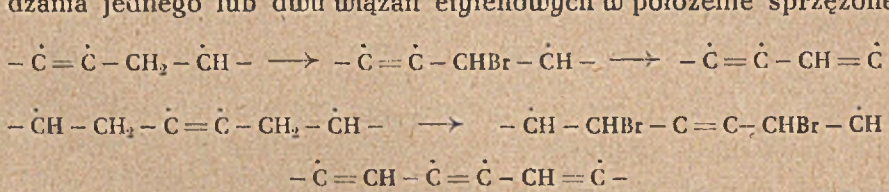


Również dieny nie sprzężone reagują z dwiema cząsteczkami bromoimidu bursztynowego. Dieny o wiązaniach sprzężonych nie dają się bromować w pozycji allilowej za pomocą bromoimidu bursztynowego.

Wolne grupy karboksylowe i wodorotlenowe w związkach nie nasyconych komplikują bromowanie za pomocą bromoimidu bursztynowego. Odczynnik rozkłada się z utworzeniem kwasu podbromawego, który przyłącza się do podwójnego wiązania. Natomiast nie nasycone estry reagują z bromoimidem bursztynowym normalnie:



Za pomocą bromoimidu bursztynowego bromowane były w pozycji allilowej estry więcej złożone: estry cholesterylu, octan α-amyryny, octan β-amyryny, acetyloursolan metylu (25). Bromopochodne wykorzystywano (nie wydzielając ich w stanie czystym) do wprowadzania jednego lub dwu wiązań etylenowych w położenie sprzężone:



Trójfenylometylek sodu jako katalizator w kondensacji Claisena.

Estry typu I

$$R_2CH-CO_2R' \qquad (I)$$

nie ulegają kondensacji Claisena w obecności klasycznego katalizatora tej reakcji — etylanu sodu. Wskutek tego przez długi czas panował pogląd, że estry typu I w ogóle nie są zdolne do kondensacji Claisena. Mylność tego poglądu wyszła na jaw, kiedy Schlenk, Hillemann i Rodloff (26) wykazali, że dwufenylooctan metylu — ester typu I — daje się zamienić w enolan za pomocą trójfenylometylku sodu i że enolan ten z łatwością reaguje zarówno z halogenkami alkilów jak i z chlorkami kwasowymi, dając oczekiwane alkilodwufenylooctany względnie acylodwufenylooctany:

$$Ph_2CH - CO_2CH_3 + NaCPh_3 = (Ph_2C - CO_2CH_3)Na + HCPh_3$$

$$(Ph_2C - CO_2CH_3)Na \xrightarrow{\begin{matrix} RX \\ ClCO-R \end{matrix}} \begin{matrix} Ph_2CR - CO_2CH_3 \\ Ph_2C - CO_2CH_3 \\ | \\ CO - R \end{matrix} \qquad (Ph = C_6H_5)$$

Kondensację Claisena przy udziale trójfenylometylku sodu badał następnie Hauser ze współpracownikami. Z prac ogłoszonych przez niego w latach wojennych wynika, że w obecności trójfenylometylku sodu kondensacji Claisena ulegają najrozmaitsze estry typu I. W ten sposób wypełniono poważną lukę w syntetyce organicznej i otwartą została droga do syntezy różnorodnych trójpodstawionych pochodnych kwasu octowego, dotąd nie łatwo dostępnych.

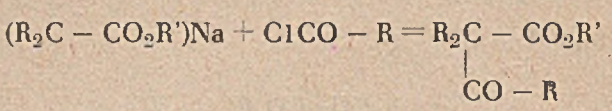
Dotychczasowe badania nad kondensacją estrów typu I w obecności trójfenylometylku sodu obejmują następujące syntezy:

a. Estry typu $R_3C - CO_2R'$ (27)

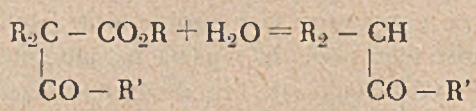
$$R_2CH - CO_2R' + NaCPh_3 = (R_2C - CO_2R')Na + HCPh_3$$

$$(R_2C - CO_2R')Na + RX = R_3C - CO_2R'$$

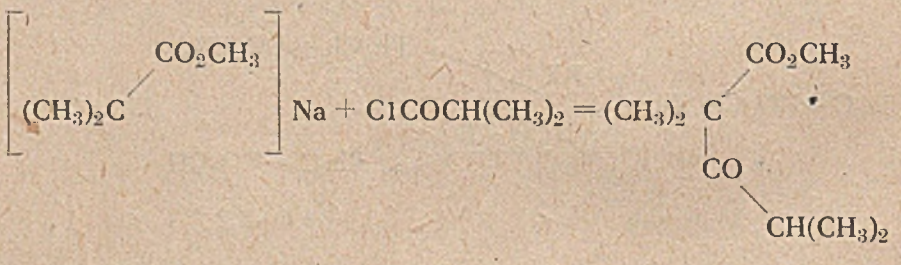
b. Estry β-ketonokwasów (28)

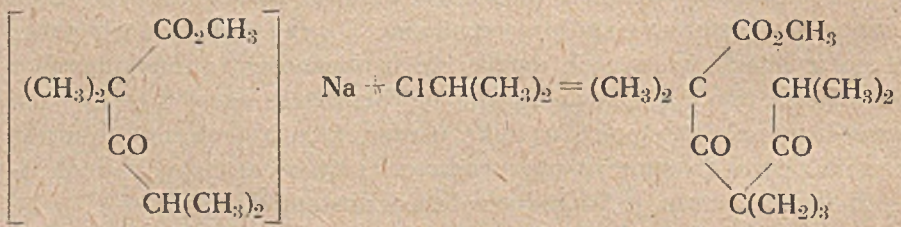


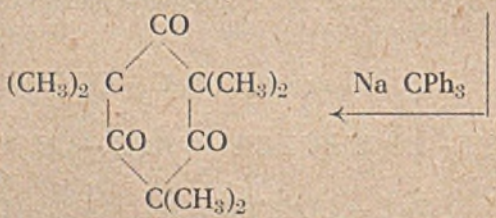
c. Ketony typu $R_2CH - CO - R'$ (29)



Przez dobranie odpowiedniego chlorku kwasowego (np. chlorku izobutyrylu) otwiera się możliwość syntezy estrów dwuketonokwasów (30) dających się cyklizować (za pomocą trójfenylometylku sodu:)

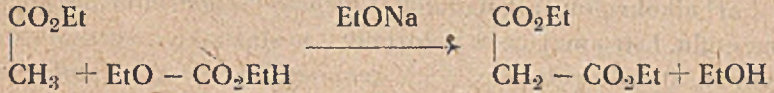




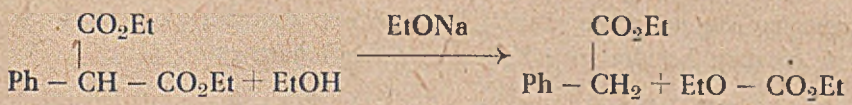


Karbalkoksylowanie za pomocą estrów kwasu węglowego.

Bezowocne próby oparcia syntezy malonianu etylu i jego analogów na kondensacji estrów kwasów jednozasadowych z węglanem etylu w obecności etylanu sodu jako katalizatora:

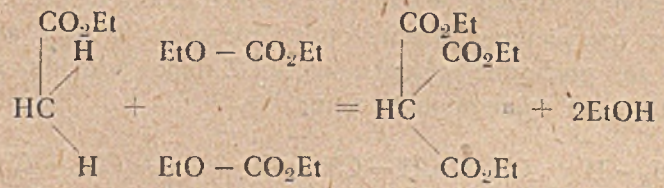


były robione jeszcze w zeszłym stuleciu przez Wislicenusa (31). Pomyślniejsze, ale wciąż niezadowalające (mała wydajność) wyniki otrzymali Nelson i Cretcher (32), a następnie Lux (33) oraz Skinner (34), biorąc do karbalkoksylowania estrów zamiast etylanu sodu — sproszkowany sód metaliczny, potas lub stop sodowo-potasowy. W r. 1932 Cope i Mc Elvain (35), a następnie Connor (36) wykazali, że estry typu malonianu etylu ogrzewane z etylanem sodu ulegają alkoholizie zgodnie z równaniem:



Rozważając tę reakcję jako odwrócenie procesu karbalkoksylowania Wallingford ze współpracownikami (37) opracował w ostatnich latach nowy, mający szersze zastosowanie, sdosób otrzymywania malonianu etylu i jego analogów z estrów kwasów jednozasadowych i węglan etylu.

Metoda Wallingforda zaleca stosowanie, zgodnie z prawem działania mas, dużego nadmiaru węglanu etylu i stałe odpędzanie wytwarzającego się w trakcie reakcji alkoholu. Karbalkoksylowanie octanu etylu za pomocą węglanu etylu daje głównie metanotrójkarboksylan etylu:



Do wprowadzenia tylko jednej grupy karbalkoksylowej korzystniej jest wychodzić z estrów 3-rzędowego alkoholu butylowego (38):

$$CH_3-\underset{|}{\overset{CO_2C_4H_9}{CH_2}} + EtO-CO_2Et = CH_3-\underset{|}{\overset{CO_2C_4H_9}{CH}}-CO_2Et + EtOH$$

Karbalkoksylowaniu najłatwiej ulegają jednoarylowane pochodne octanu etylu. Estry mające w położeniu β w stosunku do grupy estrowej 3-rzędowy atom węgla (np. β,β,β -trójmetylopropionian etylu) karbalkoksylują się w obecności etylanu sodu z bardzo małą wydajnością (37). Wydajność jest dobra, jeżeli zamiast etylanu sodu użyć trójfenylometylku sodu (38). Estry mające w położeniu α tylko jeden atom wodoru nie kondensują się z węglanem etylu. Takie estry dają się karbalkoksylować chlorowęglanem etylu w obecności trójfenylometylku sodu. (39):

$$R_2-\underset{|}{\overset{CO_2Et}{CH}} + ClCO-R \xrightarrow{Ph_3CNa} R_2-\underset{|}{\overset{CO_2-Et}{C}}CO_2Et$$

Stosując duży nadmiar węglanu etylu i oddestylowując alkohol tworzący się w czasie reakcji, Wallingford znacznie polepszył wydajność reakcji kondensacji ketonów z węglanem etylu (40):

$$R'-\underset{|}{\overset{CO-R}{CH_2}} + EtO-CO_2Et = R'-\underset{|}{\overset{CO-R}{CH}}-CO_2Et + EtOH$$

oraz – nitrylów z tym estrem (41):

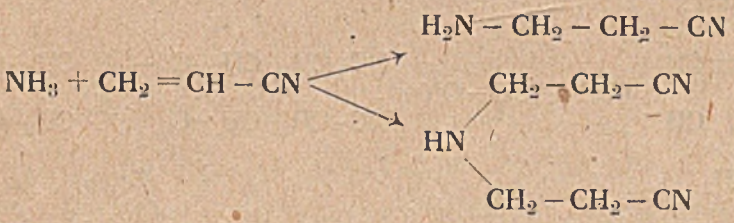
$$R'-\underset{|}{\overset{CN}{CH_2}} + EtO-CO_2Et = R'-\underset{|}{\overset{CN}{CH}}CO_2Et + EtOH$$

Reakcje nitrylu akrylowego

Na nitryl akrylowy, jako pożyteczną cegiełkę do różnych syntez, zwrócił uwagę Bruson. Nitryl akrylowy w obecności mocnych zasad (wodorotlenek trójmetylobenzyloamoniowy, wodorotlenek potasu) łatwo przyłącza substancje mające ruchliwe atomy wodoru. Zachodzi przy tym wysycenie wiązania etylenowego w nitrylu akrylowym i tworzą się pochodne cyjanku etylu. Z tego powodu reakcja ta została nazwana cyjanoetylowaniem:

$$R-H + CH_2=CH-CN = R-CH_2-CH_2-CN$$

Nitryl akrylowy przyłącza amoniak, pierwszo- i drugorzędowe aminy tłuszczowe, hydrazyny, aminy heterocykliczne, aminokwasy:



$$RNH_2 + CH_2=CH-CN \longrightarrow RNH-CH_2-CH_2CN$$

W analogiczny sposób reaguje nitryl akrylowy z siarkowodorem i wodą (42), dając:

Również alkohole i fenole łatwo ulegają cyjanoetylowaniu, przechodząc w β-alkoksy- względnie β-aryloksypropiononitryle:

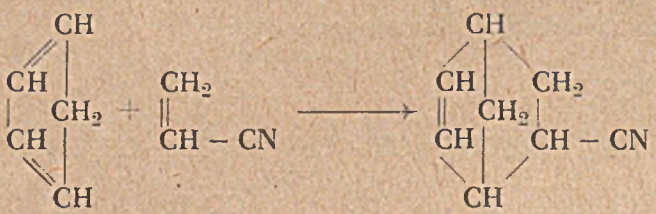
$$R-OH + CH_2=CH-CN = R-O-CH_2-CH_2-CN$$

Tak samo przyłączają się oksymy (42):

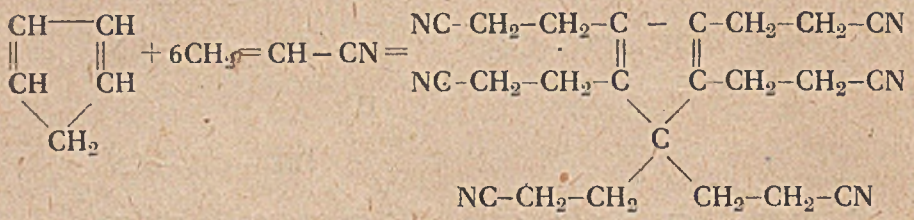
$$R_2C=NOH + CH_2=CH-CN = R_2C=N-O-CH_2-CH_2-CN$$

Nitryl akrylowy przyłącza substancje zawierające czynne grupy metylowe bądź metylenowe jak również czynne grupy metinowe. W pracach Brusona podane są następujące przykłady.

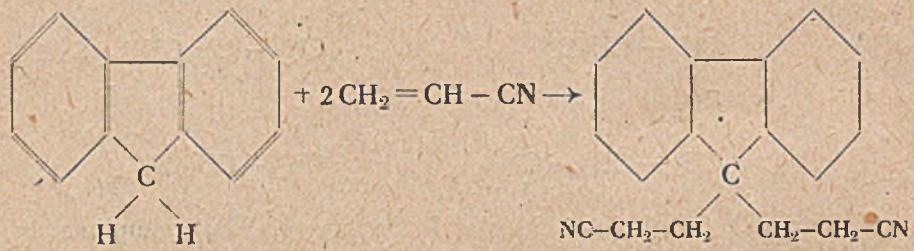
a. Węglowodory (43). Cyklopentadien w nieobecności katalizatora przyłącza nitryl akrylowy w położenie 1—4:



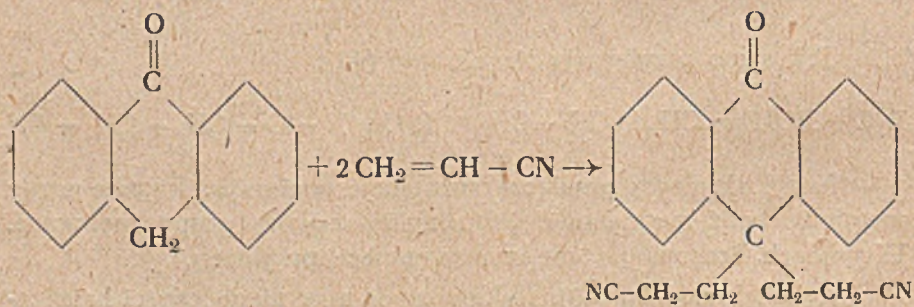
Natomiast w obecności wodorotlenku trójmetylobenzyloamoniowego wymienia wszystkie swoje atomy wodoru na rodniki cyjanoetylowe:



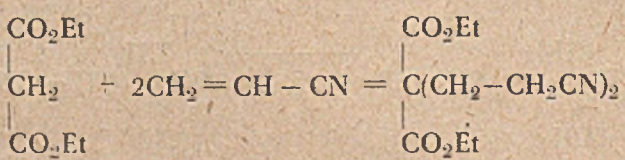
Fluoren reaguje swoją grupą metylenową, dając dwucyjanoetylopochodną:



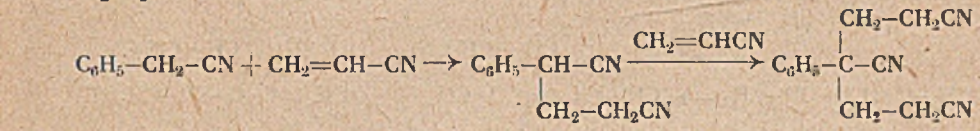
Do tegoż typu należy zaliczyć cyjanoetylowanie antronu:



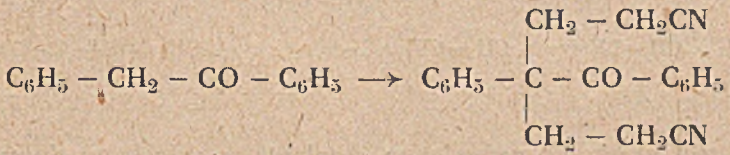
b. Estry (44). Cyjanooctan etylu i malonian etylu tworzą z nitrylem akrylowym dwucyjanoetylopochodne:

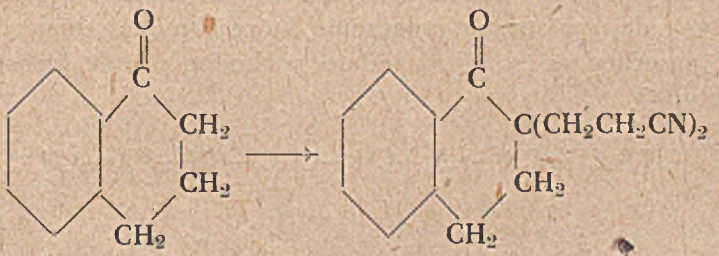


W analogiczny sposób z nitrylu fenylooctowego i nitrylu akrylowego Koelsch (44) otrzymał zarówno jedno- jak i dwu- β-cyjanoetylopochodną:

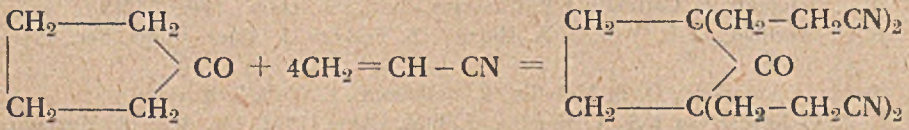


c. Ketony (45) mające ugrupowanie: $-CH_2-CO-$ tworzą z nitrylem akrylowym w obecności wodorotlenku trójmetylobenzyloamoniowego dwucyjanoetylopochodne. Takie pochodne otrzymano z propiofenonu, α-tetralonu, desoksybenzoiny i acetylooctanu etylu:

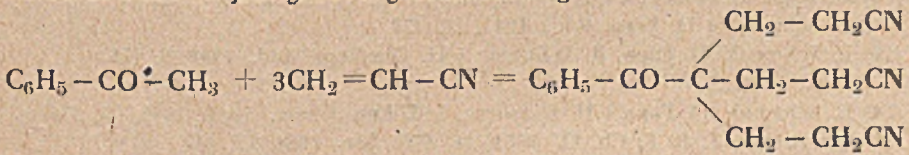




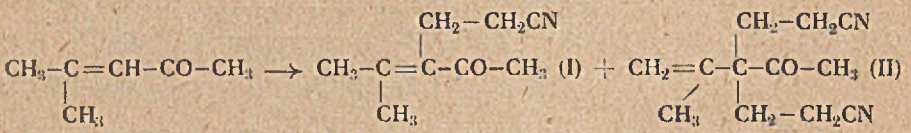
Ketony mające grupy metylenowe po obu bokach grupy karbonylowej: $-CH_2-CO-CH_2-$ (np. cyklopentanon lub cykloheksanon) wchodzą w działanie z 4 molami nitrylu akrylowego dając czterocyjanoetylopochodne:



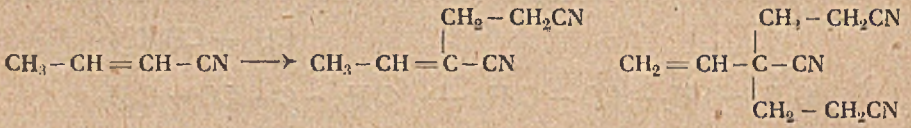
Zbadane także zostały aromatyczne metyloketony (46): w ketonach tych wszystkie trzy wodory grupy metylowej dały się zamienić na rodniki cyjanoetylowe za pomocą nitrylu akrylowego w obecności wodorotlenku trójmetylobenzyloamoniowego:



d. Ketony $\alpha\beta$-nienasycone (46). Cyjanoetylowanie tlenku mezytylu nie przebiega normalnie: obok oczekiwanej jednocyjanoetylowej pochodnej (I) tworzy się związek o budowie (II):



W podobny sposób reaguje z nitrylem akrylowym nitryl akrylowy:



Nitryl akrylowy wchodzi w działanie z chlorkami dwuazoniowymi (44), dając nietrwałe połączenia, które łatwo odczepiają chlorowodór, przechodząc w odpowiednie pochodne nitrylu kwasu cynamonowego:

PRZYPISY

(1) L. W. Covert i H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 4116
(2) J. Bougault, E. Cattelain i P. Chabrier, Bull. Soc. chim., 1938, 5, 1699
(3) R. Mozingo, C. Spencer i K. Folkers, J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 1859
(4) J. Bougault, E. Cattelain i P. Chabrier, Bull. Soc. chim., 1940, 7, 781
(5) R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris i K. Folkers, J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 1013
(6) V. du Vigneaud, D. B. Melville, K. Folkers, D. E. Wolf, R. Mozingo, J. C. Keresztesy i S. A. Harries, J. Biol. Chem. 1942, 146, 487; R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris i K. Folkers, J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 1013
(7) M. L. Wolfrom i J. V. Karabinos, ibid., 1944, 66, 909
(8) H. R. Snyder i G. W. Cannon, ibid., 1944, 66, 155
(9) B. Whitman, B. Wintersteiner i E. Schwenk, J. Biol. Chem. 1937, 118, 792
(10) D. Papa, E. Schwenk i B. Whitman, J. Org. Chem., 1942, 7, 587
(11) E. Schwenk i D. Papa, ibid., 1945, 10, 232
(12) E. Schwenk, D. Papa, B. Whitman i H. Ginsberg, ibid., 1944, 9, 175
(13) Ibid., 1944, 9, 1
(14) E. Schwenk, D. Papa i H. Ginsberg, Ind. Eng. Chem. Anal., 1943, 15, 576
(15) Szeszukow, Z. R. F. Ch. O., 1884, 16, 478; Ber., 1884, 17, 412

(16) Kondakow, Z. R. F. Ch. O., 1885, 17, 290; Ber., 1891, 24, 929
(17) D. V. Tiszczenko, Z. O. Ch. Z. R. S. R., 1936, 6, 116, 1549; Rust i Vaughan, J. Org. Chem., 1940, 5, 472; Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 215
(18) J. Burgin, W. Engs, H. P. A. Groll. i G. Hearne, Ind. Eng. Chem., 1939, 31, 1413
(19) T. D. Stewart i B. Weidenbaum, J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 98
(20) H. P. A. Groll i G. Hearne, Ind. Eng. Chem., 1939, 31, 1530
(21) Chem. Eng. News, 1948, 2770
(22) K. Ziegler, A. Spath, E. Schaaf, W. Schumann i E. Winkelmann, Annalen 1942, 551, 80
(23) A. Wohl, Ber., 1921, 54, 51
(24) A. Wohl i K. Jaschinowsky. Ber., 1919, 52, 476
(25) L. Ruzicka, O. Jeger i J. Redel, Helv. Chim. Acta, 1943, 26, 1235
(26) W. Schlenk, H. Hillemann i I. Rodloff, Annalen, 1931, 487, 135
(27) R. E. Hudson i C. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 2457
(28) Organic Syntheses, 1939, 19, 44
(29) B. E. Hudson i C. R. Hauser J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 3156 i 3163
(30) Ibid., 1939, 61, 3567
(31) W Wislicenus, Ber., 1887, 20, 2930; 1894, 27, 795; Annalen, 1888, 246, 313
(32) W. L. Nelson i L. H. Cretcher, J. Amer. Chem. Soc., 1928, 50, 2758
(33) H. Lux, Ber., 1929, 62, 1827
(34) G. S. Skinner, J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 322
(35) A. C. Cope i S. M. Mc Elvain, ibid., 1932, 54, 4319
(36) R. Connor, Ibid., 1933, 55, 4597
(37) V. H. Wallingford, A. H. Homeyer i D. H. Jones, ibid., 1941, 63, 2056
(38) C. R. Hauser, B. Abramovitch i J. T. Adams, ibid., 1942, 64, 2714
(39) R. E. Hudson i C. R. Hauser, ibid., 1941, 63, 3156
(40) V. H. Walingford, A. H. Homeyer i D. M. Jones, ibid., 1941, 63, 2252
(41) V. H. Wallingford, D. M. Jones i A. H. Homeyer, ibid., 1942, 64, 576
(42) H. A. Bruson i T. W. Riener, ibid., 1943, 65, 23
(43) H. A. Bruson, ibid., 1942, 64, 2547
(44) C. F. Koelsch, ibid., 1943, 65, 437
(45) H. A. Bruson i T. W. Riener, ibid., 1942, 64, 2850
(46) H. A. Bruson i T. W. Riener, ibid., 1943, 65, 18.

STANISŁAW BRETSZNAJDER

NOWE METODY PRACY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO.*)

New Methods in Chemical Industry.

Część I

Pojawienie się nowych metod pracy w przemyśle jest zazwyczaj związane z potrzebą zaspokajania nowych wymagań życia gospodarczego i z powstaniem nowych gałęzi produkcji.

Wielki wysiłek przemysłu chemicznego w okresie ostatnich lat kilkunastu, więc w latach poprzedzających wojnę i podczas wojny, pozostawał w większym stopniu pod wpływem czynników politycznych niż gospodarczych. W okresie tym powstało tak wiele nowych procesów i metod fabrykacyjnych, że jest niepodobieństwem wszystkie je wymienić i omówić w ramach jednego referatu.

Okres wojenny znamionuje zwykle znaczny postęp w pewnych działach techniki, a równocześnie zupełny brak postępu w innych — można przy tym zauważyć 4 charakterystyczne przejawy gospodarki wojennej:

1) Tam, gdzie przemysł wojenny wymagał nowych produktów chemicznych, powstały z niezwykłą szybkością nowe metody, nowe procesy i nowe zakłady przemysłowe. Powszechnie znanym przykładem jest stworzenie w Stanach Zjednoczonych w niezwykle krótkim czasie wielkich zakładów związanych z produkcją bomby atomowej. Zakłady te powstały dzięki ogromnemu wysiłkowi uczonych, inżynierów i konstruktorów. Niemcy również potrafili stworzyć nowe działy produkcji chemicznej dla zaspokojenia potrzeb przemysłu wojennego: np. wprowadzenie broni rakietowej (V1 i V2) było możliwe dzięki uruchomieniu fabryk 85%-owej wody utlenionej, wodzianu hydrazyny, eteru winylo-metylowego itd., w skali dotychczas nie spotykanej.

   Równocześnie, na skutek potrzeb wojennych, rozwinęło się wiele gałęzi przemysłu, które przed wojną znajdowały się dopiero w początkowych stadiach rozwoju. Można tu wymienić paliwa

*) Odczyt plenarny wygłoszony na V Zjeździe Chemików Polskich we Wrocławiu w dniu 8. IX. 1948 r.

lotnicze wysokooktanowe, kauczuk syntentyczny, masy plastyczne, metalo-ceramikę i wiele innych.

2) Drugim następstwem chemicznej gospodarki wojennej jest konieczność zastąpienia surowcami krajowymi pewnych, chwilowo niedostępnych, surowców. W tym przypadku sprawa opłacalności procesu nie odgrywa roli i częstokroć sięgano do starych metod znanych jeszcze z okresu pierwszej wojny światowej. Służyć tu mogą jako przykład metody otrzymywania kwasu siarkowego z gipsu lub tlenku glinu z glin i krzemianów; tylko niektóre z tych metod wykorzystania surowców zastępczych mają szanse utrzymania się po wojnie.

3) Trzecim objawem wojennej gospodarki jest dążność do oszczędzania tych surowców, których brak daje się odczuć, więc zastępowanie starych sposobów pracy nowymi, nie zużywającymi pewnych surowców, regeneracja pewnych produktów, wreszcie użytkowanie produktów odpadkowych.

Wobec znacznego wzrostu różnych działów produkcji używających kwas siarkowy, w St. Zjedn. podczas wojny dał się odczuć brak tego kwasu; celem zmniejszenia zużycia H_2SO_4, została podjęta produkcja termofosfatów, nawozów fosforowych, otrzymanych drogą spiekania lub stapiania fosforytów z sodą, z krzemionką lub z krzemionami (np. w St. Zjedn. z oliwinem), przez co zmniejszono zużycie kwasu siarkowego do produkcji superfosfatów. W roku 1946 termofosfaty stanowiły już ok. 18% produkcji nawozów fosforowych w St. Zjedn. Równie doniosłe znaczenie może mieć wyeliminowanie kwasu siarkowego z produkcji siarczanu amonowego: Niemcy już od dawna stosowali metodę, polegającą na wytwarzaniu siarczanu amonowego przez działanie amoniakiem i dwutlenkiem węgla na gips.

Ostatnie prace i próby zastosowania amoniaku w postaci nie związanej (jako amoniak gazowy lub woda amoniakalna), dla nawożenia gleby, dają pozytywne wyniki i pozwolą w przyszłości nie tylko zaoszczędzić znaczne ilości kwasu siarkowego, zużywanego do produkcji siarczanu amonu, lecz mogą w bardzo wysokim stopniu obniżyć koszty dostarczania glebie syntetycznych związków azotowych.

Amerykański przemysł naftowy zużywa blisko 16% całej produkcji kwasu siarkowego do rafinacji produktów naftowych. Regeneracja zużytego kwasu stanowi trudne zadanie i kwas ten do niedawna był uciążliwym produktem odpadkowym.

Zagadnienie regeneracji kwasu siarkowego z rafinerii zostało rozwiązane przez amerykańską firmę „Chemico" w ten sposób, że kwas zawierający znaczną ilość spolimeryzowanych substancji organicznych, wtryskuje się do komory, w której równocześnie spala się siarkę; w wysokiej temperaturze substancje organiczne spalają się, SO_3 redukuje się na SO_2 i uzyskane gazy mogą być już w znany sposób przerabiane dalej metodą kontaktową na kwas siarkowy. W roku 1946, 3 fabryki tego typu pracowały już w St. Zjedn.

Rozcieńczony kwas siarkowy, otrzymywany w przemyśle naftowym jako produkt odpadkowy z instalacji polimeryzacji i alkilowania węglowodorów (H_2SO_4 jako katalizator) jest później wykorzystywany w instalacjach Dorra do wytwarzania kwasu fosforowego.

Można wyliczyć wiele innych przykładów wykorzystania produktów odpadkowych, np. wymywanie siarkowodoru z gazów naftowych etanolaminą (proces Girbotol) i spalanie na siarkę, otrzymywanie związków potasowych z pyłu pieców cementowych oraz z pyłu wielkopiecowego itp.

4) Wszędzie tam, gdzie wzrosło zapotrzebowanie na pewne produkty, lecz surowce były dostępne, a metody produkcji znane i wypróbowane, trzymano się starych metod: np. duże zapotrzebowanie na chlorowodór w St. Zjedn. pokrywano drogą syntezy z wodoru i chloru oraz budując liczne instalacje starego typu, w których chlorowodór otrzymuje się działaniem kwasu siarkowego na sól kuchenną.

Często, opierając się na dawnej metodzie, powiększano skalę produkcji: przykładem mogą służyć wielkie piece karbidowe, zbudowane przez Niemców w Dworach k. Oświęcimia, o mocy 40.000 *kVA* każdy, wielkie wanny do elektrolizy NaCl metodą rtęciową, obciążane do 32.000 *amp.* itp.

Przed 30 laty istniała wyraźna różnica między metodami pracy chemicznego przemysłu nieorganicznego i organicznego. Od tego czasu jednak metody pracy obu tych działów przemysłu zbliżyły się bardzo znacznie: dzięki szerokiemu zastosowaniu pracy pod bardzo wysokimi ciśnieniami (gdzie prototypem była synteza amoniaku), dzięki stosowaniu na wielką skalę różnych katalizatorów, zarówno w przemyśle nieorganicznym jak i w organicznym, sposoby pracy obu tych gałęzi przemysłu chemicznego zbliżyły się bardzo do siebie.

Powstały wielkie zakłady przemysłowe „kombinaty", wytwarzające równocześnie produkty nieorganiczne i organiczne według skomplikowanych, powiązanych ze sobą schematów produkcyjnych, dalej przerabiane na bardzo liczne produkty końcowe. W ten sposób powstał nowy typ zakładów Wielkiej Syntezy Chemicznej; przykładem takich zakładów mogą służyć budowane przez Niemców fabryki w Ludwigshafen, w Höchst, w Kędzierzynie i w Dworach.

Aczkolwiek trudno jest zdefiniować ściśle, jakie działy przemysłu mają być objęte nazwą Wielkiej Syntezy Chemicznej, ma ona jednak pewne cechy charakterystyczne:

1) Reakcje chemiczne procesów Wielkiej Syntezy Chemicznej są (przynajmniej pozornie) bardzo proste np.:

$$N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3;\ CO + 2\,H_2 = CH_3OH;\ C_2H_2 + H_2 = C_2H_4 \text{ itd.}$$

itd.

2) Metody pracy zostały w znacznej części wzorowane na metodach przemysłu nieorganicznego oraz nowoczesnego przemysłu naftowego.

3) Produktami wyjściowymi Wielkiej Syntezy Chemicznej są nieliczne surowce: węgiel, ropa naftowa, gaz ziemny, powietrze, woda, sól kamienna, kamień wapienny.

4) zakłady Wielkiej Syntezy operują zazwyczaj wielkimi objętościami gazów, które stanowią elementarne cegiełki dla budowy produktów syntezy.

Cegiełkami, z których powstają produkty Wielkiej Syntezy, są przede wszystkim następujące gazy: tlen, azot, wodór, tlenek węgla, dwutlenek węgla, dwutlenek siarki, chlor oraz węglowodory o ilości od 1 — 4 atomów węgla w drobinie, więc metan, etan, etylen, acetylen, propan, propylen oraz szczególnie ważne dla różnych syntez węglowodory C_4 tj. butan, izobutan, butylen, izobutylen i butadien.

Jak wyżej wspomniałem, surowcami wyjściowymi dla uzyskania węglowodorów jest węgiel, a w krajach bogatych w ropę, ropa naftowa i gaz ziemny. Niemcy swój przemysł Wielkiej Syntezy oparli głównie na węglu kamiennym i na węglu brunatnym; w Ameryce rozwinęła się przede wszystkim przeróbka chemiczna ropy naftowej, powstał nowy dział chemicznej technologii, noszący nazwę „petrochemii". W naszych warunkach, jako surowiec podstawowy, wchodzi w rachubę wyłącznie węgiel kamienny, dlatego w rozbudowie przemysłu Wielkiej Syntezy możemy oprzeć się na wzorach niemieckich.

Wśród metod przeróbki węgla, półkoksowanie nabrało większego znaczenia w ostatnich 2 dziesięcioleciach. Należy tu wspomnieć prace nad tym zagadnieniem wykonane przez prof. W. Świętosławskiego wraz z gronem współpracowników w dziale węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie.

Niemcy kładli duży nacisk na wprowadzenie półkoksowania węgla, budując ponad 20 instalacji systemu Lurgi, o zdolności przetwórczej ok. 11 mln. ton węgla rocznie. Uzyskiwany z przeróbki półkoks służył do wytwarzania gazu wodnego; smołę z półkoksowania uwodorniano według I.G. — Bergiusa (metody MTH oraz TTH) na benzynę syntetyczną. Równocześnie z wody pogazowej uzyskuje się znaczne ilości fenoli, surowca o dużym znaczeniu dla przemysłu mas plastycznych fenolowo-aldehydowych oraz typu Igamidów. Półkoksowanie węgla w systemie Lurgi odbywa się w piecach szybowych, ogrzewanych cyrkulującymi gazami, które bezpośrednio stykają się z węglem; inne systemy jak Didier, Krupp-Lurgi, gdzie ogrzewanie węgla następuje przez ścianki retorty, znalazły znacznie mniejsze zastosowanie. Węgiel brunatny przerabiany w fabrykach Wielkiej Syntezy, również był poddawany procesowi półkoksowania, albo bezpośrednio w generatorach zgazowywany na gaz wodny.

W innych krajach poza Niemcami, surowcem dla przeróbki chemicznej był dotychczas głównie koks, przerabiany w sposób znany od dawna na gaz wodny, jeden z najważniejszych gazów wyjściowych syntez chemicznych. Obok koksu, szerokie zastosowanie dla przeróbki chemicznej zarówno w Niemczech, jak i w innych krajach ma gaz koksowniczy.

W St. Zjedn. głównym surowcem przemysłu Wielkiej Syntezy Chemicznej jest ropa naftowa oraz gaz ziemny. Np. w roku 1944 z przeróbki ropy naftowej otrzymano 50% całej produkcji St. Zjedn. etanolu, 100% alkoholu izopropylowego, 75% acetonu, 35% alkoholu n-butylowego, 90% alkoholu amylowego oraz 30% toluenu. Przeróbka ropy dostarczyła w tym czasie 450.000 ton butadienu dla przemysłu kauczuku syntetycznego.

Pomimo tak poważnej roli, jaką odgrywa ropa jako surowiec chemiczny, jej zużycie dla celów przemysłu chemicznego stanowi w St. Zjedn. stosunkowo niewielką część całkowitego wydobycia. Więc w roku 1944 przerobiono ok. 1% wydobycia ropy na kauczuk syntetyczny, ok. 2,2% na paliwa lotnicze wysokooktanowe, wreszcie ok. 1% na alkohole i różne rozpuszczalniki.

Należy podkreślić, że w okresie ostatnich lat kilkunastu przemysł naftowy wypracował wielką ilość nowych metod, stając się przemysłem chemicznym, a nie ograniczając się, jak było dawniej, głównie do sposobów czysto fizycznych rozdziału składników ropy. Jedną z wcześniejszych, już od dość dawna znanych metod przeróbki chemicznej ropy był kracking termiczny, metoda trudna do opanowania, dająca mieszaninę licznych węglowodorów — produkt o przypadkowym składzie. W czasie krackingu termicznego przebiega równocześnie zbyt wiele różnych reakcji chemicznych, by można było te reakcje opanować i pokierować nimi w pożądany sposób.

Obecnie zostały opracowane liczne metody chemiczne przeróbki ropy naftowej, względnie otrzymanych z ropy węglowodorów, pozwalające prowadzić reakcję w pożądanym kierunku. Na pierwszym miejscu należy tu wymienić kracking katalityczny, stosujący pewne gatunki glin, wzgl. glinokrzemiany syntetyczne jako katalizator; w temp. ok. 450^0 pod ciśnieniem normalnym, krakowane cięższe frakcje ropy naftowej dają w znacznej części benzynę wysokooktanową oraz węglowodory gazowe, z których węglowodory C_4 stanowią szczególnie cenny surowiec dla dalszej przeróbki chemicznej. Pod nazwą reformingu, poliformingu, znamy procesy polepszania właściwości benzyn motorowych; metody te pracują z katalizatorem lub bez w temp. ok. 550^0, stosując ciśnienie od 20 — 70 atmosfer.

Do odrębnej grupy procesów chemicznych przeróbki produktów z ropy naftowej, należy hydroforming, cyklowersja, aromatyzacja oraz proces DHD. W procesach tych prowadzimy reakcję w obecności wodoru, co znacznie zmniejsza ilość koksu wydzielającego się wskutek rozkładu węglowodorów w wysokiej temp. (ok. 540^0 15 — 70 atm.). Reakcje przebiegające na katalizatorze, którym jest tlenek molibdenu osadzony na tlenku glinu, polegają na tworzeniu się węglowodorów aromatycznych, wskutek odszczepienia wodoru z pierścieni naftenowych (aromatyzacja) oraz zamknięcia się łańcuchów w pierścienie z równoczesnym odszczepieniem wodoru (dehydrocyklizacja). Wspomniane tu reakcje posłużyły m. in. Amerykanom do wytwarzania z produktów naftowych toluenu, niezbędnego dla przemysłu materiałów wybuchowych. Do procesów polepszania właściwości paliw motorowych należy zaliczyć również uwodornianie rozszczepiające, stanowiące jeden z etapów produkcji benzyny syntetycznej metodą wysokociśnieniową. W procesie tym zachodzą reakcje analogiczne jak w procesie krackingu, z węglowodorów o dużych

cząsteczkach powstają węglowodory lżejsze; reakcja przebiega w temp. ok. 480°, pod bardzo wysokim ciśnieniem (300 atm.). Istotnym postępem było zastosowanie do tej reakcji katalizatorów niewrażliwych na działanie siarki, pozwalających uzyskiwać znaczne ilości produktów ciekłych, a stosunkowo bardzo niewiele produktów gazowych z reacji rozpadu. Najlepszy katalizator rozszczepiający składa się z siarczków wolframu i niklu, osadzonych na ziemi okrzemkowej.

Przeciwieństwem krackingu termicznego, w którym rozbicie cząsteczek węglowodorów przebiega w sposób trudny do opanowania, jest najnowsza metoda „selektywnej demetylizacji". Metoda ta, opracowana w Ameryce podczas wojny, a utrzymywana w tajemnicy ze względu na jej duże znaczenie dla przemysłu paliw lotniczych, polega na rozkładzie katalitycznym w 270° (w obecności niklu i kobaltu) pewnych izooktanów. Jak wiemy, spośród szeregu izomerów oktanu, 2, 2, 4-trójmetylopentan ma liczbę oktanową 100; otrzymywane ubocznie inne izooktany mają znacznie niższą liczbę oktanową. Poddając selektywnej demetylizacji mieszaninę 2, 2, 3-trójmetylopentanu, 2, 3, 3-trójmetylopentanu i 2, 3, 4-trójmetylopentanu, udaje się nam oderwać ostatnią grupę metylową i otrzymać izoheptan — 2, 2, 3-trójmetylobutan znany pod nazwą tryptanu. Tryptan posiada niezwykle wysoką liczbę oktanową równą 145 i jest najcenniejszym spośród znanych składników paliw lotniczych. Jest rzeczą ciekawą, że również heptan, ale o budowie nierozgałęzionej łańcucha, w przeciwieństwie do tryptanu posiada niezwykle niską liczbę oktanową, przyjętą za 0.

Różne produkcje objęte ogólną nazwą Wielkiej Syntezy Chemicznej, można podzielić na kilka grup. Produkcje te interesują nas ze względu na nowe metody pracy, które w wielu przypadkach znalazły zastosowanie w tej gałęzi przemysłu chemicznego. Należy tu wymienić:

1) różne produkcje nieorganiczne
2) syntezy z gazu wodnego
3) syntezy z olefin
4) przeróbka węglowodorów alifatycznych
5) produkty z acetylenu.

1) Produkcje nieorganiczne, wchodzące w skład zakładów Wielkiej Syntezy, posługują się najczęściej dawnymi, wydoskonalonymi przed wojną metodami, w których można by zanotować jedynie drobne ulepszenia.

Z pośród nowych produkcji nieorganicznych należy wymienić na pierwszym miejscu związki fluoru. Chemia fluoru stała się ostatnio tematem licznych prac naukowych, związki zaś tego pierwiastka znalazły dość szerokie zastosowania praktyczne. Należy tu zastosowanie fluoru dla rozdzielenia izotopów uranu (gazowy UF_6) w zakładach energii atomowej, fluorek boru — katalizator wielu reakcji, np. polimeryzacji izobutylenu, uwodnienia acetylenu itd., fluorowodór — katalizator reakcji alkilowania węglowodorów alifatycznych olefinami, ważne dla techniki związki fluoru z węglem, jak czterofluoroetylen (masa plastyczna „Teflon"), dwufluorodwuchlorometan, znany w chłodnictwie pod nazwą „Freon" itp. itp. W następstwie rozwoju pewnych działów przemysłu wojennego, powstały następujące produkcje nieorganiczne: wytwarzanie stałego trójtlenku siarki oraz kwasu chlorosulfonowego, jako środków dymotwórczych, wytwarzanie stężonej 85%-owej wody utlenionej, wodzianu hydrazyny, skroplonego pięciotlenku azotu, stężonego kwasu azotowego oraz eteru winylo-metylowego, jako środków dla napędu rakietowego, hydroksyloaminy do mas plastycznych kaprolaktamowych itd.

2) Syntezy z gazu wodnego są jedną z najbardziej wielostronnych możliwości otrzymywania podstawowych półproduktów organicznych: dobierając odpowiednio warunki reakcji, więc temperaturę, ciśnienie, skład katalizatora, czas przebywania w przestrzeni reakcyjnej itp., można otrzymać z mieszaniny tlenku węgla i wodoru związki organiczne, reprezentujące wszystkie niemal ważne dla techniki grupy związków węgla, wodoru i tlenu. O znaczeniu przemysłowym syntez z gazu wodnego świadczy cyfra zużycia gazu wodnego w Niemczech w roku 1944, wynosząca 14 miliardów m^3 $CO + H_2$.

Wszystkie syntezy gazu wodnego możemy podzielić na 3 grupy syntez: wysokociśnieniowych, średniociśnieniowych oraz syntez pod ciśnieniem normalnym.

Do grupy syntez wysokociśnieniowych należą najważniejsze, znane już od dość dawna syntezy amoniaku, metanolu, alkoholi wyższych oraz procesy uwodorniania węgla, smoły, ropy itd. Spośród metod nowych należy wymienić opracowaną podczas wojny przez Fischera, ale jeszcze nie zastosowaną w przemyśle „izosyntezę" Reakcję tę prowadzimy na katalizatorze składającym się z tlenku cynku i tlenku glinu, w temperaturze ok. 500°, pod ciśnieniem 300 atmosfer, otrzymujemy przy tym mieszaninę izobutanu, zawierającą

ok. 20% izopentanu. Omawiana reakcja miała dostarczać przemysłowi paliw lotniczych izobutanu, który łatwo w reakcji odwodornienia przechodzi w izobutylen, surowiec wyjściowy dla syntezy izooktanu (paliwa lotnicze). Spośród syntez średniociśnieniowych należy wymienić szereg metod otrzymywania benzyny syntetycznej z gazu wodnego. Proces Fischera - Pichlera, prowadzony pod ciśnieniem 10 atmosfer w temp. 200° na katalizatorze kobaltowym, aktywowanym tlenkami toru i magnezu, pozwala uzyskać obok benzyny i gazowych węglowodorów, duże ilości twardej parafiny. Opracowany przez IG proces „synol", również w temp. 200°, pod ciśnieniem 20 atmosfer, na katalizatorze żelaznym, daje produkt zawierający ok. 20% parafin, ok. 40% olefin i ok. 40% alkoholi wyższych. Najnowszy amerykański proces „Hydrocol", w podobnych warunkach temperatury i ciśnienia, lecz dzięki zastosowaniu rozpylonego żelaznego katalizatora, pozwala otrzymać duże wydajności wysokooktanowej benzyny obok pewnych ilości wyższych alkoholi.

Istnieje możliwość otrzymywania z gazu wodnego związków aromatycznych: katalizatorem jest tutaj tlenek chromu, a reakcja przebiega pod ciśnieniem 30 atm. w stosunkowo wysokiej temp. 500°C; proces ten nie znalazł jednak zastosowania w przemyśle, gdyż wydajność reakcji jest niewielka i mamy tańsze źródła związków aromatycznych. Do reakcji najważniejszej z przemysłowego punktu widzenia należy znana od dawna reakcja konwersji gazu wodnego. Ostatnio reakcję tę prowadzi się również pod ciśnieniem zwiększonym 8 — 30 atmosfer. Syntezy pod ciśnieniem normalnym obejmują klasyczny proces Fischera i Tropscha otrzymywania benzyny syntetycznej oraz syntezę olefin z gazu wodnego, która różni się od syntezy Fischera zastosowaniem mieszanin gazowych o wyższej zawartości tlenku węgla. Oba te procesy przebiegają w temp. ok. 200° na katalizatorze kobaltowym z ThO_2 i MgO.

3) W okresie ostatnich lat kilkunastu wielkiego znaczenia nabrały syntezy, w których do reakcji wprowadzamy węglowodory szeregu olefinowego. Na pierwszym miejscu należy tu wymienić reakcje polimeryzacji i alkilowania, będące podstawą nowoczesnego przemysłu paliw lotniczych. Polimeryzacja izobutylenu na izooktylen (i uwodornianie na izooktan) w obecności kwasu siarkowego lub kwasu fosforowego jako katalizatorów, alkikolowanie termiczne pod ciśnieniem 300 atm. (bez katalizatora) izobutanu etylenem na 2, 2-dwumetylobutan, czyli neohexan, alkilowanie benzenu na paliwa lotnicze kumen i victan — wszystkie te reakcje odgry-

wają w technice wytwarzania paliw wysokooktanowych bardzo dużą rolę. Należy tu wspomnieć również o znaczeniu reakcji polimeryzacji węglowodorów i innych związków z wiązaniami podwójnymi w technologii tworzyw sztucznych. Szczególne znaczenie przypadło reakcjom polimeryzacji w emulsjach, więc wytwarzaniu kauczuku syntetycznego drogą polimeryzacji mieszanej butadienu ze styrenem wzgl. z nitrylem kwasu akrylowego oraz polimeryzacji chlorku, octanu i innych monomerów winylowych na winylowe masy plastyczne. Oprócz polimeryzacji w emulsji stosuje się również i inne sposoby.

Mówiąc o chemii olefin nie można nie wspomnieć o całej gałęzi przemysłu opartej na otrzymywaniu tlenku etylenu z etylenu i na jego dalszej przeróbce na takie związki, jak glikol, cyjanhydryna, etanoloaminy, itd.

Źródłem etylenu w przemyśle amerykańskim są głównie gazy z krackingów przemysłu naftowego; w Europie problem wytwarzania etylenu został rozwiązany bądź drogą redukcji acetylenu, bądź też odwadniania alkoholu etylowego.

O znaczeniu przemysłu pochodnych etylenu świadczyć może fakt, że zdolność produkcyjna instalacji niemieckich przekroczyła w r. 1942 70.000 ton etylenu. Według planów niemieckich w r. 1944 mieli Niemcy przerobić na etylen ponad 200.000 ton karbidu.

4) Przeróbka węglowodorów alifatycznych stanowi czwartą dużą grupę produkcji, wchodzących w skład Wielkiej Syntezy Chemicznej. Podobnie jak przy omówieniu poprzednich 3 działów jest niepodobieństwem wymienienie głównych rodzajów produkcji wchodzących w zakres przeróbki całego działu, jednak dla wykazania łączności między poszczególnymi grupami produkcji można wymienić kilka przykładów: przeróbka metanu może dostarczyć nam np. acetylenu (rozkład CH_4 w łuku elektrycznym) konwersja metanu parą wodną na katalizatorze niklowym daje nam mieszaninę tlenku węgla i wodoru — gaz wyjściowy dla syntez z gazu wodnego, drogą rozkładu termicznego w 800^0 etanu uzyskujemy etylen, dehydrogenizacja izobutanu (na katalizatorze z tlenków chromu i glinu w 600^0) daje nam izobutylen, izomeryzacja n-butanu (w obecności $AlCl_3$, 20 at., 55^0C) daje nam izobutan itd.

W ostatnich czasach dużego znaczenia nabrały reakcje utleniania metanu. Zależnie od warunków, więc temperatury, ciśnienia, stężenia składników reagujących, czasu trwania reakcji, obecności

różnych katalizatorów, można wytwarzać z metanu przez utlenienie następujące produkty: gaz wodny, acetylen, formaldehyd, metanol, kwas mrówkowy, itp.

5) Chemia acetylenu, jednego z najważniejszych działów Wielkiej Syntezy pozwala nam na wytwarzanie licznych, ważnych produktów przemysłowych. Syntezy z acetylenu rozwinęły się przede wszystkim w Niemczech, gdzie w r. 1944 ponad 50% produkcji karbidu, wynoszącej 1,3 mil. ton, miało być przerobione w fabrykach chemicznych. Na czoło tych produkcji wysunęły się produkcja kauczuku syntetycznego „Buny" i produkcja mas winylowych. Acetylen z karbidu jest wygodnym surowcem, ale niestety dość drogim; dlatego została już uruchomiona produkcja acetylenu z metanu (fabryka Huels w Niemczech, wytwarzająca ok. 70.000 ton acetylenu rocznie) oraz nowe instalacje amerykańskie, oparte na badaniach Uniwersytetu Texas.

Wielkie zakłady przemysłu syntezy chemicznej wytwarzają dzisiaj tak duże ilości najrozmaitszych produktów i półfabrykatów, że nawet pobieżne wyliczenie główniejszych produktów jest tu niemożliwe: obok związków nieorganicznych, jak kwasy, zasady, chlor, nawozy sztuczne, związki azotowe, mamy wielką ilość produktów organicznych, rozpuszczalników, paliw syntetycznych, kauczuków, mas plastycznych, smarów syntetycznych, emulgatorów, plastyfikatorów itd. itd.

Ciekawym przykładem zastosowania wiadomości zdobytych w dziedzinie mas plastycznych do typowo nieorganicznej dziedziny nawozów sztucznych mogą służyć próby wytwarzania z mocznika i formaldehydu związków, które, zastosowane jako nawozy sztuczne, mają wykazywać pewne zalety w stosunku do czystego mocznika; proces wytwarzania nowego nawozu sztucznego wzoruje się na produkcji mas plastycznych mocznikowo-formaldehydowych.

Oczywiście omówienie ważniejszych metod pracy Wielkiej Syntezy Chemicznej nie wyczerpuje tak szerokiego tematu, jakim są nowe metody pracy przemysłu chemicznego; wiele z tych metod pozostaje wciąż jeszcze nieznane, stanowiąc tajemnicę fabryk i laboratoriów. Wiemy np., że od lat 12 w laboratoriach koncernu General-Motors są prowadzone obszerne prace nad wykorzystaniem energii słonecznej dla syntez, przy tym reakcje mają przebiegać z udziałem chlorofilu i naśladować procesy zachodzące w żywych organizmach roślinnych. Próby te, rzekomo, zostały w ostatnich

czasach uwieńczone powodzeniem, i zdaniem prowadzących badania, doniosłość osiągniętych wyników może być przyrównana jedynie do wagi prac lat ostatnich nad energią atomową.

(Część I)

SPIS LITERATURY

1. Raporty Komisji Alianckich o stanie przemysłu w Niemczech (1945 – 1947)
2. Chemical Engineering
   53 Nr 12, 244 (1946); Nr 2, 123 (1946); Nr 7, 106; Nr 7, 120;
   54 (1947) Nr 9, 96; Nr 1; Nr 4, 145; Nr 6, 256; Nr 6, 89;
3. Z. VDI Beiheft Verfahrenstechnik 1940, Nr 2.
4. Petroleum Refiner 25, Nr 8, 9, 10, 11 (1946); Nr 6 (1947)
5. Oel u. Kohle 38, 589, 617, 685, 721, 749, (1942).
6. Chimiczeskaja Promyszlennost 1944, Nr 7, 21,
   1945, Nr 1, 4; Nr 2, 24;
7. Kisłorod 1947, Nr 5, 35
8. The Chemical Age 58, Nr 1512, 7 (1948); 59, Nr 1517, 185 (1948)
   59, Nr 1512, 26 (1948)
9. The Gas World 78, Nr 3324, 686 (1948); Nr 3262, 217 (1947)
10. Journal of the Institut of Fuel 21, Nr 117, 53 (1947);
    20, Nr 112, 65 (1947)
11. Ind. Eng. Chem. 39, 1364 – 1413 (1947)
12. Przegląd Chem. 5, 1 (1947); 5, 98 (1947)
13. Przemysł Chem. 3 (26), 7, 153 (1947); 4 (27), 378 (1948)
14. The Industrial Chemist 24, Nr 279, 250 (1948)
15. Die Chemie 56, 225 (1943).

Część II

Nowe problemy i nowe metody pracy Wielkiej Syntezy Chemicznej wysuwają się dziś na czoło aktualnych zagadnień przemysłu chemicznego. Jest rzeczą ciekawą rozpatrzenie tych problemów i metod z punktu widzenia inżynierii chemicznej, więc rozpatrzenie postępów w dziedzinie typowych operacji chemicznych.

Jedną z cech charakterystycznych Wielkiej Syntezy Chemicznej jest operowanie wielkimi ilościami gazów, rzędu dziesiątków i setek tysięcy metrów sześciennych na godzinę.

Sprężanie gazów jest obecnie czynnością bardzo szeroko stosowaną w przemyśle chemicznym. Przemysł budowy turbokompresorów poczynił znaczne postępy, wykorzystując doświadczenie zdobyte przy konstruowaniu turbin gazowych oraz w badaniach nad wielkimi szybkościami wypływu gazów, w związku z rozwojem napędu rakietowego w lotnictwie.

Ostatnio w przemyśle chemicznym znalazły zastosowanie turbokompresory o nie spotykanej dotychczas wydajności np. 200.000 *Nm3/g*, sprężające gaz do 5 *atn*; wykorzystano tu doświadczenie przemysłu hutniczego, który już przedtem stosował podobne jednostki.

W budowie kompresorów wysokociśnieniowych zaznaczyły się tendencje do normalizacji typów (Niemcy), do budowy kompresorów pionowych, oraz szerokiego stosowania bezpośredniego napędu silnikami spalinowymi lub parowymi, co tłumaczy się ogólnym przeciążeniem siłowni elektrycznych podczas wojny.

Ciekawym osiągnięciem było wypracowanie przez Niemców sposobu sprężania acetylenu do 20 *atn*; wykonanie tej niebezpiecznej (ze względu na wybuchowość acetylenu) operacji jest możliwe przy zastosowaniu dość prostych środków ostrożności, jak wzmocniona budowa sprężarek, unikanie zbyt dużych średnic oraz zbyt długich prostych odcinków przewodów itp. Dzięki sprężaniu acetylenu można było zrealizować w skali przemysłowej szereg syntez z acetylenem wg Reppego.

Odpylanie gazów odbywa się dziś przeważnie metodą elektrostatyczną; należy zanotować przemysłowe próby zastosowania do strącania aerosoli fal dźwiękowych ultrakrótkich o częstotliwości do 200.000 drgań/sek. Najnowsze amerykańskie generatory fal ultrakrótkich (ultrasonic-corp) znalazły zastosowanie np. do wytrącania sadzy unoszonej przez gazy; na ogół metoda ta może być stosowana do cząstek o średnicy większej od 0,01 *mm*.

Rozdzielanie mieszanin gazów jest dziś jedną z ważniejszych operacji przemysłowych; obok dawniej wypracowanych metod, polegających na skraplaniu i frakcjonowanej destylacji oraz rektyfikacji mieszanin gazowych, coraz większe zastosowanie znajdują metody selektywnej absorpcji i adsorpcji.

Wśród nowszych metod absorpcji, więc wymywania pewnych składników mieszanin gazów można wymienić:

wymywanie dwutlenku węgla etanoloaminą lub roztworem wodnym glikolu; ten ostatni stosuje się w temperaturze —10° pod ciśnieniem kilkunastu atmosfer;

wymywanie acetylenu wodą pod ciśnieniem 20 *atm*;

absorpcję butadienu roztworem związków miedzi;

wymywanie etylenu roztworem azotanu miedzi z etanoloaminą;

wymywanie etanu (z mieszaniny z etylenem i wodorem) za pomocą oleju itp., itp.

Również szerokie zastosowanie znajdują metody adsorpcyjne, np. suszenie gazów gelem krzemionkowym oraz prowadzone przez Amerykańskie Bureau of Standards próby rozdzielania drogą adsorpcji na gelu krzemionkowym mieszanin węglowodorów (chromatografia przemysłowa). Najnowszą zdobyczą w dziedzinie adsorpcji jest kolumna hypersorpcyjna, skonstruowana przez Union Oil Company of California; w kolumnie tej węgiel aktywny posuwa się w przeciwprądzie do mieszaniny gazów, aparat pracuje w sposób ciągły, analogicznie do kolumny rektyfikacyjnej. Według źródeł amerykańskich, opisane urządzenie pozwala w tani sposób dokładnie rozdzielać takie mieszaniny gazowe, jak np. H_2/CH_4; $C_2H_4/C_2H_6/H_2$; wydzielać butadien z gazów krackingu itp.

Jednym z podstawowych problemów Wielkiej Syntezy jest opracowanie tanich metod wytwarzania gazów do syntez, w szczególności mieszanin tlenku węgla z wodorem oraz taniego tlenu.

Zagadnienie wytwarzania tanich mieszanin tlenku węgla i wodoru ma doniosłe znaczenie gospodarcze, koszt bowiem tego gazu stanowi ponad 50% kosztu benzyny syntetycznej, amoniaku czy też metanolu. W okresie ostatnich lat kilkunastu Niemcy czynili duże wysiłki, by ten problem rozwiązać i opracowali kilkanaście różnych metod dostosowanych do różnych surowców. Nie uzyskano jednak zadowalającego rozwiązania, opracowane bowiem metody wymagają albo kosztownych surowców (koks, antracyt, gaz koksowniczy, gaz ziemny), albo do produkcji jest potrzebny tlen, znacznie podrażający produkcję.

Ostatnio omawiane zagadnienie jest przedmiotem licznych prac i badań, wykonywanych w St. Zjedn., wyniki jednak tych prac są przeważnie utrzymywane w tajemnicy ze względu na ich znaczenie dla przemysłu paliw syntetycznych, traktowanego jako przemysł ważny dla obrony kraju.

Spośród różnych metod otrzymywania gazu wodnego, należy tu wymienić następujące, najnowsze i najciekawsze metody.

Koncern I. G. Farbenindustrie pobudował w czasie wojny szereg instalacji wyposażonych w generatory, w których zgazowywano koks, półkoks lub węgiel z parą wodną i z tlenem, odprowadzając popiół paliwa w postaci stopionej szlaki. Generatory te pracowały w wysokiej temperaturze, dając gaz zawierający 60% CO i 30% H_2; m. in. taką instalację posiadała fabryka w Dworach k. Oświęcimia. Zgazowywanie miału węglowego jest szczególnie ponętnym problemem ze względu na taniość surowca; niemiecka firma Koppers opra-

cowała podczas wojny metodę zgazowywania miału z parą wodną i tlenem, jednak metoda ta nie wyszła jeszcze ze stadium prób półtechnicznych.

Szczególnie ciekawym rozwiązaniem są generatory firmy Lurgi, w których zgazowywanie węgla brunatnego lub kamiennego odbywa się mieszaniną pary wodnej i tlenu pod ciśnieniem do 30 *atn;* na skutek podwyższenia ciśnienia w generatorze tworzy się znaczna ilość metanu, a dzięki tej egzotermicznej reakcji zużycie tlenu w generatorach ciśnieniowych jest niższe niż w innych rozwiązaniach.

Angielski Gas Research Board pracuje nad nową drogą zamiany paliw stałych w gazy: okazuje się, że węgiel kamienny w temp. 500° pod ciśnieniem 100 *atm* reaguje bez doprowadzania ciepła z zewnątrz, tworząc z wodorem metan — nowy ten sposób jest obecnie szczegółowo badany w laboratorium.

Na zakończenie wspomnieć należy o pracach nad gazyfikacją podziemną pokładów węgla. Stara idea Mendelejewa po latach kilkudziesięciu doczekała się przemysłowej realizacji. Korzyść z niemal całkowitego wyeliminowania podziemnej pracy górnika, gdy węgiel zgazowujemy pod ziemią, doprowadzając do pokładu powietrze, parę wodną oraz tlen, a odprowadzając gaz palny, jest oczywista. Wykonanie praktyczne procesu natrafia na poważne przeszkody, w szczególności duże znaczenie ma położenie, kształt i grubość pokładu węglowego oraz charakter warstw leżących nad pokładem. Miejsce przodujące w opracowaniu zagadnienia zajęli uczeni i technicy radzieccy, jednak w ostatnich czasach również w St. Zjedn. problem ten stał się tematem obszernych badań.

Na jednym z czołowych miejsc wśród aktualnych zagadnień przemysłu, można dziś wymienić problem otrzymywania taniego tlenu. Tlen znalazł dziś zastosowanie zarówno w chemicznym przemyśle nieorganicznym (np. produkcja stęż. HNO_3, H_2O_2, utlenianie NH_3) jak też w przemyśle organicznym i w metalurgii. Już wyżej wspomniano, że większość nowoczesnych metod wytwarzania gazu wodnego stosuje tlen; również inne reakcje, jak np. otrzymywanie acetylenu z metanu, etylenu z etanu itp., wymagają użycia tlenu. Ciekły tlen znalazł nowe zastosowanie do napędu rakietowego.

Zastosowanie tlenu w metalurgii żelaza może dać poważne korzyści. Jak wykazały doświadczenia, prowadzone przede wszystkim w Związku Radzieckim (poza tym również w St. Zjedn. i w Niemczech) zastosowanie tlenu w wielkim piecu daje oszczędność koksu oraz zwiększa wydajność pieca, który poza tym może być niższy, co umo-

żliwia stosowanie słabszego koksu. Koszt budowy instalacji tlenowej dla wielkich pieców jest częściowo kompensowany tym, że regeneratory cieplne stają się wówczas zbędne. Również znaczne korzyści można osiągnąć stosując tlen w procesach martenowskim i bessemerowskim.

Istnieją próby zastąpienia pewnych procesów, które ze względu na wysoką temparaturę były dotychczas prowadzone wyłącznie w piecach elektrycznych, procesami z ogrzewaniem płomieniem tlenowym. Można tu wymienić otrzymywanie fosforu w wysokich piecach oraz prowadzone obecnie w Związku Radzieckim próby otrzymywania karbidu.

Źródłem taniego tlenu są wciąż jeszcze instalacje systemu Linde-Fränkla, stosujące regeneratory cieplne. Dążąc do potanienia tlenu, Amerykanie przystąpili do budowy wielkich jednostek tego typu, mających wydajność 60.000 m^3 tlenu godz., więc 10 razy większą od największych dotychczas budowanych. Każdą taką olbrzymią jednostkę będą obsługiwały 2 turbokompresory, napędzane turbinami o mocy 15.000 kW każdy. Dzięki zwiększeniu skali, Amerykanie spodziewają się uzyskać tlen 3-krotnie tańszy od tlenu z dotychczasowych instalacji; opisane duże jednostki są przeznaczone dla przemysłu metalurgicznego oraz benzyny syntetycznej.

Podczas wojny Amerykanie opracowali nową metodę otrzymywania tlenu, polegającą na absorbowaniu tlenu z powietrza za pomocą pewnych organicznych związków kobaltu; utworzone połączenia, ogrzane rozkładają się, oddając tlen. Opisana metoda znalazła jednak, jak dotąd, zastosowanie tylko w małych aparatach.

Wielka Synteza Chemiczna stworzyła nowe problemy w dziedzinie reakcji katalitycznych i ciśnieniowych. Dziś stosowanie ciśnień i katalizatorów jest tak powszechne, że może już niedługo będziemy mówili jako o wyjątkach, o takich reakcjach gazowych, które przebiegają bez zastosowania wysokich ciśnień i bez udziału katalizatorów.

Podstawą do realizacji nowych procesów przemysłowych stały się nie tylko nowe badania nad reakcjami katalitycznymi, prowadzone w wielkim, dotąd nie spotykanym zakresie, ale również obszerne badania z dziedziny inżynierii chemicznej, dotyczące wpływu ciśnienia na równowagę i szybkość reakcji chemicznych, na zjawiska przenoszenia ciepła, badania lepkości i innych własności gazów pod wysokim ciśnieniami itd.

Prototypem reakcji wysokociśnieniowej była synteza amoniaku, gdzie stosowano ciśnienia do 1000 *atm*. Dziś mamy już dużą ilość

różnych produkcji, stosujących wysokie ciśnienia, nie przekraczające jednak zazwyczaj 2.000 *atm.*

Przykładem wpływu ciśnienia oraz rodzaju zastosowanego katalizatora na przebieg reakcji może służyć proces polimeryzacji etylenu: Etylen polimeryzowany w obecności chlorku glinu w temp. 150° pod ciśnieniem 35 *atm*, daje wartościowe smary syntetyczne.

Przez zastosowanie ciśnienia 200 *atm*, w obecności nadtlenku benzoilu, uzyskujemy produkty przypominające woski, o ciężarze drobinowym 2—3000. Polimeryzacja etylenu z dodatkiem kilku dziesiątych procentu tlenu (jako katalizatora), pod ciśnieniem 2000 *atm*, daje nam masy plastyczne o ciężarze drobinowym 15—20000.

Ostatnio mówi się o wprowadzeniu do techniki ciśnień jeszcze wyższych: już przed wojną Basset przeprowadził syntezę amoniaku pod ciśnieniem 5000 *atm* bez użycia katalizatora. Uhde opracował metodę prowadzenia reakcji metanu z wodą w 320° C również pod ciśnieniem 5000 *atm* (m. in. do reakcji alkilowania metanu butylenem).

W budowie aparatury wysokociśnieniowej mamy do zanotowania szereg istotnych ulepszeń: dawniej budowane autoklawy i kolumny wysokociśnieniowe były wykonywane z jednego bloku metalu, co wymagało zużycia znacznych ilości kosztownych stali stopowych, odpornych na korozję; równocześnie użyty materiał nie był dostatecznie wykorzystany pod względem wytrzymałości mechanicznej — warstwy zewnętrzne naczynia wysokociśnieniowego pracują w znacznie mniejszym stopniu od warstw wewnętrznych. Niemcy rozwiązał problem budowy kolumn wysokociśnieniowych przez zastosowanie cienkościennych rur wewnętrznych ze stali szlachetnych, na które nawija się nagrzaną taśmę stalową. Taśma stygnąc kurczy się i wywołuje w ścianach naczynia naprężenia skierowane przeciwnie do naprężeń wywołanych przez wewnętrzne ciśnienie; dzięki temu cała kolumna może być znacznie lżejsza i mieć cieńsze ściany niż kolumna wykonana z jednego bloku. Amerykanie również budują kolumny wielowarstwowe, składające się ze współśrodkowo nałożonych na siebie, spawanych rur blaszanych. Do nowych metod zwiększenia wytrzymałości autoklawów należy wywoływanie w ścianach naczynia trwałych naprężeń skierowanych przeciwnie do wywołanych ciśnieniem (naprężenia wywołane mechanicznie — „autofrettage" oraz naprężenia wywołane odpowiednią obróbką cieplną powierzchni).

Prowadzenie reakcji, przebiegających między gazem, a powierzchnią ciała stałego stanowi jedną z najważniejszych operacji inżynierii chemicznej. Dążąc do maksymalnego zwiększenia powierzchni, na

której reakcja przebiega, wypracowano szereg procesów, w których ciało stałe jako pył jest zawieszone w gazie. W ten sposób m. in. prowadzi się prażenie blendy cynkowej lub zgazowywanie węgla.

Okazało się, że taki sposób prowadzenia reakcji nie daje możności znacznego powiększenia szybkości, gdyż szybkość cząstek zawieszonych w gazie względem gazu jest bardzo mała, wskutek czego cząstki są otoczone warstwą zaadsorbowanego produktu, zwalniającą proces.

Obecnie coraz szersze zastosowanie znajduje nowy sposób prowadzenia reakcji między gazami i rozdrobnionymi ciałami stałymi, noszący nazwę procesu fluidyzacji lub zawiesinowego. Dobierając odpowiednio wielkość cząstek ciała stałego i szybkość gazu przepływającego przez warstwę, można utrzymywać ciało stałe w warstwie w stanie ruchu przypominającego burzliwy ruch zawiesiny w cieczy wrzącej. W tych warunkach zawiesina ciała stałego w gazie zachowuje się podobnie do cieczy — stąd nazwa „fluidyzacja".

Wzorem dla nowoczesnych aparatów pracujących z „warstwą wrzącą" ciała stałego był generator Winklera, stosowany szeroko od lat dwudziestu paru, do wytwarzania gazu wodnego. W generatorze tym warstwa węgla brunatnego lub półkoksu poddana zgazowaniu, znajduje się „w stanie wrzenia".

Nowe prace Standard Oil Development Company (N. J.) doprowadziły do wypracowania systemu krackingu katalitycznego, w którym katalizator pozostaje w stanie warstwy wrzącej, cyrkulując między reaktorem a piecem do regeneracji kontaktu. Nowy system wykazał tak wielkie zalety, że dziś blisko 60% zdolności produkcyjnej wszystkich krackingów świata przypada na instalacje „fluid-procesu", chociaż pierwsza taka instalacja została uruchomiona zaledwie przed 6 laty. Obecnie proces fluidyzacji jest przedmiotem licznych badań, przy tym istnieją próby zastosowania go do wszelkich procesów katalitycznych i niekatalitycznych, w których gaz reaguje z ciałem stałym. Wymienić tu należy system Hydrocol syntezy benzyny, utlenianie katalityczne naftalenu na bezwodnik ftalowy, kalcynowanie węglanu wapnia, dolomitu, prażenie rud, redukcje, chlorowania, zgazowanie i odgazowanie paliw stałych itp.

Proces fluidyzacji posiada szereg zalet: doskonałe zetknięcie gazu z ciałem stałym, wysokie współczynniki przenoszenia ciepła oraz wielka szybkość reakcji są następstwem znacznych szybkości gazu względem ciała stałego, więc małej grubości warstewek adsorpcyjnych, otaczających powierzchnię ciała stałego; w warstwie reagu-

jącej mamy ruch burzliwy, powodujący doskonałe wyrównanie się temperatur w różnych miejscach warstw; reakcja oraz ew. regeneracja katalizatora mogą być prowadzone w sposób ciągły. Wadą procesów fluidyzacji (zawiesinowych) jest trudność zastosowania przeciwprądu.

W dziedzinie techniki niskich temperatur należy zanotować powrót do metody kaskadowej oziębiania, historycznie najstarszej, gdyż zastosowanej jeszcze przez Wróblewskiego i Olszewskiego w ich słynnych pracach nad skraplaniem gazów „trwałych". Obecnie w pewnych systemach amerykańskich spotykamy np. urządzenia do skraplania azotu, polegające na kolejnym chłodzeniu kilkoma czynnikami chłodniczymi, np. propan — etylen—metan—azot; podobno sposób ten jest tańszy niż powszechnie stosowane skraplanie wykorzystujące efekt Joule—Thomsona oraz rozprężanie adiabatyczne z wykonaniem pracy.

Pewne procesy chemiczne prowadzi się w bardzo niskich temperaturach, należy do nich m. in. polimeryzacja izobutylenu na elastomer o własnościach kauczuku (Opanol, Vistanex), przebiegająca w roztworze ciekłego etylenu, z dodatkiem fluorku boru, w temperaturze —100°C.

Reakcje z wymiennikami jonów jak permutytami naturalnymi i sztucznymi oraz pewnymi żywicami syntetycznymi, służyły do niedawna wyłącznie do zmiękczania wody, z której w ten sposób usuwano jony wapnia i magnezu. Obecnie stosuje się te reakcje do oczyszczania pewnych roztworów przemysłowych, np. syropu cukrowego oraz do odzyskiwania bardzo małych ilości pewnych rodzajów jonów z roztworów.

Parę słów należy poświęcić nowym procesom elektrochemicznym i elektrotermicznym. W dziedzinie elektrolizy roztworów chlorków alkalicznych daje się zauważyć w Europie proces wypierania metod przeponowych przez metody rtęciowe; szczególnie w Niemczech pobudowano szereg instalacji, stosujących bądź wanny rtęciowe wielkiej mocy (do 30.000 *A*), bądź elektrolizery z obrotowymi katodami, oparte na dawnym pomyśle prof. Mościckiego.

O rozwoju elektrochemicznego przemysłu wytwarzania fluoru oraz o produkcji acetylenu z metanu w łuku elektrycznym była już mowa wyżej. Na wspomnienie zasługuje metoda otrzymywania nadtlenku wodoru z pierwiastków, pod działaniem cichych wyładowań; metoda ta nie znalazła szerszego zastosowania, gdyż wydajność prądowa procesu jest niewielka.

Pennsylvania Coal Products Co ogłosiła ostatnio wyniki doświadczeń nad syntezą tlenku azotu z powietrza w łuku elektrycznym, który pali się między 4 skrzyżowanymi elektrodami. Nowością jest zastosowanie 2 różnych źródeł prądu zmiennego: dla pary elektrod poziomych prądu o częstotliwości 60 okr./sek, dla elektrod pionowych prądu o wysokiej częstotliwości ok. 2,5 megacykla; w układzie takim uzyskuje się rzekomo wydajność tlenku azotu, kilkanaście razy większą niż w dawnych piecach łukowych.

Do typowych czynności, jakimi dotychczas zajmowała się inżynieria chemiczna, zostały obecnie włączone nowe operacje, realizowane dotychczas tylko w skali laboratoryjnej. Szczególnie zagadnienie energii atomowej wymagało rozwiązania szeregu trudnych problemów z dziedziny inżynierii chemicznej. Należy tu wymienić przede wszystkim rozwiniętą w czasie ostatniej wojny technikę wysokiej próżni. Przed rokiem 1940 nie stosowano w technice ciśnień poniżej 0,1 mm. Obecnie możemy pracować w aparatach technicznych w obszarze poniżej 100 mikronów, w granicach od −100° do +1000°C. Pod tak niskimi ciśnieniami ruch drobin odbywa się prawie bez zderzeń międzydrobinowych, mamy inne prawa przepływu i przenoszenia ciepła niż w dotychczas stosowanych obszarach ciśnień.

Do osiągnięcia wysokiej próżni służą ejektory 4 — 5-stopniowe (dla próżni wstępnej) oraz pompy dyfuzyjne o wielkiej wydajności, ok. 20 m^3/*sek* gazu pod ciśn. 100 mikronów; w pompach dyfuzyjnych stosujemy pewne oleje, produkty chlorowane, sylikony lub estry.

Wysoką próżnię stosujemy w wielu operacjach: w pracach nad energią atomową była ona konieczna do rozdzielania izotopów w spektrografie mas; odparowywanie roztworów produktów, które w temp. podwyższonej ulegają rozpadowi, jak penicyliny, osocza krwi, soku cytryn itp. odbywa się w wysokiej próżni, w temp. leżącej znacznie poniżej 0° C — mamy tutaj sublimację lodu; również w metalurgii niektórych metali, jak magnezu, litu, wapnia, sodu oraz glinu stosuje się wysoką próżnię dla oddestylowania metali.

Nowym rodzajem operacji, stosującym wysoką próżnię, a znanym dotychczas tylko w laboratorium, jest destylacja molekularna, używana do destylowania cieczy wysokowrzących o wielkich drobinach, rozkładających się łatwo w wysokiej temperaturze. Zasada destylacji molekularnej polega na skróceniu drogi drobiny, która wyparowała, z powierzchni cieczy do powierzchni kondensatora. Gdy droga ta jest rzędu swobodnej drogi drobiny, zmniejsza się prawdopodobieństwo powrotnej kondensacji drobiny, która już wyparowała, na

powierzchni parującej, a więc i niebezpieczeństwo rozpadu tej drobiny, skutkiem długotrwałego działania wysokiej temperatury. Ciecz parująca spływa po powierzchni grzejnej i przebywa w strefie ogrzewanej bardzo krótko — w ten sposób niebezpieczeństwo rozpadu drobin sprowadza się do minimum. Firma amerykańska Distillation Products Co buduje już duże aparaty przemysłowe o wydajności do 30 m^3/dobę, pozwalające destylować bez rozkładu produkty o ciężarze drobinowym 250 — 1200. Destylacja molekularna nie pozwala zastosować zasady rektyfikacji; dla rozdzielenia mieszanin kilku produktów, trzeba prowadzić szereg kolejnych destylacji.

Destylacja ekstrakcyjna jest nową operacją, która łączy rektyfikację w kolumnie z ekstrakcją przeciwprądową trudnolotnym rozpuszczalnikiem: tak np. rektyfikując mieszaninę n-butanu i butadienu stosujemy ekstrakcję furfuralem, który spływa ze szczytu kolumny i wymywa butadien.

Ekstrakcja w układzie ciecz/ciecz osiągnęła wielkie znaczenie, zwłaszcza w przemyśle naftowym, gdzie pobudowano nowe instalacje np. do otrzymywania związków aromatycznych z pewnych frakcji ropy naftowej. Jako czynnik ekstrakcyjny stosuje się tu m. in. skroplony dwutlenek siarki, uzyskując ekstrakty o wysokiej zawartości toluenu i ksylenu. Stosowanie ekstrakcji do rafinacji olejów jest procesem od dawna będącym w użyciu. Wśród nowych operacji ekstrakcyjnych należy wymienić metodę „phenosolvan" do wymywania fenoli z wód pogazowych octanem izobutylu oraz nową, ciekawą metodę amerykańską (Pittsburgh Plate Glass Co) usuwania chlorku sodowego z roztworów 70% NaOH amoniakiem skroplonym.

Dyfuzja gazowa jest nowym procesem, który dopiero podczas wojny znalazł przemysłowe zastosowanie do rozdzielania składników w mieszaninach gazowych; jak wiadomo, metoda ta była stosowana z powodzeniem do wydzielania izotopu U_{235} w postaci gazowego fluorku UF_6, w zakładach energii atomowej. Osiągnięcie potrzebnego stopnia rozdziału izotopów wymagało przeprowadzenia kilku tysięcy kolejnych dyfuzji, budowa zaś aparatury ze względów na trudności korozyjne nie była łatwa. Według zapewnień firmy Kellex Corp. proces dyfuzji gazowej może znaleźć szerokie zastosowanie dla rozwiązania różnych zagadnień przemysłowych, rzekomo wydzielenie helu z gazu ziemnego lub oddzielenie metanu od wodoru tą drogą da się przeprowadzić łatwo i tanio.

Wśród nowych sposobów przeprowadzania operacji mechanicznych chemicznej inżynierii należy wspomnieć nowe urządzenia do

mielenia, w których rozdrabniany materiał jest wyrzucany z wielką szybkością z wypływającym strumieniem pary wzgl. sprężonego gazu i uderzając o ścianę rozbija się na drobne kawałki. Istnieje już szereg konstrukcji młynów działających na tej zasadzie.

Ilość nowych metod ogrzewania w przemyśle chemicznym wzrosła dzięki zastosowaniu ogrzewania prądami wysokiej częstotliwości, promieniami podczerwonymi i zastosowania nowych cieczy do przenoszenia ciepła.

Prądy wysokiej częstotliwości wytwarzają ciepło w masie ciała ogrzewanego, na zasadzie strat w kondensatorze. Zaletą ogrzewania tym sposobem ciał źle przewodzących ciepło jest powstawanie ciepła w całej masie ciała ogrzewanego, przez co unika się potrzeby stosowania dużych różnic temperatur, niezbędnych w przypadku ogrzewania takich ciał zewnątrz.

W przeciwieństwie do wspomnianego sposobu ogrzewanie promieniami podczerwonymi służy przede wszystkim do nagrzewania powierzchni i jest celowe np. w przypadku suszenia przedmiotów lakierowanych.

Do ogrzewania lub chłodzenia w obszarze temperatur przekraczających nawet 400°C, stosuje się szeroko ciecze przenoszące ciepło: należą do nich dowtherm (mieszanina dwufenylu i eteru dwufenylowego), stosowana w obszarze do 400°C (ciśn. ca. 9,5 at); silikony, np. krzemian czterokrezylowy, który może pracować stale w temp. 380°, a na krótki czas może być przegrzany do 430°; do temperatur jeszcze wyższych znajdują zastosowanie stopy soli (azotyny i azotany) używane m. in. w systemach krackingów katalitycznych.

W dziedzinie osiągania bardzo wysokich temperatur nowością jest wprowadzenie ciągłej regeneracji ciepła (Babcoc, Wilcox). Aparaty te mają kule ceramiczne — „kamienie" jako wypełnienie; w komorze z palnikiem kamienie te nagrzewają się do wysokiej temp., po czym przesuwają się w sposób ciągły do drugiej komory, w której swym ciepłem podgrzewają powietrze. Elewator przenosi ochłodzone kamienie z powrotem do komory palnikowej, zamykając ich obieg w cyklu. Dzięki podgrzaniu powietrza do wysokiej temperatury można uzyskać, stosując regenerator opisanego typu, temperatury do 1700°C.

W okresie ostatnich lat dziesięciu urządzenia automatycznie regulujące ruch, kontrolujące, zapisujące, analizujące itd. stały się nieodłączną częścią nowoczesnych instalacji przemysłu chemicznego. Można tu zanotować liczne udoskonalenia dawniej znanych aparatów oraz dostosowanie wielu metod używanych wyłącznie w laboratorium,

do kontroli ruchowej. Szczególnie rozpowszechniły się automatyczne urządzenia regulujące i kontrolujące z lampami elektronowymi oraz fotokomórkami, pracujące często z wielką dokładnością, nieosiągalną przy pomocy dotychczas stosowanych metod.

Przegląd metod przemysłu chemicznego byłby niepełny, gdybyśmy pominęli tak ważny czynnik postępu, jakim jest wprowadzenie nowych materiałów do budowy aparatury chemicznej.

Spośród stopów metali należy wymienić stopy odporne na działanie kwasu solnego, chloru i roztworów chlorków, zawierające np. 63% niklu i 32% molibdenu albo 60% niklu, 18% molibdenu i 18% chromu; stopy te, szczególnie w Ameryce pod nazwą „Hastelloy", „Chlorimet", znajdują duże zastosowanie do budowy części aparatur silnie narażonych na korozję. Dawniej znane typy stali 18/8 (zawierające chrom, nikiel, a czasem molibden) kwasoodpornych, oraz ognioodporne stale chromowo-niklowe 28/22 są nadal stosowane bardzo szeroko.

Do budowy aparatów narażonych na działanie kwasu solnego używa się w Ameryce blachy stalowej pokrytej warstwą tantalu. Celem zwiększenia odporności stali węglistych na działanie pewnych czynników chemicznych wytwarza się na powierzchni stali warstewkę, do której drogą dyfuzji wprowadza się inne metale, np. wprowadzenie aluminium zwiększa kilkunastokrotnie odporność żelaza na utlenianie w wysokiej temperaturze („alitiracja"); wysycenie powierzchni stali cynkiem uodpornia stal na korozję wodorem i siarkowodorem.

Szczególnie wzrosła liczba tworzyw niemetalicznych na budowę aparatury chemicznej. Budowa aparatów z kwarcu, emalii, kamionki, szkła i in. poczyniła duże postępy. Do ciekawych materiałów należy szkło z pięciotlenkiem fosforu, nie zawierające krzemu i dzięki temu odporne na działanie fluoru. Tworzywa sztuczne (masy plastyczne) odgrywają coraz większą rolę w budowie aparatury chemicznej: nowym, ważnym materiałem jest grafit, którego ziarna są połączone masą plastyczną, po czym masa zostaje poddana formowaniu i wypalaniu. Wyroby z tego materiału, noszącego nazwę „karbat", wyróżniają się wielką odpornością na działanie niemal wszystkich czynników chemicznych (z wyjątkiem silnie utleniających) oraz znakomitym współczynnikiem przewodzenia ciepła, równym współczynnikowi dla mosiądzu. Spośród mas plastycznych Niemcy stosowali bardzo szeroko w aparaturze chemicznej opanol, polimer izobutylenu oraz masy ze spolimeryzowanego chlorku winylu. W Ameryce, obok ma-

teriałów analogicznych, stosuje się również polimery chlorku winylidenu. W pewnych okolicznościach nad wymienionymi materiałami mają przewagę polimery etylenu, które są tworzywem mniej kruchym i bardzo odpornym na działania chemiczne.

Ciekawym meteriałem dla budowy aparatury chemicznej jest „teflon" polimer czterofluoroetylenu, niezwykle odporny na działanie wszelkich czynników chemicznych, w szerokich granicach temperatur; materiał ten, wytwarzany w St. Zjedn., był podczas wojny zarezerwowany wyłącznie dla celów wojskowych i m.in. odegrał dużą rolę w konstruowaniu aparatów dla fabryk produkujących bomby atomowe. Obecnie coraz częściej w budowie aparatury chemicznej stosuje się powlekanie gumą tych części aparatów, które są narażone na ścieranie; więc np. stosuje się wyłożenie gumowe młynów kulowych oraz odśrodkowych pomp przetłaczających zawiesiny ciał stałych.

Metody pracy przemysłu chemicznego muszą zazwyczaj przejść długą i uciążliwą drogę z laboratorium przez próby ćwierć- i półtechniczne, zanim wejdą do przemysłu. W ostatnim dziesięcioleciu powstało wiele nowych działów produkcji i nowych metod pracy; otóż, nie wszystkie one przebyły normalne stadia rozwoju — w szeregu przypadków, zwłaszcza gdy nagliły warunki wojenne, z doświadczeń labolatoryjnych rodził się wprost oddział fabryczny, zdolny do ruchu. Było to możliwe dzięki dużym postępom młodej nauki — inżynierii chemicznej, która wykorzystała postęp w budowie typowej aparatury chemicznej i dzięki wielkiemu asortymentowi nowych tworzyw odpornych na korozję, potrafiła rozwiązać w wielu przypadkach problem uwielokrotnienia skali fabrykacyjnej. Ten proces zbliżenia laboratoryjnego eksperymentu do realizacji w skali przemysłowej, jest dziś może najważniejszym zjawiskiem, jakie obserwujemy w dziedzinie rozwoju nowych metod przemysłu chemicznego.

SPIS LITERATURY

1. Raporty Komisji Alianckich o stanie przemysłu w Niemczech (1945-1947);
2. Chemical Engineering
52, 94 (1945);
53 (1946), nr 2, 135; nr 10, 178; nr 1, 2, 16; nr 4, 116; nr 11, 96; nr 10, 114
54 nr 12, 112 (1947); nr 12, 194; nr 9, 252; nr 10, 98; nr 1, 32; nr 10, 114;
55 (1948) nr 3, 100;
3. Industrial Engineering Chemistry 39, 1585 (1947) 39, 1353 (1947); 39, 948 (1947); 39, 1581 (1947); nr 5 (1948), 39, 1064 1947; 39, 686 (1947); 39, 695 (1947); 39, 971 (1947); 39, nr 3 (1947); 38, 672 (1946);

4. The Chemical Age 58, nr 1507, 747 (1948); 59, nr 1510, 841 (1948);
5. Przemysł Chemiczny 27, 365 (1948); 27, 205 (1948); 27, 219 (1948) 26, 187 (1947); 27, 248 (1948);
6. The Industrial Chemist 24, 505 (1948); 24, 550 (1948);
7. Die Chemische Fabrik 8, 227 (1935); 13, 1 (1940);
8. Amer. Inst .of Mining and Met. Eng., Technical Publ. nr 2116 Nov. 1946;
9. Oel u. Kohle 38, 589, 617, 685, 721, 749 (1942);
10. Petroleum Refiner 26, nr 6 (1947); 25, nr 8 (1946);
11. The Gas World 77, nr 3292, 406 (1947);
12. Izwiestia Akademii Nauk ZSSR Otd. Techn. Nauk 1947 nr 1,361;
13. Kisłorod 4 (1947); nr 1,1, nr 1,28,35; nr 2,1,29; nr 4,1,14;
14. Petroleum 11, 241 (1948).

ALFONS KRAUSE

ZAGADNIENIA NOWOCZESNEJ CHEMII NIEORGANICZNEJ*)

Problems of Modern Inorganic Chemistry.

Na wstępie należy postawić pytanie, czy chemia nieorganiczna nie jest częścią chemii fizycznej. Niewątpliwie chemia nieorganiczna zrosła się wcześnie z tą nauką, która przyczyniła się wybitnie do jej rozwoju. To samo jednak dotyczy nowoczesnej chemii organicznej, jakkolwiek uległa ona później podobnej ewolucji co chemia nieorganiczna. Nikt jednak nie wątpi, że chemia organiczna jest samodzielną nauką. Te same prawa należy w pełni przyznać chemii nieorganicznej, która ma przed sobą jeszcze ogromne perspektywy rozwoju. Nie warto tych argumentów osłabiać zastrzeżeniami natury czysto formalnej, twierdząc — zresztą słusznie — że ostatecznie tłumaczenie zjawisk chemicznych sprowadza się do dowodów fizycznych. Nie warto też w sposób dialektyczny przekonywać, że chemia właściwie jest częścią fizyki, gdyż chemia ma całkiem inne zadania niż fizyka i jest zarówno nauką jak i sztuką na podobnych prawach jak np. muzyka, której zdefiniowanie jako części akustyki wywołałoby na pewno wielkie zdziwienie u zainteresowanych fachowców.

Jakie są więc zadania chemii nieorganicznej? Podobnie jak chemia organiczna zajmuje się syntezą związków, badaniem ich struktury oraz ich analizą. W dążeniach tych chemia nieorganiczna posługuje się najrozmaitszymi metodami, niekiedy czysto fizycznymi. Niezależnie od ich charakteru wszystkie metody prowadzące nieorganika do celu są mile widziane. Do zadań chemika nieorganika należy też kontrola i rewizja różnych faktów, które już dawno przeszły jako zupełnie pewne i ustalone do literatury podręcznikowej. Niekiedy chodzi o proste i powszechnie znane rzeczy. W podręcznikach chemii nieorganicznej czytamy np., że związki chromawe uważa się za bardzo nietrwałe, do tego stopnia, iż rozkładają one wodę zamieniając się w sole chromawe w myśl równania:

$$Cr^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot\cdot} + {}^1/_2\, H_2.$$

*) Odczyt plenarny, wygłoszony w dniu 7. IX. 1948 r. na V Zjeździe Chemików Polskich we Wrocławiu.

Flatt i Sommer (1941) wykazali jednak, że roztwory soli chromawych są trwałe, o ile unika się wpływu tlenu powietrza.

Niekiedy pospolite nawet reakcje chemiczne wymagają gruntownych jeszcze studiów. Nikt nie kwestionuje słuszności powszechnie znanego równania:

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2$$

Gdy miareczkować wodę utlenioną za pomocą nadmanganianu potasowego, reakcja odbywa się po myśli wspomnianego równania. Natomiast, gdy odwrotnie dodawać do nadmiaru $KMnO_4$ wody utlenionej, zużycie $KMnO_4$ jest większe. Błąd może dochodzić do 8%.

Bezsprzecznie analiza należy do fundamentalnych zadań chemika. Jest rzeczą niemożliwą w ramach niniejszego artykułu przedstawić ostatnie postępy chemii analitycznej na terenie chemii nieorganicznej, która wśród chemików polskich cieszy się wielkim zainteresowaniem i szczególną opieką (T. Miłobędzki, M. Struszyński i inni). Na ten temat trzeba by poświęcić osobny odczyt plenarny na przyszłym zjeździe chemików polskich. W tej chwili poruszę tylko niektóre ciekawsze szczegóły. Przede wszystkim jesteśmy świadkami coraz to większego zastosowania w ostatnich latach odczynników organicznych dla potrzeb analizy zarówno jakościowej jak i ilościowej, a zwłaszcza w zakresie mikroanalizy, choć nie brak również przypadków odwrotnych. Tak np. Karrer (1939) proponuje dla potencjometrycznego oznaczenia karotynoidów $AuCl_3$, który w liczbie 8 równoważników bierze w tej reakcji udział. Wśród odczynników organicznych ogółowi najwięcej znana jest 8-oksychinolina, która jest tylko jednym z wielu innych proponowanych przez analityków odczynników wypróbowanych, których liczba do końca 1942 r. wynosiła 750. Nie podobna tu wyliczyć nawet najważniejszych. Dla kolorymetrycznego oznaczenia tytanu np. J. H. Yoe i A. R. Armstrong (1947) proponują 1, 2,-dwuoksybenzeno- 3, 5,-dwusulfonian dwusodowy, który pozwala wykryć 1 część tytanu w 10^9 częściach roztworu. Do celu wykrywania jonów $Fe^{\cdot\cdot}$ istnieje co najmniej 10 dobrych odczynników, dla jonów $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ aż 20. Szczególnie czułym dla oznaczenia jonów $Fe^{\cdot\cdot}$ nadającym się z powodzeniem dla oznaczeń mikroanalitycznych jest 2-nitrozo-1-naftol (W. Jung, 1947), dający pozytywną reakcję jeszcze w przypadku 0,2 γ Fe w 1 cm^3 roztworu. Najbardziej znanym odczynnikiem na jony $Fe^{\cdot\cdot}$ jest $\alpha\alpha'$-dwupirydyl, również bardzo czuły odczynnik, wywołujący w ich obecności intensywnie czerwone zabarwienie. Czułość tej reakcji wg Wengera (1944) wynosi 0,02 $[A]^{0,03}$, a rozcieńczenie graniczne $1 : 1{,}5 \cdot 10^6 = 10^{-6,18}$.

Pisownię taką zaproponował Feigl. Liczba 0,02 oznacza w tym przypadku tyleż γ ($1\gamma = 0{,}001$ *mg*, czyli 1 μg), a cyfra 0,03 określa objętość w cm^3. Litera w nawiasie kwadratowym oznacza sposób lub przyrząd, jaki służy do wykonywania próby, np. [A] odpowiednie naczyńko. [B] kroplowanie na bibule, [M] oznaczenie pod mikroskopem itd, Istotnie szczegóły te są nie tylko ważne, lecz w wielu przypadkach decydujące w „udawaniu" się oznaczenia. Jest wiele reakcji barwnych, które np. w probówkach nie wychodzą, a to z powodu ciemnego zabarwienia całej mieszaniny reagującej. W tych przypadkach sposób [B] szczególnie się nadaje, gdyż na skutek kroplowania na bibule powstały barwnik może się łatwo oddzielić, tworząc wyraźnie kolisty brzeg dookoła środkowej nieprzejrzystej plamy. W ten sposób, udaje się doskonale reakcja benzydynowa (niebieskie zabarwienie, wywołane pod wpływem wody utlenionej w obecności różnych peroksydatywnych katalizatorów ciemnobarwnych). Podobnie proponuje E. Michalski reakcje kroplowe na bibule w zastosowaniu semimikroanalitycznych metod do ćwiczeń z analizy jakościowej.

Wśród innych ciekawszych odczynników organicznych należy wspomnieć o 4-oksybenzenotianolu proponowanym przez Erlenmeyera do oznaczania niklu i cynku. Chemia analityczna pracuje również nad udogodnieniem tak pospolitych odczynników o ogólnym znaczeniu, jakim jest H_2S, które to zagadnienie stale interesowało chemików. Szwajcarski chemik Wenger (1945) zaproponował użycie ksantogenianu potasu zamiast H_2S. Zainteresowanie analityka rozciąga się na najrozmaitsze metody specjalne które często sam sobie stwarza i należycie opracowuje. Takimi metodami nowoczesnymi, które doczekały się wspaniałego rozwoju, są potencjometria, konduktometria i polarografia oraz metody fotoelektrycznego miareczkowania. W tej dziedzinie zawdzięczamy dużo nowych metod słynnemu analitykowi Kolthoffowi i wielu innym badaczom. Wszechstronnym i dokładnym badaniom nad zastosowaniem kroplowej elektrody rtęciowej Heyrovsky'ego zajmują się prace W. Kemuli.

Największe zainteresowania w ostatnich dziesięciu latach wzbudziły metody chromatograficzne (Schwab, Samuelson), polegające na adsorpcji lub sorpcji wymiennej różnych kationów i anionów, zachodzącej w masie odpowiedniego adsorbenta (np. Al_2O_3, amberlity, wofatyty) umieszczonego w rurce szklanej w postaci wysokiego słupa. W takim słupie sorpcyjnym zatrzymują się wspomniane sorbowane kationy lub aniony w odpowiedniej kolejności, przy czym każdy kation lub anion zajmuje określoną co do długości

część słupa adsorpcyjnego, tworząc jakby szereg kondygnacji (pasów). Za pomocą odpowiednich reakcji barwnych można poszczególne kondygnacje kationów lub anionów dokładnie uwidocznić. Nawet sód i potas można według Erlenmeyera oznaczyć wyżej opisanym sposobem używając w tym celu skrobi jako słupa adsorpcyjnego oraz kwasu wiolurowego. W analizie potasowców proponuje Guyer flotację dla oddzielenia soli sodowych i potasowych od amonowych stosując jako zbieracz flotujący olean sodowy.

Najwięcej kłopotów i trudności kryje w sobie analiza ziem rzadkich (Wagner, 1945). Niema specjalnego odczynnika analitycznego dla każdego z tych pierwiastków z wyjątkiem dla lantanu, ceru i europu. Lantan daje niebieski osad z jodem, cer można oznaczyć w postaci czerwonobrunatnego nadtlenku cerowego, europ tworzy pod wpływem redukcji (Zn + HCl) z kakotoliną fioletowe zabarwienie. Podobną reakcję dają wprawdzie też inne pierwiastki nie należące jednak do pierwiastków ziem rzadkich, jak Sn, Mo, W, U. Dla oddzielenia La od Ce oraz innych ziem rzadkich C. Beck (1947) stosuje nitrylo-trójoctan sodowy. Wytrącenie odnośnych kompleksowych soli sodowych, obejmujących odpowiednie pierwiastki ziem rzadkich, zależne jest od właściwego P_H. Ogólnym odczynnikiem dla pierwiastków ziem rzadkich jest kwas szczawiowy. Poza tym jest możliwy podział na dwie grupy analityczne, mianowicie na grupę itrową i cerową. Pierwiastki grupy cerowej (lantan, cer, neodym, prazeodym, samar) są oznaczalne za pomocą 1, 2, 5, 8, cztero-hydroksyantrachinonu. Za pomocą kwasu bursztynowego są one wykrywalne pod mikroskopem jako stosy charakterystycznych igiełek.

Pierwiastki grupy itrowej (europ, gadolin, terb, dysproz, holm, erb, tul, iterb, lutes (kasjop), itr) można scharakteryzować za pomocą kwasu mlekowego jako bezbarwne pryzmaty pod mikroskopem. Inne pierwiastki ziem rzadkich nie dają tej reakcji.

Szczególne zainteresowanie chemików odnosi się w tej chwili do nowych pierwiastków, a przede wszystkim do metod, które dotyczą ich oznaczania. Wszystkie nowe pierwiastki — po części transurany — są sztucznymi pierwiastkami, a prawie wszystkie ich izotopy odznaczają się własnościami promieniotwórczymi. Otrzymywanie ich łączy się z zagadnieniami fizyki jądrowej, co dokładnie omówione jest w artykule H. Buchowskiego w „Wiadomościach chemicznych" 17 (5) (1948). Jeżeli chodzi o wykrywanie tych pierwiastków, to sprawa napotyka na duże trudności, gdyż ilości ich dotąd otrzymane są na ogół znikome. Skoro jednak pierwiastek jest promieniotwór-

czy, to nawet minimalne jego ilości pozwalają choć z grubsza na pewną pośrednią identyfikację analityczną. W tym celu posługujemy się tzw. metodą „wskaźnikową", opracowaną przez O. Hahna. Badany pierwiastek strącamy wraz z dużą ilością obcego pierwiastka niepromieniotwórczego tzw. nośnika, przypuszczalnie do niego najbardziej chemicznie zbliżonego, w postaci odpowiedniego osadu. Następnie bada się jego własności promieniotwórcze, np. za pomocą licznika Geigera, dające się stwierdzić jeszcze w przypadku 10^{-8} g zawartości pierwiastka promieniotwórczego. Poniżej podane zestawienie ilustruje pokrótce własności chemiczne nowych pierwiastków.

Technet $_{43}$Tc (VII grupa) znajduje się na miejscu mazuru, który został zdyskredytowany. Tc badany opisaną metodą wskaźnikową okazał się podobniejszy do renu niż do manganu.

Pierwiastek 61, który dotąd nie miał ustalonej nazwy (ilin lub florent), otrzymał w r. 1948 nazwę promethium (Pm, promet). Jest podobny do swego sąsiada neodymu.

Astatin $_{85}$At (VII grupa) nie jest podobny do chlorowców, lecz raczej do polonu, mając charakter metaliczny. Tylko pod względem fizjologicznym zdaje się upodabniać do jodu, lokując się również w tarczycy.

Francjum $_{87}$Fr (I grupa) strąca się z kwasem nadchlorowym lub chloroplatynowym podobnie jak potas przy użyciu cezu jako nośnika.

Neptun $_{93}$Np powinien się znajdować w układzie periodycznym pod technetem i renem, tymczasem zbliżony jest do toru i uranu.

Pluton $_{94}$Pu jest najlepiej dotąd zbadanym spośród transuranów (patrz niżej). Jego miejsce w układzie periodycznym powinno być w VIII grupie pod rutenem i osmem, jest on jednak podobny do uranu. Izotop jego o ciężarze atomowym 239 nadaje się podobnie jak izotop uranu U^{235} do bomby atomowej.

Americium $_{95}$Am i Curium $_{96}$Cm zachowują się jako pierwiastki trójwartościowe, będąc w wielkim stopniu podobne do pierwiastków ziem rzadkich.

CHEMIA PLUTONU.

Pluton może być trój-, cztero- i sześciowartościowy. Najtrwalsze są związki plutonu czterowartościowego.

Związki plutonu trójwartościowego. Sole plutonu trójwartościowego są jasnoniebieskie. Siarczan, chlorek i nachloran są całkowicie rozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach. Utleniają się pod

wpływem tlenu powietrza, a jeszcze łatwiej zimnym $KMnO_4$ do plutonu IV-wartościowego. Nadmiar NH_4OH strąca z roztworów soli plutonu III-wartościowego brudnoniebieski osad $Pu(OH)_3$ rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach. — PuF_3 nie rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach, tak że ślady związków plutonu trójwartościowego można wytrącić wspólnie z fluorkiem lantanu jako nośnikiem za pomocą HF. W obecności hydroksylaminy, która zapobiega utlenianiu plutonu trójwartościowego, można wydzielić pluton trójwartościowy (w ilości około 75%) na szczawianie lantanu jako nośniku. Działaniem roztworu szczawianu amonu można oddzielić pluton od nośnika, jednak tylko na gorąco. Sole plutonu trójwartościowego hydrolizują słabiej niż sole plutonu czterowartościowego. Te ostatnie można za pomocą stałego BiOCl łatwiej usunąć z roztworu aniżeli sole plotonu trójwartościowego. Jonów $Pu^{\cdots}$ w przeciwieństwie do $Pu^{\cdots\cdot}$ nie można wytrącić z zakwaszonych roztworów ich soli np. za pomocą cyrkonu lub za pomocą jakiegoś odczynnika używanego normalnie do wykrywania i oznaczania jonów czterowartościowych. Takimi odczynnikami są np. kwas fenyloarsonowy lub kwas m-nitrobenzoesowy, które nadają się zatem do oddzielenia plutonu trójwartościowego od czterowartościowego.

Związki plutonu czterowartościowego. Roztwory wodne soli plutonu czterowartościowego są bladoczerwone z wyjątkiem azotanu plutonu, ktorego roztwór jest zielony. Przez prażenie azotanu, jodanu lub wodorotlenku w $500-600^0$ powstaje ciemnobrunatny PuO_2, który w cienkich warstwach jest żółty. Lekko prażony PuO_2 rozpuszcza się łatwo w gorącym stężonym kwasie siarkowym lub azotowym; silniej prażony można dopiero po stapianiu z $KHSO_4$ z zupełności rozpuścić. Gdy zadać sole plutonu czterowartościowego wodorotlenkiem amonu, wytrąca się odnośny wodorotlenek w postaci bladozielonej galaretkowatej substancji. Jest to najprostszy sposób wydzielenia plutonu z roztworów jego soli. Po wymyciu rozcieńczonym NH_4OH i wysuszeniu w 100^0 wodorotlenek ten rozpuszcza się w 1 n kwasach mineralnych, jednak lepiej w kwasie azotowym niż w siarkowym lub solnym. Po zadaniu zakwaszonego roztworu soli Pu(IV) wodą utlenioną powstaje zabarwienie czerwonobrunatne, po czym wytrąca się powoli ciężki zielony osad, będący nadtlenkiem nieokreślonego składu, przypuszczalnie $PuO_3.{}^1/_2SO_4$. Podobny związek powstaje też, gdy zadać wodą utlenioną roztwór soli Pu(VI), ulegający w tych warunkach redukcji. Z tego więc wynika, że nadtlenek plutonu nie jest podobny do nadtlenku uranu UO_4

względnie kwasu naduranowego. Nie rozpuszcza się też w NaOH i nie jest kwasem nadtlenowym. W stężonym HNO_3 jest rozpuszczalny, przy czym wydziela się tlen i powstaje roztwór bladoniebieski, którego barwa podczas ogrzewania przy dalszym wydzielaniu się tlenu zamienia się w bladozieloną, charakterystyczną dla $Pu(NO_3)_4$. — Fluorek Pu(IV) wytrąca się bardzo dobrze wspólnie z fluorkiem lantanu (nośnikiem), gdy ten ostatni użyty jest w nadmiarze. W nieobecności nośnika wytrącanie PuF_4 jest niepewne i niekompletne. — Siarczan Pu(IV) można otrzymać po odpędzeniu nadmiaru kwasu siarkowego w postaci czystego bezwodnego $Pu(SO_4)_2$. Związek ten nie jest higroskopijny i można go bez przeszkód dokładnie odważyć. W rozcieńczonych kwasach mineralnych rozpuszcza się, tworząc bladoczerwony roztwór. Roztwory takie, choć zawierające kwas siarkowy, nie bardzo są trwałe, gdyż niekiedy po dłuższym staniu wytrąca się osad składający się z czerwonobrunatnych kryształków o składzie $Pu(SO_4)_2.4\,H_2O$. — Roztwór azotanu Pu(IV) w kwasie azotowym jest zielony. Stały $Pu(NO_3)_4$ (hydrat) rozpuszcza się całkowicie w nitrometanie. — Po zadaniu roztworów soli Pu(IV) kwasem jodowym lub jodanem potasu wytrąca się objętościowy bladoróżowy osad $Pu(JO_3)_4$ rozpuszczalny w 6%-owym roztworze kwasu siarkawego, przy czym zachodzi redukcja do plutonu trójwartościowego. — Z roztworów zakwaszonych pluton czterowartościowy daje się łatwo wydzielić przy pomocy fenyloarsenianu cyrkonu, najkorzystniej w $p_H = 0{,}33 - 1{,}45$. W obecności czynników redukujących, jak SO_2 lub hydroksylaminy, fenyloarsenian cyrkonu plutonu nie strąca, z czego wynika, że fenyloarsenian plutonu trójwartościowego jest rozpuszczalny. Dobrym czynnikiem wytrącającym pluton czterowartościowy jest również m-nitrobenzoesan cyrkonu.

Związki plutonu sześciowartościowego. Sole plutonu sześciowartościowego powstają z plutonu czterowartościowego pod wpływem różnych utleniaczy, jak np. $KMnO_4$ działającego w 60°. Poza tym nadają się jako utleniacze: dwuchromian potasu, jony $Ce^{\cdots\cdot}$, sole srebrowe (na zimno), nadsiarczan sodu (na gorąco), $KBrO_3$ w roztworze HNO_3 (na gorąco). Do redukcji związków plutonu sześciowartościowego nadaje się SO_2, żelazocyjanek potasu jak również i woda utleniona (patrz wyżej). — Roztwory soli Pu (VI) zadane wodorotlenkiem amonu wytrącają brunatnożółty osad plutonianu amonowego, który po ostudzeniu roztworu z biegiem czasu koaguluje. Zaznacza się podobieństwo związków uranu sześciowartościowego i plutonu sześciowartościowego w tym, że istnieją plutoniany i związki

plutonylowe. Fluorek plutonylu nie wytrąca się wspólnie z fluorkiem lantanu (nośnik) w obecności nadmiaru HF, wobec czego pluton sześciowartościowy można całkowicie oddzielić od lantanu. — Plutonian amonu rozpuszcza się w kwasie azotowym dając roztwór o barwie pomarańczowej, zawierający przypuszczalnie $PuO_2(NO_3)_2$. Silnie zakwaszone roztwory tego związku mają kolor bladoróżowy, mniej zakwaszone bardziej pomarańczowy. Azotan plutonylowy zawarty w nasyconym roztworze azotanu potasu można wyekstrahować za pomocą alkoholu lub nitrometanu. Z roztworu zawierającego azotan plutonylu i azotan amonu, tworzącego się np. z plutonianu amonowego i kwasu azotowego, krystalizuje powoli, po uprzednim zadaniu octanem sodowym, octan plutonylo-sodowy o barwie bladomalinowej. Za pomocą 8-oksychinoliny wytrącają się w p_H 3,5 — 9 jony $PuO_2^{\cdot\cdot}$ ilościowo. Związek ich z 8-oksychinoliną odpowiada po wysuszeniu preparatu w 130° ogólnemu wzorowi $PuO_2(C_9H_6ON)_2.C_9H_7ON$.

Sposób otrzymywania i oczyszczania związków plutonu. Właściwa metoda polega na wytrącaniu plutonu trój- lub czterowartościowego na nośniku lantanowym. Powstały osad rozpuszcza się po potraktowaniu go kwasem siarkowym lub nadchlorowym, których nadmiar należy odparować. Po rozcieńczeniu roztworu wodą sól plutonu utlenia się za pomocą gorącego $KMnO_4$ do plutonu sześciowartościowego. Zadając taki roztwór kwasem fluorowodorowym wytrąca się zawarty w nim lantan jako fluorek, podczas gdy pluton sześciowartościowy pozostaje w roztworze. Po odpędzeniu nadmiaru HF przez odparowanie redukuje się pluton sześciowartościowy za pomocą 6%-owego kwasu siarkawego do plutonu trójwartościowego, który pod wpływem NH_4OH wytrąca się jako $Pu(OH)_3$. Wodorotlenek ten można rozpuścić w kwasie siarkowym, a po odparowaniu do suchości utlenia się $Pu_2(SO_4)_3$ tlenem powietrza do $Pu(SO_4)_2$. Z tego roztworu można wydzielić pluton w postaci nadtlenku lub jodanu, powtarzając rozpuszczanie i wytrącanie tych związków aż do osiągnięcia odpowiedniego stopnia czystości preparatu.

Oznaczanie plutonu. Ślady plutonu oznacza się najkorzystniej przez liczenie α—promieniowania. Półokres trwania wynosi 2,4. 10^4 lat, a więc α—promieniowanie obejmuje 138.10^6 α—jednostek w 1 minucie w stosunku do 1 mg plutonu. Wagowo można oznaczyć pluton jako $Pu(SO_4)_2$ lub jako PuO_2 czy też w postaci $Pu(JO_3)_4$, który z racji stosunkowo niskiej zawartości procentowej plutonu (25,46%) specjalnie dobrze się w tym celu nadaje. Małe ilości plutonu można też oznaczyć manganometrycznie w roztworze 1 n H_2SO_4 za pomocą

0,005 n $KMnO_4$. W tym celu należy zredukować związek plutonu na trójwartościowy, używając do tego roztworu kwasu siarkowego, którego nadmiar odpędza się przez odparowanie całej mieszaniny w atmosferze CO_2. Miareczkowanie plutonu trójwartościowego za pomocą $KMnO_4$ kończy się na plutonie czterowartościowym pod warunkiem, że pracuje się w temperaturze pokojowej. Powyżej 60^0 można dalej miareczkować nadmanganianem korzystając z reakcji Pu(IV) ⟶ Pu(VI).

Elektrochemia plutonu. Potencjał układu $Pu/Pu^{\cdots}$ wynosi mniej więcej — 1,5 V podobnie jak potencjał $U/U^{\cdots}$. Potencjał układu $Pu^{\cdots}/Pu^{\cdots\cdot}$ oznaczono bezpośrednio i polarograficznie. Bezpośrednie oznaczenie potencjału redukcyjno-oksydacyjnego w 1 n H_2SO_4 dało + 0,72 V w 23^0. Potencjały półfalowe mierzone w 1 n HCl w 30^0 oraz w 1 n $HClO_4$ w 23^0 wynoszą + 0,99 V względnie + 0,86 V. Własności redukujące $Pu^{\cdots}$ są zatem słabsze niż $U^{\cdots}$.

Związki kompleksowe plutonu. Potencjał redukcyjno-oksydacyjny $Pu^{\cdots}/Pu^{\cdots\cdot}$ nie bardzo wskazuje z punktu widzenia elektrochemicznego na możliwość tworzenia się związków kompleksowych plutonu. Wydaje się jednak, że nadmierne stężenie Cl' — jonów, które nie dopuszcza do wytrącenia $Pu^{\cdots}$ na nośniku lantanowym, powinno wskazywać na tworzenie się związku kompleksowego Pu(III) w roztworach zawierających jony Cl'. W obecności jonów $SO_4^{''}$ nie tworzą się kompleksy w podobnych warunkach. Pluton czterowartościowy zdaje się tworzyć kompleksy z rodankiem amonu, gdyż w obecności tego związku jonów $Pu^{\cdots\cdot}$ nie można wytrącić wraz z odpowiednimi nośnikami, jakimi są fenyloarsenian cyrkonu lub m — nitrobenzoesan cyrkonu. — W obecności węglanów alkaliów nie zachodzi ekstrakcja kompleksu acetyloacetonowego Pu(IV) przez benzen. Dalsze badania wykazały, że sole plutonu czterowartościowego, nie wyłączając fluorku, są rozpuszczalne w nadmiarze węglanu amonu. Wytrącony wspólnie ze szczawianem lantanu Pu(IV) daje się wyekstrahować za pomocą szczawianu amonu. Również PuF_4 rozpuszcza się zupełnie w tym odczynniku. Kompleksowe związki plutonu, jakie dotąd były badane, są przeważnie organicznymi kompleksami. Zbadano w tym zakresie 47 reakcji z przeróżnymi odczynnikami organicznymi, przy czym stwierdzono indywidualne zachowanie się plutonu trój-, cztero- i sześciowartościowego Najmniejsze zdolności kompleksotwórcze wykazuje pluton trójwartościowy. I tak np. pluton czterowartościowy tworzy kompleksy z solą cyrkonową kwasu 3-nitro-4oksyfenyloarsenowego o barwie bladozielonej, podobnie z kwasem nitrobenzoeso-

wym, a z 8-oksychinoliną purpurowobrunatny osad. Pluton trójwartościowy wspomnianym reakcjom nie podlega. Pluton sześciowartościowy z 8-oksychinoliną tworzy pomarańczowobrunatny związek kompleksowy, a z dwuetylo-dwutio-karbaminianem sodowym związek o zabarwieniu purpurowobrunatnym. Z kwasem winowym zarówno pluton cztero- jak i sześciowartościowy tworzy kompleksy rozpuszczalne.

Chemia plutonu jest najpiękniejszym przykładem szczytowych osiągnięć zarówno nauki jak i sztuki chemicznej. Opracowanie tego pierwiastka zostało zrealizowane w bardzo krótkim czasie dzięki doskonałej współpracy wybitnych chemików, mimo że twórcy chemii plutonu (B. G. Harvey, H. G. Heal, A. G. Maddock i E. L. Rowley, 1947) mieli do dyspozycji zaledwie miligramowe ilości Pu.

STRUKTURA ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH

Badania struktury związków nieorganicznych, zwłaszcza w postaci stałej, do których należy włączyć również minerały, należą do najtrudniejszych zadań nieorganika. Metody, jakimi się w tym celu posługujemy, mogą być najrozmaitsze, o ile by tylko były celowe. Na szczególnych usługach są w tym zakresie promienie Roentgena i elektronowe, a w wyniku ich dyfrakcji otrzymuje się charakterystyczne rentgenogramy, względnie elektronogramy. Mikroskop elektronowy zaś pozwolił na zbadanie cech bardziej zewnętrznych różnych substancji stałych, jak np. powierzchni różnych katalizatorów. Substancje stałe wykazują na ogół dobrze zorganizowaną formę zewnętrzną, nawet takie układy, jak różne dymy. Dym tlenku magnezu np. składa się z maleńkich, lecz dobrze wykształconych kryształków MgO, połączonych ze sobą jakby niteczką, zbudowaną również z takich samych, lecz bez porównania mniejszych kryształków, których średnica wynosi zaledwie $m\mu$, jak to wykazały badania przy pomocy mikroskopu elektronowego. Metodą dyfrakcji promieni elektronowych bada się przede wszystkim powierzchnie metali i struktury różnych substancji nalotowych, powstałych np. w zjawiskach korozji metali. Badania nad korozją prowadzone są wszechstronnie, a w Polsce zajmowali się nimi szczególnie: Centnerszwer, Czerski, Gałecki Jabłczyński, Skąpski i inni. Nie można jednak badać tą metodą układów zawierających wodę konstytucyjną, gdyż potrzebna dla uchwycenia diagramu elektronowego próżnia wywołuje często ich rozkład. Największym powodzeniem w tym zakresie cieszy się nadal metoda rentgenospektroskopowa, która pozwoliła

ponad wszelką wątpliwość na ustalenie tożsamości różnych związków, nawet takich, które z racji swej submikrokrystalicznej struktury nie są bezpośrednio dostępne innym badaniom. Przeważnie związki nieorganiczne mają strukturę krystaliczną, jakkolwiek istnieją też substancje rentgenograficznie bezpostaciowe.

Bezpostaciowość może być wynikiem zbyt małych kryształów o średnicy $< 10^{-5} cm$. Bezpostaciowość może być też wynikiem nieuporządkowanego zagęszczenia pojedyńczych cząsteczek bez wyraźnej struktury sieciowej. Według Niggliego i Brandenbergera (1947) należy jeszcze odróżnić stan pseudobezpostaciowy wzgl. pseudokrystaliczny, wyrażający się tym, że budowa wewnętrzna odnośnych cząsteczek jest wprawdzie taka sama jak w kryształach, nie widać jednak potrzebnej organizacji w układaniu się jedno- lub dwuwymiarowych kryształów z powodu swobodnego lub nieregularnego grupowania się np. łańcuchowych cząsteczek lub też z powodu zakłócenia porządku w równoległym nastawianiu się warstw sieciowych. Właściwy stan bezpostaciowy może być zmienny lub trwały. Zmienny stan bezpostaciowy przypomina ciecze przechłodzone, ulegające tzw. odszkleniu (starzeniu się), czyli krystalizacji. Do takich przypadków należy zaliczyć np. szkło oraz różne gele amfoterycznych wodorotlenków metali. Proces starzenia się, jakiemu podlegają, jest oczywiście bardziej skomplikowany, niżby to wynikało ze zwykłej krystalizacji substancji bezpostaciowej. Temu zjawisku towarzyszą jeszcze inne, przede wszystkim zmiany natury koloidalnej, mianowicie zamiana gelów hydrofilnych na hydrofobowe, zanik ich turgoru wraz z ubytkiem zawartości wody starzejących się nawet w środowisku wodnym owych substancji oraz powstawanie nowych indywidualności chemicznych, tworzących się często na skutek polimeryzacji i kondensacji cząsteczek amfoterycznych wodorotlenków, których różnice dają się porównać z różnorodnością izomerycznych związków, spotykanych na terenie węglowodanów lub białek.

Stan bezpostaciowy może się niekiedy odznaczać wielką trwałością, jak to wynika z przykładu szklistej odmiany B_2O_3 lub wodorotlenku chromowego i lantanowego. Ostatnio udało się Frickemu i Seitzowi (1947) otrzymać krystaliczne wodorotlenki różnych ziem rzadkich w środowisku alkalicznym przy zastosowaniu wysokiego ciśnienia i wyższej temperatury. Krzywe odwodnienia wskazują na wodorotlenki o ogólnym wzorze $Me^{III}OOH$. Wodorotlenku chromowego nie podobna jednak zmusić do krystalizacji. Również rentgenobezpostaciowy poliorto-wodorotlenek żelazowy jest w temperaturze

pokojowej bezwzględnie trwały. Często powodem tej znamiennej trwałości są pewne obce substancje, działające jako stabilizatory. Zawartość SiO_2 w rentgenobezpostaciowej rudzie łąkowej tłumaczy najzupełniej, że ruda łąkowa nawet w ciągu wieków geologicznych nie ulega starzeniu. Takie stabilizatory, do których można również zaliczyć wodę w minimalnych ilościach, mogą działać utrwalająco na wiele substancji krystalicznych, których budowa krystalograficzna bez udziału stabilizatora nie jest trwała i wykazuje normalnie tendencję do przejścia w trwalszą odmianę krystalograficzną. Substancje bezpostaciowe, jak np. ortowodorotlenek żelazowy (brunatny) mogą też ze swej strony działać stabilizująco w tym pojęciu, że nie dopuszczają do krystalizacji innych wodorotlenków, jak np. wodorotlenku magnezowego, który bez domieszek krystalizuje doskonale i normalnie w stanie bezpostaciowym nie jest uchwytny. Istnieją wreszcie substancje rentgenobezpostaciowe, które na pozór są krystaliczne. Można np. otrzymać wodorotlenki żelazowe w pięknych kryształach mikroskopowych, nie dających jednak na zdjęciach rentgenowskich charakterystycznych linii interferencyjnych. Są to tzw. pseudomorfozy lub też zlepki maleńkich kryształków przybierających w całości zewnętrzną formę na pozór zorganizowaną, co również u niektórych substancji białkowych jest spotykane. Być może, że i w tym przypadku należy szukać przyczyn tego anormalnego stanu w różnych stabilizujących domieszkach. Powstawanie pewnych zorganizowanych form zewnętrznych materii, dających się stwierdzić jako jednostki charakterystyczne pod mikroskopem, łączy się zapewne z pojęciem tzw. sematoidów Kohlschüttera. Jako charakterystyczny przykład należy przytoczyć poza powyższymi pseudomorfozami sprawę waterytu, nietrwałej odmiany $CaCO_3$, dającej się jednak utrwalić w postaci tzw. sematoidów, które według Kohlschüttera są wynikiem kształtowania się pewnych form materii, przy czym czynniki miarodajne w tym procesie przez funkcjonalną od siebie zależność stwarzają w wyniku ich współdziałania pewne określone jednostki materii o charakterystycznych cechach mikroskopowych, choć z punktu widzenia chemicznego należy je uważać za złożone.

Gdy chodzi o substancje krystaliczne, należy zasadniczo wyodrębnić dwa krańcowe przypadki sieci przestrzennych, mianowicie takie, co zbudowane są z jonów i takie, co zbudowane są z cząsteczek. W ostatnim przypadku trzeba odróżnić według Brandenbergera (1947) i Niggliego właściwy związek molekularny i krystalozwiązek. O ile pewien rodzaj zespołów atomów obejmuje tę samą zawsze

liczbę atomów i gdy takie zespoły w sieci periodycznie się powtarzają, mamy do czynienia ze związkiem molekularnym. Jeżeli wspomnianej stałości nie stwierdzamy, należy raczej mówić o fragmentach krystalozwiązku, choć w ocenie takich różnic należy być ostrożnym tak długo, jak długo nie zna się dokładnie wielkości cząsteczek w krysztale. Między budową kryształu a konstytucją danego związku niema często równoległości. Tak np. K_2PtCl_6 ma sieć podobną do CaF_2, a SbSn do NaCl.

W jonowych sieciach przestrzennych mogą się zaznaczyć duże różnice, nadające właściwe oblicze takiemu krystalozwiązkowi.

W szczególności zależy to:

1) od liczby atomów lub jonów,
2) od względnej wielkości jonów,
3) od stopnia ich polaryzacji.

Układ przestrzenny jonów w sieci wyraża się tzw. liczbą koordynacyjną, którą nie zawsze należy identyfikować z liczbą koordynacyjną w pojęciu Wernera. I tak dookoła jonu Cs (średnica 1,65 Å) może się lokować 8 jonów Cl, dookoła mniejszego jonu Na (0,98 Å) tylko 6 jonów Cl. Promienie jonowe mają duże znaczenie według Goldschmidta i mogą wytłumaczyć np. obecność różnych obcych partnerów (zanieczyszczeń) w krystalicznych substancjach. Tak np. z solami magnezu krystalizują wspólnie sole skandowe i litowe ze względu na podobne promienie jonowe. Skand krystalizuje jednak łatwiej niż lit, który dopiero później wykrystalizowuje z solami magnezu, a to z tego powodu, że skand posiada większy nabój niż lit.

Zależnie od stopniowo postępującej polaryzacji jonów sieć przestrzenna zmienia się stopniowo, w wyniku czego należy odróżnić:

1) sieć koordynacyjną,
2) sieć warstwową,
3) sieć cząsteczkową.

Oczywiście różnice te nie są bezwzględnie ścisłe, istnieją bowiem jakby stany pośrednie wspomnianych trzech typów sieciowych, upodabniające się mniej lub więcej wyraźnie do jednego z trzech typów. Nawet w sieciach typowo koordynacyjnych mogą się już zaznaczyć pewne subtelne różnice, jak to wynika z przykładu NaF i NaCl. W pierwszym przypadku mamy naprawdę doskonały „związek" jonowy, podczas gdy w przypadku NaCl zaznacza się już pewna polaryzacja jonów, jak tego dowiodły badania magnetochemiczne (W. Klemm).

W sieciach warstwowych, które są jakby wynikiem daleko już posuniętej polaryzacji jonów, zaznaczają się oddzielne warstwy, składające się z atomów względnie silnie spolaryzowanych jonów. Warstwy te pojmuje się niekiedy jako makrocząsteczki, jakkolwiek trudno określić rzeczywistą ich wielkość.

Przykładem typowej sieci jest grafit. Między jego warstwami mogą się lokować różne obce składniki, jak np. potas, kwas siarkowy (siarczan grafitu), tlen, wskutek czego powstają tlenki grafitu (np. C_2O) oraz kwasy grafitowe (np. $C_6(OH)_3$). Na skutek pęcznienia grafitu oddalają się poszczególne warstwy, co można stwierdzić rentgenograficznie. Normalna odległość warstw wynosi 3,4 Å, natomiast odległość atomów węgla należących do tej samej warstwy — 1,4 Å. Wzdłuż tych warstw można grafit łatwo przełupywać na bardzo cienkie warstewki nawet o grubości „molekularnej". Ta okoliczność tłumaczy zastosowanie grafitu jako smaru.

W postaci sieci warstwowych krystalizują również inne związki chemiczne, jak np. CdJ_2 oraz szereg amfoterycznych wodorotlenków metali dwuwartościowych typu brucytowego, jak np. $Mg(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Fe(OH)_2$. Jakkolwiek ich budowa krystalograficzna jest podobna, to jednak nie określa ich konstytucji chemicznej, gdyż w geometrycznie przestrzennym porządku atomów nie można określić rentgenograficznie położenia atomów wodoru. Chemicznie jednak wodorotlenki Co i Ni zachowują się odmiennie, gdyż tylko pierwszy wiąże srebro (kobaltyn srebra Ag_2CoO_2). Stąd wynika, że wodorotlenek kobaltawy jest rzeczywistym wodorotlenkiem (amfoterycznym), podczas gdy wodorotlenek niklu jest raczej wodzianem lub też obejmuje atomy wodoru niezdolne do wymiany, tzn. w postaci grup olowych, których formalnie nie podobna odróżnić od cząsteczek H_2O związanych w sposób kompleksowy. Twierdzenie, jakoby różnice w zachowaniu się względem srebra należało interpretować jako zjawiska związane z działaniem powierzchni (adsorpcja), nie jest przekonywające, jak to np. wynika z zachowania się sztucznych i naturalnych wodorotlenków żelazowych. Tak np. żółty sztuczny gel getytu $(\alpha\text{-}Fe_2O_3.H_2O)_n$, jakkolwiek dobrze rozdrobniony, nie wiąże srebra, podobnie zresztą jak naturalny getyt. Są to więc wodziany. Natomiast naturalny lepidokrokit względnie błyszcz rubinowy $(\gamma\text{-}FeOOH)_n$ wiąże srebro dając żelazin srebra $(AgFeO_2)_n$, choć powierzchnia obu minerałów jest naprawdę mało rozwinięta (A. Lewandowski). Obydwa minerały lepidokrokit i błyszcz rubinowy są więc wodorotlenkami o charakterze amfoterów. Takie subtelności dotyczące kon-

stytucji sieci przestrzennej można uchwycić tylko metodami chemicznymi, które w nowoczesnej chemii nieorganicznej mają ogromne znaczenie. W chemii organicznej badania konstytucyjne odnoszące się do struktury cząsteczek ciał stałych są na porządku dziennym, natomiast chemia nieorganiczna, gdy chodzi o podobne sprawy, nie wyszła jeszcze w wielu przypadkach poza ramy charakterystyki fizycznej substancji stałych. Niestety chemia nieorganiczna znajduje się w trudniejszym położeniu pod tym względem, gdyż nie dysponuje w tej chwili odpowiednimi metodami badawczymi. Wydaje się, że pewne rezultaty w tym kierunku zostały już osiągnięte, jakkolwiek sprawy te są zaledwie zapoczątkowane. Istnieją np. związki chemiczne o identycznej budowie krystalograficznej, lecz o odmiennym charakterze chemicznym. Są to tzw. związki „izosieciowe", a niepospolita ta izomeria zaznaczyła się w przypadku getytu $(\alpha\text{-}Fe_2O_3.H_2O)_n$ z jednej strony, a α - kwasem żelazawym $(\alpha\text{-}FeOOH)_n$ z drugiej strony, które to związki mają zresztą też swoich reprezentantów wśród minerałów. Drugi przypadek izomerii sieciowej dotyczy tzw. izochemicznych związków zachowujących się pod względem chemicznym podobnie, mimo że ich sieć przestrzenna jest odmienna, jak to np. ma miejsce w przypadku $(\alpha\text{-}FeOOH)_n$ oraz $(\gamma\text{-}FeOOH)_n$, które to związki tworzą taki sam żelazin srebra o wzorze $AgFeO_2$ nie wykazujący żadnych różnic pod względem krystalograficznym. Tego rodzaju izomerie są oczywiście aktualne u wszystkich wodorotlenków metali.

W sieciach warstwowych krystalizują różne zasadowe sole i wodorotlenki mieszane Feitknechta (1942). Wodorotlenek magnezowo-glinowy posiada sieć dwuwarstwową. Skład idealny odpowiada stosunkowi 4 $Mg(OH)_2.AlOOH$, jakkolwiek istnieje wiele takich, co mają inny skład. W przypadku udziału Ca stosunek ten przesuwa się do 2 : 1. Im mniejszy promień jonowy metalu dwuwartościowego, tym bardziej przeważa pierwszy typ. Trójwartościowe metale wykazują tym większą tendencję tworzenia powyższych związków, im mniejszy jest ich promień jonowy i im silniejszy jest ich charakter kwasowy (pseudokwasowy), lecz istnieją też wyjątki. Wodorotlenek lantanu wraz z wodorotlenkiem kadmu np. nie tworzą nowego związku, lecz tylko kryształy mieszane, nie wykazujące indywidualnego rentgenogramu.

Jeśli chodzi o przeróżne sole zasadowe (stałe), to przytaczam jako charakterystyczny przykład bromki cynku, jak $3\ Zn(OH)_2\ .\ 2\ ZnOHBr$ lub $ZnBr_2.6{,}7Zn(OH)_2$. Komórka elementarna ostatniego obejmuje

według Feitknechta 3,85 atomów Zn. W sieci dwuwarstwowej można zauważyć podział komórki elementarnej jakby na trzy warstwy podrzędne, które w sposób romboedryczny są względem siebie przesunięte. Każda warstwa główna zawiera w odniesieniu do komórki elementarnej jeden atom metalu, międzywarstwa $^1/_4$ atomu, wobec czego Feitknecht wyprowadza następujący wzór konstytucyjny:

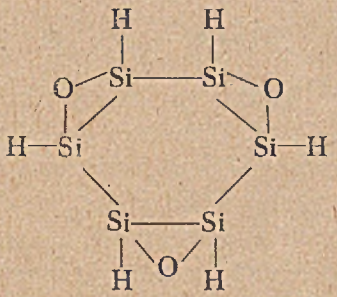
$$4\ Zn(OH)_2.Zn(OH)_{0,7}.Br_{1,3}\ .$$

Jest to właściwie fragment wzoru konstytucyjnego, gdyż właściwa cząsteczka może się nie mieścić w jednej komórce elementarnej, jak to np. wynika z przykładu celulozy, której cząsteczki łańcuchowe są bez porównania dłuższe od jednej komórki elementarnej.

Powyższe przykłady dotyczyły przeważnie budowy warstwowej różnych związków. Podobnie jak przestrzenie międzywarstwowe mogły być wypełnione różnymi „intruzami", podobnie w sieci przestrzennej różnych zeolitów są niektóre miejsca „puste", kanaliki lub luki, w których mogą się umieszczać obce składniki, nie zajmujące jednak stałych pozycji sieciowych. Mówi się wtedy o ruchliwych cząsteczkach wody zeolitowej, która w pewnym stopniu przypomina wodę osmotyczną zawartą w koloidach hydrofilnych. Najpopularniejszym przykładem struktury zeolitowej jest permutyt $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3$(i więcej)$SiO_2 \cdot mH_2O$, w którym atomy Na są ruchliwe i z tych powodów miejsca ich mogą być z łatwością zajęte przez atomy Ca i naodwrót. Na tych zjawiskach polega zmiękczanie wody twardej i regeneracja permutytu wapniowego w stężonym roztworze NaCl. Zeolity są przestrzennie zbudowane z zespołów pierścieniowych. Każdy pierścień obejmuje 6 tetraedrów. Obsadę każdego tetraedru można wyrazić ogólnym wzorem $Al_n\ Si_{(12-n)}O_{18}$. Pewien zeolit sodowy (analcym) odpowiada ogólnemu wzorowi $NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$. W ultramarynie (np. $Na_6Al_6Si_6O_{24}S_2$) przyjmuje się również składniki natury „zeolitowej", mianowicie cząsteczki polisiarczku sodu Na_2S_2, choć istnieje jeszcze inna koncepcja, według której na narożach elementarnej komórki sześcianowej — której budowa wewnętrzna jest zresztą bardzo skomplikowana — znajdują się maleńkie oktaedry, których wierzchołki obsadzone są atomami S.

Przy sposobności należy wspomnieć o strukturze permutoidowej, zbliżonej w pewnym sensie do struktury warstwowej. W strukturze permutoidowej poszczególne cząsteczki zachowują swą samodzielność i podlegają indywidualnym wymianom chemicznym. Poglądowo można sobie wyobrazić porządek owych cząsteczek

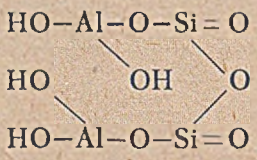
w podobnym układzie jak poszczególne kartki w bloczku papierowym. Permutoidową względnie pseudopermutoidową budowę spotyka się dość często, a szczególnie dobrym przykładem są siloksen y, których cząsteczkom Kautsky przypisuje budowę pierścieniową. Powstają one z krzemku wapnia $CaSi_2$ i kwasu solnego w roztworze alkoholowym.



Pochodne halogenowe tego związku są barwne. Duże znaczenie techniczne uzyskały w ostatnich czasach różne organiczne pochodne siloksenów, wśród których znaleziono między innymi takie, które nadają się jako smary będące odpornymi nawet do 800^0. Znaczenie związków krzemowych w technice nie straciło więc na aktualności, nie wyłączając samej krzemionki lub szkła, które jest jednym z najstarszych materiałów użytkowych i używane jest obecnie pod różną postacią, jak np. włókien szklanych, z których wyrabia się przepiękne tkaniny.

Związki permutoidowe zdają się być dobrym przykładem, z którego wynika, że pisanie wzorów konstytucyjnych dotyczących budowy cząsteczkowej krystalozwiązków ma swe uzasadnienie. W innych przypadkach sprawa ta pozostaje otwarta, a stanowisko nieorganików nie jest zgodne. Uważa się bowiem, że rzeczą najwłaściwszą jest wyznaczyć jedynie w przestrzeni kryształu pozycje poszczególnych atomów względnie jonów. Nie brak jednak w nowszej literaturze także reprezentantów mających nastawienie cechujące raczej organika, co w wielu przypadkach nie tylko wydaje się uzasadnione, lecz nawet przynosi niekiedy jedyne rozwiązanie zawiłych bardzo zagadnień strukturowych. Treadwell (1939) podaje np. wzór konstytucyjny kaolinitu. Zgodnie z rentgenogramem Bragga można odróżnić pięć warstw molekularnych, które obsadzone są przez 6 OH, 4 Al, 4 O względnie 2 OH, 4 Si, 6 O. Przekształcając kaolinit z węglanem sodu i z węglanem wapnia, Treadwell otrzymał w wyniku hydrolizy tego związku pewien charakterystyczny glinian sodu

$NaOAl(OH)_2$, którego egzystencję stwierdził potencjometrycznie. Na podstawie tych reakcji Treadwell przypisuje kaolinitowi wzór następujący:



Sprawa struktury kaolinu jest może jeszcze trudniejsza, na co wskazują m. i. prace G. W. Brindleya i M. Dominikiewicza. W tym miejscu należy zanotować, że pewien minerał krzemianowy o nazwie kalsilit $KAlSiO_4$, spotykany w Ugandzie, został otrzymany w postaci heksagonalnych kryształów syntetycznie bezpośrednio z poszczególnych składników pod wpływem wysokiego ciśnienia w 350^0. Z kalsilitu i bezpostaciowego SiO_2 tworzy się ortoklaz (Jean Wyart (1947)). Przy sposobności należy wspomnieć, że gel krzemionki był przedmiotem wielu szczegółowych badań od czasów van Bemmelena. Na przykładzie tego gelu, który przez dłuższy czas służył różnym badaczom jako wzorcowy gel nieorganiczny, badano zjawiska jego odwodnienia i uwodnienia, jego starzenie i własności koloidalne w szerszym tego słowa znaczeniu (Willstätter, Zsigmondy, Schwarz, Thiessen, van Nieuwenburg, Glixelli). Wracając do wzoru strukturowego kaolinitu, trudno powiedzieć, czy w istocie cząsteczka nie jest większa. Nieorganik przyzwyczaił się — nie zawsze zresztą słusznie — do najprostszych wzorów strukturowych, co jednak często nie wychodzi poza ramy utartych i uproszczonych wzorów elementarnych. O wiele więcej, niż przypuszczamy, istnieje związków makrocząsteczkowych, które wymagają tej samej opieki co makrocząsteczkowe związki organiczne. Już od dawna znamy siarkę włóknistą, zbudowaną z długich cząsteczek łańcuchowych siarki, jak to wykazał na podstawie badań rentgenograficznych K. H. Meyer. W roku 1943 I. H. de Boer otrzymał krystaliczny selen makrocząsteczkowy na skutek ogrzewania selenu bezpostaciowego krystalizującego w tych okolicznościach jakby w reakcji łańcuchowej. Związki makrocząsteczkowe złożone z różnych pierwiastków mogą być przede wszystkim tam aktualne, gdzie między atomami istnieje wiązanie homeopolarne, co u związków nieorganicznych bynajmniej nie jest wyjątkowe. Dotyczy to np. związków ciężkich metali (tzn. małych kationów) z dużymi anionami, np. z tlenem i podobnymi pierwiastkami ulegającymi bardzo silnej polaryzacji. Są np. w literaturze wzmianki

o strukturze cząsteczkowej żużli wielkopiecowych, a nawet mówi się ostatnio o tendencji do wiązań atomowych w fazach międzymetalicznych (!), w związku z czym problem makrocząsteczek staje się coraz bardziej aktualny (A. W. Stuart i C. L. Wilson (1946)). Wielkość takich cząsteczek ułożonych przestrzennie w krysztale może być różna i jakkolwiek będą to cząsteczki podobnego typu, to jednak nie można mówić w takim przypadku o ściśle jednolitym związku chemicznym, choć jego charakterystyczny i doskonały rentgenogram świadczy o jednolitej budowie kryształu. Może się nawet zdarzyć, że pod płaszczykiem indywidualnego rentgenogramu ukrywają się zwykłe mieszaniny mechaniczne, a co gorsze, że nie znamy w wielu przypadkach odpowiednich metod oddzielania. Należy więc być bardzo ostrożnym, zwłaszcza chemikowi, w ocenie odpowiednich rentgenogramów. Tak np. domieszki sztucznego magnetytu Fe_3O_4, którego budowa krystalograficzna odznacza się wysokim stopniem symetrii, już w ilościach $3 - 10\%$ obok $90 - 97\%$ zawartego w mieszaninie rentgenokrystalicznego wodorotlenku żelazowego maskują całkowicie ten ostatni. Takich przykładów jest wiele innych. Lecz nawet w tych przypadkach, w których krystalozwiązek, a raczej jego sieć przestrzenna wydaje się jednolita, nie jest ona bynajmniej wyrazem jednolitego związku chemicznego. Istnieją przykłady, że jednolita bez zarzutu sieć przestrzenna może obejmować niejednorodną mieszaninę różnych jednostek chemicznych nawet wtedy, gdy ogólny skład danego krystalozwiązku jest zasadniczo prosty. Taki właśnie krystalozwiązek o prostym składzie może ukrywać w sobie różne niespodzianki, mianowicie może być mieszaniną i z tej racji nietrwały. Największa niespodzianka jest chyba ta, że właśnie trwały i jednolity bywa często krystalozwiązek o ułamkowych stosunkach atomowych. Nieorganik jest często bezradny wobec zachwianego prawa stosunków stałych i wielokrotnych oraz wobec nieznajomości stopnia czystości rzekomo zdefiniowanych związków krystalicznych. Pragnąłbym to wyjaśnić na przykładzie tlenku niklawego NiO. Jak wynika z badań magnetochemicznych, NiO jest związkiem nietrwałym i jako taki w normalnych warunkach właściwie nie istnieje, natomiast trwałym i zdefiniowanym jest $Ni_1O_{1,005}$. Wobec tego faktu uważa się, że faza odpowiadająca brutto składowi NiO jest mieszaniną powyższego związku + niklu metalicznego w wyniku dysproporcjonalizacji:

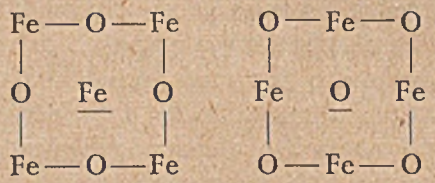
$$NiO = NiO_{1,005} + Ni_{0,005}$$

Bliższe badania wykazały, że podobne układy są dość pospolite i często spotykane nie tylko wśród tlenków i siarczków metali, lecz

również w wielu innych przypadkach. Formalnie możnaby powyższy przykład $NiO_{1,005}$ wytłumaczyć w sposób dwojaki: albo w sieci przestrzennej mamy nadmiar atomów tlenu (tzn. wagabundujących) lub niektóre miejsca wolne, nie obsadzone przez atomy Ni (vacant points). Wygląda to wszystko na pierwszy rzut oka sztucznie i na pozór niepotrzebnie, a nawet nieuzasadnione, gdyż np. NiO, FeO i inne związki krystalizujące w układzie regularnym podobnie jak NaCl mają bardzo prosty obraz przestrzenny, nie wymagający żadnych dodatkowych uzupełnień, w którym nie podobna wyobrazić sobie wspomnianych komplikacji. Poniżej podany fragment oddaje zadowalająco strukturę krystalograficzną FeO w myśl powyższych założeń:

Fe	O	Fe	O	Fe	O
O	Fe	O	Fe	O	Fe
Fe	O	Fe	O	Fe	O

Ponieważ jony Fe i O są bardzo silnie spolaryzowane, przeto należy się liczyć w przeważającej części z wiązaniami atomowymi, w związku z czym możnaby w powyższym obrazie wyodrębnić dowolną liczbę cząsteczek FeO. Widocznie jednak tak proste cząsteczki nie istnieją. Cząsteczki, o które chodzi, należałoby przyjąć za znacznie większe, mianowicie $(FeO)_n$. W samym założeniu wiązania atomowego nic się w tym przypadku nie zmieni, lecz za to w sposób gruntowny oblicze całego krystalozwiązku:



Taki kryształ byłby mieszaniną $(FeO)_4 + Fe + O$. Po wyeliminowaniu zarówno środkowych atomów *Fe* jak i atomów *O* trwałość takiej sieci byłaby poważnie zachwiana. Istotnie FeO jako związek uważany jest za nietrwały. Co się tyczy atomu *Fe*, to jego stanowisko jest odosobnione („osierocone") i stanowi on domieszkę żelaza metalicznego. Natomiast atom *O* mógłby być zaangażowany w normalnym wiązaniu atomowym z otaczającymi go czterema atomami Fe na zmianę, w wyniku czego wartościowość atomów Fe byłaby zmienna przy stałym rezonansie elektronowym. Według tego obrazu rzekomy FeO byłby więc mieszaniną (lub stałym roztworem) składającą się z $FeO_{1,125} + Fe_{0,125}$. Egzystencja tlenku żelazawego jest

przez wielu badaczy kwestionowana. Wiemy jedynie, że w powyższym układzie istnieją fazy bogatsze w tlen jako trwałe i znane pod nazwą „wüstitu". Skład „wüstitu" według różnych autorów (Pfeil, Mathewson, R. Schenck, Jette & Foote) odpowiada mniej więcej powyższemu wzorowi $FeO_{1,125}$ z wyłączeniem „osieroconego" w sieci atomu *Fe*. Faza „wüstitowa" w myśl powyższego obrazu strukturowego nie jest jednolitym związkiem, lecz składa się z cząsteczek Fe_4O_4 i Fe_4O_5 z tym, że tylko w pierwszym wszystkie atomy Fe są dwuwartościowe. Miejsce podkreślonego atomu *Fe* mógłby zająć atom tlenu. Wówczas powstałyby fazy jeszcze bogatsze w tlen, zbliżone swym składem do magnetytu (Fe_3O_4), w związku z czym jednak sieć przestrzenna musiałaby ulec przegrupowaniu. Budowa makrocząsteczkowa magnetytu, czyli żelazinu żelazawego była rozpoznana już w roku 1934 przez chemików polskich.

Podobnie skomplikowane przypadki, o których mowa była wyżej, znane są w różnych układach metal/tlen, tzn. w krystalicznych związkach metalotlenowych. W. Klemm (1943) znalazł wśród tlenków wanadu najrozmaitsze stosunki stechiometryczne od $VO_{0,3}$ począwszy do $VO_{1,3}$, krystalizujących w układzie regularnym jak NaCl. Dopiero od $VO_{1,35}$ w górę pojawia się sieć korundowa. Do tej samej kategorii związków zdają się należeć różne azotki uranu, badane ostatnio przez W. Trzebiatowskiego. Nie wszystkie azotki metali są jednak rentgenokrystaliczne. Czarny azotek kobaltowy CoN jest rentgenobezpostaciowy. Można go otrzymać według O. Schmitz-Dumonta (1947) przez rozkład amidku kobaltowego $Co(NH_2)_3$ w 40 — 50°. Związek ten uważany jest za makrocząsteczkowy w wyniku wiązań kowalentnych (atomowych) między jego atomami.

Dla młodego studenta chemii słuchającego chemii nieorganicznej na pierwszym roku studiów są to rzeczy niewątpliwie trudno zrozumiałe i może nawet denerwujące. Konieczność stopniowego kształcenia młodego chemika wymaga od wykładającego niełatwej sztuki upraszczania różnych pojęć, którymi operuje nowoczesna chemia nieorganiczna, w wyniku czego staje się ona w pełni dostępna dopiero po przesłuchaniu kursu chemii organicznej i chemii fizycznej.

Nawiązując do powyższych związków tlenowych, których egzystencja związana jest z krystalicznym stanem materii, pragnąłbym zaznaczyć, że całkiem inne kryteria należy stosować, gdy chodzi o lotne związki tlenków metali, jak PtO_2 i PtO_4, wykryte w r. 1943 przez Klemma za pomocą analizy tensymetrycznej w temperaturze 1200°. Związki te wydają się proste, wywodzące się od platyny

cztero lub ośmiowartościowej, choć ostateczne wyjaśnienie ich struktury wymaga jeszcze dokładnych badań. Istnieje np. związek o wzorze ogólnym $CrO_3.aq$, który ostatnio został otrzymany, lecz nie jest on bynajmniej tlenkiem chromu sześciowartościowego, lecz nadtlenkiem chromowym. Struktura nadtlenków bywa zresztą rozmaita. Niektóre nadtlenki mają strukturę prostą jak np. ZnO_2 i CdO_2, krystalizujące w układzie regularnym podobnie jak FeS_2 (S. Krzyżański (1938)). Inne nadtlenki mają strukturę bardziej złożoną, czego dowodem są m. in. różne nadtlenki potasu. K_2O_2 jest biały, KO_2 pomarańczowy o własnościach paramagnetycznych i posiada strukturę rodnikową K—O—O—. Czerwony nadtlenek K_2O_3 należy tłumaczyć jako związek z dwóch poprzednich $2\,KO_2.K_2O_2$. Takie „złożone" tlenki obejmują niekiedy atomy tego samego metalu o dwóch różnych stopniach wartościowości, jak np. Fe_3O_4, Pb_3O_4, U_3O_8. Między atomami metalu różnej wartościowości możliwy jest rezonans elektronowy, czym tłumaczy się ich intensywna barwa, podobnie jak u kompleksowych błękitów Turnbulla i pruskiego, w których wartościowość żelaza obecnego w kationie i anionie podlega ciągłym zmianom.

Cząsteczki barwników organicznych z racji podwójnego wiązania w grupie chromogenowej oraz dalszych przyczyn skomplikowanej natury podlegają podobnym, aczkolwiek bardziej złożonym prawom dotyczącym mezomerii i innych jeszcze swoistych ruchów elektronowych.

Poruszyłem przed chwilą sprawę wolnych rodników, czyli pseudoatomów. Są one bardzo reaktywne z racji niekompletnej powłoki elektronowej i odgrywają nieprzeciętną rolę w dzisiejszej chemii, nadając jej swoiste nowoczesne oblicze. Najpospolitszym rodnikiem jest rodnik HO, tworzący się np. przy ogrzewaniu pary wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze $> 1000^0$. Jest wykrywalny za pomocą widma absorpcyjnego w paśmie ultrafioletowym, a trwałość jego wynosi 0,4 sekund. W podobnych warunkach, tzn. w wyniku dysocjacji termicznej, można otrzymać tlen i wodór atomowy, mianowicie pod wpływem wyładowań elektrycznych w odnośnych gazach pod ciśnieniem 1 mm. Wodór atomowy ma nawet zastosowanie praktyczne, gdyż z powodu dużego ciepła reakcji $H + H = H_2 + 101$ Kcal można w tych warunkach stapiać trudno topliwe substancje, np. Ta, W, ThO_2 (Langmuir).

Reakcje katalityczne tłumaczymy dzisiaj z coraz większym powodzeniem za pomocą równań rodnikowych i towarzyszącego im rezonansu elektronowego. Tak np. katalityczny rozkład wody utlenionej

ujmuje się za pomocą reakcji łańcuchowej, w której rodnik HO stale się regeneruje:

$$HO + H_2O_2 = O_2H + H_2O$$
$$O_2H + H_2O_2 = H_2O + O_2 + HO \text{ itd.}$$

Proces kontaktowy, w którym według Wielanda potrzebne są ślady wody, można przedstawić w sposób następujący:

$$Pt + H_2SO_3 \longrightarrow Pt \ldots H \ldots HSO_3 \longrightarrow Pt \ldots H + HSO_3$$

$$2\,Pt \ldots H + O_2 \longrightarrow \begin{matrix} Pt \ldots H \\ OO \\ Pt \ldots H \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} Pt \ldots H \\ OO \\ Pt \ldots H \end{matrix} + 2\,HSO_3 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,SO_3 + 2\,Pt \text{ itd.}$$

Bardzo często już sam katalizator posiada strukturę rodnikową, która przede wszystkim jest tam aktualna, gdzie sieć przestrzenna owego katalizatora wykazuje pewne defekty lub zakłócenia. Jest to tzw. przejściowy stan aktywny, pojawiający się przed definitywnym zakończeniem się reakcji ciał stałych w wyższej temperaturze. Niektórzy badacze uważają wspomniany stan aktywny nawet jako fazę odrębną, odznaczającą się dużym zasobem energii i własnościami wybitnie paramagnetycznymi (Hüttig, Fricke, Hedvall). H.S. Taylor mówi w tym przypadku o „zachwianych cząsteczkach". Dawny aksjomat „corpora non agunt nisi fluida" nie ma więc znaczenia powszechnego, a zdolność reagowania ciał stałych jest przedmiotem rozległych badań (Hedvall, Hüttig, J. Zawadzki) z uwagi na możliwość znalezienia w tych układach odpowiednich katalizatorów, odpornych nawet w wyższych temperaturach. Mają one duże znaczenie w technice jak np. „aktywny" chromin cynku przy wytwarzaniu metanolu CO i H_2. Gdy odpowiedni katalizator zawiera pewne tlenki żelaza, może on wpłynąć na inny przebieg reakcji w układzie CO H_2, wskutek czego mogą powstawać różne węglowodory. Wolne rodniki odznaczają się własnościami paramagnetycznymi z powodu nieparzystej liczby elektronów. Badania magnetochemiczne przyczyniły się w wielu przypadkach do wyjaśnienia struktury związków nieorganicznych. Wydaje się, że znaczenie rodników doczeka się jeszcze należytej oceny w interpretacji wielu zjawisk chemicznych, jak np. w samorzutnie przebiegających zmianach, jakim podlegają roztwory różnych soli

ulegających w czasie stopniowej hydrolizie i świeżo wytrącone osady analityczne (starzenie), które szczegółowo są badane przez I. M. Kolthoffa i jego szkołę.

Niewątpliwie w tych zjawiskach zaznacza się poza tym jeszcze wybitny wpływ jonów $H^{\cdot}$, czyli $(H_3O)^{\cdot}$ względnie jonów OH'. Zarówno jedne jak i drugie, jako elementy samego rozpuszczalnika (H_2O), wiążą się z naszymi pojęciami dotyczącymi definicji kwasów i zasad czy to w ujęciu dawnym, czy też w nowoczesnym ujęciu Brönsteda. Wybór innego rozpuszczalnika, o ile tylko dzięki wysokiej stałej dielektrycznej sprzyja dysocjacji elektrolitycznej, nie wymaga odmiennego nastawienia w tym względzie. Należy się jedynie zastanowić nad dysocjacją samego rozpuszczalnika. Szczególnie ciekawe jest pod tym względem zachowanie się skroplonych gazów jako rozpuszczalników dla różnych elektrolitów. Tak np. rozpuszczony w ciekłym amoniaku NH_4Cl zachowuje się jako kwas, z powodu dysocjacji ciekłego amoniaku w myśl równania:

$$2\,NH_3 \rightleftharpoons NH_4^{\cdot} + NH_2'.$$

Charakter kwasów NH_4Cl w tym środowisku wynika z reakcji:

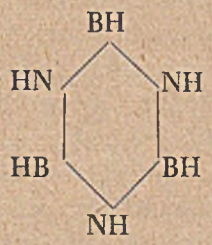
$$2\,NH_4Cl + 2\,Li = 2\,LiCl + H_2 + 2\,NH_3.$$

Wodór-pierwiastek w stosunku do innych pierwiastków odgrywa niepospolitą rolę, tworząc z nimi układy różnego typu. Oprócz związków o charakterze kwasów tworzy on sole oraz układy podobne do stopów. Poza tym istnieją jeszcze związki o charakterze homeopolarnym, wreszcie takie, których oblicze chemiczne nie jest definitywnie ustalone. Niektóre przykłady zilustrują przytoczone możliwości. Znany palladowodór np. o wzorze $PdH_{0,6}$ uważany jest za stały roztwór wodoru w palladzie. Z platyną może się tworzyć, podobny układ, jakkolwiek w tym przypadku zaznaczają się raczej — podobnie jak zresztą u wielu innych metali — akcenty czysto fizyczne, jak adsorpcja lub absorpcja wodoru. Natomiast $Li^{\cdot}H'$ jest związkiem w rodzaju soli, podobnie jak wodorek ceru $CeH_{2,69}$ mimo niecałoliczbowego stosunku atomowego partnerów. Pewne kryterium dotyczące typu związku wodorowego wynika ze zmiany gęstości towarzyszącej przy tworzeniu się owych wodorków, co połączone jest z reguły ze zwiększeniem się gęstości. Natomiast podczas tworzenia się stopów zaznacza się zmniejszenie gęstości. Do typu homeopolarnych związków zdaje się należeć — podobnie jak amoniak — $(AlH_3)_n$ otrzymany przez Wiberta w roku 1943. Jest to biały proszek trwały do 150^0.

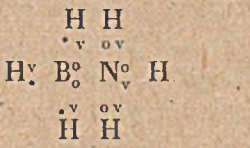
Można go otrzymać z mieszaniny metylku glinu i wodoru w stosunku 1:150 pod wpływem wyładowań iskrowych (Glimmentladungen) pod ciśnieniem 10—15 *mm*. Wyodrębnia się go przez frakcjonowaną destylację. W tym miejscu wypada też zanotować UH_3 otrzymany bezpośrednio z elementów w 150—300° [J. E. Burke i C. S. Smith (1947) oraz J. Gueron i L. Yaffe (1947)]. Przy sposobności należy wspomnieć o hydrazynie, która w roli paliwa nieorganicznego doczekała się ogromnego znaczenia w technice. Otrzymywanie jej nie przedstawia już specjalnych trudności technicznych i polega na następującej reakcji:

$$HClO + 3\ NH_3 = NH_4Cl + H_2O + N_2H_4.$$

Na zakończenie tego rozdziału jeszcze kilka słów o złożonych związkach wodorowych. Takim związkiem jest np. borazol $B_3N_3H_6$, nazwany też benzenem nieorganicznym, odkryty w roku 1940 przez Wiberta. Jest to ciecz bezbarwna, wrząca w +55°. Wzór cząsteczkowy jest następujący:



Borowodór amoniakalny $BH_3.NH_3$ jest właściwie związkiem kompleksowym. Jego wzoru strukturowego nie można wyprowadzić według klasycznej koncepcji, lecz jedynie elektronowo:



Taki „sfałszowany" dublet elektronowy zaznaczający się w powyższym wzorze elektronowym jest charakterystyczny w wielu związkach kompleksowych. Związki kompleksowe to zawsze aktualna i niewyczerpana dziedzina chemii nieorganicznej. Właściwie związki kompleksowe są pospolitsze, niż sobie zdajemy na ogół z tego sprawę. Ta prosty anion jak SO_4" jest kompleksem, gdyż zarówno siarka ak i t en są w nim „zamaskowane". Ligandy — w tym przypadku 4 atomy tlenu — mogą być zarówno nieorganiczne jak i organiczne.

Związki kompleksowe rozpowszechnione są zarówno w przyrodzie martwej jak i żywej, Hemoglobina, dokładniej mówiąc związek hemowy, jest właśnie takim przykładem, którego zasadniczy (uproszczony) wzór schematyczny obejmuje centralny atom żelaza dwuwartościowego z czterema ligandami, mianowicie czterema pierścieniami pirolowymi. Budowa związków kompleksowych bywa nieraz bardzo zawiła i w wielu przypadkach czeka jeszcze na wyjaśnienie. Przede wszystkim trudne jest ustalenie wartościowości atomu centralnego, jak tego dowodzą np. badania W. Jakóba i B. Trzebiatowskiej nad prostymi i kompleksowymi związkami renu i innych pierwiastków, w których pierwiastki te mogą reprezentować różną wartościowość. Mówi się o niklu jednowartościowym, a nawet o żelazie jednowartościowym w związku takim jak $K_3[Ni\,NO(S_2O_3)_2]$ względnie $Na[Fe(NO)_2S_2O_3]$, choć ustalenie wartościowości pierwiastka centralnego w związkach bardziej złożonych nie jest łatwe, tym bardziej, że układ elektronów w kompleksie nie zawsze jest przejrzysty i podlegać może pewnym fluktuacjom, czego dowodem jest chociażby wspomniany rezonans elektronowy mający miejsce w błękitach pruskim i Turnbulla. W związkach „prostych" sprawy dotyczące wartościowości, jakkolwiek nie są może skomplikowane takimi „niespodziankami", to jednak wymagają całej gruntowności eksperymentalnej, jak to wynika z wieloletnich prac T. Miłobędzkiego i jego szkoły na temat kwasów fosforu i ich pochodnych.

W związkach kompleksowych odróżnia się dwa zasadnicze typy:

1) normalne (przyłączeniowe) związki kompleksowe,

2) związki kompleksowe penetracyjne.

Pierwsze obejmują przede wszystkim tzw. akwozwiązki i amoniakaty. Moment magnetyczny atomu (wzgl. jonu) centralnego w kompleksie nie różni się zasadniczo od momentu magnetycznego prostego jonu tegoż pierwiastka. Rozkład tych kompleksów zachodzi w sposób nieskomplikowany, np. w myśl reakcji:

$$[Co(NH_3)_6]Cl_2 \rightleftharpoons CoCl_2 + 6\,NH_3.$$

Natomiast kompleksy penetracyjne wykazują całkiem odmienny moment magnetyczny, co dowodzi kompletnego „przetasowania" elektronów w kompleksie. Wewnątrz tych kompleksów należy przyjąć według G. N. Lewisa wiązania atomowe. W rozkładzie kompleksów penetracyjnych, np. trójchlorku sześcio-aminokobaltowego można zauważyć daleko idącą destrukcję.

$$3\,[Co(NH_3)_6]Cl_3 \longrightarrow 3\,CoCl_2 + 3\,NH_4Cl + 1/2\,N_2 + 14\,NH_3.$$

Wśród związków kompleksowych zaznaczają się liczne izomerie, które interesują badaczy już od czasów Wernera. Poniższe zestawienie obejmuje niektóre tylko ważniejsze przykłady.

1) Prosta izomeria soli kompleksowych:

$[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ — czerwony dwuchlorek pięcioamino-azotyno-kobaltowy

$[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ — żółty trwalszy dwuchlorek pięciocioamino-nitro-kobaltowy

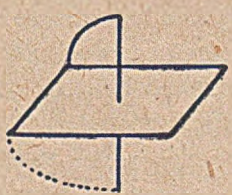
2) Izomeria jonizacyjna:

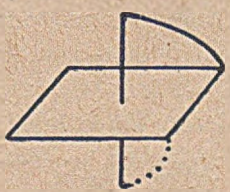
$[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ — sól czerwonofioletowa

$[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ — sól fioletowa

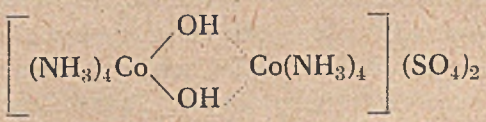
3) Izomeria przestrzenna, polegająca na tym, że w budowie ośmiościanowej kompleksu z liczbą koordynacyjną 6 związku takiego jak $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_4$ dwie akwogrupy mogą zajmować pozycje przeciwległe lub sąsiednie.

4) Izomeria lustrzana zachodzi wtedy, gdy w budowie ośmiościanowej kompleksu tzw. grupy „chelatowe" zajmują pozycje odmienne, jak to uwidacznia podany schemat.





Grupa chelatowa jest to taka, co obejmuje równocześnie dwie pozycje we wspomnianym oktaedrze jak np. anion C_2O_4" itp. Grupy chelatowe mogą też być aktualne w tzw. kompleksach wielordzeniowych, jak to wynika z przykładu:



Wartościowość kationu kompleksowego może się zmieniać w zależności od liczby obecnych w kompleksie ligand elektrododatnich lub elektroujemnych aż do kompleksów niejonowych włącznie. Takim przykładem jest $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ – trójchloro-trójaminokobalt. Otrzymany przez Gelmana i Goruszkinę (1947) kompleks platyny

$$\left[\begin{matrix} C_2H_4 & & Br \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{matrix}\right]$$

istnieje w trzech odmianach izomerycznych.

Przez skompleksowanie osiąga się często stabilizację wartościowości pierwiastka centralnego, jak to wynika z przykładu kobaltu trójwartościowego, który jako prosty kation $Co^{\cdots}$ nie jest trwały.

Tego rodzaju kompleksy wewnętrzne (kompleksy wewnątrzcząsteczkowe) są bardzo rozpowszechnione i odznaczają się trwałością i często intensywną barwą. Należą do nich również takie, w których cząsteczce biorą udział oksyzwiązki, np. oksykwasy organiczne, jak to wynika z przykładu płynu Fehlinga, zawierającego sól Seignette'a i siarczan miedzi w alkalicznym roztworze.

$$\begin{matrix} COOCu/_2 \\ | \quad \vdots \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Jony kompleksowe odznaczają się, jak wiadomo, różną trwałością. W wyniku tego możliwa jest ich częściowa dysocjacja wtórna, zachodząca niekiedy w dość osobliwej formie. Tak np. jon sześcioamino-kobaltowy dysocjuje po części w myśl równania:

$$[Co(NH_3)_6]^{\cdots} \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5NH_2]^{\cdot\cdot} + H^{\cdot},$$

co udało się stwierdzić drogą reakcji wymiennej z deuterem pod wpływem działania ciężkiej wody:

$$[Co(NH_3)_5NH_2]^{\cdot\cdot} + D_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_5NH_2D]^{\cdots} + OD,$$
$$H^{\cdot} + OD^{\cdot} \rightleftharpoons HOD.$$

Przy sposobności należy wspomnieć, że izotopy gazowe można oddzielać różnymi metodami, wśród których metoda polegająca na termodyfuzji według Clusiusa (1939) zasługuje na uwagę. W tym celu potrzebne rury mają niekiedy długość 30 metrów i więcej, a różnica

między ścianą „zimną" a „gorącą" może wynosić ponad 600°. Ostatnio (1947) udało się Clusiusowi wyodrębnić wspomnianą metodą izotop tlenu O^{18} oraz „mieszaną" cząsteczkę azotu $N^{14}N^{15}$. Mamy również wiadomości o drugim ciężkim wodorze T (Tritium), który według G. D. Ljubarskiego (1947) jest promieniotwórczy i odznacza się β-promieniowaniem.

Wyżej wspomniane komplikacje, jakie zaznaczyły się w kationie $[Co(NH_3)_6]$ · · ·, znajdują swój wyraz przede wszystkim w tzw. superkompleksach, jakkolwiek w innym sensie. Superkompleksy cechuje przede wszystkim trudna ich rozpuszczalność. Przykładem jest między innymi żelazocyjanek cynku $Zn_2[Fe(CN)_6]$, który należy formułować jako superkompleks $Zn[Zn_3[Fe(CN)_6]_2]$. Żelazocyjanek potasu nie jest oczywiście superkompleksem. Anion tej soli jest diamagnetyczny, co świadczy o całkowicie zamkniętej w nim konfiguracji elektronowej. Natomiast anion kompleksowy żelazicyjanku potasu jest paramagnetyczny, gdyż „jon" żelazowy posiada początkowo o jeden elektron więcej. Moment magnetyczny μ_A powinien wynosić wobec tego 1,75 magnetonów Bohra. Eksperymentalnie stwierdza się jednak 2 magnetony, co świadczy o wpływie momentu torowego w tym przypadku. Przykład ten jest pouczający i świadczy o szczególnych zasługach magnetochemii, która w wielu przypadkach potrafiła rozstrzygnąć zawiłe problemy strukturowe. Tak np. cząsteczka kwasu podfosforowego okazała się diamagnetyczna, wobec czego wzór cząsteczkowy należy pisać $H_4P_2O_6$, podczas gdy cząsteczka o wzorze najprostszym H_2PO_3 byłaby paramagnetyczna z powodu nieparzystej liczby elektronów. Paramagnetyczność związku chemicznego nie świadczy wprawdzie koniecznie o strukturze rodnikowej danego związku. Większość tlenków ciężkich metali poza nielicznymi wyjątkami (regularny γ- Fe_2O_3 jest ferromagnetyczny!) jest paramagnetyczna, mimo doskonałej struktury przestrzennej. W przypadku pewnych „defektów" sieciowych mogą zaistnieć wolne rodniki i wówczas ich paramagnetyczność jest bez porównania większa. Takie paramagnetyczne tlenki odznaczają się często własnościami katalitycznymi różnego rodzaju; mogą np. przyśpieszać przekształcenie się ortowodoru w parawodór. W układach tlenek metalu/woda za pomocą pomiarów magnetyczności można rozstrzygnąć, czy woda jest chemicznie związana, czy też przyłączona w sposób fizyczny (woda zeolitowa, w roztworach stałych, woda adsorpcyjna). W tych przypadkach bowiem obniża się w stosunku do samego tlenku paramagnetyczność danego układu, gdyż woda jest diamagnetyczna.

Nie zawsze związki w postaci stałej a w roztworze wodnym mają tę samą budowę, jak to wynika z przykładu soli Fremy'ego, której cząsteczki w roztworze wodnym stają się rodnikami, jak to stwierdzono za pomocą pomiarów magnetyczności:

$$[ON(SO_3K)_2]_2 \longrightarrow 2\ (KSO_3)_2NO-$$

żółta krystaliczna diamagnetyczna sól — niebieskofioletowy roztwór paramagnetyczny

Roztwór wodny tej soli z powodu własności rodnikowych przyłącza łatwo NO, z czego korzysta się w analizie gazów:

$$(KSO_3)_2.NO-NO + H_2O \longrightarrow (KSO_3)_2NOH + HNO_2.$$

NO możnaby uważać również za rodnik, choć jest też możliwość struktury elektronowej z rezonansem elektronowym z tym, że pełen oktet będzie raz dookoła tlenu, drugi raz dookoła azotu na zmianę.

Do związków kompleksowych należy zaliczyć również karbonylki, które pod względem strukturowym sprawiały chemikom niemałe kłopoty. Niektóre z nich, jak $Fe(CO)_5$, mają zastosowanie praktyczne jako „anti–knock" (środek przeciwstukowy) jako dodatek do benzyny dla silników samochodowych, co jednak z powodu wydzielania się CO wywołuje zatrucia z biegiem czasu (choroba limuzynowa). W tych warunkach oznaczanie minimalnych ilości CO bywa ważnym zadaniem w kontroli „czystości" powietrza np. na pokładzie samolotów. W tym celu proponuje M. Shepherd (1947) gel krzemionki wraz z molibdenianem amonowym, zawierający kwas siarkowy i rozczyn palladu w tymże. Powstały kompleks siliko–molibdenianowy ulega w obecności palladu jako katalizatora pod wpływem CO redukcji, wskutek czego powstaje niebieski Mo_3O_8. Jedna część CO w 500 milionach części powietrza jest w ten sposób jeszcze wykrywalna w ciągu 20 minut.

Co się tyczy struktury karbonylków, to należy stwierdzić, że atomy Me/C/O znajdują się w cząsteczce w pozycji symetrycznej w jednym szeregu, za czym przemawia moment dipolowy = O. Między atomami C i O zdaje się istnieć potrójne wiązanie, na co wskazuje widmo Ramanowskie. Grupa CO znajduje się w wiązaniu koordynacyjnym z atomem metalu. Według Langmuira liczba cząsteczek CO zawarta w karbonylku wynika z różnicy liczby atomowej danego metalu i liczby atomowej najbliższego gazu szlachetnego, uwzględniając w tym poglądy Sidgwicka dotyczące wiązania koordynacyjnego, a więc:

$Ni(CO)_4$: 28 + 4 . 2 = 36 (krypton)
$Fe(CO)_5$: 26 + 5 . 2 = 36 (krypton)
$Me(CO)_6$: 42 + 6 . 2 = 54 (ksenon)

W ramach związków kompleksowych należy umieścić izopoli- i heteropolikwasy. Podobnie jak kwasy tego typu, istnieją też izo- i hetoropolizasady. Nawet sole — na pozór proste — mogą być związkami podobnymi. Istnieją np. dwa krystaliczne żelaziny potasu, jeden z nich łatwo przekształcający się w żelazin srebra. Drugi natomiast nie podlega tej reakcji. Hydrolizuje on bardzo trudno, w wyniku czego tworzy się γ-Fe_2O_3. Pierwszy podlega natomiast łatwiej hydrolizie na KOH i amfoteryczny wodorotlenek żelazowy. W tym przypadku mamy więc do czynienia ze związkiem solopodobnym, natomiast drugi żelazin potasu jest raczej związkiem złożonym z dwóch tlenków metali. Rozpuszczalność amfoterycznych wodorotlenków w NaOH lub KOH o różnym stężeniu interpretowana jest na ogół jako reakcja solotwórcza w myśl takich np. równań:

$$Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$$
$$Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3AlO_3 + 3H_2O$$
lub $$Al(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Al(OH)_6]$$

Tworzenie się hydroksokompleksów jak w ostatnim równaniu wydaje się być bardziej realne. Według Treadwella istnieje jeszcze jeden glinian sodu, powstały w myśl równania:

$$Al(OH)_3 + NaOH = AlONa(OH)_2 + H_2O.$$

Podobnie mówi się o cynkanach, ołowinach, chrominach, żelazinach itd. Niekiedy układ ich jest bardzo prosty, jak np. $TlFeO_2$ [Kapitańczyk (1946)] $AgFeO_2$, $NaFeO_2$, $KFeO_2$, niekiedy jednak bardziej skomplikowany z powodu większej zawartości składnika kationowego (R. Scholder i inni). Nie zawsze jednak takie sole względnie hydroksosole są nimi naprawdę. Mogą też zaistnieć heteropolizasady, na co wskazuje w pewnym sensie ostatnie równanie Treadwella. Jeżeli AgOH, a podobnie nawet LiOH zachowują się w roztworze NaOH jako amfotery, to nie wypada jednak mówić o „srebrzanie" lub „litanie" sodu, lecz raczej o heteropolizasadach. Zwłaszcza w stężonym NaOH istnieją tego rodzaju możliwości ze względu na to, że stężony NaOH jest izopolizasadą. Za tym przemawia jego stosunkowo słaba dysocjacja, niezbyt silne działanie

korozyjne na szkło, a wysoka lepkość świadczy o długich cząsteczkach powstałych z elementów NaOH na skutek wiązania wodorowego:

NaOH
NaOH
NaOH
NaOH
itd.

W układach ze stężonego NaOH i innych zasad zachodzą wprawdzie niekiedy pewne niespodzianki. Tak np. wodny roztwór stężonego NH_3 pod wpływem stężonego NaOH wydziela gazowy NH_3 w rozproszeniu koloidalnym.

Wspomniane izopolizasady są pospolite. Do nich należą m.in. pewne amfoteryczne wodorotlenki metali, jak np. ołowiu, chromu i żelaza, zwłaszcza w postaci roztworów koloidalnych w $p_H < 7$. Inne amfotery o charakterze wodzianów należy uważać za wielordzeniowe związki kompleksowe. Travers i Clause (1947) formułują np. bayerit $Al_2O_3 . 3H_2O$ jako związek kompleksowy tego rodzaju:

$$Al\,[Al(OH)_6].$$

Jeżeli chodzi o izopoli- i heteropolikwasy, to strukturę ich według poglądów Copaux, Miolatiego i Rosenheima można zadowalająco interpretować w myśl teorii Wernera dotyczącej związków kompleksowych. G. Jander jednak twierdzi, że takie ujęcie jest w wielu przypadkach czysto formalne i to do tego stopnia, że wzory cząsteczkowe nawet stosunkowo prostych związków tego typu nie wychodzą poza ramy czysto teoretycznych formuł. Postaram się wyjaśnić budowę izo- i heteropolikwasów na przykładzie kwasów molibdenowych. Według Jandera anion MoO_4'' jest trwały w $p_H \geqslant 6{,}5$. Zwiększając kwasowość zachodzi przekształcenie w myśl równania:

$$6\ MoO_4'' + 4_H \rightleftharpoons 2(Mo_3O_{11})'''' + 2H_2O.$$

Ponieważ z takiego roztworu mogą krystalizować tzw. dwumolibdeniany, którym dawniej przypisywano wzór $Mo_2O . 2MeO_3 . aq$, przeto w myśl powyższego właściwy ich wzór powinien być $Me_3H(Mo_3O_{11})$. W $p_H = 4{,}5$ zachodzi następująca reakcja:

$$2\ (Mo_3O_{11})'''' + 3H^{\cdot} \rightleftharpoons (HMo_6O_{21})''''' + H_2O,$$

a w granicach pH od 2,9 do 1,5:

$$(HMo_6O_{21})''''' + 2H^{\cdot} \longrightarrow (H_3Mo_6O_{21})'''.$$

Anion kwasu 6-molibdenowego jest obecny według Jandera w znanym heteropolikwasie 1-fosforowo-12-molibdenowym, który należy według tego autora uważać za kompleks molekularny z kwasem ortofosforowym w myśl podanego wzoru:

$$H_7\left[\begin{pmatrix} H_3Mo_6O_{21} \\ H_2PO_4 \\ H_3Mo_6O_{21} \end{pmatrix} .aq\right],$$

co formalnie zgadza się ze wzorem w myśl teorii Wernera $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ .aq. Struktura krystalograficzna tego związku nie wykazuje jednak podobnych elementów budowy co powyższy wzór Jandera. Może jest to porównanie zbyt daleko idące, gdyż, jak to wynikało z niektórych wyżej cytowanych przykładów, budowa krystalograficzna związku niekoniecznie musi się pokrywać z budową jego cząsteczek w wodnym roztworze.

Chemia nieorganiczna może się poszczycić odkryciem szeregu nowych związków, z których najważniejsze zestawione są poniżej. W chemii siarki należy zanotować nowy wzór kwasu sulfoksylowego $HS\langle^{O}_{OH}$ oraz kwas siarkowy HO—S—S—OH [Margot Goehring (1947)]. A. F. Kapuściński i I. M. Gołubin (1947) komunikują o różnych jodkach siarki istniejących w układzie siarka/jod. Podobnie stwierdzili jodki selenu i otrzymali selenek siarki SSe_2.

Duże postępy zaznaczyły się w chemii fluoru. Coraz bardziej uwypukla się znaczenie techniczne tego pierwiastka, jak to wynika ze sprawozdania E. T. McBee (1947). Według tych relacji fluorowodór używany jest do syntezy benzyny o wysokiej liczbie oktanowej. SF_6 jest cennym materiałem izolacyjnym używanym w technice wysokich napięć. Preparat pod nazwą Freon 12, mianowicie CCl_2F_2, jest ważnym środkiem oziębiającym i poza tym używanym w walce przeciw moskitom. Nowe związki fluoru z azotem otrzymał I. F. Haller (1942), mianowicie azydek fluoru N_3F oraz dwufluorodwuazynek. Pierwszy jest gazem zielonożółtym, wybuchowym w wyższej temperaturze. Można go otrzymać w sposób następujący:

$$4\ N_3H + 2\ F_2 = NH_4F + N_2 + 3\ N_3F.$$

Na skutek łatwego rozkładu N_3F powstaje dwufluoro-dwuazynek N_2F_2 jako trwały gaz bezbarwny:

$$2\ N_3F = 2\ N_2 + N_2F_2.$$

S. H. Bauer (1947) zbadał strukturę cząsteczkową tego gazu za pomocą dyfrakcji elektronowej i stwierdził następującą budowę: F–N=N–F. Wśród tzw. jednofluorków istnieje lotny AlF [Klemm (1943)] oraz CF [W. Rüdorff (1947)] powstały z grafitu i fluoru. CF jest substancją przejrzystą o barwie srebrzystobiałej i wykazuje podobieństwo do C_2O — tlenku grafitu. L. Domange i Neudorffer (1948) wspominają o fluorkach chloru ClF i ClF_2, tworzących się bezpośrednio z fluoru i chloru w wyższej temperaturze w naczyniach miedzianych.

W stosunku do chemii nieorganicznej, której zainteresowanie związane jest z przyrodą martwą, chemia organiczna wydaje się być bardziej „życiowa", gdyż w jej skład wchodzą związki potrzebne do życia. W zjawiskach tych niemała rola przypada związkom nieorganicznym, przede wszystkim ciężkich metali jako katalizatorów. Bez udziału ich przemiana materii człowieka np. w procesie oddychania byłaby niemożliwa. Trudno jednak powiedzieć, gdzie jest ścisła granica między tym, co nazywamy martwym, a tym, co nazywamy żywym. Gdy popatrzeć z osobna na jakąś oderwaną reakcję biochemiczną, wydaje ona się być „martwą". Różne reakcje związane z oddychaniem, jak np. spalanie glukozy i innych substratów, potrafimy naśladować za pomocą katalizatorów nieorganicznych, np. wodorotlenku cerowego, w martwym więc układzie. Istnieje szereg fermentów nieorganicznych, a nawet fermentów mineralnych, które jako modele właściwych fermentów są niejako kluczem dla zrozumienia działania tych ostatnich. Istnieją nieorganiczne oksydazy, katalazy, peroksydazy, fosfatazy, które w wielu reakcjach przewyższają swą sprawnością fermenty naturalne. Mówi się nawet o „pamięci" materii martwej. Nie tyle z tego tytułu, że np. jod wprowadzony do naszego organizmu „wie", że powinien lokować się w tarczycy. Istnieją całkiem „martwe" układy, które mogą być lepszym przykładem tej tezy. Na skutek łagodnego prażenia azotanu glinu lub octanu glinu otrzymuje się w obydwu przypadkach tlenek glinu, który zależnie od swego pochodzenia zachowuje się indywidualnie. Preparat otrzymany z azotanu glinu rozpuszcza się łatwiej w kwasie azotowym niż w kwasie octowym, natomiast preparat powstały z octanu glinu zachowuje się odwrotnie, z czego wynika, że preparaty stosownie do swego pochodzenia zdradzają wyraźną orientację. Taka orientacja cząsteczek może być aktualna jeszcze z innych powodów, mianowicie gdy cząsteczki w obliczu pewnej reakcji znajdą się w towarzystwie odpowiednich partnerów, które tę orientację prowo-

kują. Wtedy mogą powstawać tzw. aktywowane cząsteczki, zorientowane w kierunku pewnej reakcji. Przykładem tego jest cząsteczka wody utlenionej, która zależnie od charakteru substratu może się orientować jako utleniacz $\overset{HOH}{O}$, w innych przypadkach zaś jako reduktor $\overset{H\ \ H}{OO}$.

W ostatnich czasach mówi się nawet o „żywych" cząsteczkach. Za takie „żywe" cząsteczki uważa się przede wszystkim olbrzymie cząsteczki białkowe wirusów, których ciężar cząsteczkowy wynosi więcej niż jeden milion. Cząsteczki wirusowe są „żywe". Rozmnażanie wirusów (białka wirusowego) dzieje się wprawdzie kosztem cudzego białka. Podobne własności wykazują również niektóre wielkocząsteczkowe związki nieorganiczne, wobec czego sprawa dotycząca tzw. żywych cząsteczek zdaje się mieć ogólniejsze znaczenie.

Coraz więcej zmniejsza się więc różnica w tej dziedzinie między chemią organiczną i biochemią z jednej strony, a chemią nieorganiczną z drugiej strony. Istotnie, gdy się bliżej różnym zagadnieniom przypatrzyć, dochodzi się do wniosku, że istnieje tylko jedna chemia, a podział jej jest konieczny ze względu na podział pracy. Dotyczy to również zagadnienia odnoszącego się do działania różnych pierwiastków w śladach. Zagadnienie to ma doniosłe znaczenie przede wszystkim na terenie biochemii w związku z działaniem pierwiastków śladowych jako katalizatorów (fermentów i innych), których skład jest bardzo złożony. Dotąd sądzono powszechnie, że działanie takich śladów jak np. 10^{-8}g Fe zawartych w 1g substancji tkankowej lub 10^{-9}g Pb obecnych w mleczu pacierzowym jest ściśle związane z żywym ustrojem i odpowiednim środowiskiem. Często pierwiastki śladowe odgrywają w naszych potrzebach rolę czynników ochronnych. Takie zadanie spełnia np. fluor jako pierwiastek bakteriobójczy przeciwko próchnicy zębów. Potrzebne w tym celu ślady fluoru powinny być zawarte w normalnej wodzie do picia (1 część fluoru w 1.000.000 części wody). Z tych powodów w badaniach wody do picia i wody leczniczej zwraca się specjalną uwagę na zawarte w nich ślady pierwiastków niepospolitych (O. Baudisch).

Nowsze badania wykazały, że również w układach nieorganicznych ślady różnych pierwiastków mogą odegrać wybitną rolę w działaniu katalitycznym. Tak np. jeszcze 10^{-7}g Cu aktywuje wybitnie własności peroksydatywne wodorotlenku żelazowego. Co się tyczy śladów żelaza, to nawet 10^{-10}g Fe jest jeszcze wykrywalnych w ka-

talitycznym rozkładzie H_2O_2. Okazało się, że z osobna takie ślady nie działają, lecz dopiero w towarzystwie innych pierwiastków się „odzywają". Pierwiastki śladowe odgrywają zatem do pewnego stopnia rolę jednostki „uspołecznionej" w pewnej wspólnocie z innymi pierwiastkami. Zdaje się, że już czas mówić o socjologii pierwiastków. Współczesny przemysł również docenia znaczenie pierwiastków śladowych, których obecność w katalizatorach „zanieczyszczonych" wpływa niekiedy dodatnio, niekiedy jednak wręcz przeciwnie na sprawność katalizatora. Dotyczy to szczególnie pierwiastków metalicznych. Ślady miedzi podobno są potrzebne w procesie „dojrzewania" celulozy.

Jak wynika z powyższego referatu, który zresztą nie ma pretensji aby był wyczerpującym, chemia nieorganiczna ma wszelkie warunki rozwoju oraz olbrzymie jeszcze zadania przed sobą i zapewne nauka polska weźmie wybitny w tym udział.

WACŁAW LEŚNIAŃSKI

POSTĘPY PRZEMYSŁOWEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ*)

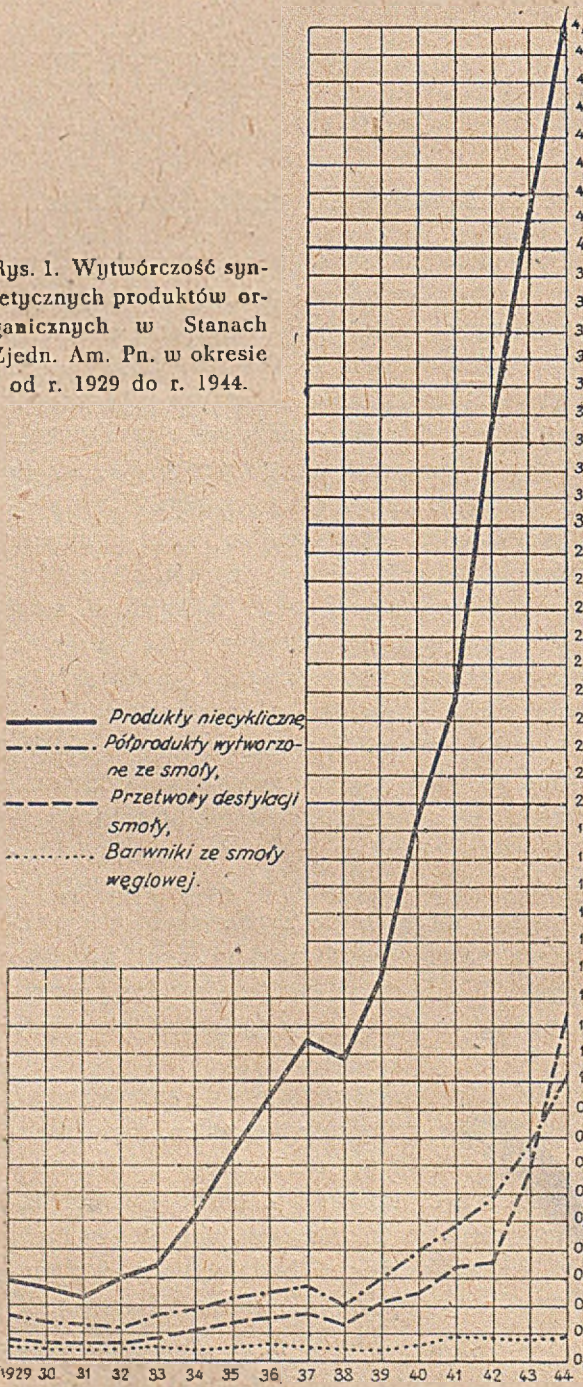
BIBLIOTEKA POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

The Progress of the Industrial Organic Synthesis.

Syntetyczny przemysł organiczny stanowi istotnie wcale odrębną dziedzinę przemysłu chemicznego. Jedną z cech, wyróżniających tę produkcję od innych, pokrewnych działów wytwórczości chemicznej, wydaje mi się wysoki stopień wzajemnej zależności należących tu poszczególnych rodzajów fabrykacji, wskutek czego cały zespół fabrycznej syntezy organicznej przedstawia zawiły splot genetycznie z sobą w stopniu o wiele wyższym powiązanych procesów, niż to obserwujemy w innych działach przemysłu chemicznego. Tutaj spotykamy chyba najwięcej przykładów fabrykacyj w wielu punktach z sobą sprzężonych, w których wytwór jednego procesu bywa z kolei materiałem wyjściowym dla innych produkcji, dających ze swej strony znowu substrat dla reakcji wyższego stopnia uszlachetnienia i tak dalej. W tym właśnie przemyśle najczęściej mamy do czynienia z takim wielostopniowym uszlachetnianiem pierwotnego surowca podstawowego, przy chemicznym współdziałaniu szeregu innych przetworów pośrednich. Niemal każdy wytwór przemysłu syntetycznego bywa zarazem właściwie półproduktem, staje się bowiem źródłem nowych wytworów, dzięki tkwiącej w nim indywidualnej charakterystycznej reaktywności. Gdy ta wreszcie, w toku przejść, osłabnie, wówczas produkt niejako wyłącza się z przemysłu chemicznego, a przechodzi do zakresu technologii mechanicznej, np. jako organiczne sztuczne tworzywo. Wtedy w postaci chemicznie już prawie niereaktywnej, oddaje usługi w charakterze „materii" na pozór „niezmiennej".

W rezultacie tej, pewnej odrębności przemysłu syntetycznego, miarą jego postępu nie powinna być wyłącznie normalna, kilogramowa statystyka wytwórczości, ale należy tu raczej uwzględnić ponadto przyrost stopnia różnorodności, wyrażony np. liczbą nowych indywiduów chemicznych, w rozważanym okresie produkowanych. Taki jakościowy probierz oceny postępu będzie tutaj stosowniejszy niż dogodny i łatwiej dostępny, ilościowy materiał statystyki.

*) Odczyt plenarny, wygłoszony w dniu 8. IX. 1948 na V Zjeździe Chemików Polskich we Wrocławiu.



Rys. 1. Wytwórczość syntetycznych produktów organicznych w Stanach Zjedn. Am. Pn. w okresie od r. 1929 do r. 1944.

Nie w takim bowiem stopniu i dostatecznie słusznie informuje o wartości produkcji syntetycznej ciężar wytworzonego materiału, co pewne „imponderabilia", tkwiące w nim w postaci oryginalnego, przestudiowanego pomysłu chemizmu fabrykacji i metodyki pracy oraz wysiłku umysłu i rąk, dodane do wskazanego wagą ciężaru uszlachetnionego surowca. Owa większa precyzyjność syntetycznego przemysłu organicznego wyróżnia go z ogółu produkcji chemicznej i domaga się szczególnego sposobu dla oceny jego osiągnięć.

Pamiętając o tym zastrzeżeniu co do względności i niedoskonałości statystyki produkcyjnej, spróbujmy mimo tego zobrazować rozwój ostatniego okresu przemysłu syntetycznego, z konieczności posługując się zestawieniami, wyrażonymi w jednostkach ciężarowych. Z braku dosta-

tecznie jednolitej statystyki produkcji światowej, choćby krajów najbardziej uprzemysłowionych, biorąc następnie pod uwagę ten fakt, iż w okresie sprawozdawczym większość państw uległa wojennym zniszczeniom, zmuszony jestem oprzeć się na statystyce przemysłu Stanów Zjednoczonych Am. Pn., jako dość jednolitej, dziś dostępnej i mogącej w przybliżeniu dać obraz rozwoju przemysłu światowego w dziedzinie syntezy organicznej, w ubiegłym dziesięcioleciu.

Załączony wykres (rys. 1) wytwórczości syntetycznych produktów organicznych pozwala stwierdzić dzięki wprowadzonemu pewnemu zróżnicowaniu, iż związki cykliczne, oparte na aromatycznym surowcu smoły węglowej, choć wykazują ustawiczną zwyżkę, to jednak zostały silnie zdystansowane przez produkty niecykliczne. Podkreśla to zwiększające się znaczenie syntezy ciał alifatycznych, przewyższającej dziś czołową dawniej dziedzinę syntezy związków aromatycznych, cyklicznych. Nie trzeba jednak podejrzewać zastoju w przemyśle opartym na związkach aromatycznych. Oto w okresie pięciolecia wojennego wytwórczość produktów ze smoły węglowej wzrosła z 393.000 ton metrycznych w r. 1939 do 1,331.000 ton w r. 1944, a więc prawie 3 i półkrotnie. Natomiast godnym uwagi jest fakt ustalenia się na stałym poziomie produkcji barwników syntetycznych. Rozwój tego działu, dokonany w okresie pierwszej wojny światowej przez przemysł amerykański, po wyzwoleniu go od długotrwałej hegemonii przemysłu niemieckiego, obecnie zatrzymał się niemal na stałej wysokości, jeżeli oceniać go pod względem wyłącznie ilościowym.

Jako ilustrację rozwoju wytwórczości w zakresie syntezy aromatycznej można przytoczyć tabelaryczne zestawienie produkcji amerykańskiej w kilku poddziałach (tab. I).

Tabela I.

Wytwórczość syntetycznych organicznych produktów ze smoły koksowniczej w Stanach Zjedn. Am. Pn.

	Tony metryczne		
	Rok 1939	Rok 1944	Wzrost stosunkowy %
Półprodukty	275.408	993.064	360
Barwniki	54.517	68.787	126
Barwne laki i pigmenty . .	8.234	8.284	100,6
Środki lecznicze	6.889	17.429	253
Pachnidła synt.	2.426	5.319	219
Chemikalia dla gumy . . .	13.592	33.616	247
Różne	31.607	204.943	648
Razem	392.673 t	1,331.442 t	Średnio 339%

Dla chemicznej produkcji związków niecyklicznych w tym samym czasie przypada:

1,338.000 t 4,830.000 t czyli 361 % wzrostu

Dla porównania rozpatrzmy tzw. ciężki przemysł nieorganiczny w jego kilku ważniejszych pozycjach, podanych w drugiej z kolei tabeli (tab. II.).

Tabela II.

Wytwórczość ważniejszych produktów chemicznych nieorganicznych w Stanach Zjedn. Am. Pn.

	Tony metryczne		
	Rok 1939	Rok 1944	Wzrost stosunkowy %
Kwas siarkowy (100 %) . .	4,990.000	8,980.000	180
Węglan sodowy	2,706.000	4,281.000	158
Wodorotlenek sodowy . . .	930.000	1,719.000	185
Chlor	467.000	1,143.000	245

Z obu zestawień widać, jak pod względem ciężarowym jest znikomy przemysł organiczny syntetyczny, wobec ciężkiego przemysłu nieorganicznego; tonażowa produkcja syntetycznych chemikaliów organicznych niecyklicznych wynosi w sumie tyle, co wytwórczość samej tylko sody, a synteza aromatyczna ogółem odpowiada wagowo zaledwie wytwórczości sody żrącej. Cała więc produkcja tych tylko dwóch podstawowych związków sodowych ciężarowo równa się fabrykacji wszystkich, tak wymyślnych i zróżniczkowanych wytworów precyzyjnego przemysłu syntetycznego. Ponadto uderza silniejsza tendencja wzrostowa przemysłu syntetycznego organicznego w okresie pięciolecia wojennego, w porównaniu ze wzrostem dokonanym w tym samym czasie przez przemysł nieorganiczny. Tonaż produkcji organicznej wzrósł 3,56 razy, a przytoczonych głównych chemikaliów nieorganicznych tylko 1,77 razy.

Oprócz tej oceny przybliżonej, opartej na datach statystyki wagowej, możemy dla naszego celu posłużyć się zestawieniem wartości pieniężnej całego przemysłu chemicznego w Stanach Zjednoczonych Am. Pn. (tab. III).

Tabela III.

Wartość produkcji chemicznej Stanów Zjednoczonych Am. Pn.

	Miliardy dolarów		
	Rok 1939	Rok 1944	Wzrost stosunkowy %
Chemikalia i pokrewne . .	3,800	8,000	210
Guma	0,740	2,800	378
Skóra (garbowana, wyk.) . .	0,460	0,600	130
Ceramika, szkło	0,960	1,800	187
Celuloza, papier	1,140	2,100	184
Produkty naftowe i węgl. . .	2,960	5,600	189
Farbiarstwo i wykończ. . .	0,340	0,600	176
Inne przem. przetwórcze. . .	0,700	1,300	186
Razem	11,100	22,800	Średnio: 205 %

W tym zestawieniu wartość syntetycznych chemikaliów organicznych wynosi: 455,500.000 dol. za r. 1939 oraz 1.617,700.000 dol. za r. 1944, a to oznacza przyrost w stosunku 100 : 355.

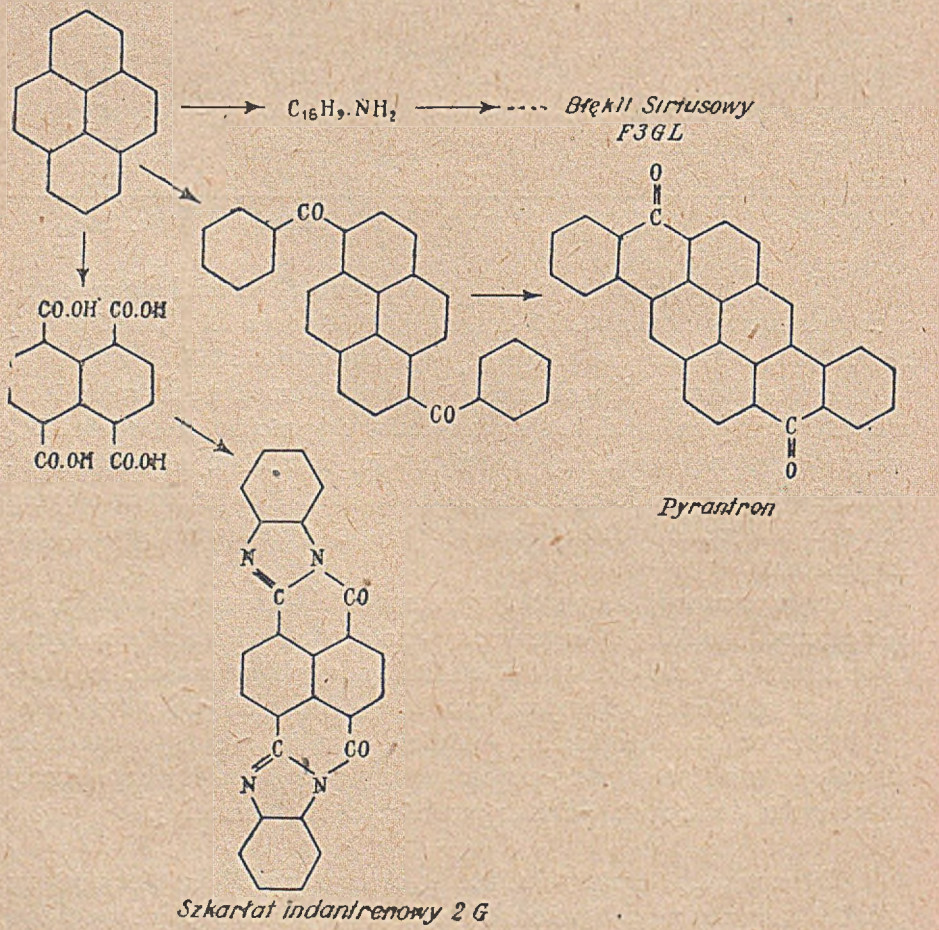
Z liczb tam podanych można wywnioskować, że w roku 1939 wartość pieniężna produkcji syntetycznej organicznej stanowiła 12% wartości ogólnej produkcji chemikaliów, natomiast w roku 1944 wynosiła już 21%. To również pozwala ocenić w pewnym stopniu rosnące znaczenie syntezy organicznej w przemyśle chemicznym lat ostatnich.

Z przytoczonej statystyki przemysłu chemicznego wynika, iż syntetyczna produkcja organiczna choć wagowo raczej znikoma w stosunku do tzw. ciężkich chemikaliów nieorganicznych, to przecież pod względem wartości rynkowej dochodzi do 20% całej produkcji czysto chemicznej. Ponadto okazuje się, że w ostatnim okresie nastąpił intensywny wzrost przemysłowej syntezy organicznej w stosunku do innych działów wytwórczości chemicznej.

O postępach przemysłu syntetycznego został poinformowany polski świat chemiczny przed dwoma laty, podczas pierwszego po wojnie Zjazdu Chemicznego w Gliwicach, w świetnym i wyczerpującym referacie prof. Urbańskiego. Dziś na ten sam temat chcę dodać parę rysów ogólnych.

Rozpatrywać postęp przemysłu syntetycznego można z wielu punktów widzenia. Zarówno rozszerzenie źródeł surowcowych, jak udoskonalenie sposobów wydobycia istotnego materiału wyjściowego,

dalej nowe metody fizycznego rozdzielania mieszanin, wreszcie postępy w dziedzinie procesów chemicznej syntezy w skali fabrycznej, czy w końcu nowe typy reakcji syntetycznych i skarbnica nowych związków, nowych ciał chemicznych, indywiduów o swoistych, nie spotykanych dotychczas, niejednokrotnie celowo zestawionych kombinacjach właściwości — wszystko to obejmuje postęp przemysłu syntczy omawianego okresu.



Rys. 2. Niektóre przetwory pyrenu

Nowe źródła surowcowe przyniosły z sobą nie tylko zwiększenie bogactwa dostępnego surowca, ale w wielu wypadkach wywołały przestawienie metod produkcyjnych na dogodniejsze tory, dzięki charakterystycznej dla przemysłu chemicznego, a zwłaszcza

w zakresie syntezy organicznej, właściwości, jaką jest „wielodrożność", wynikająca z tej zawiłej plątaniny więzów pokrewieństwa, dających się zauważyć pomiędzy poszczególnymi indywiduami. W rezultacie do tego samego produktu można dojść rozmaitymi drogami i to wychodząc z zupełnie różnych surowców.

W pierwszym okresie powstawania i rozrostu syntezy głównym źródłem tego przemysłu była smoła pogazowa i koksownicza; stanowiła ona zasób surowca cyklicznego, aromatycznego. Współczesny przerób smoły węglowej wydobywa z niej coraz liczniejsze, dawniej w skali technicznej w ogóle niedostępne, składniki. Jako przykład (ryc. 2) podam wielordzeniowy węglowodór pyren, który dawniej uważany za rzadki preparat okazowy, stał się dziś materiałem dostępnym dla przemysłu barwnikowego. Służy on jako surowiec wyjściowy dla kilku światłoodpornych barwników z grupy „siriusów" (np. błękit F3GL), dla niektórych kadziowych, jak szkarłat indantrenowy 2G (przez kwas tetrakarbonowy naftalenu), lub pyrantron, barwnik osiągalny dotąd na drodze okólnej przez metylo-antrachinon, a teraz dostępny z pyrenu przez kondensację z chlorkiem benzoilu. Jako drugi przykład rozwoju techniki przerobu smoły koksowniczej nasuwają się ulepszenia w izolowaniu poszczególnych zasad pirydynowych, jak pikolin, izomerycznych lutydyn i in. Substancje te znalazły dziś zastosowanie w syntezie alkaloidów, środków leczniczych (np. pochodnych kwasu nikotynowego), do wyrobu niektórych przyspieszaczy dla wulkanizacji gumy itd. Nawet proste węglowodory aromatyczne smoły węglowej nauczono się wyodrębniać w ilościach technicznych, w stanie wysokiej czystości, zgodnie z kapryśnymi wymaganiami niektórych nowych procesów syntetycznych. Osiągnięcia te zawdzięczamy nowym, pomysłowym metodom fizykochemicznym, w szczególności destylacji azeotropowej. W dziedzinie tej także polska nauka wykazała żywotność, w postaci monografii prof. Świętosławskiego, wydanej ostatnio także w języku angielskim (1945 r.). Z nowych źródeł surowcowych dla układów cyklicznych przybyły smoły z hydrowania węgla, a przede wszystkim ropa naftowa.

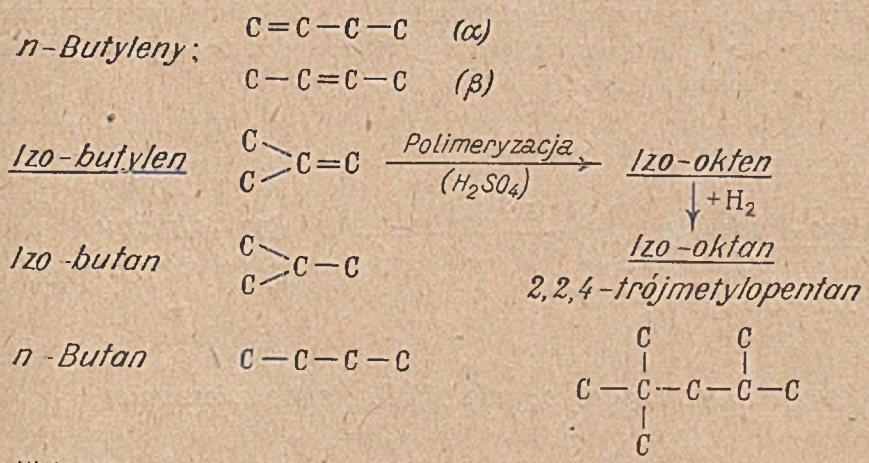
Zagadnienie aromatyzacji ropy, aktualne już od pierwszej wojny światowej (1914 — 1918) stało się znowu tematem wytężonych badań, a w ich następstwie także realnej produkcji. W Ameryce w oparciu o te gatunki naturalnej ropy, które zawierają stosunkowo dużo metylocykloheksanu i etylocyklopentanu, produkowano ostatnio wielkie ilości toluenu do wyrobu trotylu. Z tego też źródła otrzymywano

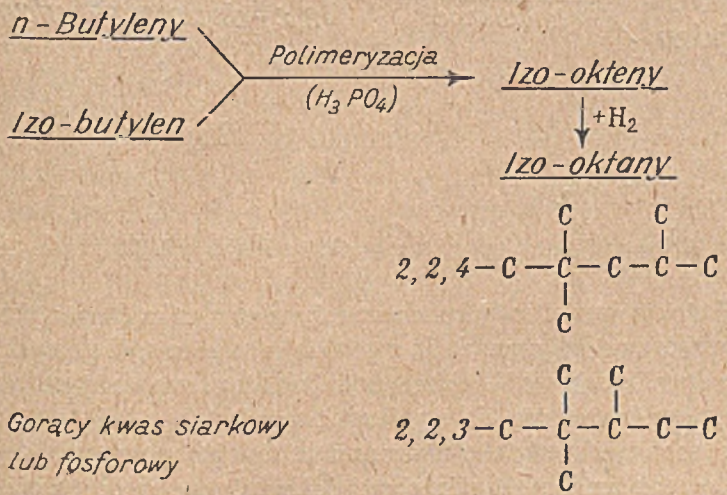
dużo ksylenów, zwłaszcza orto, przerabianego następnie na bezwodnik ftalowy, do niedawna wyrabiany wyłącznie z naftalenu smoły węglowej. Przy aromatyzacji stosowano przerób dwustopniowy; najpierw kraking katalityczny, celem wzmożenia zawartości aromatów, a w drugim stadium rozdzielenie za pomocą tzw. „superfrakcjonowania" na wysokich, stupółkowych kolumnach oraz dwukrotnej destylacji azeotropowej z alkoholem metylowym jako czynnikiem azeotropującym, a na koniec rafinacji kwasem siarkowym lub kontaktem fosforowym. W Niemczech posłużono się dla tego celu syntetyczną benzyną Fischera i Tropscha; przez katalityczne odwodornienie frakcji normalnego heptanu w temperaturze około 500° i ciśnieniu 15 atm. na katalizatorze z tlenku chromu, otrzymywano fabrycznie toluen dla celów wojennych.

Do syntezy związków niecyklicznych, jednym z głównych źródeł stała się ropa naftowa i gaz ziemny. W dawniejszym okresie rozbudowy przemysłu naftowego dostarczał on przeważnie nie zdefiniowanych mieszanin węglowodorowych w postaci paliw, smarów, stałej parafiny. Stopniowo pojawiały się tendencje przekształcenia ropy w surowiec dla produkcji syntetycznych przetworów chemicznych. Poglądy na taką przyszłą rolę nafty i gazów ziemnych kiełkują od dawna w umysłach chemików. Jako jedną z pionierskich w tym zakresie przypomnę publikację śp. prof. Klinga, jednego z założycieli „Chemicznego Instytutu Badawczego". W redagowanym przez siebie piśmie „Metan" przed trzydziestu laty wskazywał na gaz ziemny, jako podstawowy surowiec przyszłego przemysłu chemicznego. Dziś możemy stwierdzić słuszność tych przewidywań. Zwłaszcza ostatnie dziesięciolecie można nazwać istotnie okresem narodzin „petrochemii".

Pozornie mogłoby się wydawać, iż oparcie syntezy organicznej o nieaktywne węglowodory parafinowe jest w pewnym stopniu „contradictio in adiecto". Wszak dla syntezy potrzebny jest substrat o wystarczającej reaktywności, a tej właśnie są na ogół pozbawione parafiny. Otóż powstanie „petrochemii", tj. syntez polegających na surowcu naftowym, wymagało przede wszystkim chemicznego uaktywnienia nafty. Do tego zmierzały metody krakingu, destylacji rozkładowej. Trzeba stwierdzić, iż metody krakowania rozwijały się powoli, wyczerpując początkowo uparcie wszelkie możliwości krakingu termicznego. Dopiero okres ostatni przyniósł racjonalniejsze rozwiązanie w postaci krakingu katalitycznego, a z nim wyższe wydajności reaktywnych węglowodorów nienasyconych, olefinowych, tudzież izo-parafin, skłonniejszych do przemian niż parafiny normalne.

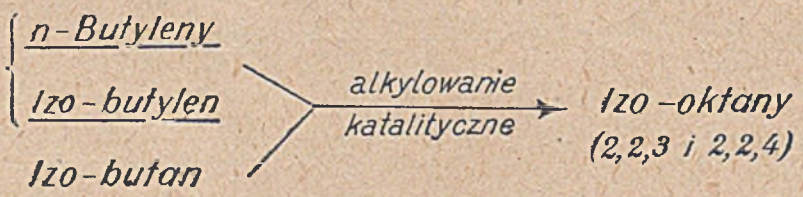
Dostateczna wydajność prostych węglowodorów nienasyconych, w postaci gazów krakingowych, od C_4 do C_5, jako reaktywnych, a niskodrobinowych układów, stała się podstawą nowych procesów chemicznych. Główny nacisk tego przerobu leżał początkowo na syntezie paliw awiacyjnych o wysokiej liczbie oktanowej. Jeszcze w okresie



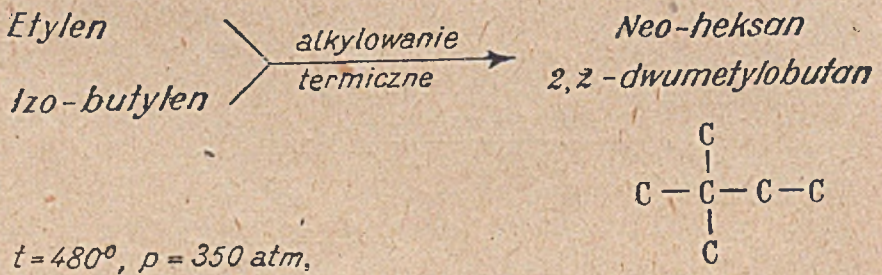


Rys. 3. Syntezy paliw ciekłych z gazów krakingowych I.

przedwojennym zastosowano tu przyłączanie alkylenów do izoparafin (ryc. 3.) przy użyciu stężonego kwasu siarkowego lub fosforowego, jako czynnika kondensującego. Na skalę wielkoprzemysłową rozwinięto alkilowanie takie od roku 1940, specjalnie dzięki wprowadzeniu dogodnego środka kondensującego w postaci fluorowodoru wzgl. jego mieszaniny z fluorkiem boru. Ważniejsze systemy przerobu gazów krakingowych na wysokowartościowe paliwa podają załączone schematy (ryc. 3 i 4).



Temperatura zwyczajna, stęż. H_2SO_4, silne mieszanie



Rys. 4. Syntezy paliw ciekłych z gazów krakingowych II.

W cokolwiek dalszym związku z przerobem gazów krakingowych na specjalne węglowodory płynne do zasilania motorów spalinowych, stoją metody katalitycznej dehydrogenacji butylenu, zmierzające do otrzymania taniego butadienu do syntezy kauczuku.

Dalszym rozwojem i niejako ukoronowaniem tych stopniowo doskonalonych sposobów, wynikłym z coraz dokładniejszego oczyszczania i superfrakcjonowania lekkich olefin, jest wreszcie oparcie

całego zespołu reakcji syntetycznych na izolowanych niskowęglowych olefinach, drogą oddziaływania pomocniczych surowców chemicznych, jak chlorowców, tlenu, tlenków azotu itp. Włączając na koniec do krakingu także składniki lżejsze, metan, etan i propan stworzono w ostatnich czasach właściwą „syntezę petrochemiczną", realizując w ten sposób program nakreślony przed laty w teoretycznych marzeniach o rozbudowie syntezy organicznej na surowcu naftowym i gazów ziemnych.

Podobnie jak dawniej było z acetylenem, który dał początek przemysłowej syntezie olbrzymiej rodziny ważnych pochodnych, tak teraz w coraz większym stopniu rozrastają się rodziny ważnych produktów chemicznych z etylenu, propylenu, butylenów itd. Należą tu liczne alkohole, estry, kwasy, aminy i analogiczne pochodne szeregu alifatycznego, będące znów z kolei półproduktami dla licznych materiałów użytkowych i sztucznych tworzyw. Na naszym terenie w rozpracowaniu tej dziedziny mamy do zanotowania, oczywiście jeszcze z przedwojennego okresu, prace śp. prof. Smoleńskiego nad przerobem etylenu i publikacje śp. prof. E. Suchardy o bezpośrednim wytwarzaniu mrówczanów alkilowych z olefinowych węglowodorów benzyn krakowych.

W celu wciągnięcia do analogicznego cyklu syntez, także metanu, jako najodporniejszego spośród wszystkich węglowodorów, musiały być zastosowane reakcje wysokotemperaturowej pyrolizy, aby tą drogą przemienić go w układ chemicznie reaktywny. W okresie sprawozdawczym zarówno w Niemczech (drogą reakcji w łuku elektrycznym), jak w Ameryce (za pomocą krakingu termicznego), otrzymywano już acetylen fabrycznie z metanu taniej niż kosztowną metodą przez karbid.

Przy braku dostatecznych ilości naturalnej ropy naftowej stosował wojenny przemysł niemiecki około 250.000 t rocznie acetylenu, jako podstawowego surowca do szeregu syntez. Z tego 70% pochodziło z węglika wapniowego, a 30% otrzymywano przez kraking węglowodorowych gazów. Podobno w roku 1942 z całej ilości wytworzonego acetylenu, tj. 233.520 t otrzymano w drodze przeróbki chemicznej w pierwszym rzędzie 325.100 t aldehydu octowego, który następnie zużyto głównie do syntezy butadienu do wyrobu kauczuku, oraz przetworzono na kwas octowy i szereg innych pokrewnych chemikaliów; pozostałe ilości acetylenu zużyto głównie do syntez winylowych, otrzymując chlorku winylu 18.000 t, octanu winylu 10.200 t, eterów winylowych 2.400 t oraz ubocznie rozmaitych chlo-

ropochodnych 13.000 t. Produkty winylowe zostały zużyte do wyrobu rozlicznych mas plastycznych.

Poza tym duże ilości acetylenu przerabiano w Niemczech na drodze katalitycznego uwodornienia na etylen, przeznaczając go przede wszystkim do wyrobu styrenu przez etylobenzen, a poza tym dla glikolu i szeregu pokrewnych związków. Tak więc zarówno węglik wapnia, jak i jego pochodna, azotniak, stanowiły ważny wyjściowy surowiec do syntezy.

Decydujące dla przyszłości syntezy organicznej rozszerzenie podstawy surowcowej rozbudowuje się już od wielu lat, dzięki rozwojowi metod uwodornienia rozmaitych prostych materiałów węglowych. Ta dziedzina obejmuje dziś wręcz olbrzymi już zasięg. Różnorodność metod uwodornienia wyraża się po pierwsze w rodzaju materiału przerabianego, już to w postaci kopalnych paliw stałych, już to ich wtórnych przetworów w postaci płynnej, już też naturalnych paliw ciekłych, a wreszcie w postaci gazowej, jako tlenku węgla. Dalej przez zmianę warunków reakcji i celowy ich dobór, a w szczególności przez zastosowanie odpowiednich temperatur, ciśnień i katalizatorów, uzyskano wielką rozmaitość ostatecznych produktów procesu uwodornienia. Przemysłowy rozwój tych metod datuje się w wielkiej skali od lat dwudziestu. Bezpośrednie uwodornienie węgla względnie mieszanin węgla z paliwami ciekłymi daje w rezultacie całą gamę połączeń węglowodorowych, parafinowych i olefinowych, zarówno ciekłych, jak gazowych i stałych. Jeszcze bardziej podatnymi do kierowanych przemian okazały się procesy uwodornienia tlenku węgla. Zarówno przez zmianę stosunku tlenku węgla do wodoru w mieszaninie wyjściowej, jak i przez lepsze sprecyzowanie zasadniczych warunków reakcji, a głównie przez dobór katalizatora, można z tlenku węgla produkować już to węglowodory, już też związki tlenowe, zwłaszcza alkohole. U jednych i drugich można dziś modyfikować we wcale szerokich granicach wielkość wytworzonych drobin, a także typ budowy, czy to łańcuchów prostych, czy rozkrzewionych, a nawet układów cyklicznych.

Można przewidywać, że rozpęd badawczy w tej dziedzinie wytworzony w okresie wojennym, utrzyma się nadal i rozwinie na szerokim froncie tej podstawowej syntezy. Dalsze systematyczne przestudiowanie nowych dziesiątek tysięcy różnych kombinacji katalizatorowych może uczynić metodę elementarnego uwodornienia głównym, istotnym źródłem surowca organicznego, w postaci najważniejszych, zasadniczych grup materiałów wyjściowych dla przy-

szłych faz rozwojowych przemysłu syntezy organicznej. Już z wyników lat ostatnich okazuje się, że syntezy uwodorniające mogą z powodzeniem zaradzić brakowi takich surowców organicznych, jak naturalnej ropy naftowej; pokazało się to w Niemczech podczas wojny, w okresie odcięcia wielkich światowych źródeł nafty.

W tym zestawieniu postępów w zakresie surowcowym nie powinno braknąć wzmianki o najstarszym typie materiałów wyjściowych dla przemysłu organicznego, to jest o **naturalnym surowcu, zwłaszcza roślinnym.** I tak nadal surowcem dla celulozy są produkty naturalne. Rozszerzenie produkcji tego materiału, o gwałtownie rosnącym zapotrzebowaniu, stało się teraz palącym zagadnieniem ekonomicznym. Aby zaradzić tym brakom, projektuje się uprawę szybko rosnących gatunków roślin i drzew, jako przyszłościowych surowców dla celulozy. W ogóle nie ustają poszukiwania w tym zakresie. Część zapotrzebowania celulozy dla włókiennictwa może pokryć produkcja nowszych włókien sztucznych, pełnosyntetycznych, nie wymagających surowca celulozowego.

Podobne trudności spotykamy w dziedzinie naturalnego kauczuku, rozwiązywane przez kulturę nowoodkrytych roślin kauczukonośnych w Rosji Sowieckiej (kok-sagis) i w Ameryce (guayule).

Ogromne braki surowcowe odczuwa szczególnie przemysł tłuszczowy w produkcji nasion oleistych. Mówiąc o tym nie podobna jednocześnie zapomnieć o tym zdumiewającym paradoksie, iż fabryki olejów roślinnych w Chinach rozbudowały ostatnio duży przemysł tzw. wegetabilnej gazoliny i wegetabilnego oleju dieslowskiego, wytwarzając je z cenionego w lakiernictwie oleju drzewnego, czyli tungowego. Przez termiczny lub katalityczny kraking tego naturalnego oleju albo sporządzonych zeń mydeł, otrzymuje się około 70% destylatu węglowodorowego, z zawartością 25% gazoliny. Niemal równocześnie znowu syntetyczny przemysł niemiecki wytwarzał sztuczne oleje tłuszczowe przez katalityczne utlenianie syntetycznych wyższych węglowodorów parafinowych (stałej parafiny) i następną estryfikację powstających kwasów za pomocą również syntetycznej gliceryny.

Poza izolowaniem celulozy drzewnej nie ustają usiłowania około wyzyskania ligniny, jako drugiego ważnego składnika drewna. Rozpoczęto wydobywanie ligniny przez wykwaszanie odpadkowego ługu czarnego z fabrykacji celulozy sodowej; do zneutralizowania ługu służy tu dwutlenek węgla. Lignina może być użyta jako surowiec do wyrobu niektórych mas plastycznych. Pojawiły się ponadto

pomysły, zmierzające do zupełnie odmiennego sposobu chemicznej przeróbki drewna, przez uwodornienie pod wysokim ciśnieniem, w środowisku słabo alkalicznym; możnaby przez to osiągnąć bardziej zachowawcze wyodrębnienie celulozy, przy równoczesnym przeprowadzeniu ligniny w ciekłe węglowodory i alkohole. Także w produkcji celulozy siarczynowej zaczęto teraz stosować z powodzeniem zamiast wapniowego siarczynu, ługi z magnezji albo z amoniaku, a to z uwagi na korzystniejszą regenerację ługów posulfitowych. Warto tu także wspomnieć o rozszerzeniu zastosowań odpadkowego ługu posulfitowego. Do nowych zalicza się zrealizowanie wytwórczości waniliny z zawartej w tym odpadku ligniny. Pod względem ilościowym jest to coprawda zbyt drobny sukces, gdyż przerobienie rocznej produkcji odpadkowego ługu sulfitowego w Stanach Zjednoczonych pozwoliłoby pokryć zapotrzebowanie waniliny całego świata na setki lat.

Szereg odpadkowych materiałów rolniczych, a więc np. łuski owsa, ryżu, tudzież kaczany kukurydzy wyzyskuje się w coraz większych ilościach do wyrobu furfurolu (10% wydajności), zużywanego do syntezy niektórych tworzyw sztucznych, a także przerabianego drogą redukcji na alkohol furanowy. Pozostałość po wydobyciu furfurolu, podobnie zresztą jak inne tego typu odpadki włókniste, również zużytkowuje przemysł mas plastycznych, w tym wypadku już tylko w roli wypełniaczy mechanicznych.

Spośród białkowych surowców naturalnych pojawiło się jako nowy materiał białko z fasoli sojowej. Wydobywa się je dla produkcji pewnej odmiany włókna sztucznego, półsyntetycznego.

Obraz postępów przemysłu syntetycznego od strony rozszerzenia zakresu surowców wyjściowych byłby niezupełny, gdyby pominąć zagadnienie **surowców pomocniczych**, istotnych przecież dla produkcji chemicznej. Oczywiście rozszerzono ogromnie zakres, stosowanego jako czynnik przeróbczy, niematerialnego surowca pomocniczego, tj. energii w jej rozmaitych postaciach. Na wzmiankę przynajmniej zasługuje rozwój metod fotochemicznych w syntezie przemysłowej, czego przykładem może być sulfonowanie z równoczesnym naświetlaniem przy wyrobie środków myjących tzw. mersoli. Ale poza tym obok rozlicznych już od dawna używanych chemicznych środków pomocniczych, pojawiły się ostatnio nowe, niezwykłe. Z wielu względów, już zresztą tu omawianych, naczelne miejsce wśród pomocniczych środków przemysłu syntetycznego zajmuje wodór. Warto zdać sobie sprawę z tego,że pomiędzy innymi produkuje się go także

w dużym stopniu z metanu. Tak więc i tutaj splata się przemysł organiczny z nieorganicznym; jeno tym razem zmieniają się ich role, bo materiał organiczny staje się surowcem dla produkcji nieorganicznej.

Z innych elementów, obok chloru od dawna w tych celach używanego, jako środek do wstępnego zaatakowania niezbyt czynnych surowców węglowodorowych, pojawia się i wchodzi w przemysłowe użycie najlżejszy chlorowiec, to jest fluor, wraz z prostymi swymi pochodnymi, fluorowodorem i fluorkiem boru. Techniczna dostępność tych ciał, tak atakujących silnie wszystkie niemal tworzywa, jest imponującym osiągnięciem dzisiejszego przemysłu budowy aparatury chemicznej. Wprowadzenie fluoru do drobiny organicznej daje na ogół związki o nie spotykanej dotychczas w chemii organicznej odporności chemicznej; zastosowanie ich wynika właśnie z tej cechy, jakkolwiek do rozwoju chemii organicznych pochodnych fluorowych przyczyniły się raczej intensywne poszukiwania przedsięwzięte dla celów wojennych.

Spośród pierwiastków, egzotycznych dla akademickiej chemii organicznej ostatnio również krzem wszedł w poczet ważnych elementów technicznej syntezy organicznej. W postaci czterochlorku krzemu lub w postaci elementarnej służy jako pomocniczy surowiec nieorganiczny do syntezy mieszanych związków, łączących w drobinie charakter ciała organicznego z mineralnym. Są to nowe tworzywa sztuczne, zwane silikonami.

Coraz głębiej w istotę produkcji syntetycznej wkraczające katalizatory, biorąc w niej udział, ale nie wchodząc ostatecznie w skład samego wytworu reakcji, stanowią mimo swego, jakby niematerialnego, użycia coraz ważniejszy surowiec pomocniczy. Spotykamy wśród nich prawie wszystkie pierwiastki układu okresowego. Z nowszych czynników katalitycznych, trzeba wymienić acetylenki niektórych metali, których użycie umożliwiło Reppemu szereg nowych syntez; chodzi tu o włączenie acetylenu do drobiny reaktywu z wytworzeniem połączeń alkinowych, a więc charakteryzujących się potrójnym wiązaniem międzywęglowym. Z reakcji tych wynikła nowa, dogodniejsza metoda otrzymywania z acetylenu butadienu dla sztucznego kauczuku; wprowadzono ją przed kilkoma laty w Niemczech, obok starszej cokolwiek metody, przechodzącej od acetylenu do butadienu przez aldehyd octowy.

Z kolei chciałbym zwrócić uwagę na rozwój **metod chemicznego uszlachetniania surowca organicznego.** W niniejszym prze-

glądzie rozpatrzę krótko kilka ulepszeń z zakresu syntezy półproduktów, aby scharakteryzować najogólniejsze tendencje rozwojowe przemysłu syntetycznego.

W zakresie metodyki **chlorowania** jest interesującą nowością użycie niskotopniejących mieszanin chlorków metalicznych, (np. sodowego, wapniowego i glinowego), jako ośrodka, w którym odbywa się reakcja między surowcem organicznym a chlorem. Oba składniki są wprowadzane do stopu równocześnie w temperaturze między 250° a 450°. W tych warunkach np. chlorowanie etanu daje mieszaninę chlorku etylowego i chlorku winylu.

Zostały ustalone i bliżej zbadane warunki, od jakich zależy wynik chlorowania takich surowców, jak proste olefiny. Pracując w wyższych temperaturach (do 600°) można zupełnie ograniczyć w wytworach chlorowania propylenu związek dwuchlorowy, jako normalny wynik niskotemperaturowej addycji, a natomiast uzyskać bardzo wysoką wydajność nie nasyconego chlorku allilowego.

Pyroliza perchloroetanu, materiału odpadkowego przy wielu chlorowaniach, a z uwagi na jego stan skupienia mało użytecznego, została wyzyskana do otrzymywania płynnego czterochloroetylenu C_2Cl_4. Wydzielający się przy tym chlor można zużyć do dalszego chlorowania etylenu lub acetylenu.

W zakresie chlorowania za pomocą chlorku sulfurylu, stwierdzono katalityczne działanie dodatku nadtlenków organicznych. Podczas gdy na cykloheksan w temperaturze wrzenia nie działa sam chlorek sulfurylu, szczególnie w nieobecności promieni aktywnych, to ślady nadtlenku benzoilu umożliwiają przeprowadzenie reakcji w ciągu krótkiego czasu. Metoda ta nadaje się zwłaszcza do chlorowania w łańcuchu bocznym.

Znamiennym w pewnym stopniu szczegółem może być pojawienie się w okresie sprawozdawczym kilku patentów niemieckiej I. G. na temat ulepszenia aparatury do chlorowania, zastrzegających użycie warstwy drobnoziarnistego materiału ceramicznego, jako przestrzeni reakcyjnej, w obrębie której odbywa się mieszanie surowca organicznego z chlorem, celem zapobieżenia wybuchom. Ten sam pomysł był w roku 1917 przedstawiony w patencie polskim prof. I. Mościckiego, a w ćwierć wieku później podany jako sukces nauki niemieckiej.

Dla wyrobu **syntetycznego fenolu**, obok innych metod nowszych, opartych o chlorobenzen, zwłaszcza metody Raschiga, wciąż dominuje metoda sulfonacyjna, związana z następnym stapia-

niem alkalicznym. Nowoproponowane technologiczne ukształcenie tej idei stosuje sulfonowanie w parach obojętnych węglowodorów, jako czynnika usuwającego wodę reakcyjną, w miejsce dawniej w tym charakterze używanego nadmiaru benzenu. Proces stapiania z ługiem nowy system prowadzi w obecności wysokowrących frakcji naftowych (około 300^0), dzięki czemu do reakcji stopu, zamiast suchego sulfonianu i stałego ługu sodowego, można używać podgęszczonych roztworów wodnych; podczas ogrzewania roztwory te tracą stopniowo wodę, która oddestylowuje z parami wysokowrącego medium węglowodorowego. Zastosowanie tej metody „ciśnień cząstkowych", jak ją ochrzczono, podjęła amerykańska firma Autoxygen.

W tym miejscu chciałbym zauważyć, że pojawiły się nieśmiałe próby zrealizowania bezpośredniej syntezy fenoli i naftoli z macierzystych węglowodorów i tlenu. Takie uproszczenie syntezy ważnych półproduktów, z pominięciem dzisiejszych okólnych dróg sulfonowania (lub chlorowania) i następnego oddziaływania alkaliów żrących, byłoby idealnym rozwiązaniem. W okresie sprawozdawczym były wykonane przez chemików amerykańskich pierwsze próby zrealizowania takiego bezpośredniego przejścia w bezwodnym środowisku płynnego fluorowodoru; można patrzeć na nie jako na pierwszy sygnał, zapowiadający możliwość wytyczenia nowej drogi dla bezpośredniej produkcji najważniejszych półproduktów barwnikowych.

Sulfonowanie związków alifatycznych rozwinęło się przemysłowo z prac R e e d a, stosujących chlorek sulfurylu, jako typowy środek sulfonujący dla tej grupy ciał; natomiast na wiele substancji aromatycznych działa on raczej chlorująco. W praktycznym wykonaniu tych metod używa się zamiast gotowego chlorku sulfurylu, mieszaniny dwutlenku siarki z chlorem. Istotnym jest tu zastosowanie naświetlania promieniami aktywnymi, jako koniecznego katalizatora reakcji.

Od roku 1941 wytwarzała I. G. tzw. mersole przez przerób syntetycznego materiału węglowodorowego z syntezy F i s c h e r a i T r o p s c h a, zwanego mepasiną, za pomocą oddziaływania SO_2 i chloru w reaktorach naświetlanych. Rezultatem reakcji były sulfochlorki alifatyczne, ogólnego wzoru $R.SO_2Cl$, przy czym w wypadku długołańcuchowych alkili np. C_{18} otrzymywano związki, które zmydlone ługiem przechodziły w sulfoniany alkilowe $R.SO_3Na$, cenione jako pełnowartościowe środki zastępcze dla mydeł tłuszczowych. W dalszym rozwoju tej metody sulfonowania opracowały zakłady I. G. wyrób alifatycznych kwasów sulfonowych z nasyconych węglo-

wodorów działaniem mieszaniny dwutlenku siarki z tlenem przy równoczesnym naświetlaniu promieniami nadfiołkowymi. Stwierdzono tu ponadto korzystny wpływ małych ilości bezwodnika octowego na przebieg takiego sulfonowania. Opisany sposób nosi nazwę sulfoksydacji, a uzyskane tą drogą wolne kwasy sulfonowe były znane pod mianem hostaponu i podobnie jak mersole służyły do wyrobu środków myjących.

W zakresie swoistych metod sulfonowania spośród polskich prac ostatniego dziesięciolecia wymienię oryginalny sposób, podany w roku 1946 przez prof. E. Suchardę. Chodzi tu o przekształcenie znanego procesu spiekania siarczanów zasad aromatycznych, z reakcji biegnącej w fazie stałej w przemianę odbywającą się w jednorodnym roztworze. Suchardа znalazł mianowicie organiczny rozczynnik dla kwaśnych siarczanów aniliny, naftyloaminy itp., w którym przy ogrzewaniu zachodzi pożądane przegrupowanie siarczanów i daje w czystym przebiegu niemal teoretyczne wydajności jednorodnych kwasów sulfonowych odnośnych zasad.

W dziedzinie rozwoju metod **nitrowania** przypada naczelne miejsce szeroko przestudiowanej reakcji nitrowania parafin w fazie gazowej. Prace amerykańskich chemików doprowadziły do rozwoju przemysłową technikę nitrowania gazowych węglowodorów i powiększyły tym sposobem skarbnicę przemysłowych rozpuszczalników, wzbogacając ją silnie polarnymi nitroparafinami. Z polskich badań na ten temat pojawiła się w roku 1937 praca prof. Urbańskiego. Okres wojenny wpłynął ponadto na pojawienie się nowych, doskonalszych pomysłów, co do techniki nitrowania metodami ciągłymi, dla usprawnienia produkcji nitrowych materiałów wybuchowych.

Nie podobna tutaj rozpatrywać poszczególnych ogólnych operacji syntetycznych. Z wytwórczości chemicznej na polu syntezy **barwników** jeszcze tylko w grupie wytwarzanych na włóknie, nierozpuszczalnych pigmentów azowych, przytoczę jako nowość produkty, łączące w jednej drobinie charakter składowy biernej i czynnej, a wprowadzone do techniki barwnikarskiej, dzięki patentom polskiego uczonego, prof. J. Turskiego.

Jakże wreszcie wyraża się rozwój przemysłowej syntezy w rozszerzeniu skali wytworów ostatecznych?

W przemyśle **paliw syntetycznych** już wymieniliśmy postępy, wynikające zarówno z nowych reakcji przerobu gazów krakowych nafty, jak z metod uwodornienia surowców węglowych. W dziedzinie syntezy smarów naftowych o pożądanych i ściśle określonych wła-

snościach, a w szczególności o małej zależności lepkości od temperatury, wykazuje przemysł amerykański pomyślne zaczątki. I tu także możemy zanotować prace naszych uczonych. Oto w czasopiśmie „Industrial and Engineering Chemistry" ukazała się podczas wojny ostatnia wspólna publikacja śp. Ewy i Stanisława Pilatów, o fizycznych własnościach kilku otrzymanych przez autorów syntetycznych płynnych węglowodorów, złożonych z drobin o 22 atomach węgla. Praca ta wysłana w r. 1941, dotarła do redakcji dopiero w kilka miesięcy po lipcowej gromadnej egzekucji kilkudziesięciu lwowskich uczonych; w listopadowym zeszycie, w cztery miesiące po męczeńskim zgonie autora ukazała się w druku ta praca, jako ostatni akord jego chlubnej działalności na polu technologii naftowej.

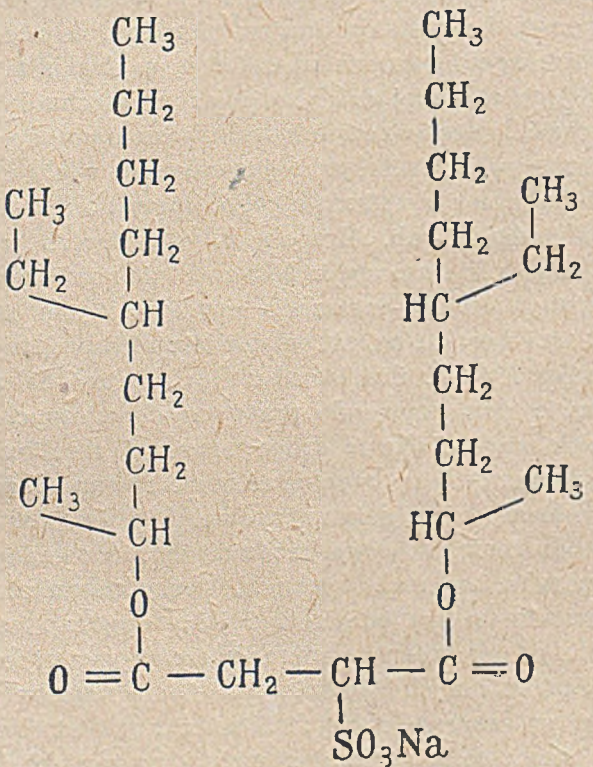
W zakresie **syntezy rozpuszczalników** mamy do zanotowania sukcesy petrochemii, wyrażające się w otwarciu wielu nowych dróg technicznego wyrobu rozmaitych alkoholi (petroholi), estrów, eterów amin, alkoholoamin, glikoli. Grupa tych gospodarczo ważnych wytworów obejmuje kilkaset pozycji. Jako zupełnie nowe rozpuszczalniki o wysokiej zdolności rozpuszczania wyróżniają się nitroparafiny. W szczególności nitrometan, nitroetan i oba nitropropany produkuje się już od roku 1940 w ilościach handlowych, zaś dalsze homologi bywają na razie dostarczane do pracowni chemicznych jako okazy w celach badawczych, aby tą drogą stwarzać możliwości nowych produkcji syntetycznych i przygotować nowe tereny ich zastosowania. Oczywiście wprowadzone dziś nitroparafiny są już teraz surowcem chemicznym dla nowych, dotąd technicznie niedostępnych ciał, np. chloro-nitroparafin, amin alifatycznych, kwasu metazonowego i w. in. Przede wszystkim mogą one służyć jako dogodny surowiec dla hydroksylaminy, tak ważnego pomocniczego materiału nieorganicznego przy wielu innych syntezach, m. i. dla wyrobu perlonu.

Postępy w zakresie nowych **środków zwilżających** można przedstawić naocznie, przytaczając wzrost w tym dziale produkcji niemieckiej; osiągnęła ona pod koniec wojny ponad 35.000 ton rocznie. Najnowsze typy obejmują tzw. emulsofory, będące produktem przemiany mersoli, tj. sulfochlorów pochodnych długołańcuchowych alkili z amoniakiem i następnej kondensacji z kwasem chlorooctowym, o ogólnym wzorze $R.SO_2.NH.CH_2.COOH$.

Związki te mogą służyć zarazem jako dodatki do smarów, celem polepszenia ich własności, zwłaszcza do smarów dla wysokich ciśnień, przeciwdziałając równocześnie korozji metalowych części odnośnych mechanizmów. Podobno do najdoskonalszych amerykańskich

środków zwilżających należą estry kilkunastowęglowych alkoholi alifatycznych i kwasu bursztynowego, zawierające grupę sulfonową, warunkującą rozpuszczalnośc w wodzie (ryc. 5). Do tych ciał trzeba zaliczyć też liczne środki pomocnicze, używane w przemyśle włókienniczym, jak igepony, igepale, alipale itd.

Celem rozbijania emulsji naftowych wyrabiano w Niemczech kilka typów anti-emulgatorów; były to np. mieszane etery alkilowo-arylowe poliglikolu. Do impregnacji tkanin celulozowych, celem na-



Rys. 5. Struktura chemiczna jednego ze skuteczniejszych środków zwilżających.

dania odporności przeciw zwilżaniu wodą, był używany dwu-izocyjanian heksametylenowy. Z uwagi na zastosowanie, do takich samych środków należał tzw. persistol, będący emulsją wosku parafinowego z dodatkiem tlenochlorku cyrkonu.

Związki polimeryczne należy rozpatrzyć oddzielnie pod względem postępów w dziedzinie właściwych mas plastycznych, następnie w obszarze elastomerów, czyli ciał kauczukopodobnych, a wreszcie w dziedzinie włókien sztucznych. W naszej powojennej literaturze

sprawozdawczej mamy wcale obszernie omówione najważniejsze sukcesy tego działu, tak że wydaje się zbędnym znowu przedstawiać te sprawy. Można natomiast podkreślić ogólnie tendencje nowych poszukiwań w zakresie **mas termoplastycznych**. Oto panuje dziś dążność do wytwarzania materiałów, które by pod względem odporności termicznej znacznie przewyższały dotychczasowe sztuczne tworzywa. Jako takie nowe produkty pojawiły się np. polimery dwuchlorostyrenu. Podczas gdy handlowy polistyren ulega deformacji już około 80° C, to polimer dwuchlorowy wytrzymuje temperaturę blisko 130°. Znane są też analogiczne wysokochlorowe związki, np. polimer pentachlorostyrenu, dostępny na drodze rdzeniowego chlorowania etylobenzenu. Również żywice polietylenowe posiadają stosunkowo dość wysokie temperatury mięknięcia. Także materiały poliamidowe, np. nylon, są termicznie trwałe do 135°. Specjalnie pochodne zawierające fluor, jak teflon, polimer czterofluoroetylenu, bez deformacji znoszą podgrzewanie do 160°; zarazem teflon nie traci giętkości nawet w temperaturach niskich, bo zatrzymuje podatność aż do — 70° C. O jego imponującej odporności chemicznej świadczy to, iż znosi bez szkody gotowanie z wodą królewską.

Wśród nowych **żywic termoreaktywnych** wyróżniają się odrębnymi własnościami produkty kondensacji formaldehydu z rezorcyną, użytą zamiast zwykłych jednowartościowych fenoli. Dzięki niższej temperaturze przejścia w formę nietopliwą i nierozpuszczalną, nadają się one jako lepiszcze do sklejania metali i łączenia przedmiotów metalowych na zimno; wymagają jednak podkładu w postaci pośredniczącej cienkiej warstwy z chlorokauczuku lub acetalu poliwinylowego. Także mieszaniny syntetycznego kauczuku z żywicami fenolowo-aldehydowymi mogą być użyte w podobnych celach, jako samoistne lepiszcza do metali.

W dziale **celulozowych mas plastycznych** rozwinęła się ostatnio produkcja estrów kwasu propionowego. Do nowych polimerów trzeba zaliczyć związki uzyskiwane z estrów allilowych kwasu maleinowego oraz ich kopolimeryzaty ze styrenem. Również kwas fumarowy (dobywany na drodze fermentacyjnej) zaczyna wchodzić jako składnik budowy polimerów tego typu. Wreszcie z uwagi na pewną łączność z chemią polską zasługuje na wzmiankę forsowane ostatnio przez angielski przemysł sztucznych tworzyw wytwarzanie polimerów acenaftylenu. Pierwszym, który zauważył zjawisko polimeryzacji u tego węglowodoru był śp. prof. K. Dziewoński, przy sposobności badań nad pirolizą acenaftenu w latach 1912 — 1914.

Wśród **elastomerów** najwięcej badań dotyczyło syntezy kauczuku. Z nowszych sposobów jego fabrykacji powinno się wymienić proces kondensacji acetylenu z formaldehydem w obecności acetylenku miedzi lub srebra. Reakcja ta prowadzi zrazu do butindiolu, a ten przez uwodornienie i odwodnienie przechodzi ostatecznie w butadien. W zmodyfikowanej odmianie można proces odwodnienia prowadzić przez pośrednie stadium tetrahydrofuranu, mającego poza tym ze swej strony znaczenie dla wyrobu włókien poliamidowych, gdyż z tlenkiem węgla kondensuje się na kwas adipinowy, używany do syntezy nylonu. Pomijając dawniejszą metodę wyrobu butadienu z acetylenu przez aldehyd octowy, trzeba tu podkreślić nową syntezę butadienu na drodze fermentacyjnej. Pod działaniem *Aerobacter aerogenes* odfermentowane scukrzone zaciery skrobiowe zawierają przewagę 2, 3- glikolu butylenowego CH_3. CH(OH). CH(OH). CH_3. Przez acetylowanie i następną pirolizę dwuoctanu tego glikolu otrzymuje się w ponad 80%-owej wydajności butadien, a obok niego również użyteczny metylo-etyloketon, czyli butanon.

Przemysł amerykański stosował rozmaite metody wyrobu butadienu dla potrzeb przemysłu wojennego. Obok krakingu naftenów, była tam w użyciu produkcja oparta na alkoholu etylowym, po wojnie zaniechana, jako zbyt kosztowna w tamtejszych stosunkach. Wiadomo, że rosyjski przemysł syntetycznego kauczuku z alkoholu był rezultatem podstawowych badań, zaczętych przed czterdziestu laty pracami Ostromyslenskiego, a uwieńczonych sukcesem technicznym jeszcze w 1931 roku. Polskie prace nad syntezą kauczuku były prowadzone w Chemicznym Instytucie Badawczym przez inż. Szukiewicza i innych pod kierunkiem śp. prof. Smoleńskiego. Metoda, będąca modyfikacją metody rosyjskiej, doprowadziła do budowy fabryki w Dębicy, uruchomionej na miesiąc przed wybuchem wojny.

Do produkcji innych elastomerów służył powszechnie przedewszystkim styren, wyrabiany z benzenu i etylenu, przez stadium etylobenzenu i następną jego dehydrogenację. Tu należy się również wzmianka o wielu kopolimeryzatach butadienu z innymi układami nie nasyconymi. Do tego działu należą ponadto polimeryzaty chloroprenu, a więc amerykański neopren i rosyjski sowpren, a wreszcie kauczukopodobne poliolefiny, jak polietyleny (politen i lupolen) oraz poli-izobutylen, zwany w Niemczech oppanolem. W pewnym stopniu podobny produkt stanowi jeden z amerykańskich wytworów mianowicie kauczuk butylowy, który możnaby uważać za namiastkę buny.

W technice chemicznego przerobu buny odgrywa dużą rolę dodatek tzw. koresiny. Jest to związek polimeryczny, wytworzony z pochodnej winylowej, produktu kondensacji p-izobutylo - fenolu z acetylenem (etenylowanie), ułatwiający sporządzanie mieszanki kauczukowej przy przerobie buny. W dalszym przerobie substancji kauczukopodobnych, dzięki teoretycznemu wyjaśnieniu procesu wulkanizacji, nastąpiło rozszerzenie środków wulkanizacyjnych poza siarkę, co doprowadziło do stosowania w podobnych celach najrozmaitszych innych czynników, jak np. chloru, fenolu itp.

Również dziedzina **włókien sztucznych** może się poszczycić interesującymi sukcesami. Wśród nowych naczelne miejsce zajmują włókna poliamidowe, a więc amerykański nylon i niemieckie igamidy, względnie perlon. Nad uruchomieniem produkcji włókna perlonowego, a szczególnie nad udoskonaleniem technologii mechanicznego procesu przędzenia są też prowadzone prace w Polsce (tzw. włókno steelon).

Obszerniejsze omówienie należy się działowi **silikonów**. Jest to najmłodsza grupa sztucznych tworzyw. Pojawiły się one na rynku w roku 1944. Sądząc ze struktury możnaby je uważać za alkilowe pochodne kwasów polikrzemowych. Ponieważ zarówno w budowie kwasów polikrzemowych, a także w strukturze rodników alkilowych jest możliwa wielka różnorodność, przeto liczba kombinacji, a tym samym rozmaitość licznych polimerów jest tu ogromnie duża. Z praktycznego punktu widzenia wyróżniamy cztery klasy materiałów silikonowych: żywice, gumy, smary i ciecze. Ważną i decydującą własnością silikonów jest mała zmienność ich cech fizycznych w dużym interwale temperatur. Silikonowe kauczuki opierają się nie tylko oddziaływaniu wysokiej temperatury, ale także w temperaturach minusowych (np. w -60^0) nie tracą swej elastyczności. Smary silikonowe wykazują minimalne zmiany w konsystencji, choć pracują w granicach od -40^0 do $+200^0$ C. Rozmaite niżejdrobinowe, płynne polimery silikonowe posiądają stałą lepkość w różnych temperaturach i dlatego nadają się wyśmienicie jako ciecze transportujące ciepło w urządzeniach ogrzewniczych lub chłodniczych, albo jako płyny przekaźnikowe w prasach hydraulicznych. Analogicznie korzystne cechy wykazują także stałe żywice silikonowe. Oto zanurzając uzwojenie wirnika w stopionej żywicy silikonowej, osiągamy doskonałą izolację pojedyńczych zwojów; jej odporność przewyższa znacznie powłokę szelakową, głównie na skutek niewrażliwości na ogrzanie do temperatur nawet znacznie przekraczających 150^0 C. Jeżeli ponadto

uprzytomnimy sobie chemiczną odporność silikonów, którą podzielają z innymi pochodnymi krzemionki, a zarazem ich minimalną wrażliwość na wodę, jako ciał wybitnie hydrofobowych, to musimy przyznać, iż wśród tworzyw sztucznych muszą silikony zająć jedno z wybitniejszych miejsc.

O postępach przemysłu syntezy **środków leczniczych** świadczy najwyraźniej rozwój leków z grupy sulfamidów; liczbę odmian tu otrzymanych ocenia się na 4000 indywiduów. Także bardzo wiele nowych zasad spośród związków imidoazolowych poddano badaniom i przestudiowano jako środki regulujące czynności układu krążenia w organizmie ludzkim. Przedstawicielem tej grupy syntetycznych leków może być privina, tj. alfa - naftylo - 2 - metylo - imidoazolina. Poważne postępy można zanotować w dziale środków przeciwmalarycznych, o czym świadczą syntezy atebryny i paludryny. Jednym z najważniejszych sukcesów jest wzrost produkcji oraz syntezy licznych witamin.

Osobny niejako rozdział stanowią antybiotyki, z penicyliną i streptomycyną na czele. Ich produkcja oparta na metodach przemysłu fermentacyjnego, posługuje się nowymi sposobami izolowania małych ilości substancji, a więc np. adsorpcją chromatograficzną. Wszystkie te działy są przedmiotem intensywnych badań i znajdują się w nieustającym rozwoju.

Dziedzina **trucizn selektywnych**, a zwłaszcza insekticidów, doznała na początku omawianego okresu silnej podniety do dalszego rozwoju, wskutek pojawienia się fenomenalnego środka owadobójczego, słynnego dwuchloro-dwufenylo-trójchloroetanu, zwanego krótko DDT. Z innych substancji o podobnym znaczeniu okazał się ważnym gammexan, jeden z izomerycznych sześciochlorocykloheksanów, powstających przy addycji chloru do benzenu. Spośród 16 teoretycznie możliwych izomerów przestrzennych układu $C_6H_6Cl_6$ wyodrębniono dotąd 5; niektóre z nich w ogóle są pozbawione działania owadobójczego. Wybitnie czynym okazał się jedynie izomer gamma, który w surowym produkcie chlorowania znajduje się zaledwie w 12 procentach. Poszukiwania w dziedzinie insekticidów objęły duży obszar związków chlorowanych, nie tylko analogów DDT. Zastosowanie tych substancji do tępienia rozmaitych szkodników, obejmuje coraz szersze dziedziny, a zwłaszcza dziedzinę rolnictwa. Oto substancje okazujące typowo wpływ pobudzający wzrost roślin, a więc hormony wzrostowe, czyli auksiny, przez wprowadzenie do ich drobiny chloru, nabierają cech trujących dla pewnych gatunków roślin, np. dla dwuliściennych. W ten sposób udało się stwier-

dzić, iż pochodne chlorowe kwasu fenoksyoctowego mogą, w skrajnym przeciwieństwie do substancji nie chlorowanej, wywierać działanie trucizny selektywnej. Takim preparatem do tępienia chwastów okazał się kwas 2,4-dwuchloro-fenoksyoctowy, zwany 2,4-D albo methoxon. Jako tańszy środek do odkażania gleby służy mieszanina dwuchloropropylenu i dwuchloropropanu. Z dziedziną trucizn selektywnych wiąże się poniekąd zagadnienie ochrony przed owadami. W ostatnich czasach zostały wprowadzone liczne preparaty do rozpylania, jako środki ochronne przeciw owadom, powodujące ich odpędzanie. Są to np. niektóre wyżej wrące estry, jak ftalany dwumetylowy i dwubutylowy albo benzoesan benzylowy.

Do nowych produktów w dziedzinie tępienia szkodników należy preparat „ 1080 “, jako trucizna skuteczna dla gryzoniów, w szczególności szczurów i myszy. Jest to fluoro-octan sodowy, konkurent dotychczas powszechnie używanych preparatów talowych. Jest to niestety materiał bardzo szkodliwy także dla organizmu ludzkiego, wskutek czego jego zastosowanie wymaga odpowiednich środków ostrożności.

Na polu ulepszeń w **garbarstwie** należy przytoczyć nowe syntetyczne garbniki, noszące miano tanniganów. Są to produkty kondensacji układów fenolowych z formaliną; wskutek równoczesnej obecności grup sulfonowych są te wcale wielkodrobinowe związki jednak rozpuszczalne w wodzie. Jeden z takich tanniganów jest pochodną p, p' — dwuoksydwufenylosulfonu HO. $C_6 H_4$. SO_2. $C_6 H_4$. OH, inny otrzymywany przez kondensację fenolu z formaldehydem w obecności stężonego kwasu siarkowego okazał się pochodną dwuoksydwufenylometanu o wzorze podstawowym HO . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_4 . OH. Produkcja tych sztucznych garbników wyzyskuje do budowy ich niewątpliwie skomplikowanej drobiny, ponadto jeszcze substancje, zawarte w ługach po celulozie sulfitowej, od dawna przerabianych na surogaty garbników naturalnych.

Także na polu **przemysłu tłuszczowego** nastąpiły ulepszenia w omawianym okresie. Jako interesującą nowość można tu wymienić ciągłą metodę technicznego rozdzielania kwasów stearowego od olejowego, noszącą miano procesu Emersolowego. Metoda ta polega na frakcjonowanej krystalizacji technicznego kwasu z metanolu, a daje znacznie czystsze produkty, niż dawny sposób prasowania. Drugim sukcesem w zakresie tłuszczowym jest wprowadzenie selektywnego uwodornienia kwasów tłuszczowych, co umożliwiło otrzymywanie rafinowanego kwasu olejowego. W dziedzinie olejów schnących poja-

wiły się metody oparte na katalitycznym przegrupowaniu niektórych surowców półschnących; oleje zbudowane z glicerydów kwasów nie nasyconych o izolowanych parach wiązań podwójnych przechodzą przy tym w izomery o podwójnych wiązaniach sprzężonych, a więc reaktywniejszych i zdatnych do oksydacji tak jak autentyczne oleje schnące. W ten więc sposób uległa też dalszemu rozszerzeniu dziedzina spolimeryzowanych olejów zagęszczonych.

Na każdym więc polu, na każdym odcinku przemysłu syntetycznego obserwujemy ostatnio bujne tendencje rozwojowe, ożywioną pracę wynalazczą i energiczne rozszerzanie zakresu produkcji; ten proces nabiera cech reakcji autokatalitycznej. Z dokonanego tu przeglądu pobieżnego postępów organicznej współczesnej syntezy przemysłowej, chciałbym wysnuć odpowiedź na wciąż nasuwające się pytanie: dlaczego to Polska prawie nie posiada przemysłu organicznego?

Widzieliśmy, iż przemysł organiczny jest pełnowartościowym wówczas, gdy stanowi gęsty splot rozlicznych, wzajemnie od siebie zależnych produkcji, gdy jest wszechstronnie rozbudowany, gdy mu nie brakuje tych licznych odnóg, podsycających nawzajem dalszą jego rozbudowę. Obok surowców podstawowych, będących najczęściej odpadkiem innych, prostszych przemysłów, potrzebne są dlań wagowo duże ilości ciężkich chemikaliów pomocniczych, kwasu siarkowego, przeważnie w postaci wysokowartościowego oleum, a dalej kwasów azotowego, solnego, sody, ługu, chloru. Wszak syntetyczny przemysł jest niejako koroną całej wytwórczości; wymaga przeto silnej podbudowy ciężkiego przemysłu nieorganicznego, potrzebna mu jest abundancja tych jego wytworów, których wymaga synteza.

Stworzenie u nas zakładów wielkiej syntezy węglowodorów da krajowi drugą istotną podstawę w postaci surowca alifatycznego i uzupełni obecne źródła surowcowe, w postaci smoły koksowniczej, dostarczającej materiału cyklicznego. Racjonalny przerób tych obu surowców winien stać się gwarancją rychłego skrzepnięcia i stopniowego usamodzielnienia się przemysłu syntetycznego. Tym życzeniem pod adresem „Polskich Zakładów Syntetycznych" zamykam te rozważania.

WOJCIECH ŚWIĘTOSŁAWSKI

RZUT OKA NA ROZWÓJ CHEMII FIZYCZNEJ*)

A Glance on the Development of the Physical Chemistry

Przedmiot chemii fizycznej. Bezprzykładnie szybki rozwój nauk ścisłych i stosowanych połączony jest z bardzo znacznym wzajemnym przenikaniem się nauk do siebie pokrewnych. Nie tylko korzystamy z metod, aparatury, ale także z hipotez, założeń i teorii, nawet wówczas, gdy powstały one celem wytłumaczenia jakiegoś zjawiska należącego wyłącznie do jednej dziedziny wiedzy. Stąd też obserwujemy częste zjawisko występujące dawniej rzadko: zagadnieniami należącymi wyraźnie do jednej nauki zajmują się specjaliści w zakresie innych nauk. Fakt ten sprawia, że poczynają się zacierać granice oddzielające jedną naukę od innej, pokrewnej. Nie wiemy, gdzie się kończy fizyka, a zaczyna się chemia fizyczna, jak odróżnić zakres zainteresowań fizykochemika od analityka, nieorganika lub organika. Zdarza się coraz częściej, że np. fizyk zajmuje się analizą budowy związków organicznych, którymi w wieku ubiegłym zajmowali się jedynie organicy.

Aparatura i technika pomiarów fizycznych przenika coraz bardziej do pracowni chemicznych, biologicznych, fizjologicznych i medycznych. W tym samym stopniu upowszechnia się korzystanie z aparatury radiotechnicznej. Szereg metod mikroanalitycznych budzi zaciekawienie i jest stosowany przez specjalistów z fizyki doświadczalnej.

Wzajemne oddziaływanie teorii i nowych idei rozwijanych w jednej gałęzi wiedzy jest o wiele większe aniżeli w końcu ubiegłego stulecia. Stąd też wysuwane są pytania, czy te lub inne działy wiedzy o materii zaliczyć mamy do fizyki, czy też do chemii fizycznej. To samo dotyczy zacierających się granic podziału przedmiotów chemii fizycznej, analitycznej, nieorganicznej i organicznej.

W rozważaniach naszych będziemy unikali sporów kompetencyjnych. Ograniczymy raczej zakres tych działów, które zaliczymy do

*) Odczyt plenarny, wygłoszony w dniu 7. IX. 1948 r. na V Zjeździe Chemików Polskich we Wrocławiu.

typowych tematów opracowywanych pod nazwą fizykochemicznych. Takie zawężenie może wzbudzić poważne zastrzeżenia wśród fizykochemików, gdyż wielu z nich dąży do rozszerzenia ram tego, co ma obejmować przedmiot chemii fizycznej.

Do problemów, które stanowią treść badań fizykochemicznych, zaliczymy wszystkie, związane z poznawaniem statyki i kinetyki chemicznej w najszerszym rozumieniu tych wyrazów. Do nich dołączymy zjawiska energetyczne, towarzyszące lub pobudzające i podtrzymujące bieg przemian chemicznych. Stąd elektrochemia, fotochemia i termochemia, w oparciu o termodynamikę, stanowią również podstawowe działy chemii fizycznej. Do badań fizykochemicznych zaliczymy dział poznawania własności fizycznych i fizykochemicznych substancji i ich mieszanin w fazach zwartych i rozdrobnionych.

W oparciu o tę klasyfikację, badania przemian jądrowych zaliczymy do tematów fizycznych, a naukę o pierwiastkach do chemii nieorganicznej. Wykrywanie i badanie składu mieszanin uważamy za tematy należące z natury rzeczy do chemii analitycznej.

Zawężenie takie zagadnień, którymi według nas chemia fizyczna się zajmuje, nie ma oznaczać, że stroni ona od najbardziej wszechstronnego użycia aparatury fizycznej. Przeciwnie, wchłaniamy dziś wszystkie wiadomości o nowej technice badań fizycznych i korzystamy z niej coraz bardziej, wiedząc, że wszelkie dalsze ulepszenie w metodyce pracy doświadczalnej rozszerza pole naszych możliwości poznawania zjawisk i praw natury.

Termodynamika procesów fizykochemicznych. Wobec imponujących zdobyczy w zakresie przemian jądrowych i odkrywających się wielkich możliwości nowych kierunków rozwoju wszystkich dziedzin wiedzy z astronomią i fizyką na czele, przeszło może niespostrzeżenie usystematyzowanie i uporządkowanie metody samego wykładu i ujednostajnienie symboli w wykładzie termodynamiki procesów fizykochemicznych. Dzięki licznym badaniom nad ciepłem właściwym, ciepłem parowania, nad widmami absorpcyjnymi, wreszcie wynikom mechaniki statystycznej, doszliśmy do ułożenia tablic, umożliwiających obliczenia entropii ciał indywidualnych w obszarze dość znacznych zmian parametrów termodynamicznych. Aby do tego tematu w innym miejscu nie wracać, zaznaczymy, że badania spektroskopowe gazów o budowie najprostszej dostarczyły termochemii podstawowych danych do obliczenia ciepła tworzenia się wiązań atomowych licznego szeregu związków organicznych i nieorganicznych. Poznano również efekty energetyczne, związane z po-

budzeniem atomów i destruktów cząsteczkowych, oraz energię potrzebną do oderwania jednego lub większej liczby elektronów od atomu lub rodnika. Oznaczono odległości pomiędzy węzłami siatki krystalicznej, energię tworzenia się tej siatki utworzonej z pojedynczych lub złożonych jonów. Zbadano szereg wolnych elektroobojętnych lub naładowanych destruktów cząsteczek chemicznych i w ten sposób ugruntowano wiadomości nasze o budowie cząsteczek i jonów. O takim postępie marzyć nie mogli fizycy i chemicy ubiegłej epoki, zwłaszcza zaś ta ich generacja, która jeszcze na początku tego stulecia, bo przed r. 1907, usiłowała wyrugować z podręczników i wykładów pojęcia atomu i cząsteczki i chciała złożyć do lamusa wszelkie hipotezy o nieciągłej budowie materii.

W chwili obecnej nie tylko chemicy, ale nawet i termodynamicy korzystają w pełni z teorii atomistycznej, a młode pokolenie kształci się w warunkach, w których powoływanie się na dawne prądy filozoficzne budzić może jedynie zdziwienie, że próba usunięcia hipotezy atomistycznej brana była kiedyś na serio.

Badanie budowy ciał. Pod koniec zeszłego wieku zainicjowane zostały nowe kierunki badania materii. Zjawiska promieniotwórczości oraz zastosowanie do badań promieni Roentgena stworzyło podstawy do nowych eksperymentów, które się rozwinęły dopiero na początku obecnego stulecia. Skutki tych wiekopomnych odkryć doprowadziły, jak wiadomo, do wykrycia licznych właściwości jąder atomowych i bardzo licznych ich przekształceń, do ich pękania i rozkruszania włącznie, co wprowadziło całą naukę o przyrodzie na nowe tory.

Elektronowo-jądrowa nauka o budowie atomów i cząsteczek chemicznych, poznanie rozmiarów atomów i jonów, zbadanie dipoli i zmierzenie momentów dipolowych, powiązanie wewnętrznych przekształceń atomów i cząsteczek chemicznych z absorbowaniem i emitowaniem promieni elektromagnetycznych, wszystko to zrewolucjonizowało naszą wiedzę współczesną i odkryło nowe drogi do poznawania tajemnic, które przed czterdziestu laty były zupełnie poza zasięgiem naszych możliwości.

Technika badania budowy i rozmieszczenia elementów składających cząsteczkę chemiczną, a czasem skupień utworzonych z większej liczby cząsteczek, rozwinęła się tak znacznie, że trudnoby było omawiać je na tym miejscu. Zjawiska ugięcia promieni X lub elektronów, badanie rozmaitych destruktów cząsteczek, zastosowania mikroskopu elektronowego, rozwinięcie najsubtelniejszych ba-

dań spektroskopowych — wszystkie te metody dały nieocenione usługi fizykom i chemikom. Prace skierowane do poznania budowy całego świata materialnego posuwają się obecnie nader szybko. Prowadzenie jednak tych badań wymaga bardzo kosztownej i wszechstronnie rozwiniętej aparatury, powstaje więc dla nas zagadnienie, jak należy prowadzić pracę na uczelniach akademickich, aby mieć gotowe i dobrze przygotowane kadry specjalistów do wykonywania tego rodzaju badań. Zagadnieniami tymi zajmować się tu nie będziemy.

Elektronowo-jądrowa budowa materii zapanowała dziś wszechwładnie. Teoria kwantów panuje niepodzielnie, a nowe teorie z mechaniką kwantową na czele wymagają od młodego pokolenia doskonałego przygotowania matematycznego. Starsze pokolenie nie zdoła dotrzymać kroku w tym dążeniu do interpretacji teoretycznych wyników obserwacji doświadczalnych.

Prawa graniczne. Nikt w ciągu ostatnich generacji chemików nie wątpił, że, z nielicznymi wyjątkami, prawa przez nas wykryte należą do praw granicznych. Znaczy to, że za pomocą tych praw nie możemy obliczyć dokładnie parametrów termodynamicznych ani też innych zmiennych w układzie. Są to więc prawa przybliżone, znajdujące swe zastosowanie dopiero w granicznym rozcieńczeniu. Dokładne oznaczenie odchyleń od praw granicznych pobudziło badaczy do wprowadzenia szeregu poprawek. W ten sposób np. powstało równanie van der Waalsa, a za nim wiele innych równań stanu gazowego. Bardziej szczegółowe badania wykazały, że tą drogą nie uzyskuje się całkowitego rozwiązania zagadnienia. Po licznych nieudanych próbach zrezygnowano z poprzednio obranej drogi. Cofnięto się więc z powrotem do używania wzorów prostych, odtwarzających matematycznie prawa graniczne, i zamiast używania stężeń rzeczywistych substancji tworzących układ, wprowadzono na wniosek G. Lewisa tzw. aktywności składników lub jonów [1]). Nie mamy pod tym względem złudzeń, że jest to kapitulacja i cofnięcie się przed niepokonanymi dotychczas trudnościami w poznaniu zachodzących zjawisk. Jesteśmy świadomi, że użycie we wzorach wartości na aktywność zamiast stężeń rzeczywistych załatwia sprawę jedynie pod względem formalnym i nie wnika głębiej w naturę zjawiska.

[1]) W przedmiocie tym ukazała się broszurka W. Tomassiego pod tytułem „Aktywność w termodynamice chemicznej", wydana w Warszawie w r. 1948, nakładem Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego.

W wyniku tego sposobu postępowania posiadamy obecnie bogaty materiał doświadczalny dotyczący współczynników aktywności cząsteczek i jonów. Korzystamy z tych liczb często, stosując proste wzory na prawa graniczne. Nie łatwo też odpowiedzieć sobie na pytanie, przez jak długi czas jeszcze będziemy posługiwali się współczynnikami aktywności. Być może rozwiązanie przyjdzie zupełnie niespodziewanie przez stworzenie teorii wyjaśniającej podstawowe zagadnienia w sposób bardziej głęboki i wnikliwy, aniżeli to czynimy obecnie.

Reguła faz i jej zastosowania. Od chwili kiedy reguła faz została rozpowszechniona, dzięki Wilhelmowi Ostwaldowi, ogłoszono liczne prace oparte całkowicie na regule faz. Dlatego też w podręcznikach i monografiach poświęconych temu zagadnieniu znajdujemy zaledwie pojedyńcze wystąpienia krytyczne co do jej powszechności, zwłaszcza jeżeli chodzi o zastrzeżenia co do warunków, w jakich zniewoleni jesteśmy regułę faz stosować w praktyce laboratoryjnej oraz w rozważaniach geologicznych, geofizycznych i innych.

Jest rzeczą zasługującą na szczególną uwagę, że nie zareagowano w sposób dość energiczny na ustęp umieszczony przez J. W. Mellora w powszechnie znanym wielotomowym dziele „Comprehensive Treatise of Inorganic and Theoret Chemistry". Mellor ujął zagadnienie stosowalności reguły faz mniej więcej w sposób następujący: Regułę tę przyjmują entuzjastycznie badacze, którzy z powodzeniem zastosowali ją w swych badaniach, inni zaś uważają ją raczej za regułę „frazesu, a nie regułę faz" (Angielska gra słów „the phrase rule and not the phase rule"). Takie drastyczne ustosunkowanie się do reguły faz Gibbsa nie było poparte żadnymi argumentami. Być może, iż Mellor uważał, że wykracza to poza granice jego dzieła.

Omawiając warunki, dla jakich reguła faz została wyprowadzona, większość autorów podręczników, a nawet dzieł obszerniejszych, zajmuje się mało analizą odchyleń, które muszą wystąpić w przypadku np., gdy układ będzie się znajdował w polu sił grawitacyjnych. Wspominając o zastrzeżeniu uczynionym przez Gibbsa, że w polu grawitacyjnym reguła faz nie ma zastosowania, autorowie podręczników chemii fizycznej twierdzą częstokroć, iż reguła jest słuszna dla dowolnej liczby poszczególnych współistniejących ze sobą faz. Jednakże w zasadzie tak właśnie nie jest. Niedawno zagadnienie to zostało przedyskutowane w przypadku, gdy układ występuje w tak

wielkiej masie, że sam dla siebie stwarza znaczne pole grawitacyjne[2]). Z dyskusji tej wypływa, że gdyby np. ziemia składała się tylko z wody, oraz gdyby jej temperatura była zbliżona do zera, układ taki składałby się z liczby faz większej aniżeli trzy. Poza tym nigdzie by się nie stykały ze sobą trzy fazy, ale warstwami po dwie. Gdyby taki układ był utrzymywany w warunkach adiabatycznych, ustaliłaby się temperatura niższa od zera i zależna od grubości warstwy lodu numer jeden. Lód VI i V znajdowałyby się w środku tak pomyślanego globu wodnego. Faza ciekła dzieliłaby warstwy lodu pierwszego i piątego. Lód piąty przedzielałby warstwę lodu szóstego i fazy ciekłej. Stąd wynika jasno, że w makro-układach reguła faz nie znajduje wcale swego zastosowania, co zresztą trzeba było przewidzieć, skoro nie stosuje się ona do układów znajdujących się w polu grawitacyjnym [3]).

W układach, w których grubości warstw poszczególnych faz nie przekraczają kilkunastu centymetrów, poprawka na temperaturę współistnienia faz ze sobą jest za duża, aby można było uważać, że fazy te znajdują się w stanie równowagi trwałej. Gradient temperatury określający tę równowagę na różnych poziomach wzdłuż linii pionowej współistniejących ze sobą faz jest możliwy do zmierzenia lub obliczenia. Wobec tego w głębi układów wielofazowych, o których mowa, zachodzić muszą również te same przekształcenia, co i w makro-układach. Stąd wysnuwamy wniosek, że punkty niezmienne układu przewidziane w regule faz są raczej punktami równowagi nietrwałej, tylko że przemiany, które w nich zachodzą pod wpływem grawitacji, przebiegają zbyt wolno, aby je można było zaobserwować w czasie dostępnym dla naszych doświadczeń.

W słynnej swej pracy Gibbs wziął pod uwagę wpływ siły ciążenia, interesowała go jednak wielkość poprawki, którą należałoby wprowadzić przy obliczaniu potencjału termodynamicznego. Fizykochemików jednak interesują same przemiany, które zachodzą w układach wielofazowych pod wpływem siły ciężkości. Zachodzące zjawiska nabierają większego jeszcze znaczenia w zagadnieniach geo-

---

[2]) W. Świętosławski, J. Chem. Education, 24, 606 (1947).

[3]) Istnieją poważne wątpliwości, czy w układzie nie będącym pod działaniem siły grawitacyjnej miałoby miejsce rozwarstwianie się poszczególnych faz. Przypuszczać należy, że napięcie powierzchniowe miałoby wówczas wpływ tak wielki, iż np. układ utworzony z kryształów lodu, wody i pary nie podlegałyby rozwarstwieniu wogóle. W tych warunkach układy koloidalne zachowałyby się inaczej aniżeli w polu grawitacyjnym.

fizycznych, geologicznych i mineralogicznych. Niejeden więc pogląd dotychczasowy na warunki tworzenia się minerałów i pokładów geologicznych należałoby zrewidować.

Niemniej ważnym zagadnieniem jest zbadanie odchyleń występujących wówczas, gdy układ składa się z rozwiniętych faz stałych i stosunkowo małych ilości substancji znajdujących się w fazie gazowej. Złożona powierzchnia faz stałych jest z reguły tak niejednorodna, że osiągnięcie równowagi przewidzianej przez regułę staje się wówczas trudne do osiągnięcia. Dlatego też reprodukowanie zjawisk staje się często zgoła niemożliwe. Wówczas to zachodzą zjawiska zbadane szczegółowo na dość licznej grupie różnorodnych obiektów w pionierskich pracach prof. J. Zawadzkiego i jego szkoły [4]). Na podstawie wyników osiągniętych w tych pracach należało z ostrożnością podchodzić do oceny wyników badań dawniejszych, liczne bowiem spostrzeżenia i uogólnienia oparte zostały na badaniu układów, w których nie zdołano osiągnąć stanu równowagi trwałej.

Poważne trudności w stosowaniu reguły faz występują również w tych przypadkach, w których nie podobna w ogóle zdefiniować, czy mamy do czynienia z fazami fizycznie jednorodnymi w całej ich masie. Nie uporządkowane siatki krystaliczne są typowymi przykładami takich układów [5]).

Mówiąc zatem ogólnie, znajdujemy się w okresie dokonywania rewizji tego, co dawniej uważano za niezachwiane i pewne, gdyż było oparte na zbyt dosłownej interpretacji reguły faz.

Przytoczonych faktów jest zbyt wiele, aby można było uważać regułę faz za niewzruszoną podstawę do analizy zjawisk zachodzących w układach wielofazowych, zwłaszcza wieloskładnikowych. Ostrożność w stosowaniu reguły faz powinna nas obowiązywać nawet wówczas, gdy wpływ sił grawitacyjnych jest znikomy. Wpływu tego jednak pominąć nie można, gdy się rozważa przemiany, które zaszły lub zachodzą w głębi skorupy ziemskiej lub w głębi gwiazd. Niejedno uogólnienie w tej dziedzinie należałoby poddać szczegółowej rewizji.

[4]) J. Zawadzki ogłosił wspólnie ze współpracownikami szereg artykułów w „Rocznikach Chemii", w Biuletynach Polskiej Akademii Umiejętności oraz w szeregu czasopism zagranicznych. Ostatnio ukazała się jego praca w zeszycie jubileuszowym J. A. Hedyalla, Göteborg (1948 r.), podająca w skrócie wyniki jego badań.

[5]) W. Trzebiatowski zreferował prace nad tym zagadnieniem na walnym zgromadzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego w r. 1948. Odczyt ogłoszony był w Rocznikach Chemii.

W związku z zagadnieniami związanymi ze stosowaniem reguły faz zainteresowanie budzą badania układów pod dużymi ciśnieniami. Prace amerykańskiego uczonego Bridgemana i jego szkoły, oraz francuskiego J. Basseta są dlatego ciekawe, że zbliżają nas nieco do wielkich ciśnień występujących w głębi Ziemi i gwiazd. Zachowanie się substancji pod ciśnieniami dochodzącymi do 150.000 atmosfer, z możliwością doprowadzenia do 500.000 atm. jest nie tylko ciekawe, ale pobudzające do zastosowań praktycznych.

Procesy kontaktowe i kataliza. Mając w pamięci prace prof. J. Zawadzkiego i licznych innych autorów zmierzających do poznania zjawisk adsorpcji, dochodzimy do lepszego zrozumienia słuszności hipotezy wysuniętej w roku 1925 przez H. S. Taylora. W myśl tej hipotezy, na kontaktach przyspieszających bieg reakcji chemicznych powinny istnieć ośrodki szczególnie aktywne. Na nich to głównie odbywają się reakcje kontaktowe.

Niejednolitość, fizyczne i strukturalne zróżnicowanie elementów budowy faz stałych krystalicznych i niekrystalicznych łączy się w sposób ścisły ze wszystkimi zjawiskami powierzchniowymi począwszy od adsorpcji, a kończąc na typowych przykładach chemisorpcji. W chwili obecnej prowadzi się atak frontalny jednocześnie z wielu stron w celu wyjaśnienia zjawisk znanych pod nazwą katalizy od lat blisko stu pięćdziesięciu. Przodującą rolę w tych pracach odgrywają dziś uczeni amerykańscy i rosyjscy. Wymienimy zaledwie kilka nazwisk czołowych, jak: Beeck, Bałandin, Wheeler, Kobozew, Rubinstein, Rogiński, Twigg, Mathieu i inni.

Metody stosowane przez poszczególnych badaczy do rozwiązania zagadnienia katalizy są różne, ale we wszystkich pracach teoretycznych nad wyjaśnieniem istoty zjawiska sposób podejścia do zagadnienia jest zbliżony. Przede wszystkim w pracach tych bez wyjątku przyjmuje się za podstawę hipotezę Taylora o istnieniu ośrodków aktywnych na powierzchni kontaktów. Poza tym wszyscy badacze usiłują powiązać ze sobą odległości pomiędzy elementami budowy kontaktów z odległościami pomiędzy atomami lub grupami atomów substratów reakcji. Prace prowadzone są w założeniu, że dążyć należy do fizycznego wytłumaczenia procesów, jakie zachodzą na powierzchni kontaktów. Struktura więc krystaliczna lub bezpostaciowa kontaktów, odległości pomiędzy węzłami siatki krystalicznej lub pomiędzy zagęszczeniami aktywnych centrów pokrywających nośnik, ciepło adsorpcji i jego zależność od stopnia wysycenia ośrodków

aktywnych kontaktu — wszystkie te dane brane są obecnie w rachubę przy porównywaniu aktywności poszczególnych kontaktów.

Istnieją też w tych pracach poważne niedomówienia, gdyż żaden z badaczy nie wypowiedział swego ostatniego słowa. Czekamy też z niecierpliwością na ukazanie się nowych monografii poświęconych temu tematowi[6]). Zapowiedziana jest między innymi monografia Beećka i Wheelera, którą się drukuje w Princeton University Press.

Wysoka precyzja, subtelność stosowanych metod i wielostronność obserwacji wzbudzają nadzieję, że problem czekający tak długo na swoje rozwiązanie doczeka się ostatecznego sformułowania tez i warunków, w jakich kontakty dla rozmaitych reakcji sporządzane być mają. Dręczy też nas pytanie, w jaki sposód zdołamy wytłumaczyć, że kontakt w równej mierze przyspiesza reakcje odwracalne w obu kierunkach, jeżeli bowiem odległości pomiędzy atomami kontaktu będą dopasowane do odległości pomiędzy elementami budowy substratów reakcji, to zdarzyć się może, że nie będą one dopasowane do odpowiednich odległości elementów budowy produktów reakcji.

Chromotografia i wymiana kationów i anionów. Nie możemy nie wspomnieć o wielkim postępie dokonanym w dziedzinie chromatografii oraz stosowania substancji zdolnych do wymian kationów i anionów. Ze względu na wzrastające znaczenie teoretyczne i praktyczne wszystkich środków prowadzących do oddzielenia lub rozdzielenia złożonych układów, temat selektywnej sorpcji w całej swej rozciągłości budzi wielkie zainteresowanie fizykochemików, a liczba prac badawczych wzrasta z dnia na dzień. Chemia powierzchniowa wogóle wchodzi w nowe stadium rozwoju.

Związki krzemo-organiczne i fluorowe. Wspomnieć należy również o wzrastającym znaczeniu dokładnego poznania osobliwych i ciekawych własności fizykochemicznych związków krzemo-organicznych oraz organicznych pochodnych fluorowych, zwłaszcza zaś fluorochlorowych. Znaczenie praktyczne szeregu tych substancji, lub ich mieszanin, doprowadzi do tego, że w drugim rzucie uprzemysłowienia Polski będziemy musieli produkować chociażby niektóre z tych związków. Stąd nie powinniśmy pomijać sposobności, aby wykształcić poza granicami Polski kilku specjalistów w tej dziedzinie.

Uwagi końcowe. Należy zaznaczyć, że nie rozczarowanie spowodowane zbyt pochopnym uznaniem praw granicznych i reguł za

[6]) Niedawno ukazała się monografia rosyjska na ten temat.

ścisłe, ale inne przyczyny budzą w nas — przyrodnikach obecnie stan pewnego niepokoju i tęsknoty za bardziej głęboką i istotną prawdą o wszechświecie, jego początku i spodziewanym końcu. Przyczyna tych nastrojów tkwi w coraz to wyraźniej zarysowującej się świadomości, że w miarę postępu wiedzy naszej, nie zmniejsza się, lecz poważnie wzrasta liczba tajemnic przyrody, nie tylko jeszcze nie wyjaśnionych, ale bardzo skrzętnie przed nami ukrytych. Dotyczy to wszystkich trzech podstawowych dziedzin wiedzy, a więc nauki o materii, wiedzy o świecie roślinnym i zwierzęcym, oraz o istotach obdarzonych życiem psychicznym.

Dzięki zawrotnemu rozwojowi nauki o jądrach atomowych i ich przemianach, o izotopach promieniotwórczych i niepromieniotwórczych przeżywamy okres wielkiego rozkwitu nauki o budowie materii w ogóle. Zarówno starzy jak i młodzi porwani zostali przez wir wypadków i głęboko przeżywają każde nowe odkrycie z zakresu przemian jądrowych. Gdy jednak przejdziemy do prób głębszej analizy zjawisk zachodzących w głębi gwiazd i mgławic, gdy rozważamy, jakie własności posiadać powinny pierwiastki chemiczne w temperaturach sięgających dziesiątków milionów stopni, pod ciśnieniami przekraczającymi miliony razy nasze możliwości ziemskie, gdy rozważamy wreszcie przyczynę powstawania promieni kosmicznych i powstawania gwiazd karłów, dochodzimy do wniosku, że wiedza nasza o własnościach materii jest jeszcze bardzo niedostateczna. Gdybyśmy jednak zdołali, opierając się na naszej wiedzy współczesnej, wytłumaczyć z pewnym stopniem prawdopodobieństwa to, co się dzieje i działo w zawrotnej długotrwałości epok astronomicznego bytowania świata, nie zbliżylibyśmy się do wyjaśnienia przyczyny i warunków tworzenia się prapoczątku bytu, ani też do zrozumienia tego, do jakiego końca zmierza to bytowanie materii martwej we wszechświecie.

Drugą ważną sferą naszego zainteresowania są zjawiska związane z życiem roślin i zwierząt. Musimy się przyznać szczerze, że nie za wiele posiadamy wiedzy o mechanizmie tych procesów, które zachodzą w ustrojach roślinnych i zwierzęcych, niezależnie, czy będzie chodziło o wiedzę biologa, fizjologa, czy też fizykochemika. Procesy te związane są ściśle ze sferą zewnętrzną atomów, a więc jądra atomowe odgrywają tu rolę pośrednią. Zdawałoby się, że ta okoliczność ułatwi sprawę zbadania przemian chemicznych, które zachodzą w granicach temperatur i ciśnień najbardziej dostępnych naszemu badaniu. Musimy szczerze wyznać, że jako fizykochemicy

nie zdołaliśmy zbliżyć się nawet do wyjaśnienia mechanizmu nieustannie przebiegającej syntezy i rozkładu substancji organicznych w wąskich granicach temperatur od + 4° do +40° C. Jakże brutalne są nasze warunki laboratoryjne, w których prowadzimy rozkład lub syntetyzujemy substancje organiczne. Gdybyśmy upodobnili procesy zachodzące w ustrojach żywych i w nas samych do koronkowej lub szydełkowej roboty, to metody laboratoryjne należałoby porównać z układaniem sterty ze słomy za pomocą wideł.

Na razie nic nie wskazuje, abyśmy się posunęli naprzód w kierunku poznania lub naśladowania przemian chemicznych zachodzących w organizmach żywych. Nie potrafimy przeprowadzić żadnej syntezy podobnej do tych, jakie wykonywają żyjące stworzenia i rośliny od milionów lat z największym pożytkiem dla swego gatunku.

Ten stan rzeczy boli nas, fizykochemików, szczególnie, gdyż dotyczy poznania teorii przemian chemicznych w oparciu o zjawiska oddziaływania kierunkowego sił międzycząsteczkowych.

Optymistą będzie ten, ktoby mniemał, że badając zjawiska selektywnej adsorpcji, wymiany jonowej na powierzchni odpowiednich syntetyzowanych przez nas żywic lub poznając własności dipoli, otwieramy sobie drogę do poznania przemian fizykochemicznych świata roślinnego i zwierzęcego. Radzibyśmy byli, gdyby tak być miało, jednakże i w tym przypadku bylibyśmy jeszcze bardzo daleko od celu, który stawia sobie ambitna ludzkość.

Jak istotnie daleko znajdujemy się np., od poznania środków, jakimi posługują się organizmy zwierzęce w walce przed inwazją substancji, których nie chcą dopuścić w głąb swego ciała, przekonać się możemy na przykładzie ryb. Fakt, że ciało ryby morskiej zawiera w sobie znacznie mniejsze ilości chlorku sodu aniżeli woda morska, znany być musiał od dawna ichtiologom. Znali go zapewne również rybacy. Ale dopiero podczas drugiej wojny światowej, przekonano się, że można zjawisko to wyzyskać celem ratowania rozbitków pilotów przed śmiercią wskutek braku słodkiej wody. W ekwipunku swym pilot morski posiadał przybory do łapania ryb. Spożywając je zdobywał przez to dostateczną ilość wody dość słodkiej, aby móc parę dni w łodzi ratunkowej na pomoc zaczekać.

Wspomnieliśmy o tym jednym z najprostszych procesów, zachodzących automatycznie bez udziału świadomości istoty żywej. Nie potrafimy go odtworzyć bez użycia dość pokaźnej ilości wymieniaczy chłonących aniony i kationy. Liczbę przykładów, wobec których fizykochemicy stają bezradni, mnożyć można bez końca. Nie jest

nam pomocna, na razie przynajmniej, szybko rozwijająca się wiedza, która w ciągu ostatnich trzech generacji poczyniła mimo wszystko poważne postępy.

Trzecią grupę tajemnic przyrody stanowią przejawy życia psychicznego zwierząt, a zwłaszcza rodzaju ludzkiego. Musimy się przyznać szczerze, że w tej dziedzinie fizykochemicy nie mają jeszcze nic do powiedzenia, mimo że jesteśmy świadomi tego, iż dalsze przenikanie metod fizycznych i chemicznych może nas zbliżyć z czasem do wzięcia czynnego udziału w rozwiązywaniu zagadnień, w których równorzędność występowania zjawisk psychicnych i materialnych zdaje się nie budzić wątpliwości.

W chwili obecnej znamy liczne substancje, zdolne, w małych nawet dawkach, do pobudzania lub obniżania czynności związanych ze zjawiskami psychicznymi, ale stoimy jeszcze wciąż wobec braku metod umożliwiających ustalenie chociażby granic i miejsca, gdzie się kończy działanie czynników materialnych, a gdzie się zaczyna działanie czynników duchowych. Zapewne w przyszłości fizykochemicy przyjmą czynny udział w wyjaśnieniu niektórych przynajmniej zjawisk, które utorują drogę do poznania współzależności, czy też granicy podziału pomiędzy tymi dwoma światami zjawisk.

Z krótkiego przeglądu niezbadnych tajemnic przyrody martwej i żywej, przed którymi stoimy, możemy wywnioskować, że nie tylko nie znajdujemy się u szczytu, ale przeciwnie u progu poznania otaczającego nas świata, oraz procesów zachodzących w nas samych. To pewne, że ludzkość nie cofnie się przed dalszymi próbami rozwiązywania problemów, do których nie zdołała opracować metodyki badań, i może wskutek tego nie osięgnęła nic takiego, czym by się mogła istotnie poszczycić.

Musimy sobie zdawać sprawę z tego, że mimo bardzo poważnych odkryć dokonanych na różnych polach w ciągu czterech ostatnich generacji, stoimy wobec bezmiaru zagadnień i zagadek. Z postępem liczba owych zagadnień nie rozwiązanych będzie się zapewne powiększała, a nie zmniejszała. Może w tym tkwi także pewne prawo regulujące poznanie przez człowieka natury. Dlatego też zwiększać się musi liczba uczonych różnych specjalności. Mamy świadomość, że dokonane odkrycia i poznane fakty stanowią ultradrobną część tego, co pozostaje do zbadania. Pokolenie więc na-

szych młodych uczonych powinno iść w życie z tym przekonaniem, że nie zbraknie mu tematów do opracowania. Musi się nauczyć łowić słodkie ryby poznania w słonym morzu oczekujących je zawodów, rozczarowań i goryczy, gdyż tylko w ciężkiej walce z naturą dojść będziemy mogli kiedyś do poznania trapiących nas zagadek i niepewności.

IGNACY ZŁOTOWSKI

IZOTOPY TRWAŁE I PROMIENIOTWÓRCZE W NAUCE I TECHNICE*)

Stable and Radioactive Isotopes in Science and Technics.

WSTĘP

Zagadnienie otrzymywania oraz praktycznego wykorzystania w nauce i technice czystych izotopów pierwiastków chemicznych jest bezsprzecznie jednym z kluczowych problemów dzisiejszej fizykochemii. Niezależnie zaś od roli, jaką ta nowa gałąź działalności techniczno-naukowej odegra w dalszym rozwoju wiedzy ścisłej i stosowanej, osiągnięte dotychczas rezultaty stanowią doskonałą ilustrację dwu, tak często ostatnio dyskutowanych społecznych aspektów badań naukowych: roli nauki w technice wojennej oraz doniosłości ścisłej współpracy pomiędzy poszczególnymi działami wiedzy, a w szczególności pomiędzy nauką i techniką.

Niespełna tydzień temu zgromadzeni w tej samej sali działacze kultury, nauki i sztuki z 45 krajów ostrzegali intelektualistów świata, że niejednokrotnie „odkrycia naukowe, które by mogły służyć dobru ludzkości, obraca się na tajną produkcję środków zniszczenia, plamiąc i podważając wysokie powołanie nauki".

Tragiczny dla nauki fakt, że wspaniałe zdobycze w dziedzinie atomistyki, osiągnięte w ciągu ostatniego dziesięciolecia, związane były od początku z technologią broni atomowej, przesłonił na pewien czas doniosłą rolę pokojowych zastosowań nowego dorobku naukowego, a w tej liczbie całej plejady otrzymywanych na większą skalę izotopów trwałych i promieniotwórczych.

Nawet pobieżny przegląd zastosowań pokojowych otrzymanych dotąd czystych izotopów jest poważnym argumentem rehabilitującym naukę i uczonych. Jest wymownym dowodem, że myślą przewodnią pracy naukowej jest w pierwszym rzędzie ogniskowanie wysiłku twórczego dla poprawy bytu człowieka, a nie dla celów wojennego zniszczenia.

*) Odczyt plenarny wygłoszony na V Zjeździe Chemików Polskich we Wrocławiu w dniach 5—8 września 1948 r.

Niestety pierwszym izotopem otrzymanym na skalę przemysłową, i to o nie spotykanej przedtem czystości, był izotop uranu — U-235, stanowiący materiał wybuchowy pierwszej bomby atomowej. To wojenne zastosowanie czystego izotopu uranu jest powszechnie znane. Lecz ten sam izotop U-235 jest także zasadniczym ogniwem w procesie wyzwalania energii atomowej nie w sposób wybuchowy, ale dla celów przemysłowych. Ponadto zaś istnieje cały szereg innych — poza uranem — izotopów promieniotwórczych i trwałych, które, otrzymywane w większych ilościach, znalazły już liczne zastosowania pokojowe, a w wielu przypadkach umożliwiły zapoczątkowanie zupełnie nowych dziedzin badań naukowych. Tak np. promieniotwórczy izotop węgla C^{14} — zwany potocznie węglem 14 — dał możność postawienia całego szeregu nowych zagadnień naukowych i technologicznych, nie mówiąc już o epokowym znaczeniu tego izotopu dla dalszego postępu w dziedzinie fizjologii, biologii i medycyny. O znaczeniu zastosowań węgla 14 świadczy najwymowniej wypowiadany często pogląd, że wyodrębnienie izotopu C^{14} okaże się co najmniej równie doniosłe dla dalszego rozwoju nauki i techniki jak otrzymanie czystego uranu 235.

Toteż mimo iż cała ta nowa dziedzina badań rozwinęła się szczególnie dzięki swojemu powiązaniu z pracami o charakterze wojennym, dalsze zastosowania naukowe i przemysłowe poszczególnych izotopów bez wątpienia przysporzą nauce niejeden znakomity przykład pokojowego wyzyskania wiedzy przyrodniczej. A każdy taki przykład będzie jeszcze jednym dowodem, że nauka nie może być obarczana odpowiedzialnością za wykorzystywanie jej zdobyczy dla celów wojennych, gdyż te same zdobycze oddane do rąk rzeczników pokoju stają się często bezcennym skarbem dla dobra całej ludzkości.

Rozpoczęcie w Polsce prac nad otrzymywaniem i pokojowym zastosowaniem odmian izotopowych pierwiastków chemicznych należy uważać nie tylko za jedno z najbardziej palących, ale i za wyjątkowo zaszczytne zadanie polskiej fizykochemii. Nie należy się zrażać istniejącymi i nierzadko nawet poważnymi trudnościami technicznymi, gdyż istnieje olbrzymi wachlarz zagadnień w dziedzinie izotopii możliwych do rozwiązania nawet naszymi skromnymi środkami. Nie wolno byśmy pozostawali daleko w tyle za tymi wszystkimi krajami, w których badania izotopowe są tylko mniej lub więcej przypadkowym produktem ubocznym prac nad ulepszaniem broni atomowej. Bo któż utoruje pięknym zdobyczom tej nowej gałęzi nauki drogę ku tysiącom zastosowań pokojowych, jeśli nie szczerze

pokojowe, nie myślące kategoriami dalszych wojen kraje socjalizmu i demokracji ludowej.

Niejednokrotnie słyszy się pesymistyczne opinie co do możliwości zrealizowania tak śmiałych projektów badawczych w naszych warunkach finansowych, przy czym przytacza się sumę dwu miliardów dolarów, wydatkowanych przez Stany Zjednoczone na prace atomowe podczas ostatniej wojny. Pomijając już okoliczność, że suma ta wydana z iście wojenną rozrzutnością, stanowiła zaledwie równoważnik siedmiodniowych wydatków wojennych armii amerykańskiej, nie wolno zapominać, że istnieją w dziedzinie izotopów rozległe możliwości badawcze nie wymagające bynajmniej tak pokaźnych funduszów.

Czyż nie jest nad wyraz symptomatyczny fakt, że mimo zainwestowania w Stanach Zjednoczonych miliardów dolarów i wyszkolenia tysięcy pracowników naukowych, wyspecjalizowanych w badaniach atomowych, po wojnie najbardziej rewelacyjne wyniki w tej dziedzinie nauki osiągnięte zostały nie w Stanach Zjednoczonych, lecz w znacznie skromniej wyposażonych laboratoriach europejskich. O rozwoju wiedzy decydują nie tylko wielkie fundusze i liczne kadry sił technicznych, ale przede wszystkim szczere umiłowanie nauki jako podstawowego elementu dobrobytu i postępu całej ludzkości.

Drugi aspekt społeczny zagadnienia otrzymywania i praktycznego zastosowania izotopów wiąże się ze sprawą metodyki pracy badawczej.

Przez długie lata badania naukowe prowadzone były wyłącznie w ramach poszczególnych dyscyplin wiedzy przyrodniczej. Sprzyjał temu zarówno stosunkowo nieskomplikowany charakter poruszanych zagadnień jak i bardzo luźny związek pomiędzy pracą uczonego a życiem ekonomicznym kraju. W miarę jak poszczególne zagadnienia naukowe zaczęły wykraczać poza krąg jakiejś jednej nauki, czy to ze względu na konieczność stosowania metod doświadczalnych zaczerpniętych z innych dziedzin, czy to z racji pojawiających się zastosowań praktycznych jakiegoś wyniku naukowego na zupełnie nowym terenie, coraz silniej zacierały się w pracy badawczej granice pomiędzy przedmiotami studiów. Fizyk musiał coraz częściej korzystać z pomocy matematyka, chemika, inżyniera elektryka czy biologa. Chemik prawie co krok napotykał na problemy, leżące w obrębie fizyki czy matematyki. Każde niemal badania z dziedziny biologii czy medycyny wymagały pomocy fizyka czy chemika. A wreszcie wszystkie prace badawcze wymagając coraz bardziej złożonych instalacji i coraz dokładniejszych metod pomiarów, uzależniały się

w coraz to większej mierze od ogólnego postępu wiedzy technicznej. W tych warunkach stary system podziału badań naukowych według przedmiotów zaczął powoli ustępować miejsca nowej metodyce pracy badawczej według zagadnień.

Określone zagadnienie stawało się ogniskiem skupiającym wszystkich, potrzebnych do jego rozwiązania specjalistów. Praktyczne wyzwolenie na większą skalę energii atomowej zawdzięczamy w pierwszym rzędzie jak najściślejszej współpracy wszystkich prawie gałęzi nauk przyrodniczych z jednej strony oraz idealnej koordynacji nauki i techniki — z drugiej.

Lecz może najlepszym przykładem wyników tak szeroko pojętej koordynacji i współpracy na terenie zagadnień atomowych są osiągnięcia w dziedzinie otrzymywania — i to w wielu wypadkach na skalę techniczną — całej plejady czystych izotopów od najlżejszego wodoru o liczbie atomowej jeden aż do najcięższych transuranowców włącznie. Z drugiej zaś strony otrzymane izotopy znalazły już w chwili obecnej szeroki wachlarz zastosowań, obejmujący prawie wszystkie dziedziny nauki czystej i stosowanej od geologii i gleboznawstwa poprzez fizykę, chemię i metalurgię do agronomii, biologii i medycyny. Zarówno promieniotwórcze jak i trwałe odmiany izotopowe pierwiastków chemicznych stanowią dziś jedno z najcenniejszych narzędzi pracy uczonego, technologa czy lekarza.

Zjawisko izotopii. Zanim przejdziemy do omówienia metod otrzymywania czystych izotopów, w kilku słowach przypomnę, na czym polega samo zjawisko izotopii pierwiastków chemicznych i jaka jest w obecnym stanie nauki jego teoretyczna interpretacja. Jak wiadomo, własności chemiczne atomów danego pierwiastka zależą głównie od liczby i konfiguracji elektronów atomowej powłoki zewnętrznej. Ponieważ z drugiej strony prawie wszystkie cechy powłoki elektronowej są zupełnie niezależne od masy jądra atomowego, a stanowią wyłącznie funkcję jego ładunku, każdy pierwiastek chemiczny może być (w pierwszym przybliżeniu) zdefiniowany za pomocą liczby Z, wyrażającej ładunek dodatni jądra atomowego (równy co do wartości liczbie elektronów powłoki zewnętrznej), a tym samym numer porządkowy danego pierwiastka w układzie periodycznym Mendelejewa.

Jednak tak zdefiniowane pierwiastki chemiczne posiadają też różne ciężary atomowe i w rzeczywistości układ periodyczny Mendelejewa oparty był początkowo na uszeregowaniu pierwiastków według rosnących ciężarów atomowych. Występujące zaś trzy pozorne

nieprawidłowości, polegające na tym, że w trzech miejscach w układzie periodycznym własności odnośnych pierwiastków zadecydowały o umieszczeniu pierwiastka o niższym ciężarze atomowym przed pierwiastkiem o wyższym ciężarze atomowym, uważane były przez szereg lat za dziwne wyjątki od przyjętej reguły. Dopiero wprowadzenie pojęcia liczby porządkowej, dającej się oznaczyć eksperymentalnie niezależnie od ciężaru atomowego pierwiastka, pozwoliło na teoretyczne uzasadnienie słuszności umieszczenia w tablicy Mendelejewa argonu o ciężarze atomowym 39,944 i liczbie porządkowej 18 przed potasem o ciężarze atomowym 39,096, lecz liczbie porządkowej 19, kobaltu o ciężarze atomowym 58,94 i liczbie porządkowej 27 przed niklem o ciężarze atomowym 58,69, lecz liczbie porządkowej 28 oraz telluru o cięż. at. 127,61 (Z = 52) przed jodem o cięż. at. 126,92 (Z = 53) przy założeniu, że kolejność pierwiastków w układzie periodycznym uwarunkowana jest w rzeczywistości ich liczbami porządkowymi, a nie ciężarami atomowymi. Jednocześnie zaś fakt, że poza wymienionymi trzema wyjątkami uszeregowanie pierwiastków według ciężarów at. zbiega się z uszeregowaniem według liczb porządkowych wskazywał niedwuznacznie na to, że obie te wielkości są ze sobą w jakiś sposób związane przyczynowo.

Jeżeli ciężar atomowy tlenu przyjąć za 16, wówczas ciężary atomowe większości pierwiastków są wartościami niezbyt różniącymi się od liczb całkowitych. Okoliczność ta skłoniła do przypuszczeń, że być może ciężary atomowe wszystkich pierwiastków są wielokrotnością całkowitą ciężaru atomowego najlżejszego pierwiastka-wodoru, dla którego w systemie O = 16 wypadała wartość bardzo bliska jedności (H = 1,008). Należało jednak jeszcze wytłumaczyć genezę ciężarów atomowych pierwiastków takich jak chlor (35,46), cynk (65,38) czy miedź (63,57). Właściwą drogę ku wyjaśnieniu źródła tak znacznych odchyleń od liczb całkowitych wskazały dopiero badania ciał promieniotwórczych.

Ostatecznym produktem rozpadu każdej z trzech rodzin naturalnych pierwiastków promieniotwórczych jest niepromieniotwórczy ołów. Zarówno oznaczenia eksperymentalne ciężarów atomowych tych trzech rodzajów ołowiu, jak i obliczenia oparte na ciężarach atomowych produktów wyjściowych i znanych we wszystkich przypadkach schematach przemian promieniotwórczych prowadziły do wniosku, że ołów uranowy ma ciężar atomowy 206, ołów aktynowy — 207, a ołów torowy — 208 (liczby zaokrąglone). Poza tym wszystkie te gatunki ołowiu odznaczały się tymi samymi własnościami chemicz-

nymi. Stanowiły więc trzy odmiany tego samego pierwiastka chemicznego o różnych ciężarach atomowych. Odmiany takie nazwano izotopami.

Wprowadzenie pojęcia izotopów pozwoliło od razu na sformułowanie konsekwentnej teorii ciężarów atomowych. Wnet po wykryciu izotopów ołowiu udało się udowodnić doświadczalnie, że w przypadku szeregu innych pierwiastków również występuje po kilka odmian izotopowych. W roku 1913 J. J. Thomson, korzystając ze swojej metody paraboł, wykazał istnienie dwu izotopów neonu o zaokrąglonych (do najbliższej liczby całkowitej) masach atomowych 20 i 22, a niespełna rok później Aston opracował metodę spektrografu masowego, przy pomocy której można się było przekonać, że wszystkie pierwiastki o ciężarach atomowych, różniących się znacznie od liczb całkowitych, posiadają co najmniej po dwa izotopy, przeważnie zaś nawet więcej. Przy czym w kilku najprostszych przypadkach można było udowodnić, że izotopy te występują zawsze w praktycznie tym samym stosunku niezależnie od pochodzenia materiału, zawierającego dany pierwiastek. Oznaczone chemiczne ciężary atomowe okazały się więc w rzeczywistości średnimi arytmetycznymi udziałów mas atomowych poszczególnych izotopów. Tak np. dwa izotopy chloru o masach atomowych 35 i 37, występując zawsze w stosunku ok. 3:1, dają w rezultacie dla ciężaru atomowego chloru wartość 35,45.

W miarę udoskonalenia techniki spektroskopii mas przekonano się, że zjawisko izotopii ma charakter zupełnie ogólny, że w rzeczywistości wszystkie bez wyjątku pierwiastki chemiczne stanowią mieszaniny kilku odmian izotopowych. Ponadto zaś stwierdzono, że nierzadko jeden lub kilka izotopów danego pierwiastka odznacza się własnościami promieniotwórczymi.

Wyjaśnienie źródła zjawiska izotopii jest bezpośrednią konsekwencją przyjętej obecnie teorii budowy atomu, a w szczególności koncepcji na temat wewnętrznej struktury jądra atomowego. W każdym jądrze atomowym przyjmujemy istnienie pewnej liczby protonów i neutronów. Liczba protonów określa dodatni ładunek elektryczny jądra i tym samym liczbę elektronów w zewnętrznej powłoce atomu, wskutek czego w rzeczywistości decyduje o charakterze chemicznym danego pierwiastka. Suma protonów i neutronów w jądrze określa liczbę atomową danego rodzaju atomów. Jak się okazuje, z daną liczbą protonów może współistnieć większa lub mniejsza liczba neutronów. Odmiany atomowe, których jądra zawierają tę samą liczbę

protonów, a różne liczby neutronów są izotopami tego samego pierwiastka w układzie periodycznym Mendelejewa.

Nie wdając się w głębszą analizę istoty sił wewnątrzjądrowych, można się przekonać doświadczalnie, że liczba współistniejących neutronów i protonów waha się w dość szerokich granicach. Gdy jednak liczba neutronów jest zbyt wysoka lub zbyt niska w stosunku do liczby protonów, aby zapewnić trwałość całego układu, często powstaje izotop nietrwały danego pierwiastka, ulegający rozpadowi promieniotwórczemu.

Spośród znanych obecnie 96 pierwiastków chemicznych, 81 ma przynajmniej jeden izotop trwały, a 15 posiada izotopy promieniotwórcze o długich okresach półtrwania, jak np. uran, rad czy tor. Ogółem wyodrębniono dotychczas około 275 izotopów trwałych oraz ponad 500 promieniotwórczych. Z tych ostatnich zaledwie niecałe 10 procent (45) występuje w stanie wolnym w przyrodzie.

Przez długie lata definicję pierwiastka chemicznego wiązano z jednoznacznym pojęciem ciężaru atomowego. Wszystkie atomy danego pierwiastka uważane były za niezmienne i absolutnie jednakowe. Momentem przełomowym w atomistyce było odkrycie pierwiastków promieniotwórczych, ukoronowane w roku 1903 doświadczalnym dowodem Rutherforda, że cząstki alfa radu są niczym innym niż jądrami atomów niedawno odkrytego przez Ramsaya pierwiastka helu. Pierwiastek chemiczny utracił cechę niezmienności. Jednocześnie zaś stwierdzenie istnienia kilku odmian izotopowych tego samego pierwiastka zmusiło do radykalnej rewizji pojęcia ciężarów atomowych. Obok chemicznych ciężarów atomowych, wyrażających stosunek przeciętnej masy wszystkich występujących w stanie naturalnym izotopów danego pierwiastka do przeciętnej masy trzech izotopów tlenu O^{16}, O^{17}, i O^{18}, przyjętej za 16 (udział masy każdego izotopu jest oczywiście proporcjonalny do jego procentowej zawartości w mieszaninie) należało wprowadzić pojęcie fizycznych ciężarów atomowych, stanowiących miarę względną mas atomów poszczególnych izotopów, w stosunku do przyjętej za 16 masy atomowej izotopu tlenu O^{16}.

Z punktu widzenia izotopii pierwiastków chemiczne ciężary atomowe można traktować tylko jako pewne wartości przybliżone. Opierają się one bowiem na niezupełnie ścisłym założeniu, że względna zawartość poszczególnych izotopów w występujących w przyrodzie mieszaninach jest wartością stałą. Dokładne pomiary za pomocą spektrografu masowego dowiodły niezbicie, że zawartości te wahają

się często w granicach kilku procent, w przypadku zaś izotopów wodoru stosunek stężeń H^1 do H^2 waha się w pomiarach różnych autorów w granicach od 5.000 do 6.000.

Również założenie, że własności danego rodzaju atomów uwarunkowane w pierwszym rzędzie budową zewnętrznej powłoki elektronowej są zupełnie niezależne od masy jądra atomowego, okazało się tylko pierwszym przybliżeniem. W rzeczywistości ścisłe scharakteryzowanie określonego rodzaju atomów wymaga uwzględnienia zarówno liczby porządkowej Z jak i liczby atomowej A. Dopiero obie te liczby razem wzięte definiują jednoznacznie daną odmianę podstawowych rodzajów materii*). Tym niemniej jednak różnice własności atomów o tej samej liczbie porządkowej Z, a różnych liczbach atomowych A są stosunkowo tak subtelne, że mimo ostatnich postępów w dziedzinie fizyki i chemii jądrowej, przeważająca liczba zagadnień chemicznych, fizykochemicznych i biologicznych uwzględnia wyłącznie podział podstawowych rodzajów materii według pierwiastków chemicznych, oznaczonych kolejnymi liczbami porządkowymi w tablicy Mendelejewa.

Wskaźniki izotopowe. Fakt, że izotopy pierwiastka o tej samej liczbie porządkowej posiadają w pierwszym przybliżeniu te same własności chemiczne i biochemiczne, zadecydował o powstaniu nowej gałęzi techniki badawczej, opartej na wykorzystaniu izotopów w charakterze tzw. wskaźników atomowych („tracers"). Celem tej nowej metody badawczej jest prześledzenie jakiegoś procesu chemicznego czy fizykochemicznego lub drogi, jaką dany pierwiastek czy związek chemiczny odbywa w obranym układzie chemicznym czy biologicznym, zawierającym znaczne ilości tego samego pierwiastka czy związku. Rozwiązanie tego rodzaju zagadnienia przyświecało uczonym od chwili zaznajomienia się ze zjawiskiem izotopii. Jeszcze w okresie manchesterskim Rutherford dyskutował podczas jednej z tradycyjnych „five o'clock teas" z Bohrem i Hevesym możliwość zbadania, jak szybko herbata, którą pili, przechodzi przez organizm ludzki. Dopiero jednak w roku 1920, Hevesy, korzystając ze wskaźników izotopowych, przeprowadził pierwsze tego rodzaju doświadczenie na samym sobie, zapoczątkowując tę przebogatą dziedzinę zastosowań nauki o izotopach.

Jak już wspominaliśmy, izotopy dzielą się na trwałe i promieniotwórcze. Tam, gdzie zależy na jak najdalej idącym podobień-

*) Pomijając oczywiście zjawisko izomerii, którym zajmiemy się w jednym z dalszych rozdziałów.

stwie własności wskaźnika oraz odpowiadającego mu pierwiastka w badanym układzie, stosuje się izotopy trwałe. Jeżeli zaś chodzi o uczulenie i uproszczenie techniki pomiarowej, bardziej wskazane jest użycie izotopów promieniotwórczych. Te ostatnie znajdują również szerokie zastosowanie wszędzie tam, gdzie zależy na doprowadzeniu substancji promieniotwórczej do określonego miejsca w układzie chemicznym lub biologicznym.

Jeżeli wskaźnikiem jest izotop promieniotwórczy, wówczas drogę badanego pierwiastka chemicznego w układzie wyznaczamy, śledząc towarzyszący mu efekt promieniotwórczy za pomocą precyzyjnych aparatów pomiarowych. Jeżeli zaś posługujemy się izotopem trwałym, to nieodzowne jest uciec się do którejkolwiek z metod oznaczania względnej zawartości poszczególnych rodzajów atomów w mieszaninie odmian izotopowych danego pierwiastka.

W metodyce zastosowania izotopów odróżnić więc należy dwa główne zagadnienia: a) przygotowanie produktów wzbogaconych w jakiś izotop trwały danego pierwiastka albo zawierających jego izotop promieniotwórczy oraz b) oznaczenie zawartości określonego izotopu albo stosunku stężeń kilku izotopów w danej mieszaninie.

Wzbogacanie i separacja izotopów. Wszystkie izotopy promieniotwórcze, poza nieliczną grupą występujących w stanie naturalnym w przyrodzie, otrzymuje się drogą sztucznie wzbudzanych reakcji jądrowych, których liczba przekracza już w tej chwili tysiąc. Wzbogacanie zaś pierwiastków w jakiś izotop trwały czy też wyodrębnianie poszczególnych izotopów w stanie czystym (separacja izotopów) opiera się na zrewidowanej definicji samego zjawiska izotopii. Odmiany izotopowe tego samego pierwiastka nie mają bynajmniej identycznych cech fizycznych czy chemicznych, a różnią się od siebie wszystkimi tymi własnościami, które są funkcją masy jąder poszczególnych atomów.

Zależnie od rodzaju branych pod uwagę własności odróżniamy trzy zasadnicze typy metod wzbogacania czy separacji izotopów trwałych:

1) Metody dyfuzyjne, oparte na różnicach szybkości dyfuzji odmian izotopowych tego samego pierwiastka w fazie gazowej lub ciekłej. Szybkości te zależą bezpośrednio od mas atomowych (A) i są odwrotnie proporcjonalne do $\sqrt{A}$. Rozdzielenie czystych izotopów jest oczywiście tym trudniejsze, im mniejsze są pomiędzy nimi różnice mas atomowych oraz im większe są ich bezwzględne wartości.

2) Metody elektromagnetyczne, oparte na różnicy stopnia odchylenia jonów poszczególnych izotopów w polu elektrycznym lub magnetycznym. W stałym polu elektrycznym lub magnetycznym odchylenie jonów o tym samym ładunku i tej samej szybkości początkowej jest odwrotnie proporcjonalne do ich mas.

3) Metody chemiczne, oparte na różnicach szybkości oraz stałych równowagi reakcji chemicznych poszczególnych izotopów w stanie wolnym lub w postaci związków organicznych lub nieorganicznych. Metody te znajdują praktyczne zastosowanie tylko w przypadkach izotopów pierwiastków lekkich (do potasu).

Metody dyfuzyjne separacji izotopów sprowadzić można do trzech zasadniczych typów, zależnie od rodzaju instalacji czy mechanizmu dyfuzji.

I. Pierwsza metoda dyfuzyjna Hertza, w której mieszanina izotopów w fazie gazowej przepływa przez baterię połączonych szeregowo aparatów dyfuzyjnych, zaopatrzonych w specjalnie spreparowane porowate przepony. Stan równowagi osiąga się w ciągu kilku godzin. Przeciętna bateria (10 do 20 jednostek) pozwala osiągnąć wzbogacenie 10-krotne (dla Ne).

II. Druga metoda dyfuzyjna Hertza różni się tym od pierwszej, że rolę porowatych przepon (trudnych do sporządzenia i wymagających bardzo starannego czyszczenia) spełnia warstwa wytwarzanej stale pary rtęci. Metodę tę stosowano z dużym powodzeniem dla separacji izotopów Ne, O, N i C. Współczynnik wzbogacania dla pojedynczego elementu baterii jest na ogół nieco wyższy niż $\sqrt{A_1/A_2}$, gdzie A_1 i A_2 stanowią masy atomowe rozdzielanych izotopów. Większa sprawność instalacji rtęciowych pozwala na osiągnięcie 10-krotnego wzbogacenia izotopów neonu w ciągu niecałych 45 minut zamiast kilku godzin. Przy zastosowaniu kilkoelementowej baterii udało się otrzymać do 5 *mg* dziesięciokrotnie wzbogaconego izotopu C^{13} na dobę.

III. Metoda dyfuzji termicznej, opracowana technicznie przez Clusiusa i Dickela, wykorzystuje prądy konwekcyjne, powstające w przepływającej fazie gazowej lub ciekłej przy zachowaniu stałego spadku temperatury w kierunku prostopadłym do kierunku przepływu. Teorią dyfuzji termicznej została opracowana ostatecznie przez Furry'ego, Jonesa i Onsagera, a potwierdzona doświadczalnie przez Niera. Pojedyńczy aparat termo-dyfuzyjny daje z łatwością 4 do 5 *mg* czterokrotnie wzbogaconego izotopu C^{13} na dobę. A ulepszona instalacja Niera pozwala otrzymać w ciągu 24 godzin do 10 *mg* C^{13}

o wzbogaceniu dziesięciokrotnym. Do roku 1941 panowało przekonanie, że metoda dyfuzji termicznej nadaje się wyłącznie do rozdzielania małych ilości mieszanin izotopowych. Dopiero prace nad separacją izotopów uranu dowiodły, że można tą metodą otrzymywać produkty o wysokim stopniu wzbogacenia w ilościach nie tylko kilogramowych, ale i tonowych. Jedyną przewagą metod dyfuzyjnych Hertza nad metodą Clusiusa i Dickela jest szybkość osiągania stanu równowagi. W aparatach Hertza stan równowagi zostaje osiągnięty w ciągu kilku godzin, podczas gdy osiągnięcie równowagi w kolumnie termodyfuzyjnej wymaga szeregu dni, jeżeli nie tygodni.

Spektrografia masowa. Elektromagnetyczne metody separacji izotopów oparte są na zasadzie spektrografu masowego polegającej na tym, że w układzie odpowiednio dobranych pól: elektrycznego i magnetycznego, wszystkie jony o tych samych wartościach masy ładunku i szybkości oraz o tym samym kierunku ruchu zbiegają się w jednym i tym samym punkcie płyty fotograficznej. Jeżeli szybkość i kierunek ruchu jonów utrzymywane są we względnie wąskich granicach, wówczas na płycie powstanie „widmo liniowe", przy czym każdej linii będzie odpowiadał określony stosunek A/e. Główną zaletą spektrografu masowego w porównaniu z pierwotną metodą „parabol" J. J. Thomsona jest okoliczność, że przez odpowiedni dobór pól odchylających można osiągnąć czysto optyczne skupienie zawartych w strumieniu jonów o tej samej wartości A/e. W praktyce odróżnia się dwie formy skupiania jonów. System Astona polega na skupianiu jonów o dużych różnicach szybkości, ale zawartych w bardzo wąskim strumieniu, co oczywiście zmusza do stosowania bardzo słabych natężeń. Natomiast system Dempstera skupia jony o praktycznie tej samej szybkości, lecz zawarte w strumieniu o stosunkowo dużym kącie bryłowym, co daje możność wyzyskania znacznie silniejszych snopów cząstek zjonizowanych.

System Dempstera posiada szereg wariantów w zależności od stosowanej metody wytwarzania jonów, sposobu otrzymywania strumienia o jednorodnej szybkości oraz metody samego skupiania. W pierwszych aparatach Dempstera (1922) strumień jonów wytwarzano drogą jonizacji pary metali za pomocą szybkich elektronów. Otrzymane w ten sposób jony poddawano działaniu przyspieszającemu silnego pola elektrycznego (V), wobec którego fluktuacje statystyczne początkowej szybkości poszczególnych jonów można całkowicie pominąć, co z kolei zapewnia praktyczną jednorodność szyb-

kości całego strumienia. Selekcyjne skupianie jonów o określonym stosunku A/e osiągano przy pomocy zmiany natężenia jednorodnego pola magnetycznego (H). W latach późniejszych Bleakney wprowadził do metody Dempstera dwie zasadnicze zmiany: wytwarzanie jonów drogą bombardowania strumieniem elektronów gazu w wysokiej próżni oraz skupianie jonów za pomocą zmiany napięcia przyspieszającego (V) przy zachowaniu stałego pola magnetycznego (H). W roku 1930 Bainbridge wprowadził do spektrografii masowej optyczny filtr Wiena oraz metodę wybierania z otrzymanego za pomocą tego filtru bardzo wąskiego strumienia początkowego jonów o określonej szybkości przez dobór dwu prostopadłych do siebie pól: elektrycznego i magnetycznego. Jest jasne, że uzyskiwane w tych warunkach natężenia strumieni jonowych były niezmiernie słabe.

Wszystkie powyższe metody spektrograficzne oparte były na odchyleniu strumienia jonów w skupiającym polu magnetycznym o całe 180^0, co oczywiście wymagało użycia dużych i kosztownych magnesów. Dopiero w ulepszonych spektrografach Bainbridge'a i Jordana oraz Niera zastosowano po raz pierwszy odchylenie magnetyczne o 60^0, co pozwala na operowanie znacznie mniejszymi magnesami. Ponadto, wykorzystując własności soczewkowe niejednorodnych pól elektrycznych i magnetycznych, udało się zbudować spektroskopy masowe o podwójnym skupianiu: kierunkowym i energetycznym. W roku 1935 Dempster, a w roku 1936 Bainbridge i Jordan skonstruowali spektrografy masowe, dające istotnie na kliszy fotograficznej jeden wspólny ślad dla wszystkich jonów o określonej wartości A/e w szerokich granicach szybkości i kierunku ruchu. Spektrografy te wymagały jednak odpowiedniego doboru obu pól: elektrycznego i magnetycznego dla każdej wartości A/e. Znacznie do godniejszym okazał się układ Mattaucha i Herzoga, w którym pola są tak dobrane, iż zapewniają zdolność podwójnego skupiania dla względnie szerokiej skali mas atomowych.

W praktyce stosuje się najczęściej dwa typy spektrografów masowych. Dla pierwiastków lekkich do N^{14} najlepiej nadają się przyrządy typu Bleakneya, posiadające stałe pole magnetyczne, a zmienne napięcie przyspieszające pola elektrycznego. W przypadku pierwiastków cięższych bardziej racjonalne jest stosowanie metody skupiania jonów za pomocą pola magnetycznego, gdyż w równaniu, wyrażającym podstawową zależność spektrografii masowej, natężenie pola magnetycznego H występuje w kwadracie, podczas gdy napięcie przyspieszające V w pierwszej potędze.

$$Ve = \frac{1}{2} mv^2 \text{ zaś } Hev = \frac{mv^2}{r}, \text{ skąd } \frac{m}{e} = \frac{1}{2} \frac{H^2 r^2}{V}.$$

Dogodnym przyrządem tego typu jest spektrograf masowy Niera pozwalający na przejście od $A = 20$ do $A = 100$ w ciągu niespełna pół godziny.

Ciekawą odmianę spektrografu masowego stanowi przyrząd RCA (Radio Corporation of America), zwany potocznie „panoramą", a przeznaczony przede wszystkim do szybkich i bardzo dokładnych prac analitycznych. Skupianie selekcyjne jonów uskuteczniane jest w „panoramie" za pomocą zmiany napięcia jednosekundowymi okresami metodą „zębów piły" („sawtooth"). Każdy „ząb" odpowiada zasięgowi od $A = 20$ do $A = 200$ (Rys. 1).

Rys. 1.

Przez szereg lat spektrografia masowa traktowana była wyłącznie jako metoda analityczna do oznaczania stężenia izotopów trwałych w mieszaninach pierwiastków chemicznych. Istotnie precyzyjny spektrograf masowy pozwala na dokładność oznaczeń ilościowych do 0,004% gramoatomu, przy czym do analizy potrzeba zaledwie ilości rzędu 50 mikrogramoatomów. Szczególnie godnym uwagi jest fakt, że nawet wówczas, gdy dokładność bezwzględna oznaczeń jest bardzo mała (±25%), zmiany stężeń określać można zawsze z dokładnością 1%, a często nawet 0,5%. Żaden jednak z omawianych powyżej spektrografów nie nadawał się do operowania większymi ilościami materiału wyjściowego. Przy operowaniu zbyt szerokim strumieniem jonów wyłaniały się niezwykle duże trudności otrzymania wyraźnego widma na kliszy. Jednocześnie zaś duża ilość jonów w strumieniu była źródłem poważnych zakłóceń, wywołanych przez silnie występujące zjawisko ładunku przestrzennego („space charge"). Dopiero prace lat ostatnich nad separacją izotopów uranu doprowadziły do pokonania tych wszystkich trudności i do skonstruowania udoskonalonych spektrografów masowych, no-

szących nazwę kalutronów, nadających się świetnie do wyodrębniania poszczególnych izotopów w ilościach gramowych, a często nawet kilogramowych.

Przed wejściem do komory magnetycznej, otrzymywany w kalutronie strumień jonów (wytwarzanych drogą bombardowania szybkimi elektronami pary soli określonego pierwiastka) przepuszcza się przez złożony układ szczelin, ograniczających kąt bryłowy strumienia. Ponieważ od wielkości tego kąta zależy natężenie strumienia, należy się zawsze starać o to, aby szczeliny były jak największe. Szerokie szczeliny pogarszają jednak z reguły zdolność skupiającą pola magnetycznego. Szczególna właściwość kalutronu polega na tym, że przez odpowiedni dobór niejednorodności pola magnetycznego udało się uzyskać wysoki stopień skupiania jonów mimo znacznej szerokości szczelin, a co za tym idzie przy dużych natężeniach strumieni cząstek zjonizowanych. Występujące w tych warunkach zjawisko ładunku przestrzennego zostało jednocześnie skompensowane drogą jonizacji resztek gazu w próżniowej komorze magnetycznej. O tym, z jakiego rzędu natężeniami strumieni jonowych ma się do czynienia w kalutronach, dostarczających technicznych ilości czystych izotopów, można się łatwo zorientować na podstawie danych liczbowych, zaczerpniętych z prac nad separacją izotopów uranu. Jeden miliamper jonów U^+ w strumieniu wyjściowym daje w kolektorze niecały miligram wzbogaconego U-235 na dobę.

Separacja izotopów metodami chemicznymi.

Trzecia grupa metod separacji izotopów obejmuje liczne procesy destylacji frakcjonowanej oraz reakcji wzajemnej wymiany. Metody destylacyjne opierają się na różnicach prężności par cieczy, zawierających różne izotopy tego samego pierwiastka, jak np. H_2O^{16} i H_2O^{18} lub $N^{14}H_3$ i $N^{15}H_3$. Ponieważ wchodzące w grę różnice prężności par są na ogół rzędu 0,5 %, technika separacji izotopów tą metodą jest bardzo subtelna i w praktyce znajduje zastosowanie wyłącznie w przypadku pierwiastków lekkich.

Całokształt procesu separacji w tych warunkach ująć można za pomocą kilku prostych wzorów matematycznych. Współczynnik separacji wyraża stosunek prężności par i w przypadku destylacji wody wynosi

$$\alpha = P_{H_2O^{18}} / P_{H_2O^{18}}.$$

Woda jest pompowana stale na szczyt kolumny, po czym zamieniana całkowicie w parę na dnie. Wytworzona para unosi się

ku górze, gdzie po osiągnięciu równowagi z doprowadzoną cieczą usuwana jest na zewnątrz. Różnica stężeń pomiędzy doprowadzoną wodą i usuwaną parą wodną określa liczbę przenoszenia cięższego izotopu w kierunku ku dołowi, gdzie się ostatecznie gromadzi. Liczbę tę można przy małych stężeniach wzbogaconego izotopu wyrazić wzorem

$$T = WN(\alpha - 1)$$

gdzie W wyraża ogólny przepływ cieczy w kolumnie, a N – stężenie cięższego składnika.

Ponieważ w przypadku separacji izotopów przenoszenie izotopu występującego w bardzo małym stężeniu jest siłą rzeczy bardzo powolne, osiągnięcie stanu równowagi ujętej zależnością:

$$\frac{N_t}{1 - N_t} \Big/ \frac{N_b}{1 - N_b} = \alpha^n$$

(gdzie N_t i N_b – cząstkowe stężenia molarne cięższego składnika (H_2O^{18}) na szczycie lub na dnie kolumny, a n – teoretyczna liczba półek) wymaga bardzo długiego czasu.

Urey rozwiązał technicznie zagadnienie wzbogacenia tlenu w izotop O^{18} za pomocą frakcjonowanej destylacji wody spływającej w kolumnie w przeciwprądzie do gazowego tlenu. Niewielka bateria kolumn rektyfikacyjnych z wypełnieniem daje zawartość izotopu O^{18} w fazie gazowej od 1,5 do 2,0%, zamiast stężenia wyjściowego 0,2%. Jak się bowiem okazuje stała równowagi procesu

$$2H_2O^{18}\ (c) + O_2{}^{16}\ (g) \rightleftarrows 2H_2O^{16}\ (c) + O_2{}^{18}\ (g)$$

wynosi $K_{25} = 1{,}012$, a nie 1.000.

W przypadkach reakcji wzajemnej wymiany stosuje się zawsze związek gazowy, który łatwo ustala równowagę z fazą ciekłą. Sam proces wzbogacania każdej fazy w inny izotop polega na wykorzystaniu nieznacznych różnic szybkości reakcji pomiędzy dwiema tymi samymi substancjami w zależności od tego, jakie w nich występują izotopy wchodzących w ich skład pierwiastków. Proces wymiany uskutecznia się także w kolumnach rektyfikacyjnych z wypełnieniem, stosując zasadę przeciwprądu pomiędzy spływającą cieczą i wznoszącym się gazem.

Wzbogacenie węgla w izotop C^{13} przeprowadza się dwiema metodami:

a) cyjanową:

$$HC^{12}N(g) + C^{13}N^{-}(c) \rightleftarrows HC^{13}N(g) + C^{12}N^{-}(c)$$

$$K_{25} = 1{,}013$$

oraz b) węglanową:

$$C^{13}O_2(g) + HC^{12}O_3^{-}(c) \rightleftarrows C^{12}O_2(g) + HC^{13}O_3^{-}(c)$$

$$K_{25} = 1{,}012$$

W przypadku metody cyjanowej jedna mała kolumna pozwala na otrzymanie do 0,2 grama 10-procentowego izotopu C^{13}. Duże takie same kolumny, połączone ze sobą kaskadowo, podnoszą stężenie izotopu C^{13} do 25%. A dodając jeszcze trzecią kolumnę o średnicy około 6 cm, można z łatwością otrzymywać na dobę cały gram C^{13} o stężeniu od 50 do 60%.

Metoda węglanowa nadaje się szczególnie do otrzymywania izotopu C^{13} na większą skalę (trójkolumnowa kaskada z największą kolumną o średnicy 25 *cm*). Można tą metodą otrzymać do 15 *g* izotopu C^{13} na dobę, o stężeniu zależnym od wysokości poszczególnych kolumn.

Wzbogacanie azotu w izotop N^{15} uskutecznia się za pomocą metody amoniakalnej:

$$N^{14}H_4^{+} + N^{15}H_3(g) \rightleftarrows N^{15}H_4^{+}(c) + N^{14}H_3(g)$$

$$K_{25} = 1{,}031$$

Kolumna o średnicy zaledwie 7,5 *cm* daje na dobę cały gram izotopu N^{15} o stopniu wzbogacenia około 1000. Zawartość N^{15} w azocie naturalnym wynosi 0,38%. Posługując się kaskadą, złożoną z trzech kolumn (każda dająca dziesięciokrotne wzbogacenie), Urey zdołał otrzymać bardzo znaczne ilości izotopu N^{15} o stężeniu do 75%.

Dla siarki S^{34} stosuje się wymianę w roztworze siarczynu:

$$S^{34}O_2(g) + HS^{32}O_3^{-}(c) \rightleftarrows S^{32}O_2(g) + HS^{34}O_3^{-}(c)$$

$$K_{25} = 1{,}019$$

Metodą tą otrzymuje się bez trudu koncentraty o zawartości do 25% S^{34}, co odpowiada sześciokrotnemu zwiększeniu stosunku stężeń S^{34} do S^{32}. Przy czym jednocześnie zwiększa się ponad 40-krotnie stosunek S^{36}/S^{32}.

We wszystkich przytoczonych przykładach reakcji wymiany stosuje się system wielokrotnego obiegu w kolumnie. Wobec tego wydostająca się ze szczytu kolumny faza gazowa musi być zawsze przeprowadzona w fazę ciekłą i odwrotnie — spływająca w dół

ciecz musi być przeprowadzona w gaz. Tak np. wydzielający się wzbogacony w C^{12} dwutlenek węgla trzeba za każdym razem przeprowadzać w węglan, a ze wzbogaconego w C^{13}, spływającego na dół roztworu węglanu — wydzielać gazowy dwutlenek węgla. Podopnie w przypadku azotu, gazowy amoniak musi być zamieniony na roztwór (wzbogacony w N^{14}), a ze spływającego na dno kolumny roztworu trzeba wydzielić wzbogaconą w N^{15} fazę gazową. Niekiedy przeprowadzenie izotopu z fazy gazowej do ciekłej wymaga dodatkowej reakcji chemicznej. Przykładem takiego procesu służyć może otrzymywanie tlenu, wzbogaconego w O^{18}, za pomocą wzajemnej wymiany pomiędzy H_2O i CO_2, w myśl równania:

$$2H_2O^{18}(c) + CO_2{}^{16}(g) \rightleftarrows 2H_2O^{16}(c) + CO_2{}^{18}(g)$$

$$K_{25} = 1{,}039$$

Wzbogacony w O^{18} tlen dwutlenku węgla trzeba w tym wypadku nie tylko przeprowadzić do fazy ciekłej, ale i do zupełnie innego związku chemicznego, którym jest woda. W tym celu uskutecznia się redukcję CO_2 wodorem:

$$CO_2{}^{18} + 4H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2H_2O^{18}$$

Należy nadmienić, że sama reakcja wymiany pomiędzy H_2O i CO_2 jest bardzo powolna ze względu na wchodzące w grę małe szybkości dwu procesów: uwodnienia CO_2 oraz rozpuszczania CO_2 w wodzie. Podobnie jak w przypadku reakcji $CO_2 + HCO_3^-$, i tu można szybkość znacznie zwiększyć przez zastosowanie katalizatorów oraz wysokiego ciśnienia.

W chwili obecnej metody chemiczne stosuje się zaledwie do kilku pierwiastków, z których najcięższym jest siarka. Prawdopodobnie wyższą granicą stosowania tej metody będą pierwiastki o ciężarach atomowych około 40, gdyż izotopy pierwiastków cięższych od potasu okazują zbyt małe względne różnice mas atomowych, aby spowodować występowanie dających się wykorzystać różnic szybkości reakcji.

Zupełnie specjalne miejsce w szeregu izotopów, rozdzielanych metodami fizyko-chemicznymi, zajmują izotopy wodoru. Względna różnica mas atomowych izotopów H^2 i H^1 jest tak duża (50%), że separacja tych dwu odmian izotopowych wodoru nie przedstawia szczególnych trudności. Tym niemniej jednak występujące silne różnice pomiędzy własnościami fizyko-chemicznymi obu izotopów w znacznym stopniu ograniczają zastosowanie wodoru w charakterze

wskaźnika izotopowego. Wystarczy wspomnieć, że na przykład reakcje uwodorniania węglowodorów prowadzą do zupełnie różnych produktów, zależnie od tego czy czynnikiem redukcyjnym jest wodór zwykły H^1 czy też tak zwany „ciężki" H^2. Najpopularniejszą metodą rozdzielania izotopów wodoru jest powolna elektroliza wody, prowadząca bezpośrednio do otrzymywania tak zwanej „ciężkiej wody", wzbogaconej w izotop H^2. Metoda ta zastosowana po raz pierwszy w roku 1933 przez Washburna, pozwala dziś na produkcję w skali technicznej zarówno „ciężkiej" wody jak i „ciężkiego" wodoru.

Wyniki wzbogacania izotopów. Jak wynika z powyższego krótkiego przeglądu metod separacji izotopów trwałych (niepromieniotwórczych), izotopy pierwiastków lekkich można wydzielić z mieszaniny różnymi metodami, podczas gdy pierwiastki o ciężarach atomowych powyżej 40 wymagają już znacznie bardziej precyzyjnej techniki. Jednak nawet gdy mamy do czynienia z pierwiastkami lekkimi, wydzielanie poszczególnych izotopów nie jest jednakowo łatwe. W stanie wysokiej czystości wydzielić można tylko izotopy o względnie dużym stężeniu w mieszaninie oraz odznaczające się względnie dużą różnicą mas w stosunku do izotopu o najwyższym stężeniu. Należy dodać, że wśród pierwiastków należących do kategorii „lekkich" są zarówno takie, w których poszczególne izotopy występują w ilościach tego samego rzędu, jak i wyróżniające się wyraźną dysproporcją stężeń izotopowych.

Tabela I

Nazwa pierwiastka	Stężenia izotopów w %
Wodór	H^1 : 99,98 ; H^2 : 0,02
Azot	N^{14} : 99,62 ; N^{15} : 0,38
Magnez	Mg^{24} : 77,4 ; Mg^{25} : 11,5 ; Mg^{26} : 11,1
Chlor	Cl^{35} : 75,4 ; Cl^{37} : 24,6
Potas	K^{39} : 93,3 ; K^{40} : 0,012 ; K^{41} 6,7

Poza nielicznymi wyjątkami (jak wodór, tlen, azot) wysoko wzbogacone izotopy zarówno pierwiastków lekkich jak ciężkich otrzymuje się za pomocą spektografu masowego. Dotąd otrzymano około 120 silnie wzbogaconych izotopów trwałych 27 pierwiastków, lecz nic nie stoi na przeszkodzie, aby liczby te w niedługim czasie co najmniej podwoić. Tabela II podaje spis pierwiastków, których izotopy otrzymano w stanie wysokiej czystości metodą elektromagnetyczną:

Tabela II

Lit	Tytan	Selen	Ind
Węgiel	Chrom	Brom	Cyna
Magnez	Żelazo	Stront	Antymon
Krzem	Nikiel	Cyrkon	Tal
Chlor	Miedź	Molibden	Ołów
Potas	Cynk	Srebro	Uran
Wapń	German	Kadm	

Dane zestawione w tabeli III ilustrują osiągane w kilku typowych przypadkach wzbogacenie izotopów za pomocą spektografu masowego. Przytoczony materiał liczbowy został zaczerpnięty ze sprawozdań działu izotopów Zakładów Clinton Engineering Works w Oak Ridge, Tenn. i dotyczy prac o charakterze analitycznym, to jest operujących względnie małymi ilościami mieszanin wyjściowych.

Tabela III

Nazwa pierwiastka	Masa atom. izotopu	Zawartość w stanie natur. (%)	Zawartość po wzbogaceniu(%)
Lit	6	7,5	93,91
	7	92,5	99,89
Potas	39	93,38	99,93
	40	0,012	0,16
	41	6,61	88,36
Chrom	50	4,49	73,76
	52	83,78	99,14
	53	9,43	88,59
	54	2,30	61,0
Żelazo	54	6,04	81,06
	56	91,57	98,62
	57	2,11	73,01
	58	0,28	–
Nikiel	58	67,4	98,05
	60	26,7	94,40
	61	1,2	78,83
	62	3,8	94,25
	64	0,88	85,10

Wreszcie tabela IV daje pełny obraz separacji elektromagnetycznej wskazując, jaki jest skład izotopowy w procentach próbek pobranych w kolektorach umieszczonych (zamiast kliszy fotograficznej) w miejscach, odpowiadających poszczególnym izotopom badanego pierwiastka (chromu).

Tabela IV

Izotop	Zawartość w stanie naturalnym	Kolektor Cr^{50}	Kolektor Cr^{52}	Kolektor Cr^{53}	Kolektor Cr^{54}
Cr^{50}	4,49	73,76 ± 0,5	0,26 ± 0,13	0,64 ± 0,26	1,8 ± 0,2
Cr^{52}	83,78	22,67 ± 0,5	99,14 ± 0,50	10,15 ± 0,10	31,6 ± 0,5
Cr^{53}	9,43	2,48 ± 0,4	0,57 ± 0,18	88,59 ± 0,38	5,6 ± 0,5
Cr^{54}	2,30	1,09 ± 0,4	0,23 ± 0,12	0,62 ± 0,25	61,0 ± 1,0

Przytoczony przykład separacji izotopów chromu odnosi się do instalacji, operującej bardzo małymi ilościami substancji. Gdy w grę wchodzą ilości większe, rzędu gramów, wówczas separacja jednostopniowa za pomocą spektrografu masowego jest bardzo nieekonomiczna. Natomiast połączenie metody elektromagnetycznej z dyfuzyjną czy termodyfuzyjną znacznie podnosi ogólną wydajność procesu. Dla ilustracji podamy następujący przykład, zaczerpnięty z prac nad separacją (na skalę techniczną) izotopów uranu. Instalacja elektromagnetyczna, dająca na dobę z materiału, zawierającego związek uranu o naturalnym stężeniu izotopów, 1 gram 40%-owego U-235, daje 2 gramy 80%-owego U-235, jeżeli stężenie U-235, w materiale wyjściowym zostało poprzednio podwojone (1,4% zamiast 0,7%). Wzbogacenie wstępne izotopów pierwiastków ciężkich można ekonomiczniej uskutecznić za pomocą dyfuzji termicznej, po czym do właściwej separacji najlepiej stosować system kalutronu. Co się zaś tyczy pierwiastków lekkich, to wymiana chemiczna w układzie dwufazowym ciecz/gaz oraz metody fizyko-chemiczne (destylacja, elektroliza) pozwalają na bezpośrednie otrzymywanie pokaźnych ilości czystych izotopów. W przypadku najlżejszego pierwiastka wodoru, zawierającą izotop H^2 „ciężką wodę" otrzymuje się już dziś na tony. Zagadnienie separacji izotopów trwałych na skalę techniczną zostało więc właściwie rozwiązane w bardzo szerokim zakresie od najłatwiejszego przypadku, jakim jest wodór, do najtrudniejszego jakim jest uran.

Poza izotopami wodoru i uranu szczególne znaczenie posiadają trwałe izotopy azotu, tlenu, węgla i siarki ze względu na ich zastosowania w chemii i w biologii. Mimo stosunkowo dużych trudności, otrzymywanie czystych izotopów niepromieniotwórczych pierwiastków lekkich jest nieodzowne ze względu na ograniczoną przydatność w badaniach biochemicznych odnośnych izotopów promieniotwórczych. Niektóre pierwiastki, jak wodór czy tlen, nie mają w ogóle dogodnych promieniotwórczych odmian izotopowych. A nawet i w tych przypadkach, gdy dany pierwiastek ma izotopy promieniotwórcze o dogodnych okresach półtrwania i korzystnych zakresach energii promieniowania (azot, węgiel, potas, wapń) niejednokrotnie, a szczególnie gdy w grę wchodzą pomiary długotrwałe, bardzo jest wskazane unikać w układzie substancji promieniotwórczych i stosować w charakterze wskaźników izotopy trwałe.

Oznaczanie stężenia izotopów trwałych. Użycie izotopów trwałych w charakterze wskaźników oparte jest na istnieniu bardzo precyzyjnych metod jakościowego i ilościowego oznaczania zawartości poszczególnych odmian izotopowych w dowolnej mieszaninie. Najbardziej ogólna metoda polega na zastosowaniu spektrografu masowego, przy czym z reguły odróżnia się dwa rodzaje spektrografów analitycznych. Przyrządy o bardzo silnej dyspersji (nowe spektrografy Astona oraz spektrografy o podwójnym skupianiu), przeznaczone do precyzyjnych pomiarów mas atomowych poszczególnych izotopów oraz przyrządy o stosunkowo słabej dyspersji (Dempster, Nier) dla oznaczeń ilościowych stężeń izotopowych, a w szczególności zachodzących w określonej mieszaninie zmian zawartości tego czy innego izotopu.

Wszystkie pomiary precyzyjne odnoszą się do przyjętego za punkt odniesienia wzorca ciężarów atomowych: ciężaru atomowego izotopu $O^{16} = 16{,}000$. Ze względu na stosunkowo duże trudności otrzymania czystego izotopu O^{16} w praktyce stosuje się często w charakterze wzorców wtórnych ciężary atomowe dwu trwałych izotopów wodoru H^1 i H^2 oraz izotopu węgla C^{12}. Dokładne wartości ciężarów atomowych wspomnianych trzech izotopów określa się na podstawie precyzyjnych pomiarów trzech podstawowych dubletów.

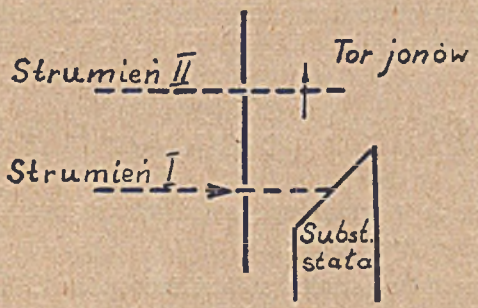
$$C^{12}H_4^+ - O^{16+} = \alpha \text{ (dla liczby at. 16)}$$
$$(H^2)_3^+ - C^{12++} = \beta \text{ („ „ „ 6)}$$
$$(H^1)_2^+ - H^{2+} = \gamma \text{ („ „ „ 2)}$$

O dokładności tego rodzaju pomiarów świadczy następujący przykład, zaczerpnięty z prac Mattaucha. Uzyskany na umieszczonej w spektografie masowym kliszy fotograficznej odcinek widma, odpowiadający liczbie atomowej 20, poddany analizie mikrofotometrycznej, ujawnił szereg wyraźnych maksymów, świadczących o występowaniu w badanej mieszaninie następujących jonów:

$$A^{40++};\ Ne^{20+};\ F^{19}H^{1+};\ O^{18}H_2^{1+};\ O^{16}H_2^{2+};\ N^{15}H^1H_2^{2+};\ N^{14}H_3^{2+};$$
$$C^{13}H^1H_3^{2+};\ C^{12}H_4^{2+}.$$

Różnica pomiędzy wartościami, odpowiadającymi najcięższemu ($C^{12}H_4^{2+}$) i najlżejszemu (A^{40++}) jonowi wynosi zaledwie 0,075 jednostki masy atomowej, to jest niecałe 0,4% liczby atomowej 20.

Większość oznaczeń mas i stężeń izotopowych uskutecznia się dla substancji w stanie gazowym. Istnieje jednak również specjalna metoda, która pozwala na prowadzenie pomiarów i wówczas, gdy substancja badana występuje w stanie stałym. W tym celu posługujemy się dwoma strumieniami elektronów, jeden nad drugim. Pierwszy bombarduje bezpośrednio substancję badaną wytwarzając mgłę atomów i cząsteczek, które pod działaniem elektronów drugiego strumienia ulegają silnej jonizacji. (Rys. 2)



Rys. 2

Do pomiarów za pomocą spektrografu masowego należy stosować substancje jak najprostsze, celem uniknięcia zbyt wielkiej liczby kombinacji występujących mas izotopowych. Szczególne trudności wyłaniają się wówczas, gdy wchodzące w skład badanego związku pierwiastki posiadają po kilka odmian izotopowych. W wypadku nawet tak prostego związku, jakim jest woda, możliwe jest występowanie dziewięciu rodzajów cząsteczek:

$$H_2^1O^{16}\ H_2^2O^{16}\ H^1H^2O^{16}$$
$$H_2^1O^{17}\ H_2^2O^{17}\ H^1H^2O^{17}$$
$$H_2^1O^{17}\ H_2^2O^{18}\ H^1H^2O^{18}$$

co z kolei prowadzi do ponad dwudziestu grup jonowych. W przypadku węgla, który dla oznaczeń spektroskopowych zamieniany jest zwykle na produkt gazowy CO_2, występuje pięć izotopów: C^{12}; C^{13}; O^{16}; O^{17}; O^{18}, które mają następujące wyraźnie zarysowane grupy jonowe:

Liczba masowa	Jon
12	$(C^{12})^+$
13	$(C^{13})^+$
16	$(O^{16})^+$
17	$(O^{17})^+$
18	$(O^{18})^+$
22	$(C^{12}O^{16}O^{16})^{++}$
28	$(C^{12}O^{16})^+$
29	$(C^{13}O^{16})^+$ i $(C^{12}O^{17})^+$
30	$(C^{12}O^{18})^+$
44	$(C^{12}O^{16}O^{16})^+$
45	$(C^{13}O^{16}O^{16})^+$ i $(C^{12}O^{16}O^{17})^+$
46	$(C^{12}O^{16}O^{18})^+$

Zbadane mikrofotometrycznie widmo masowe wykazuje trzy maksyma, odpowiadające

$$C^{12}O^{16}O^{18};\ \left\{\begin{matrix} C^{13}O^{16} \\ C^{12}O^{16}O^{17} \end{matrix}\right\}\ \text{i}\ C^{12}O_2^{16}$$

W warunkach normalnych stosunek stężenia $C^{12}O^{16}_2$ do stężenia $C^{12}O^{16}O^{18}$ wynosi 304 : 1.

Dla oznaczenia stosunku stężeń izotopów C^{12} i C^{13} mierzy się zwykle stosunek maksymów, odpowiadających liczbom atomowym 44 i 45 i wprowadza poprawkę na zawartość izotopu O^{17} w czystym tlenie [$O^{17}/O^{16} \cong 0.0004$]. W normalnych związkach węglowych stosunek ten (C^{13}/C^{12}) wynosi około 0,011 i waha się nieznacznie w zależności od pochodzenia węgla. Należy nadmienić, że mimo iż maksyma, odpowiadające liczbom atomowym 12 i 13, są znacznie słabsze od maksymów jonów cząsteczkowych, tym niemniej ze względu na znacznie wyższy stopień dyspersji w tym obszarze, maksyma C^{12} i C^{13} również nadają się do oznaczeń stosunku stężeń.

W przypadku innych pierwiastków lekkich do pomiarów spektrometrycznych stosuje się także połączenia tlenowe albo gazy cząsteczkowe (H_2, N_2, O_2). Dla tlenu otrzymuje się zwykle sześć rodzajów jonów:

Liczba masowa	Jon
16	$(O^{16})^+$
17	$(O^{17})^+$
18	$(O^{18})^+$
32	$(O^{16}O^{16})^+$
33	$(O^{16}O^{17})^+$
34	$(O^{16}O^{18})^+$

Do oznaczeń stosunku stężeń wszystkich trzech izotopów używa się maksimów jonów cząsteczkowych 32, 33 i 34, gdyż natężenia widma odpowiadające liczbom atomowym 17 i 18 są zwykle sumą natężeń odnośnych jonów tlenowych oraz wodorotlenowych, pochodzących z występujących zawsze w formie zanieczyszczenia cząsteczek wody.

Sprawa występowania drobnych zanieczyszczeń stanowi jedną z najpoważniejszych trudności do pokonania w technice spektrografu masowego. I to zarówno przy pomiarach bezwzględnych jak i względnych stężeń izotopowych. Oznaczony stosunek stężeń poszczególnych izotopów zawiera w sobie zawsze pewien błąd systematyczny, uwarunkowany drobnymi różnicami w zachowaniu się w spektrografie masowym cząstek o różnych ciężarach cząsteczkowych (różnice szybkości przepływu w spektrografie, różnice w kształcie torów). Ponieważ na ogół masy cząsteczek branych pod uwagę jonów tego samego pierwiastka zawierają się w granicach kilku procentów, wynikający stąd błąd systematyczny jest też najwyżej tego rzędu. Jedynym wyjątkiem jest wodór, gdzie ze względu na dużą różnicę mas atomowych poszczególnych izotopów wspomniany błąd systematyczny osiąga nierzadko ponad 25%.

Przy zastosowaniu izotopów w charakterze wskaźników do prac chemicznych czy biologicznych omawiane powyżej źródła błędów są w znacznej części wyeliminowane drogą posługiwania się próbkami wzorcowymi, stanowiącymi skalę porównawczą. Technika stosowania wskaźników izotopowych opiera się bowiem na oznaczeniu nie samego stosunku stężeń poszczególnych izotopów w mieszaninie, a tylko jego względnych zmian. We wszystkich przypadkach oprócz wodoru zmiany te można określić z dokładnością 1%, a często nawet 0,5%. Tylko zmiany stosunku stężeń izotopów wodoru nie dają się oznaczyć metodą spektroskopową z dokładnością większą niż 5%.

Stosowanie w praktyce wskaźników izotopowych uzależnione jest w każdym poszczególnym przypadku nie tylko od osiąganej dokładności oznaczeń spektroskopowych, ale także od stosunku stężeń, wchodzących w grę izotopów danego pierwiastka w warunkach normalnych. Oba te czynniki razem decydują bowiem dopiero o maksymalnym rozcieńczeniu, w jakim można jeszcze stwierdzić różnice w stosunku stężeń izotopowych.

Poniższy przykład zaczerpnięty z prac Niera daje jasny obraz ograniczeń technicznych w stosowaniu niepromieniotwórczych wskaźników izotopowych.

Stosunek stężeń izotopów C^{13} i C^{12} wynosi w warunkach normalnych przeciętnie 0,0110. Jeżeli założymy, że dokładność oznaczeń zmian tego stosunku wynosi 1%, znaczy to, że można stwierdzić wzbogacenie izotopu C^{13}, dające dla wspomnianego stosunku stężeń wartości równe lub większe od 0,0111. Przypuśćmy, że stosując jedną z metod separacji izotopów udało się otrzymać węgiel wzbogacony w C^{13} dziesięciokrotnie, to jest w którym stosunek stężeń izotopowych wyraża się liczbą 0,110. Tak wzbogacony węgiel znajduje zastosowanie jako wskaźnik izotopowy. O tym, w jakiej skali można ten wskaźnik wykorzystać, decyduje maksymalne rozcieńczenie, w którym można jeszcze stwierdzić wzbogacenie C^{13} w stosunku do C^{12}. Prosty rachunek wykazuje, że dlatego by stosunek stężeń izotopowych w mieszaninie różnił się co najmniej 1% od stosunku C^{13}/C^{12} w warunkach normalnych, węgiel wzbogacony 10-krotnie w C^{13} można najwyżej rozcieńczyć 1000 razy. Gdyby chciano sobie zapewnić 10% różnicy, maksymalne rozcieńczenie nie mogłoby przekroczyć 100 razy. Odwrotnie zaś, gdyby mieć do rozporządzenia węgiel wzbogacony 20-krotnie w izotop C^{13}, maksymalne rozcieńczenie wzrosłoby do 2000. Natomiast posiadanie czystego izotopu C^{13} pozwoliłoby tę górną granicę dopuszczalnego rozcieńczania przesunąć do 10.000. Praca w jeszcze większych rozcieńczeniach możliwa już jest tylko przy zwiększeniu (do $^1/_2$ czy nawet do $^1/_4$%) dokładności oznaczeń zmian stosunku stężeń izotopowych w mieszaninie.

Jak wspominaliśmy poprzednio wyjątkowo duża różnica pomiędzy masą atomową izotopu H^2 i H^1, decyduje o bardzo małej dokładności oznaczeń zmian stosunku stężeń izotopowych wodoru za pomocą spektrografu masowego. Ta sama jednak okoliczność sprawia, że zawartość ciężkiego izotopu wodoru w mieszaninie można określić bardzo dokładnie drogą pomiarów zmian gęstości.

W praktyce znalazły dotąd zastosowanie dwie oparte na tej zasadzie metody. Każda z nich pozwala na oznaczenie gęstości mieszaniny w stanie ciekłym z błędem nie przekraczającym 0,00001%. Ponieważ różnica gęstości czystego H_2^2O i czystego H_2^1O wynosi w przybliżeniu 10%, oparte na pomiarach gęstości metody oznaczania stosunku stężeń H^2/H^1 w mieszaninach ciekłych pozwalają na stwierdzenie zmian stężeń izotopu H^2 rzędu 0,0001%.

Najczęściej używana metoda oznaczania gęstości mieszanin „ciężkiej" i zwykłej wody, a stąd zawartości H_2^2O, polega na pomiarze szybkości spadania kropli danej mieszaniny w niemieszającej się z wodą jednorodnej cieczy o znanej gęstości. W granicach niewielkich szybkości (v), gęstość kropli (d) wyliczyć można posługując się znanym równaniem Stokesa:

$$6\pi\,\eta\,r\,v = \frac{4}{3}\pi\,r^3\,[d - d_o]\,g$$

w którym η — lepkość cieczy jednorodnej, d_o — jej gęstość, r — promień kropli, a g — przyspieszenie ziemskie.

Początkowo w charakterze cieczy jednorodnej używano różnych mieszanin bromobenzenu i ksylenu. Przez odpowiedni dobór względnych stężeń obu składników można było uzyskać ciągły szereg mieszanin, nadających się do pomiarów stężenia H^2 w bardzo szerokich granicach. Metoda ta opracowana przez Barboura i Hamiltona miała tę wadę, że wskutek parowania skład cieczy ulegał nieznacznym zmianom. Dlatego też Keston, Rittenberg i Schoenheimer zastąpili mieszaninę bromobenzenu i ksylenu orto- względnie meta-fluorotoluenem. Dla układów zawierających od 0 do 3% H_2^2O stosować można albo o-fluorotoluen w temperaturze 26,8° C, albo m-fluorotoluen w temp. 19,3° C. Dla wyższych stężeń należy prowadzić pomiary w odpowiednio niższych temperaturach.

Izotopy promieniotwórcze. Drugą klasę wskaźników izotopowych stanowią izotopy promieniotwórcze. Wielka różnorodność metod ich otrzymywania oraz łatwość oznaczeń analitycznych zadecydowały o znacznie szerszym ich zastosowaniu w badaniach chemicznych czy biologicznych niż izotopów trwałych. Jedynym istotnym ograniczeniem jest dopuszczalne w określonych badaniach natężenie wydzielanego przez użyty wskaźnik izotopowy promieniowania. Moment ten odgrywa szczególną rolę w badaniach biologicznych i fizjologicznych, ale nie jest też, jak się okazało, bez znaczenia w badaniach zjawisk przyrody martwej. Dlatego też przyjęto

jako mniej więcej ogólną zasadę, aby operować takimi ilościami wskaźników promieniotwórczych, dla których natężenie wysyłanego promieniowania jest zawsze mniejsze od jednego mikrocurie.

Ponieważ przeważająca większość izotopów promieniotwórczych należy do kategorii beta, miarą ilości danego izotopu jest zwykle natężenie strumienia wysyłanych elektronów (np. $Na_{11}^{24} \longrightarrow Mg_{12}^{24} + e$) lub towarzyszącego mu promieniowania gamma. Okresy półtrwania znanych obecnie izotopów promieniotwórczych wahają się w bardzo szerokich granicach, bo od drobnych ułamków mikrosekundy do 10^{10} lat. Najprzydatniejsze w charakterze wskaźników izotopowych są te, których okresy półtrwania są rzędu pomiędzy godziną a tysiącem lat. Dolna granica uwarunkowana jest względami natury doświadczalnej. Bardzo trudno jest bowiem prowadzić precyzyjne pomiary stężeń izotopowych pierwiastków o bardzo krótkich okresach półtrwania. Górną granica uzasadniona jest olbrzymimi trudnościami technicznymi, jakie nastręcza otrzymywanie większych ilości izotopów promieniotwórczych o bardzo długich okresach półtrwania. Prosta analiza matematyczna praw rozpadu promieniotwórczego prowadzi bowiem do wniosku, że wydajność reakcji jądrowych, których produktami są izotopy promieniotwórcze, jest odwrotnie proporcjonalna do okresu półtrwania tych produktów.

Liczba występujących w przyrodzie izotopów promieniotwórczych pierwiastków, posiadających także trwałe odmiany izotopowe, jest bardzo ograniczona. Zjawisko to występuje tylko w trzech, kolejno po sobie następujących w układzie periodycznym pierwiastkach o liczbach porządkowych 81, 82, i 83. I tak promieniotwórczym izotopem talu jest ThC'' o masie atomowej 208; izotopami promieniotwórczymi ołowiu są ThB(212) i RaB(214) i wreszcie izotopami promieniotwórczymi bizmutu są RaE(210), ThC(212) oraz RaC(214). Ponieważ wszystkie te trzy pierwiastki: tal, ołów i bizmut, mają bardzo ograniczone zastosowanie w badaniach fizykochemicznych i biologicznych, właściwym zapoczątkowaniem techniki wskaźników promieniotwórczych było wykorzystanie w tym celu izotopów otrzymywanych za pomocą sztucznie wzbudzanych reakcji jądrowych.

Reakcje jądrowe. Reakcje te polegają, jak wiadomo, na przemianach wewnątrzjądrowych, uskutecznianych drogą bombardowania jąder atomowych cząstkami elementarnymi. Do bombardowania używa się neutronów, protonów, deutonów, cząstek alfa, elektronów oraz fotonów (w postaci promieni gamma). W zasadzie każda prawie reakcja jądrowa, dająca się pomyśleć teoretycznie, jest możliwa

do zrealizowania w praktyce przy użyciu dostatecznie energicznych pocisków bombardujących. Toteż zagadnienie otrzymania tego czy innego izotopu sprowadza się w praktyce do właściwego wyboru materiału wyjściowego oraz pocisków bombardujących. Posługując się przyjętemi ogólnie symbolami cząstek bombardujących (względnie wysyłanych jako produkty reakcji jądrowej): *n* (neutron), *p* (proton), *d* (deuton), α (cząstka alfa), najważniejsze typy reakcji jądrowych można przedstawić schematycznie w sposób następujący:

(*n*, gamma)	(*d*, *p*)	(*p*, *n*)
(*n*, *p*)	(*d*, *n*)	
(*n*, α)		
(*n*, 2*n*)		
(*n*, rozszczepienie)		

Do czasu wykorzystania w tym celu zachodzących w stosach uranowych procesów rozszczepiania, powszechnym źródłem izotopów promieniotwórczych były reakcje jądrowe dwu typów: (*n*, gamma) oraz (*d*, *p*). Jak wskazują równania odnośnych reakcji;

$$A_m^n + n = A_m^{n+1} + \text{gamma} \quad \text{oraz} \quad A_m^n + d = A_m^{n+1} + p$$

bombardując te same substraty otrzymuje się w obu przypadkach ten sam izotop promieniotwórczy, którego charakter nietrwały uwarunkowany jest obecnością w jądrze nadmiaru neutronów w stosunku do protonów. Wskutek czego promieniotwórczość uzyskanych izotopów polega na rozpadzie z wydzieleniem wolnych elektronów ujemnych (negatronów). Tak na przykład bombardując dowolny związek sodowy neutronami lub deutonami, otrzymuje się promieniotwórczy izotop sodu o liczbie atomowej 24:

$$Na_{11}^{23} + n = Na_{11}^{24} + \text{gamma}$$

lub

$$Na_{11}^{23} + d = Na_{11}^{24} + p$$

Ten zaś z kolei ulega rozpadowi promieniotwórczemu z okresem półtrwania $T_{1/2} = 15$ godzin, dając w rezultacie trwały izotop magnezu:

$$Na_{11}^{24} \longrightarrow Mg_{12}^{24} + e$$

Godzi się nadmienić, że omawiane powyżej otrzymywanie tego samego izotopu promieniotwórczego dwiema różnymi drogami stanowi

bardzo często stosowaną w chemii jądrowej metodę ogólną sprawdzania słuszności przypisywanych poszczególnym reakcjom jądrowym schematów stechiometrycznych.

Odróżniamy dwa rodzaje reakcji jądrowych: egzo- i endoenergetyczne. W przypadkach jednak, gdy w grę wchodzą elektrycznie naładowane pociski jądrowe, nawet reakcje egzoenergetyczne wymagają użycia pocisków o stosunkowo dużej energii kinetycznej celem pokonania odpychającego działania zewnętrznej powłoki elektronowej (w stosunku do elektronów) lub otaczającej dodatnio naładowane jądro bariery potencjału (w stosunku do dodatnio naładowanych protonów, deutonów czy cząstek alfa). Z reguły dla przeprowadzania reakcji jądrowych nieodzowne jest rozporządzanie pociskami o energii od 1 do 10 *MeV*. Jedynym wyjątkiem pod tym względem są reakcje neutronowe, w których pociski bombardujące są elektrycznie obojętne. W tym wypadku pociski o małej energii (neutrony powolne) są bardziej skuteczne niż obdarzone bardzo dużymi prędkościami neutrony szybkie. Czynnikiem decydującym o przebiegu reakcji neutronowych jest bowiem czas „przelotu" neutronów przez wnętrze bombardowanych jąder atomowych. Im mniejsza szybkość neutronu, tym czas ten jest dłuższy i tym większe prawdopodobieństwo, aby istniejące w ciągu tego czasu jądro zespolone (compound nucleus) przekształciło się w układ względnie trwały, stanowiący produkt spowodowanej reakcji jądrowej. Nie należy jednak sądzić, że korzystanie z neutronów powolnych eliminuje konieczność rozporządzania potężnymi źródłami energii dla realizacji przemian jądrowych. Jedynym poważnym źródłem neutronów (szybkich czy powolnych) są bowiem również reakcje jądrowe, dla przeprowadzenia których nieodzowne jest rozporządzanie silnymi strumieniami obdarzonych znaczną energią protonów, deutonów czy cząstek alfa.

Początkowo jedynym źródłem energicznych cząstek bombardujących były naturalne substancje promieniotwórcze. Pierwsze reakcje jądrowe przeprowadzono przy pomocy wysyłanych przez silne źródła promieniotwórcze cząstek alfa. Po odkryciu neutronu cząstki alfa stanowiły też przez dłuższy czas jedyny rodzaj pocisków dla wyzwalania strumieni neutronowych drogą odpowiednio dobranych przemian jądrowych $\left(\text{np. } {}^{9}_{4}\text{Be} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{12}_{6}\text{C} + {}^{1}_{0}\text{n}\right)$. Ze względu na bardzo ograniczone ilości substancji promieniotwórczych, natężenia otrzymywanych strumieni cząstek bombardujących były bar-

dzo nieznaczne. Ponadto maksymalna energia cząstek alfa była ograniczona górną granicą widma energetycznego występujących w przyrodzie ciał promieniotwórczych.

Poważnym krokiem naprzód było zastąpienie naturalnych źródeł promieniotwórczych instalacjami wysokiego napięcia celem nadawania różnego rodzaju jonom energii rzędu milionów elektronowoltów. W ten sposób rozszerzono skalę energetyczną pocisków jądrowych oraz umożliwiono poważne zwiększenie natężeń strumieni cząstek bombardujących. Niebawem jednak okazało się, że trudności techniczne posługiwania się instalacjami wysokiego napięcia praktycznie uniemożliwiają wykorzystanie dla przyspieszania jonów napięć wyższych niż 7 — 8 milionów woltów. Dlatego też dalszy rozwój fizyki i chemii jądrowej szedł raczej po linii operowania napięciami poniżej miliona woltów. Natomiast celem nadawania jonom potężnych zasobów energii poddawano je wielokrotnemu działaniu tego samego napięcia przyspieszającego. Pierwsze oparte na tej zasadzie przyrządy, noszące nazwę przyspieszaczy liniowych, nadawały się jednak wyłącznie do udzielania energii jonom o dużej masie (np. rtęci), gdyż w przypadku jonów lekkich jak protony czy deutony trudności konstrukcyjne nie pozwalały na wykorzystanie nowej metody. Dopiero równoczesne zastosowanie stałego pola magnetycznego oraz zmiennego pola elektrycznego wysokiej częstotliwości wskazało właściwą drogę do opracowania swego rodzaju uniwersalnej metody przyspieszania jonów. Praktycznym wyrazem tej metody jest cyklotron, za pomocą którego otrzymać można protony, deutony czy cząstki alfa o energii rzędu od kilku do kilkudziesięciu milionów elektronowoltów, przy czym natężenia strumieni jonowych w przyrządach średnich rozmiarów (∅ = ok. 100 cm) osiągają ponad 100 mikroamperów. Jedyną wadą otrzymywanych za pomocą cyklotronów strumieni jonów jest ich stosunkowo duża niejednorodność pod względem energetycznym. Dotyczy to oczywiście także strumieni neutronów, wytwarzanych drogą reakcji jądrowych dzięki wykorzystaniu przyspieszonych w cyklotronie jonów. Dlatego też w wypadkach, gdy zależy na monochromatyczności strumieni jonowych o stosunkowo małej energii, a nie jest nieodzowne rozporządzanie bardzo silnymi natężeniami, stosuje się generatory elektrostatyczne, które jednak w najlepszych warunkach pozwalają na osiągnięcie energii szczytowej do 10 milionów woltów. Poważne nadzieje rokuje obecnie zastosowanie generatorów elektrostatycznych w charakterze źródeł jonów dla opartych na wykorzystaniu fal ultra-

krótkich przyspieszaczy liniowych. Przyspieszacze te bowiem przy odpowiednim doborze wysokiej mocy oscylatora (w postaci magnetronu lub klystronu) dają możność przekroczenia teoretycznej granicy energii jonów, osiągalnej w cyklotronach czy innych stosowanych dotąd instalacjach przyspieszających.

Stos uranowy. Zupełnie nowym czynnikiem w dziedzinie wytwarzania izotopów promieniotwórczych było zrealizowanie stosów uranowych. Każdy stos uranowy jest sam stałym źródłem najróżmaitszych izotopów promieniotwórczych o masach atomowych od 70 do 160, otrzymywanych na drodze neutronowego rozszczepienia uranu. Ponadto zaś zachodzące w stosie reakcje jądrowe prowadzą do uwalniania potężnych strumieni neutronowych, które z kolei mogą być wyzyskane celem wytwarzania substancji promieniotwórczych przy pomocy reakcji jądrowych, uskutecznianych wewnątrz czy na zewnątrz stosu, niezależnie od rozpadu uranu.

Podstawową reakcją jądrową w stosie uranowym jest rozszczepienie uranu 235, czemu towarzyszy wywiązanie znacznej ilości energii oraz wydzielenie pewnej liczby wolnych neutronów. Produktami rozszczepienia uranu są z reguły nietrwałe izotopy pierwiastków o liczbach porządkowych pomiędzy 32 i 64, które drogą jednej lub kilku kolejnych przemian promieniotwórczych (beta) dają ostatecznie trwałe izotopy ponad 30 pierwiastków chemicznych. Rozszczepienie uranu 235 przedstawić można następującym ogólnym równaniem stechiometrycznym:

$$U_{92}^{235} + n_0^1 \longrightarrow (U_{92}^{236}) \longrightarrow {}^{A_1}X_{Z_1} + {}^{A_2}Y_{Z_2} + \nu(1-a)n_0^1 + \gamma + Q$$

Symbole X i Y reprezentują dwa główne produkty rozpadu o niejednakowej masie, ν — wyraża średnią liczbę neutronów, przypadającą na jeden rozpad (liczba ta waha się pomiędzy 2 i 3), a-stanowi tę drobną część uwolnionych neutronów, które pojawiają się nie w chwili samego rozpadu, lecz dopiero po pewnym czasie ($a \cong 0{,}006$), γ — wyraża wydzielające się podczas rozpadu promieniowanie gamma, wreszcie Q — jest ilością wyzwolonej z wnętrza jądra uranu energii. Proste rozważanie teoretyczne, oparte na zawartości neutronów w jądrze uranu oraz w jądrach atomowych trwałych izotopów pierwiastków o liczbach porządkowych Z pomiędzy 30 a 60, prowadzi do wniosku, że oba pierwotne produkty rozszczepienia X i Y winny ulec razem około sześciu przemianom promieniotwórczym,

zanim dadzą dwa trwałe układy jądrowe. Tak np. jedna z reakcji rozszczepienia prowadzi do następującego łańcucha przemian:

$$U_{92}^{235} + n_0^1 \rightarrow Sr_{38}^{>91} + Xe_{54}^{140} + 2n_0^1$$

$$Sr_{38}^{>91} \xrightarrow{\beta^-} Y_{39}^{>91} \xrightarrow{\beta^-} Zr_{40}^{>91} \text{ (trwały)}$$

$$Xe_{54}^{140} \xrightarrow{\beta^-} Cs_{55}^{140} \xrightarrow{\beta^-} Ba_{56}^{140} \xrightarrow{\beta^-} La_{57}^{140} \xrightarrow{\beta^-} Ce_{58}^{140} \text{ (trwały)}$$

przy czym powstają izotopy promieniotwórcze o okresach półtrwania wahających się w bardzo szerokich granicach. W przypadku łańcucha ksenonowego, Xe^{140} ma $T_{1/2} = 16$ sek., La^{140} — 40 godzin, a Ba^{140} — 12,8 dni.

Rozkład statystyczny mas produktów rozszczepienia U — 235 wskazuje, że suma $(A_1 + A_2)$ wynosi prawie zawsze 234 lub 235. Najbardziej prawdopodobne wartości A_1 i A_2 wynoszą odpowiednio $\sim$ 95 i $\sim$ 139. Oznaczenie najbardziej prawdopodobne wartości Z napotyka na duże trudności teoretyczne. Zakładając stałość stosunku Z/A dla wszystkich produktów rozpadu, najbardziej prawdopodobne wartości liczb atomowych wynoszą $Z_1 \cong 38$ i $Z_2 \cong 54$.

Tablica zaczerpnięta z prac von Grossego, daje wyniki ilościowe analizy produktów rozszczepienia neutronowego 100 atomów U^{235}, po zaabsorbowaniu 100 neutronów. Produktami rozpadu są izotopy 34 różnych pierwiastków, 200 do 300 wolnych neutronów oraz potężny zasób energii. Izotopy pierwiastków, występujących w większych ilościach, dzielą się z grubsza na dwie grupy: o masach atomowych od 85 do 100 oraz od 130 do 150. Wśród produktów rozszczepienia występują stosunkowo duże ilości pierwiastków o liczbach porządkowych 43 i 61. Na każde 100 ulegających rozpadowi atomów U^{235} otrzymuje się 6,3 atomu pierw. 43 oraz 2,6 atomu pierwiastka 61. Najobfitszymi produktami rozpadu są: cyrkon (29.1 atomu), molibden (25.2), neodym (21.8), bar (18.7), ksenon (12.4), ruten (12.4), cer (12.0) i cez (10.5). Z każdych 100 gramów ulegającego rozszczepieniu neutronowemu U — 235 otrzymuje się 99,9 grama produktów rozpadu, zaś 0,1 grama wydziela się w formie energii. Podane w tablicy V izotopy odpowiadają stanowi rzeczy po prawie tygodniowym rozpadzie promieniotwórczym pierwszych produktów rozszczepienia uranu 235. Jak łatwo się przekonać, zaledwie kilka izotopów zachowało jeszcze swe własności promieniotwórcze.

TABLICA V

100 atomów U^{235} plus 100 neutronów daje:

a) pierwiastki lżejsze:

0.000015 Ge^{72}; 0.0001 Ge^{73};
0.0002 Ge^{74}; 0.002 Ge^{76}
0.0008 As^{75}
0.0091 Se^{77}; 0.02 Se^{78}; 0.08 Se^{80}
0.25 Se^{82}
0.04 Br^{79}; 0.13 Br^{81}
0.4 Kr^{83}; 0.65 Kr^{84}; 1.2 Kr^{85} ($T_{1/2} = 10$ lat)
2.0 Kr^{86}
2.8 Rb^{87} ($T_{1/2} = 6.3 \cdot 10^{10}$ lat)
3.7 Sr^{88}
4.6 Y^{89}
5.0 Zr^{90}; 5.4 Zr^{91}; 5.8 Zr^{92}; 6.3 Zr^{94};
6.6 Zr^{96}
6.1 Nb^{93}
6.4 Mo^{95}; 6.6 Mo^{97}; 6.4 Mo^{98}; 5.8 Mo^{100}
6.2 pierw. 43^{99} ($T_{1/2} = 4 \cdot 10^6$ lat)
5.2 Ru^{101}; 4.6 Ru^{102}; 2.6 Ru^{104}
3.7 Rh^{103}
0.9 Pd^{105}; 0.5 Pd^{106}; 0.1 Pd^{108}; 0.017 Pd^{110}
0.2 Ag^{107}; 0.28 Ag^{109}
0.013 Cd^{111}; 0.012 Cd^{112}; 0.011 Cd^{113};
0.010 Cd^{114}; 0.010 Cd^{116}
0.010 In^{115}
0.010 Sn^{117}

b) pierwiastki cięższe:

0.011 Sn^{118}; 0.012 Sn^{119}; 0.013 Sn^{120};
0.015 Sn^{122}; 0.020 Sn^{124}
0.014 Sb^{121}; 0.017 Sb^{123}
0.023 Te^{125}; 0.030 Te^{126}; 0.04 Te^{128};
1.70 Te^{130}
0.18 J^{128}
1.00 Xe^{129}; 2.6 Xe^{131}; 3.6 Xe^{132}; 5.2 Xe^{134}
4.5 Cs^{133}; 6.0 Cs^{135} ($T_{1/2}$ 2.5 $\cdot 10^4$ lat)
6.1 Ba^{136}; 6.3 Ba^{137}; 6.3 Ba^{138}
6.3 La^{139}.

6.2 Ce^{140}; 5.8 Ce^{142}
5.9 Pr^{141}
5.5 Nd^{143}; 5.2 Nd^{144}; 4.6 Nd^{145}
3.5 Nd^{146}; 2.0 Nd^{148}; 1.0 Nd^{150}
2.6 pierw. 61^{147} ($T_{\frac{1}{2}} = 3.7$ lat)
1.4 Sm^{149}; 0.38 Sm^{152}; 0.10 Sm^{154}
0.60 Eu^{151}; 0.15 Eu^{153}
0.03 Gd^{155}; 0.013 Gd^{156}; 0.0074 Gd^{157}
0.002 Gd^{158}

c) 200 do 300 wolnych neutronów oraz energię. Różnorodność otrzymanych ostatecznie trwałych produktów rozpadu świadczy najlepiej o tym, jakie są możliwości stosu uranowego, jeżeli chodzi o wytwarzanie wszelkiego rodzaju izotopów promieniotwórczych. Ponadto wyzwalane neutrony stanowią nieocenione źródło pocisków do uskuteczniania najrozmaitszych reakcji jądrowych, mogących również służyć do otrzymywania izotopów promieniotwórczych. Toteż nawet bardzo skromnych rozmiarów doświadczalny stos uranowy (zawierający zaledwie nieco więcej niż tonę uranu) może w tym wypadku zastąpić z łatwością kilkadziesiąt gramów radu.

Znaczenie stosów uranowych w charakterze źródeł izotopów promieniotwórczych zarysowuje się szczególnie jaskrawo w świetle danych, dotyczących kosztu otrzymywania tych samych izotopów za pomocą cyklotronu. Typowym przykładem jest radiofosfor P^{32}, który otrzymać można z fosforu zwykłego drogą reakcji jądrowej $P^{31}(d,p)P^{32}$, posługując się deutonami, przyspieszanymi w cyklotronie, albo też drogą bombardowania fosforu P^{31} lub siarki S^{32} neutronami ze stosu uranowego.

Koszt otrzymania jednego milicurie P^{32} przy pomocy deutonów, przyspieszanych w cyklotronach różnej średnicy podaje tablica VI.

Tablica VI

Średnica cyklotronu (*cm*) :	40.3	68	105.8	151.2
Energia deutonów (*MeV*) :	1.5	4.5	11.5	16.0
Natężenie strumienia (μA) :	25	50	100	200
Koszt wyprodukowania 1 milicurie P^{32} ($) :	100	16.60	1.04	0.625

A milicurie radiofosforu, otrzymanego za pomocą neutronów ze stosu uranowego, kosztuje zaledwie $ 0.043.

W tablicy VII zestawione są najważniejsze dane, dotyczące dziesięciu najczęściej stosowanych izotopów promieniotwórczych wraz z przeciętnymi cenami z roku 1947 preparatów, otrzymanych działaniem neutronów ze stosu uranowego.

Tablica VII

Izotop	Okres półtrwania	Promieniowanie	Wydajność (deutony 16 *MeV*) *mc*/μA godz.	Koszt 1 *mc* ze stosu (w dol.)
C_6^{11}	20.5 m	$\beta+_{1.0MeV}$	2.0	—
C_6^{14}	5300 l	$\beta-_{0.15MeV}$	5×10^{-8}	50
N_{11}^{24}	14.8 g	$\beta-_{1.4MeV}$, γ 1.4;2.8*MeV*	10	0.07
P_{15}^{32}	14.3 d	$\beta-_{1.7MeV}$	2.0	0.043
S_{16}^{35}	87.1 d	$\beta-_{0.17MeV}$	10^{-4}	1.3
K_{19}^{42}	12.4 g	$\beta-_{3.5MeV}$	0.05	0.036
Ca_{20}^{45}	180 d	$\beta-_{0.3MeV}$, γ 0.7*MeV*	10^{-5}	4.0
Fe_{26}^{59}	44 d	$\beta-_{0.26;0.46MeV}$, γ 1.1;0.3*MeV*	3×10^{-5}	21.3
J_{53}^{128}	25 m	$\beta-_{2.1MeV}$, γ 0.4*MeV*	0.01	—
J_{53}^{131}	8 d	$\beta-_{0.6MeV}$, γ 0.08;0.37*MeV*	0.02	0.55

Mimo olbrzymich zalet otrzymywania izotopów promieniotwórczych za pomocą stosu uranowego, nie należy bynajmniej sądzić, że nowa ta metoda całkowicie wyeliminowała zastosowanie cyklotronu. Cyklotron wciąż jeszcze stanowi cenne narzędzie do wytwarzania izotopów promieniotwórczych o krótkich okresach półtrwania, gdyż pozwala na otrzymywanie nie nadających się do transportu preparatów w pobliżu miejsca zapotrzebowania. Oczywiście z czasem, gdy rozpowszechnione zostaną małe stosy laboratoryjne, wzgląd powyższy będzie miał mniej istotne znaczenie. W chwili obecnej jednak cyklotrony mają jeszcze bardzo poważną rolę do spełnienia. Tym bardziej, że niejednokrotnie wydajność prowadzącej do otrzymania danego izo-

topu promieniotwórczego reakcji neutronowej jest znacznie niższa od dającej ten sam produkt promieniotwórczy reakcji typu *(d, n)*. Charakterystycznym przykładem jest radiowęgiel C^{11}, o okresie półtrwania *T* około 20 minut. Podczas gdy wykorzystywana w stosie uranowym reakcjaC^{12} *(n, 2n)*C^{11} daje minimalne wydajności, to stosując przyspieszone w cyklotronie deutony można z łatwością otrzymywać drogą reakcji B^{10} *(d,n)*C^{11} silne preparaty o natężeniu dochodzącym do 12 *T*.

Niejednokrotnie zaś stosowanie cyklotronu nastręcza tak olbrzymie trudności, że stos uranowy staje się jedyną deską ratunku. Źródłem największych kłopotów są olbrzymie ilości ciepła, wywiązywane w materiale bombardowanym przyspieszonymi w cyklotronie deutonami. Strumień deutonów o energii 10 *MeV* i natężeniu 100 μA wywiązuje w materiale bombardowanym około 250 kalorii na sekundę. Wywiązanie tak znacznych ilości ciepła tłumaczy się tym, że tylko bardzo nieznaczna część bombardujących deutonów wywołuje reakcje jądrowe, reszta zaś zamienia całą swą energię kinetyczną na ciepło. Wywiązane ciepło powoduje często nie tylko stopienie, ale nawet wyparowanie materiału bombardowanego, jeżeli się nie stosuje jakiegoś bardzo wydajnego systemu chłodzenia, co w praktyce nie jest bynajmniej łatwe ze względu na bardzo małe rozmiary poddanej bombardowaniu powierzchni. W przypadku otrzymywania radiofosforu P^{32} za pomocą reakcji P^{31} *(d, p)* P^{32}, stosując strumień deutonów o energii 16 *MeV* i natężeniu 200 μA, ponad 3 kilowaty mocy zostaje skoncetrowane w postaci ciepła na powierzchni 5 cm^2. W tych warunkach bombardowany czerwony fosfor zostaje całkowicie zamieniony w parę. Dla zabezpieczenia materiału bombardowanego przed skutkami wydzielanego ciepła stosowano początkowo chłodzenie wodne, później grube podkładki metalowe lub cienkie pokrywkowe folie aluminiowe czy platynowe, a wreszcie powlekanie fosforu warstwą grafitu. Żaden z tych sposobów nie dawał rezultatów zadawalających i należało zastąpić czysty fosfór fosforkiem żelaza, posiadającym znacznie wyższy punkt topnienia. Toteż z chwilą uruchomienia pierwszych stosów uranowych zarzucono stosowanie cyklotronu do otrzymywania radiofosforu, a głównym źródłem tego izotopu stała się reakcja P^{31} (n, γ) P^{32}.

W tym miejscu należy kilka słów poświęcić sprawie wyboru źródła neutronów do różnego rodzaju reakcji neutronowych. Dla otrzymania neutronów o bardzo wysokiej energii, wymaganych dla reakcji typu *(n, 2n)*, *(n, α)* czy *(n,* H^3*)*, najdogodniej jest posługiwać

się przyspieszonymi w cyklotronie deutonami oraz reakcją jądrową Li *(d,n)*. Otrzymane w tych warunkach neutrony mają energię około 17 *MeV*, a nawet i więcej, zależnie od energii bombardujących deutonów. Gdy w grę wchodzą bardzo silne strumienie neutronów stosuje się bardzo często reakcję Be *(d, n)*, która daje jednak neutrony o energii od 8 *MeV*. Otrzymywanie większych natężeń jest w tym wypadku umożliwione dzięki zastosowaniu specjalnej techniki chłodzenia materiału bombardowanego, nie dającej się niestety wykorzystać w przypadku litu. Bezprzecznie najlepszym źródłem neutronów o średniej energii jak i powolnych są stosy uranowe. Dla bombardowania neutronami powolnymi materiał wyjściowy umieszcza się w parafinie albo otacza grubą warstwą wody. Należy tylko baczyć, by używane naczynia były wolne od domieszek takich pierwiastków jak bor, kadm czy niektóre metale ziem rzadkich pochłaniające łatwo neutrony powolne.

Na ogół reakcje neutronowe nie są połączone z wydzielaniem dużych ilości ciepła. Przy zastosowaniu cyklotronu liczba neutronów, przypadających na jeden deuton jest stosunkowo mała (około jednego neutronu na 300 deutonów o energii 16 *MeV* bombardujących beryl) zaś grubość materiału, wymagana dla całkowitej absorpcji neutronów jest wielokrotnie większa niż dla absorpcji deutonów. Natomiast obserwuje się często w materiale bombardowanym fotoreakcje jądrowe, wywołane działaniem towarzyszących zwykle neutronom promieni gamma. Zarówno ten ostatni proces, jak i wtórne efekty cieplne mogą się stać źródłem poważnych trudności technicznych dopiero przy stosowaniu bardzo dużych natężeń strumieni neutronowych.

Wydajność reakcji jądrowych. Wybór metody otrzymywania poszczególnych izotopów promieniotwórczych uwarunkowany jest w pierwszym rzędzie wydajnością branych pod uwagę reakcji jądrowych. Wydajność ta (to jest ilość otrzymanego izotopu w stosunku do ilości cząstek bombardujących) zależy od a) rodzaju, natężenia i energii cząstek bombardujących; b) prawdopodobieństwa wybranej reakcji jądrowej (przekroju czynnego); c) stężenia izotopu wyjściowego w materiale bombardowanym; d) czasu bombardowania oraz gdy chodzi o wydajność w milicuries także od okresu półtrwania wytwarzanego izotopu promieniotwórczego.

Wydajność reakcji neutronowych typu *(n, γ)* wyraźnie wzrasta w miarę obniżania energii bombardujących neutronów aż do wartości obszaru energii cieplnej (tj. 0.03 *eV*). Przeciwnie zaś, reakcje

neutronowe, prowadzące do uwolnienia z bombardowanego jądra jakiejś cząstki ciężkiej (protonu, innego neutronu czy cząstki alfa) wymagają na ogół pocisków o dużej energii, a w każdym razie wydajność ich wzrasta ze wzrostem energii bombardujących neutronów (od 1 do 20 *MeV*).

Spośród reakcji jądrowych, uskutecznianych za pomocą cząstek naładowanych elektrycznie, reakcje deutonowe odznaczają się największą wydajnością. Obdarzone równoważną energią kinetyczną protony lub cząstki alfa okazują znacznie mniejsze wydajności i dlatego większość przyspieszaczy jonów przystosowuje się do operowania deutonami.

Zależność wydajności obranej reakcji jądrowej od energii cząstek bombardujących uwarunkowana jest po pierwsze bilansem energetycznym samej reakcji oraz po drugie — wysokością bariery potencjału, otaczającej jądra bombardowanych atomów.

Przy otrzymywaniu izotopów promieniotwórczych za pomocą bombardowania materiału wyjściowego przyspieszonymi jonami, na szczególną uwagę zasługują reakcje typu *(d,p)*, *(d,n)*, *(d,2n)* oraz *(p,n)*. Przeważająca większość reakcji deutonowych posiada dodatni bilans energetyczny, wobec czego do ich przeprowadzenia wystarczyć winny teoretycznie cząstki o stosunkowo bardzo małej energii. Natomiast w przypadku reakcji endoenergetycznych jak *(d,2n)*, *(p,n)* czy niektórych typu *(d,n)*, dopóki energia użytych deutonów czy protonów nie przekroczy określonej wartości, uwarunkowanej ujemnym bilansem energetycznym reakcji, wydajność jej równa się zeru.

Spośród reakcji neutronowych, reakcje typu *(n,p)* są przeważnie endo-energetyczne albo bardzo słabo egzoenergetyczne. To samo dotyczy reakcji typu *(n,α)*, które są egzoenergetyczne tylko w nielicznych przypadkach bombardowania pierwiastków lekkich, którego produktami są jednak izotopy niepromieniotwórcze. Również reakcje typu *(n,2n)* wymagają na ogół użycia neutronów o dużej energii. Natomiast wybitnie egzoenergetyczne są wszystkie reakcje typu *(n,γ)* oraz uskuteczniane przy pomocy bombardowania neutronami rozszczepienie pierwiastków ciężkich. W przypadku egzoenergetycznych reakcji neutronowych na uwagę zasługuje fakt, że wydajność ich wzrasta w miarę obniżania energii użytych neutronów. Tłumaczy się to oczywiście elektryczną obojętnością neutronów, które nie napotykają na żadną przeszkodę przy wejściu do wnętrza ostrzeliwanego jądra atomowego (naładowanego dodatnio). W tych warunkach im mniejsza jest energia (a więc i szybkość) neutronów, tym dłuższy

okres czasu, nieodzowny dla przebycia drogi odpowiadającej rozmiarom bombardowanego jądra i tym samym większe prawdopodobieństwo wymiany energetycznej w obrębie powstałego jądra zespolonego. Toteż w praktyce, poza stosem uranowym największe znaczenie mają reakcje neutronowe (n,γ), przeprowadzane przy pomocy neutronów bardzo powolnych o energii około 0.03 eV (neutrony termiczne). Dla pierwiastków lekkich osiągane wydajności są bardzo małe, ze względu na zbyt szerokie rozstępy pomiędzy poziomami rezonansowymi (10 do 100 keV). Natomiast przy bombardowaniu neutronami powolnymi pierwiastków o masie atomowej ponad 50 znaczne zagęszczenie poziomów rezonansowych (leżących w niektórych przypadkach w obszarze energii termicznych) prowadzi do uzyskania szczególnie wysokich wydajności reakcji typu (n,γ).

Na szczególną uwagę zasługują dwie znane dotychczas reakcje jądrowe typu (n,p), w których obserwuje się emisję protonów przy użyciu w charakterze cząstek bombardujących powolnych neutronów. Teoretycznie emisja cząstki ciężkiej jest zawsze bardziej prawdopodobna od emisji kwantu gamma, jeżeli tylko układ rozporządza dostateczną ilością energii. Reguła ta jest zawsze słuszna wówczas, gdy produktem reakcji jądrowej jest izotop promieniotwórczy, emitujący elektrony ujemne, których widmo energetyczne ma wartość E_{max} mniejszą niż różnica pomiędzy masami neutronu i protonu (~ 0.800 MeV). Wpływ bariery potencjału czyni jednak emisję protonów bardzo mało prawdopodobną dla jąder atomowych o nieco wyższej liczbie porządkowej. W rezultacie tylko dwie reakcje typu (n,p) dały się zrealizować przy pomocy neutronów powolnych, a mianowicie: $N^{14}(n,p)C^{14}$ oraz $Cl^{35}(n,p)S^{35}$. Górna granica widma energetycznego elektronów z rozpadu promieniotwórczego izotopu C^{14} wynosi $E_{max}(C^{14}) = 0.150$ do 0.170 MeV, a w przypadku izotopu S^{35} odnośna wartość leży około 0.120 MeV.

Gdy pociskami bombardującymi są cząstki naładowane elektrycznie wówczas dla energii, leżących poniżej szczytu bariery potencjału, otaczającej jądro bombardowane, wydajność reakcji jest funkcją wykładniczą szybkości pocisków i wzrasta w miarę wzrostu ich energii kinetycznej na skutek zwiększającego się równocześnie prawdopodobieństwa przedostania się do wnętrza jądra poprzez samą barierę. Dla jąder atomowych o liczbie atomowej około 50 wysokość bariery potencjału w stosunku do deutonów wynosi około 8 MeV. Im wyższy ładunek jądra bombardowanego czy też cząstki bombardującej tym wyższa jest otaczająca jądro bariera i odwro-

tnie — najniższe bariery występują w przypadkach bombardowania pierwiastków lekkich protonami. Dla cząstek bombardujących, obdarzonych energią większą niż wysokość bariery potencjału, prawdopodobieństwo samej reakcji jądrowej jest praktycznie stałe. Obserwowany zaś przy dalszym zwiększaniu energii pocisków wzrost wydajności przemian wewnątrzjądrowych uwarunkowany jest wzrostem zasięgu cząstek bombardujących w materiale bombardowanym. Ponieważ zasięg cząstek jest w pierwszym przybliżeniu proporcjonalny do wartości $E^{3/2}$, wydajność reakcji jądrowych dla cząstek, przenikających do jądra ponad barierą potencjału jest również funkcją $E^{3/2}$. Przy energiach poniżej szczytu bariery potencjału duży wpływ na wydajność ma zjawisko rezonansu. W przypadku jąder atomowych o średniej masie a w szczególności przy wysokiej energii wzbudzenia wytwarzanego jądra zespolonego, zagęszczenie poziomów rezonansowych jest tak wielkie, że praktycznie ma się do czynienia z ciągłym wzrostem wydajności w miarę zwiększania energii cząstek bombardujących. Gdy jednak bombardowaniu podlegają jądra atomowe pierwiastków lekkich, wyraźnie zdefiniowane poziomy rezonansowe decydują o wyjątkowo dużej wydajności odnośnych reakcji jądrowych dla określonych wartości energii cząstek bombardujących.

Po przedostaniu się cząstki bombardującej do wnętrza jądra atomowego, pierwszym produktem przejściowym reakcji jądrowej jest układ nietrwały zwany jądrem zespolonym. Nietrwałość jądra zespolonego mierzy się jego średnim życiem τ. Wartość τ waha się w szerokich granicach, zależnie od rodzaju rozpadu jądra. Tak na przykład dla przemiany typu (cz. bomb., γ) $\tau_\gamma =$ ok. 10^{-14} *sek.* (dla $E \cong 3$ do 4 *MeV*). Jeżeli zaś w danych warunkach możliwy jest energetycznie rozpad z wydzieleniem wolnego neutronu, to odnośna wartość $\tau_n = 10^{-17}$ *sek.* Ponieważ prawdopodobieństwo przemiany jądrowej w określonym kierunku jest tym większe, im krótsze jest średnie życie jądra zespolonego, przemiana z wydzieleniem neutronu jest znacznie bardziej prawdopodobna niż sama absorpcja cząstki bombardującej z wydzieleniem kwantu gamma. Toteż reakcje jądrowe, polegające na przyłączeniu do jądra jakiejś cząstki naładowanej, któremu towarzyszyłaby tylko emisja gamma, należą do rzadkości. Jedyny wyjątek stanowi szereg reakcji (p, γ). Prawie zawsze reakcje uskuteczniane za pomocą szybkich pocisków jądrowych prowadzą do wydzielenia jakiejś cząstki elementarnej. Przy czym wydzielenie neutronu jest bardziej prawdopodobne od wydzielenia protonu czy

cząstki alfa. A we wszystkich przypadkach wydzielenie cząstki obdarzonej większą energią jest bardziej prawdopodobne od wydzielenia cząstki powolnej.

Drugim czynnikiem obok wartości τ dla jądra zespolonego, warunkującym prawdopodobieństwo danej reakcji jądrowej, jest otaczająca jądro zespolone bariera potencjału w stosunku do możliwych produktów rozpadu. Czynnik ten decyduje w pierwszym rzędzie o większym prawdopodobieństwie otrzymania w charakterze produktu reakcji jądrowej neutronu niż cząstki naładowanej elektrycznie. Przy czym rzecz jasna, szanse emisji neutronu są tym większe, od szans emisji cząstki elektrycznie naładowanej, im mniejsza jest energia kinetyczna wyzwolona w procesie jądrowym oraz im wyższa liczba porządkowa ulegającego przemianie jądra atomowego. Również nie wymaga głębszego uzasadnienia fakt, że reakcja jądrowa, prowadząca do uwolnienia cząstki alfa jest mniej prawdopodobna niż przemiana, której produktem byłby noszący pojedyńczy (a nie podwójny) ładunek elektryczny — proton.

Znaczna liczba reakcji deutonowych posiada dodatni bilans energetyczny. W tych przypadkach teoretycznie należałoby oczekiwać określonej wydajności nawet przy bardzo niskiej energii cząstek bombardujących. Inaczej się jednak przedstawia sprawa wówczas, gdy dana reakcja jądrowa ma ujemny bilans energetyczny. Do kategorii reakcji endoenergetycznych należą przemiany typu *(d,2n)*, *(p,n)* oraz niekiedy *(d,n)*. W tych wypadkach wydajność reakcji jest zero, reakcja w ogóle nie przebiega, dopóki energia cząstek bombardujących (protonów czy deutonów) nie osiągnie wartości nieco wyższej od cechującego daną reakcję ujemnego efektu energetycznego. Po przekroczeniu tej wartości minimalnej, dalszy wzrost energii cząstek bombardujących wpływa na zwiększenie wydajności reakcji endoenergetycznych w ten sam sposób, w jaki wpływa na zwiększenie wydajności reakcji egzoenergetycznych. Przy stosunkowo wysokich wartościach energii użytych pocisków protonowych czy deutonowych, przekrój czynny zarówno reakcji endo- jak i egzoenergetycznych jest wprost proporcjonalny do $E^{3/2}$.

Jak już wspominaliśmy, utworzone na skutek bombardowania pociskami jądrowymi, jądro zespolone, ma szereg możliwości rozpadu, którego produktami są zawsze izotopy trwałe lub promieniotwórcze oraz cząstki elementarne, jak protony, deutony, neutrony, cząstki alfa, kwanty gamma itd. Reakcje typu *(d,n)*, przebiegające już przy bardzo niskich energiach cząstek bombardujących, okazują

przy wzroście tej energii wydajności mniejsze niż należałoby oczekiwać, na skutek rosnącego szybko w tych warunkach prawdopodobieństwa reakcji *(d,2n)*. Ponadto w przypadku bombardowania deutonami występuje szczególne zjawisko, znane pod nazwą procesu Oppenheimera i (Miss) Phillips, a polegające na polaryzacji deutonów w polu elektrostatycznym bombardowanych jąder atomowych. Rezultatem tej „polaryzacji" jest wyraźne odepchnięcie od bombardowanego jądra dodatnio naładowanego protonu oraz zbliżenie elektrycznie obojętnego składnika deutonów — neutronu. W tych warunkach neutron może się przedostać do wnętrza bombardowanego jądra niezależnie od istniejącej w stosunku do całego deutonu bariery potencjału. Z tego względu reakcje typu *(d,p)* przebiegają już pod działaniem deutonów o energii znacznie niższej niż reakcje typu *(d,n)*.

O ilości otrzymanych produktów danej reakcji jądrowej decyduje również zawartość izotopu wyjściowego w materiale bombardowanym. Bardzo często reakcja o bardzo dużym przekroju czynnym nie ma praktycznego zastosowania ze względu na wyjątkowo małe stężenie wymaganego dla niej izotopu danego pierwiastka w użytym do pracy produkcie naturalnym. Również konieczność rozcieńczania użytego izotopu w masie bombardowanego materiału celem uodpornienia całego układu na działanie olbrzymich ilości ciepła, wywiązywanych przy absorpcji silnych strumieni szybkich cząstek bombardujących, niejednokrotnie eliminuje reakcje jądrowe o teoretycznie dobrej wydajności. Z drugiej strony jednak duże rozcieńczenie izotopu wyjściowego jest często bardzo wskazane ze względu na łatwiejszą w tych warunkach technikę wydobycia z masy bombardowanego materiału cennego produktu reakcji jądrowej. Typowym przykładem tego rodzaju jest otrzymanie węgla C^{11} za pomocą reakcji $B^{10}(p,\gamma)C^{11}$.

Jako źródła boru używa się nie czystego metalu, ale tlenku B_2O_3, mimo że obecność tlenu zmniejsza znacznie wydajność reakcji na skutek „rozcieńczenia" istotnego dla przemiany jądrowej boru w materiale bombardowanym protonami. Ten sam bowiem tlen powoduje w praktyce raczej zwiększenie wydajności, gdyż przeważająca część otrzymanego podczas bombardowania izotopu C^{11} zostaje samorzutnie usunięta z materiału bombardowanego w postaci gazowej jako tlenek $C^{11}O$.

Przytoczony przykład jest jednocześnie bardzo ciekawym przyczynkiem do kinetyki reakcji chemicznych pomiędzy trwałymi związkami chemicznymi i uwolnionymi w przemianach jądrowych, obda-

rzonymi znaczną energią, wolnymi jądrami atomowymi. W każdej cząsteczce B_2O_3 występują trzy atomy tlenu oraz dwa atomy boru zdolne do wejścia w reakcję chemiczną z uwolnionym izotopem C^{11}. Ten ostatni ma więc przed sobą trzy możliwe drogi: reakcję z tlenem, reakcję z borem oraz pozostanie jako wolny węgiel C^{11}. Ze względu na duże stężenie tlenu, przeważna część jąder atomowych C^{11} daje połączenie tlenowe $C^{11}O$. Wytworzenie dwutlenku węgla $C^{11}O^2$ jest mało prawdopodobne ze względu na znikomą szansę dla wolnych jąder atomowych izotopu C^{11} reagowania naraz z dwoma atomami tlenu.

Wydzielanie otrzymanego izotopu promieniotwórczego z materiału bombardowanego jest nieodzowne w tych wszystkich przypadkach, gdzie zależy na otrzymaniu nie tylko wysokiej aktywności całej próbki ale dużej aktywności właściwej (to jest przypadającej na gram bombardowanego materiału). Jeżeli tak jak w przypadku izotopu C^{11} produktem reakcji jądrowej jest izotop innego pierwiastka niż te, które wchodzą w skład poddanego bombardowaniu materiału wyjściowego, wówczas zagadnienie wydzielenia otrzymanego produktu metodami chemicznymi nie jest szczególnie trudne. Jednak najczęściej dla otrzymania izotopów promieniotwórczych poza stosem uranowym stosuje się reakcje typu (*n*,gamma) lub (*d*,*p*), których produktami są izotopy pierwiastków, użytych za materiał wyjściowy. W tych wypadkach otrzymanie preparatów o bardzo wysokiej aktywności właściwej nastręcza olbrzymie trudności.

Jak łatwo wykazać, wydajność danej reakcji jądrowej wyrażona w milicuries otrzymanego izotopu promieniotwórczego jest bezpośrednią funkcją okresu półtrwania tego izotopu. Jeżeli przez A oznaczymy aktywność całego preparatu, to w myśl podstawowej zależności, rządzącej rozpadem promieniotwórczym

$$A = \frac{dN}{dt} = \lambda N,$$

gdzie N wyraża ogólną ilość atomów substancji promieniotwórczej w chwili t, a λ — stałą rozpadu promieniotwórczego. W okresie bombardowania materiału wyjściowego

$$\frac{dN}{dt} = k - \lambda N,$$

jeżeli k wyraża ilość atomów izotopu promieniotwórczego, wytwarzaną w jednostce czasu drogą zrealizowanej reakcji jądrowej.

Rozwiązanie przytoczonego równania różniczkowego daje:

$$(1)\quad N = \frac{k}{\lambda}\,[1 - e^{-\lambda t}] \text{ oraz}$$

$$(2)\quad A = k\,[1 - e^{-\lambda t}]$$

Podstawiając $T_{1/2} = \frac{ln\ 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda}$

otrzymujemy: $A = k\,[1 - e^{-ln2 \cdot \frac{t}{T_{1/2}}} = k\,[1 - 2^{-t/T_{1/2}}]$. (3)

Z równania tego wynika jasno, że dla uzyskania określonej aktywności wytwarzanych izotopów promieniotwórczych okres bombardowania materiału wyjściowego musi być tym dłuższy, im dłuższy jest okres półtrwania produktu reakcji. Tłumaczy to od razu dlaczego otrzymanie większych ilości radiowęgla C^{14} o okresie półtrwania wynoszącym kilka tysięcy lat nastręcza szczególnie duże trudności i jest bardzo kosztowne.

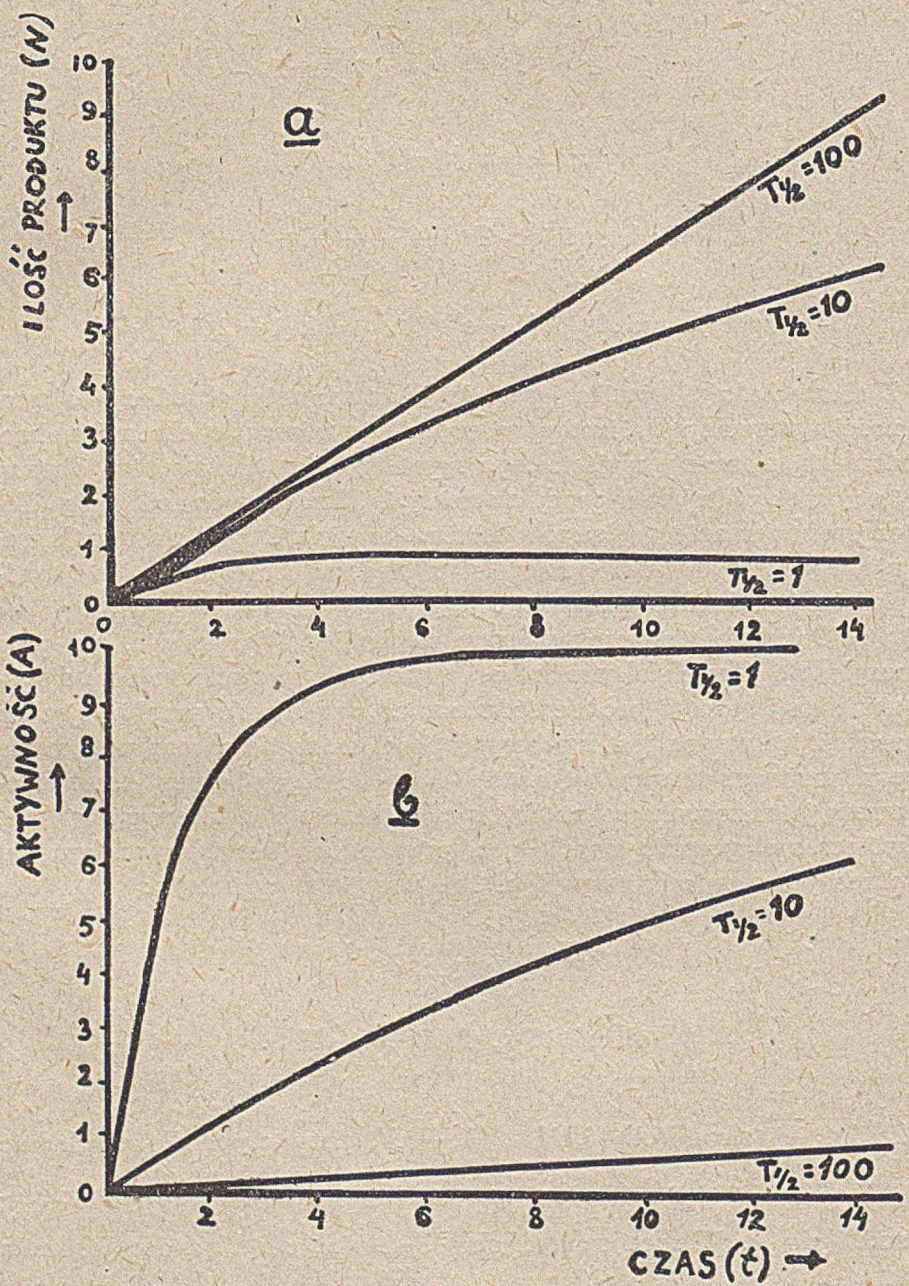
Odpowiednio przekształcone równanie (1) wykazuje, że przy względnie długich okresach bombardowania przy otrzymaniu długotrwałych izotopów promieniotwórczych, wydajność przebiegających reakcji jądrowych jest wprost proporcjonalna do okresu półtrwania wytwarzanego izotopu (Rys. 3a). Natomiast gdy okres bombardowania jest stosunkowo krótki w porównaniu z okresem półtrwania, wówczas aktywność uzyskanych preparatów jest tym większa im okres półtrwania krótszy (Rys. 3b). Istotnie w równaniu:

$$N = \frac{k T_{1/2}}{0.693}\,[1 - 2^{-t/T_{1/2}}]$$

$$\text{dla } t \geqslant T_{1/2},\quad N = \frac{k}{0.693}\,T_{1/2}\,.$$

Z drugiej strony $A = \lambda N = \frac{0.693}{T_{1/2}} N$, przy czym dla względnie długiego okresu półtrwania wartość λN jest znikomo mała w stosunku do k. W tych warunkach $\frac{dN}{dt} = k$, skąd po scałkowaniu

$$N = kt \text{ oraz } A = \frac{0.693}{T_{1/2}} kt$$


ILOŚĆ PRODUKTU (N)
a
T½ =100
T½ =10
T½ =1
AKTYWNOŚĆ (A)
b
T½ =1
T½ =10
T½ =100
CZAS (t)

Rys. 3a i 3b.

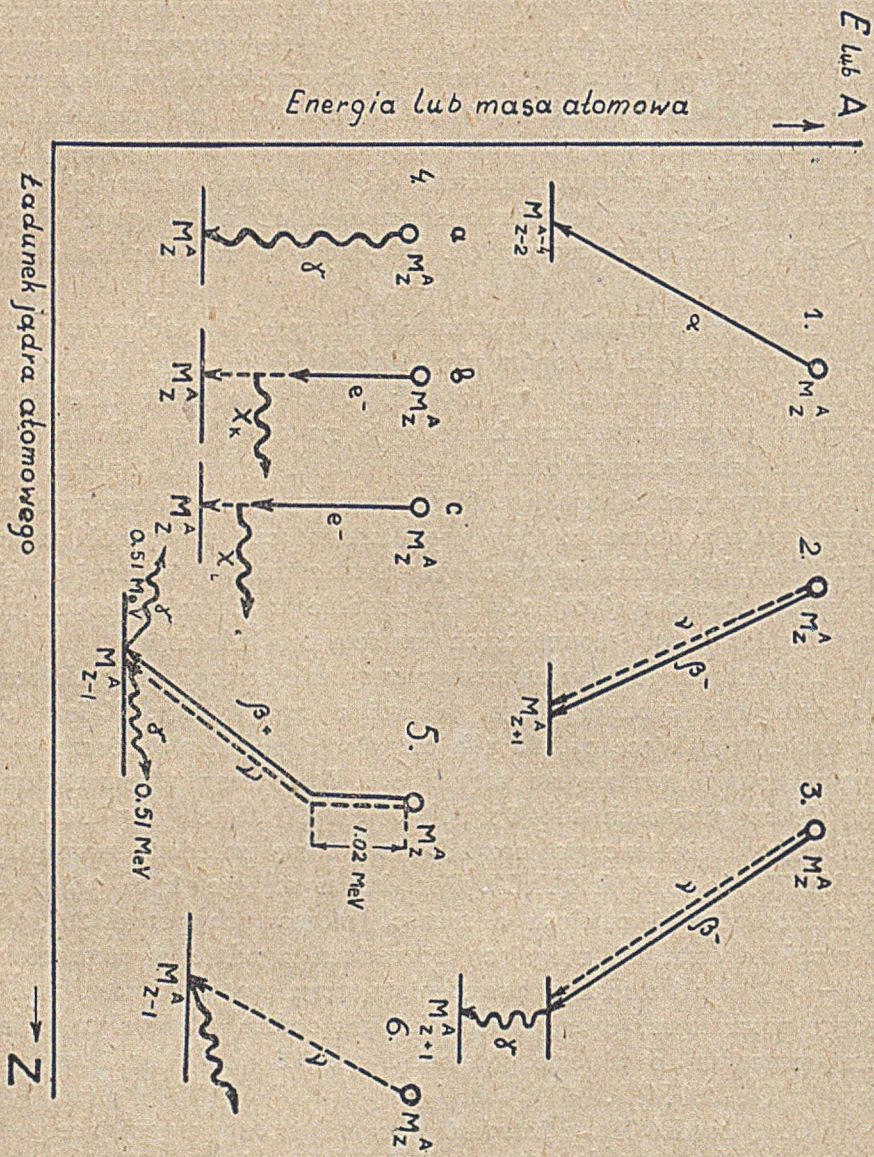
Wartość k zależy od przekroju czynnego obranej reakcji — σ, stężenia izotopu wyjściowego w materiale bombardowanym — η, oraz natężenia strumienia cząstek bombardujących — I. Zakładając dla dwu różnych reakcji te same wartości σ,η i I należy oczekiwać, że w jednostce czasu w obu przypadkach będą się wytwarzały te same ilości produktów przemiany. Natomiast aktywności A będą odwrotnie proporcjonalne do okresów półtrwania. Tak na przykład dla dwu reakcji deutonowych Na^{23} (d,p) Na^{24} oraz P^{31} (d,p) P^{32}, po wprowadzeniu odnośnych poprawek celem zrównania wartości σ i η, otrzymuje się zawsze stosunek aktywności około 24, gdyż okres półtrwania radiosodu wynosi ok. 15 godzin, a radiofosforu około 15 dni.

Rodzaje przemian promieniotwórczych. Rozpad promieniotwórczy nietrwałych izotopów pierwiastków chemicznych prowadzi do emisji różnych rodzajów cząstek. Najczęściej spotykane typy przemian promieniotwórczych polegają na wysyłaniu elektronów dodatnich lub ujemnych oraz promieniowania gamma. Ogółem odróżniamy w chwili obecnej sześć podstawowych rodzajów przemian, którym ulegają znane izotopy promieniotwórcze w sposób samorzutny (Rys. 4). Liczba ta nie obejmuje tak zwanej opóźnionej emisji neutronów, przebiegającej również zgodnie z charakterystycznym dla przemian promieniotwórczych prawem wykładniczym.

Do pierwszego typu zaliczamy wszystkie izotopy, których rozpad promieniotwórczy polega na emisji cząstek alfa. Należą tu wszystkie, wysyłające cząstki alfa pierwiastki promieniotwórcze szeregu uranowego, torowego i aktynowego. Ich okresy półtrwania wahają się w granicach od $4{,}5 \times 10^9$ lat dla Ul do 3×10^{-7} *sek.* dla ThC'. Natomiast energia rozpadu waha się zaledwie pomiędzy $4{,}21 MeV$(Ul) a $8{,}95 MeV$(ThC'). Ponadto występuje kilka pojedyńczych izotopów nietrwałych o masach atomowych ponad 208, jak na przykład astat 211 ulegający rozpadowi zgodnie z równaniem $At_{85}^{211} \rightarrow B_{83}^{207} + \alpha$ i wreszcie promieniotwórczy izotop samaru Sm_{62}^{148}, będący naturalnym, występującym w przyrodzie nietrwałym układem atomowym o okresie półtrwania ok. 1.5×10^{11} lat i energii rozpadu $Q = 2{,}4\ MeV$.

Drugą bardzo liczną kategorię stanowią izotopy wysyłające podczas rozpadu promieniotwórczego elektrony ujemne. Cechą charakterystyczną przemian tego typu jest ciągły charakter widma energetycznego, przy czym część uwolnionej podczas rozpadu energii unoszą z sobą wysyłane równocześnie neutrina. Do kategorii tej

należą liczne naturalne pierwiastki promieniotwórcze o masach atomowych wyższych niż ołów, trzy występujące w przyrodzie izotopy pierwiastków lżejszych: K^{40}_{19}, Rb^{87}_{37} oraz Lu^{176}_{71} i wreszcie długi sze-



Rys. 4.

reg izotopów promieniotwórczych typu beta, otrzymywanych za pomocą sztucznie wzbudzonych reakcji jądrowych. Typowym przy-

kładem tej ostatniej grupy jest otrzymywany działaniem deutonów na zwykły sód izotop promieniotwórczy P^{32}, ulegający rozpadowi według równania $P_{15}^{32} \rightarrow S_{16}^{32} + \ominus$. Okres półtrwania radiofosforu wynosi 14,7 dni a górna granica widma energii leży w pobliżu 1,7*MeV*. Znaczna liczba izotopów, ulegających rozpadowi beta ma okresy półtrwania rzędu godzin lub dni, zaś maksymalna energia wysyłanych elektronów ujemnych wynosi od 1 do 2 *MeV*. Znane są jednak również izotopy typu beta o okresach półtrwania rzędu tysięcy lat (np. C_6^{14} ma $T_{1/2}$ = ok. 5.000 lat) oraz rzędu drobnego ułamka sekundy (np. B_5^{12} ma $T_{1/2} = 0.022$ *sek*). Górna granica energii elektronów ujemnych z rozpadu $C_6^{14} \rightarrow N_7^{14} + \ominus$ wynosi zaledwie 0.15 *MeV*, podczas gdy rozpad $B_6^{12} + \ominus$ daje elektrony o energii sięgającej aż 12 *MeV*.

Niejednokrotnie się zdarza, że jądro atomowe powstałe na skutek rozpadu beta stanowi układ metatrwały, ulegający z kolei przemianie energetycznej, polegającej na wydzieleniu nadmiaru energii wzbudzenia w formie promieniowania gamma. Ponieważ okres półtrwania tego ostatniego procesu jest rzędu 10^{-8} *sek*, a więc niewspółmiernie krótki w stosunku do okresów półtrwania przemian beta, w praktyce we wszystkich tego rodzaju przypadkach mamy do czynienia z emisją cząstek beta, której towarzyszy promieniowanie gamma. Należy dodać, że przejście od stanu metatrwałego do trwałego odbywa się często drogą kilku następujących po sobie etapów. Tak na przykład radiojod J^{131} ulega najpierw rozpadowi beta:

$$J_{53}^{131} \rightarrow Xe_{54}^{131*1} + \ominus,$$

wysyłając elektrony ujemne o górnej granicy widma, wynoszącej 0.595 MeV, po czym metatrwałe jądro izotopu ksenonu Xe_{54}^{131*1} podlega dwu kolejnym przemianom gamma:

$$Xe_{54}^{131*1} \rightarrow Xe_{54}^{131*2} + \gamma_1(0.37MeV)$$

oraz

$$Xe^{131*2} \rightarrow Xe^{131} + \gamma_2(0.08MeV)$$

Omówiony powyżej mechanizm emisji promieniowania gamma, na skutek powstawania metatrwałych produktów reakcji jądrowej, nie ogranicza się bynajmniej do przemian typu beta. W rezultacie każdej przemiany promieniotwórczej powstać może pewna liczba jąder produktu reakcji, zawierających nadmiar energii wzbudzenia. Dlatego też promieniowanie gamma towarzyszy bardzo często rozpadowi, któ-

rego głównym produktem są cząstki alfa czy też pozytrony. A w zasadzie może towarzyszyć każdemu z omawianych rodzajów przemian promieniotwórczych.

Przemiany izomeryczne. Czwartą kategorię izotopów promieniotwórczych stanowią układy atomowe, których jądra ulegają przemianom izomerycznym. Rezultatem ostatecznym tego rodzaju przemian jest promieniowanie gamma (Rys. 4; typ 4a) albo promieniowanie rentgenowskie, będące wtórnym produktem konwersji wewnętrznej (4b i 4c). Typowym przykładem przemiany izomerycznej z wydzieleniem pierwotnego promieniowania gamma jest izomeryzacja izotopu strontu Sr_{38}^{87}:

$$Sr_{38}^{87} \rightarrow Sr_{38}^{87} + \gamma(0.37 MeV),$$

z okresem półtrwania $T_{1/2} = 2{,}7$ *godz.* Natomiast na szczególną uwagę zasługuje schemat przemian izomerycznych w przypadku bromu. Występujący w przyrodzie brom składa się z dwu izotopów, występujących prawie w tej samej ilości: $Br_{35}^{79}(50{,}6\%)$ oraz $Br_{35}^{81}(49{,}4\%)$. Podczas bombardowania bromu powolnymi neutronami izotop Br_{35}^{81} daje radiobrom Br_{35}^{82}, wysyłający promieniowanie beta o maksymalnej energii $E = 0.8$ *MeV* przy okresie półtrwania około 34 godzin. Występujący obok izotop Br_{35}^{79} daje w tych samych warunkach dwie izomeryczne odmiany izotopu Br_{35}^{80}. W rzeczywistości pierwszym produktem bombardowania neutronowego jest jądro zespolone Br_{35}^{80} o bardzo dużej energii wzbudzenia. Energia ta zostaje wypromieniowana w ciągu bardzo krótkiego czasu (rzędu 10^{-14} *sek.*) w formie kaskady kwantów miękkiego promieniowania gamma. Rezultatem tego procesu jest pewna liczba jąder izotopu Br_{35}^{80} w stanie trwałym oraz nieco mniejsza liczba tychże jąder w stanie metatrwałym. Pierwsze ulegają normalnemu rozpadowi beta z okresem półtrwania około 18 minut i górną granicą widma w pobliżu 2,0MeV. Natomiast izomeryczne jądra metatrwałe ulegają przeważnie przemianie typu gamma o okresie połtrwania 4,5 godziny, której produktem są jądra trwałego izomeru Br_{35}^{80}. (Nie jest wykluczone, że pewna część jąder izomeru metatrwałego ulega przemianie beta wg schematu:

$$Br_{35}^{80} \rightarrow Kr_{36}^{80} + \ominus).$$

W przytoczonym poprzednio przypadku izomerów strontu Sr_{38}^{87}, wypromieniowana w postaci kwantów gamma różnica pomiędzy zasobem energii obu odmian izomerycznych wynosi około 400 *keV*.

Zaś w przypadku bromu zasób energii jądra metatrwałego Br_{35}^{80} jest wyższy od zasobu energii izomerycznego jądra trwałego zaledwie o 45 *keV*. W tych warunkach wysyłane promieniowanie gamma ulega praktycznie całkowitej konwersji wewnętrznej. Zamiast emisji kwantów gamma mamy więc do czynienia z emisją elektronów o stosunkowo małej energii z poziomu K lub L. Miejsce wyrzuconego elektronu zajmuje natychmiast jeden z elektronów bardziej zewnętrznej orbity, czemu oczywiście towarzyszy emisja odpowiedniego promieniowania rentgenowskiego. W rezultacie procesu konwersji wewnętrznej, w atomach izomeru trwałego, otrzymanych drogą przemiany izomerycznej izomeru metatrwałego, brak jest jednego z elektronów powłoki zewnętrznej, decydujących o własnościach chemicznych każdego układu atomowego. Innymi słowy należy oczekiwać, że cząsteczka połączenia bromowego, w której jądro atomu bromu uległo przemianie izomerycznej będzie się różniła własnościami chemicznymi od cząsteczki tego samego połączenia w stanie trwałym. Zjawisko to zostało wykorzystane jeszcze w roku 1939 dla separacji izomerów bromu metodą chemiczną. Początkowo sądzono, że mamy tu do czynienia z procesem analogicznym do reakcji Szilarda i Chalmersa, obserwowanej w przypadku przemian jądrowych, uskutecznianych za pomocą powolnych neutronów. Reakcja ta polega na tym, że atomy promieniotwórczego produktu przemiany neutronowej są mechanicznie oddzielane od substancji macierzystej, dzięki wykorzystaniu całego zasobu energii odrzutu, wywiązanej podczas przejścia wzbudzonego jądra zespolonego do stanu normalnego drogą emisji promieniowania gamma. W przypadku jąder atomowych o średniej masie około 100 i energii promieniowania gamma około 5 *MeV* energia odrzutu w zupełności wystarcza dla pokonania siły wiązań chemicznych. Jeżeli więc na przykład substancją wyjściową jest jakiś związek organiczny, wówczas nieczynne atomy bombardowanego neutronami pierwiastka pozostaną w postaci nie zjonizowanej, zaś czynne atomy produktu przemiany przejdą w stanie jonów do odpowiednio dobranego rozpuszczalnika. Prosty rachunek wykazuje, że w omawianym przez nas przypadku izomerów bromu uzyskana energia odrzutu nie wystarczyłaby dla zerwania wiązania chemicznego C-Br w organicznym związku bromowym. Różnica pomiędzy zasobami energii obu izomerów Br^{80} wynosi 45 *keV*, zaś energia poziomu elektronowego K równa się w tym wypadku 13 *keV*. Uwzględniając stosunek $\frac{m_e}{M_{Br}} \cong \frac{m_e}{80 M_H} \cong \frac{1}{1.44.10^5}$ otrzymujemy dla energii odrzutu

$$E_O = \frac{m_e}{M_{Br}}(E - E_k) = 0.22 \ eV.$$

wartość znacznie mniejszą od energii wiązania C — Br. Mimo to jednak do seperacji izomerów bromu, uskutecznionej w Berkeley, użyto bromku izo-butylu. Natomiast nie udało się tą metodą rozdzielić izomerów Zn^{69} ponieważ odnośna przemiana izomeryczna polega na emisji promieniowania gamma, a nie na absorpcji elektronu z poziomu K.

Jak podaje Flügge, separacja izomerów pozwala również stwierdzić, który z obserwowanych dwu okresów półtrwania odpowiada substancji macierzystej, a który produktowi przemiany izomerycznej. Tak na przykład w omawianym przez nas przypadku izomerów bromu stwierdzono, że po upływie mniej więcej 2 godzin można ilościowo oddzielić frakcję o $T_{1/2} = 18$ *min.*, od frakcji o okresie półtrwania 4,5 *g*. Aktywność pierwszej frakcji zmniejsza się regularnie wg krzywej logarytmicznej o $T_{1/2} = 18$ minut, podczas gdy druga frakcja okazuje zakłócenia charakteryzujące osiąganie stanu równowagi pomiędzy dwiema substancjami promieniotwórczymi o różnych okresach półtrwania. Początkowo wzrasta natężenie aktywności substancji osiemnastominutowej, po czym rozpoczyna się normalny spadek natężenia aktywności układu w stanie równowagi z okresem półtrwania 4,5 godziny. Stąd wniosek, że okres półtrwania 4,5 godziny odpowiada odmianie metatrwałej, która drogą przemiany izomerycznej przekształca się w produkt o okresie $T_{1/2} = 18$ minut. Gdyby bowiem było odwrotnie, to znaczy gdyby odmiana metatrwała odznaczała się krótszym okresem półtrwania niż produkt izomeryzacji, wówczas opisana powyżej metoda separacji izomerów mogłaby dać w praktyce tylko jeden czysty izomer o okresie półtrwania 4,5 *g*. Albowiem po upływie 2 godzin substancja macierzysta (metatrwała) o okresie $T_{1/2} = 18$ minut uległaby praktycznie całkowitemu zanikowi.

Emisja pozytronów. Piątą kategorię izotopów promieniotwórczych stanowią te, których rozpad polega na emisji elektronów dodatnich — pozytronów. Przemianom tego typu podlegają jądra atomowe, zawierające nadmiar protonów w stosunku do ilości neutronów oraz nadmiar energii wzbudzenia ponad 1.02 *MeV*. W tych warunkach bowiem przez utratę jednego pozytronu nietrwały układ jądrowy danego izotopu promieniotwórczego przekształca się w układ o wybitnie trwałej konfiguracji elementów składowych: protonów i neutronów. Podobnie jak w przypadku rozpadu promieniotwórczego typu beta, emisji pozytronu również towarzyszy równoczesna emisja

neutrino. Widmo energetyczne pozytronów posiada wszystkie cechy widma elektronów ujemnych. Jedyną cechą pozwalającą odróżnić szybkie pozytrony od negatronów jest oczywiście odmienny znak ładunku elektrycznego, czego praktycznym wyrazem jest odchylenie w przeciwną stronę w jednym i tym samym jednorodnym polu magnetycznym. Po przejściu przez określoną warstwę materiału absorpcyjnego pozytrony tracą znaczną część swej pierwotnej energii kinetycznej. Uzyskane w ten sposób pozytrony powolne ulegają z kolei przy współudziale napotykanych po drodze negatronów przemianie na dwa kwanty promieniowania, z których każdy unosi z sobą zasób energii równy 0,51 *MeV*.

Okresy półtrwania wysyłających pozytrony izotopów promieniotwórczych wahają się w szerokich granicach od ułamka sekundy (Sc^{41}, $T_{1/2}$ = 0,86 *sek.*) do miesięcy (np. Co^{58} ma $T_{1/2}$ = 70 dni). Odpowiednio też obserwuje się dużą rozpiętość wartości górnej granicy widma energii od kilkuset tysięcy (np. Co^{58} ma E_{max} <0,5 *MeV*) do kilku milionów elektrono-woltów (np. E_{max} [Sc^{41}] = 4.94 *MeV*). Izotopy pierwiastków o wyższych liczbach atomowych odznaczają się na ogół dłuższymi okresami półtrwania i niższą energią maksymalną emitowanych pozytronów.

Do najczęściej stosowanych w praktyce izotopów typu β^+ należą węgiel C_6^{11}, azot N_7^{13}, Mg_{12}^{23} oraz chlor Cl_{17}^{34}. Promieniotwórczy izotop węgla o okresie półtrwania 21 *min.* oraz E_{max} = ok. 1,00 *MeV* otrzymuje się za pomocą którejkolwiek z następujących reakcji:

$$N_7^{14}\,(p,\alpha);\ B_5^{11}\,(p,n);\ B_5^{10}\,(p,\gamma);$$
$$B_5^{10}\,(d,n)\ \text{oraz}\ C_6^{12}\,(n,2n)$$

z których wszystkie wymagają użycia cząstek bombardujących o dużej energii. Izotop azotu N_7^{13} o okresie półtrwania również rzędu minut (9,93 *min.*) wysyła obok widma pozytronów o górnej granicy energetycznej około 1,2 *MeV* także promieniowanie gamma o energii około 0,3 *MeV*. Izotop ten otrzymuje się za pomocą szeregu reakcji jądrowych, wymagających bardzo energicznych pocisków bombardujących, jak np.:

$$B_5^{10}\,(\alpha,n);\ C_6^{13}\,(p,n);\ C_6^{12}\,(p,\gamma);$$
$$C_6^{12}\,(d,n)\ \text{oraz}\ N_7^{14}\,(n,2n)$$

Izotop magnezu Mg_{12}^{23} odznacza się bardzo krótkim okresem półtrwania (11,6 *sek.*), co oczywiście utrudnia wykorzystanie go do celów praktycznych. Posiada natomiast widmo pozytronów o górnej

granicy, sięgającej prawie 3 *MeV*. Otrzymuje się zwykle drogą bombardowania sodu protonami wg równania: $Na_{11}^{23} + H_1^1 \rightarrow Mg_{12}^{23} + n_0^1$. Szerokie zastosowanie praktyczne znalazł izotop chloru Cl_{17}^{34} ze względu na stosunkowo długi okres półtrwania (ok. 33 minut) oraz wysoką granicę widma energetycznego wysyłanych pozytronów ($E_{max} = 2{,}5$ *MeV*). Dla otrzymania radiochloru korzysta się z następujących reakcji jądrowych:

$$P_{15}^{31}(\alpha,n);\ S_{16}^{32}(\alpha,d);\ Cl_{17}^{35}(n,2n)$$

oraz

$$Cl_{17}^{35}(\gamma,n).$$

Na szczególną uwagę zasługuje reakcja ostatnia, stanowiąca jak gdyby odwrócenie stosowanej często metody przemian jądrowych za pomocą powolnych neutronów. Przemiany typu (γ,n), noszące nazwę fotoreakcji jądrowych, wymagają z reguły promieni gamma o energii ponad 8 *MeV*, tyle bowiem wynosi dla większości jąder atomowych energia wiązania pojedynczego neutronu. Przekrój czynny fotoreakcji jest zwykle rzędu $10^{-28}\ cm^2$.

Izobary i absorpcja elektronów K. Ulegając rozpadowi promieniotwórczemu typu beta, to jest tracąc elektron ujemny lub dodatni, jądro danego izotopu przekształca się w jądro o liczbie porządkowej różniącej się o jeden od liczby porządkowej pierwiastka macierzystego. Natomiast zarówno izotop macierzysty jak i produkt rozpadu mają te same liczby atomowe, tzn. że ogólna liczba protonów i neutronów jest w jądrach atomowych obu pierwiastków ta sama. Jak wiadomo pierwiastki takie nazywamy izobarami.

Istnienie znacznej liczby przemian promieniotwórczych, polegających na emisji negatronu lub pozytronu wskazuje na to, że wśród występujących w przyrodzie izobarów możliwe są dwa rodzaje układów jądrowych: trwałe i nie trwałe. Istotnie jak łatwo uzasadnić teoretycznie, o ile masa jądra atomowego jednego izobaru jest większa od masy drugiego co najmiej o sumę mas elektronu i neutrino, wówczas jądro atomowe cięższego pierwiastka winno ulec samorzutnej przemianie w jego lżejszy izobar. O charakterze samej przemiany zadecyduje oczywiście fakt, który z obu izobarów ma wyższą liczbę porządkową, to znaczy, który ma więcej protonów w jądrze. Jeżeli lżejszy — wówczas rozpad promieniotwórczy polegać musi na emisji negatronu, jeżeli zaś cięższy — to jasne, że produktem rozpadu będzie pozytron.

Z przytoczonego rozważania wynikałoby, że o ile różnica pomiędzy masami jąder atomowych dwu izobarów jest miejsza od

masy elektronu, wówczas oba izobary są trwałe i nie ulegają wzajemnej przemianie promieniotwórczej. W rzeczywistości jednak okazało się, że i w tym wypadku występuje cały szereg par izobarów, z których cięższy ulega samorzutnej przemianie promieniotwórczej w lżejszy. Aby zrozumieć mechanizm tego rodzaju przemian należy się zastanowić nad możliwością reakcji jądrowych, przebiegających w rezultacie przedostania się do wnętrza jądra atomowego ujemnie naładowanych elektronów.

Gdyby się udało wprowadzić do jądra atomowego obdarzony dostateczną energią elektron, wówczas nowo powstałe jądro zespolone byłoby izobarem jądra bombardowanego, o liczbie porządkowej o jeden mniejszej. Jeżeli więc w jądrze bombardowanym mieliśmy do czynienia z układem złożonym z Z protonów i N neutronów, to produktem przyłączenia elektronu powinien być układ zawierający $Z-1$ protonów oraz $N+1$ neutronów, odpowiadający pierwiastkowi o liczbie porządkowej $Z-1$ zamiast Z. Nowopowstałe jądro zespolone nie może być układem trwałym, gdyż wprowadzenie elektronu zakłóciło równowagę dynamiczną. Zgodnie z zasadą zachowania momentu, dla osiągnięcia stanu równowagi trwałej nieodzowną jest emisja kwantu gamma lub neutrino. Dyskutowany przez nas proces możnaby schematycznie wyrazić następującym równaniem:

$$M_Z^{N+P} (e^-, \nu) M_{Z-1}^{N+P}$$

Jak dotąd nie udało się jeszcze zrealizować w praktyce tego rodzaju przemiany drogą bombardowania jakiejkolwiek substancji strumieniem wolnych elektronów. Natomiast w wielu wypadkach rolę wolnych elektronów spełniają elektrony poziomu K lub L sfery zewnętrznej atomów substancji wyjściowej. Oczywiście proces tego rodzaju, noszący w literaturze angielskiej nazwę $K-$ lub $L-$ „capture", możliwy jest tylko wówczas, jeżeli odnośna przemiana izobarowa ma charakter reakcji egzoenergetycznej, to znaczy o ile dla jej zrealizowania nie trzeba doprowadzić wraz z elektronem zewnętrznym pewnego zasobu energii. Albowiem elektrony orbity K lub L nie tylko, że nie rozporządzają żadną dodatnią energią kinetyczną, ale dla przejścia ze sfery zewnętrznej atomu do jądra wymagają pewnej dodatkowej energii celem pokonania działających sił wiązania wewnątrzatomowego.

Egzoenergetyczna przemiana izobaru o większej masie jądra atomowego w izobar lżejszy może więc być uskuteczniona w sposób

dwojaki. Jeżeli masy obu izobarów M_1 i M_2 spełniają zależność:

$$M_1 \geqq M_2 + m_e + m_\nu \tag{1}$$

gdzie m_e *i* m_ν wyrażają odpowiednio masę elektronu i neutrino, wówczas mamy do czynienia ze zwykłym rozpadem promieniotwórczym, polegającym na samorzutnej emisji negatronów lub pozytronów, zależnie od tego czy liczba porządkowa Z_1 izobaru o masie M_1 jest mniejsza czy większa od liczby porządkowej Z_2 izobaru o masie M_2.

Jeżeli zaś wymienione cztery masy wchodzących w grę elementów jądrowych spełniają zależność

$$M_1 < M_2 + m_e + m_\nu \tag{2}$$

wówczas nie może być mowy o przemianie typu beta. Może się jednak zdarzyć, że nadwyżka masy M_1 w porównaniu z M_2 wystarczy dla spełnienia zależności:

$$M_1 + m_e - \frac{E_k}{c^2} \geqq M_2 + m_\nu \tag{3}$$

gdzie E_K wyraża energię wiązania elektronu K sfery zewnętrznej atomu. W tych warunkach przemiana izobaryczna polegać będzie na absorpcji przez jądro jednego elektronu z poziomu K oraz na równoczesnej emisji neutrino. Oczywiście, że przemiana tego typu może również zajść w warunkach, odpowiadających równaniu (1). Istotnie należy przyjąć, że przy dostatecznie dużej różnicy $M_1 - M_2$, prawdopodobieństwo obu procesów: emisji pozytronu oraz absorpcji elektronu K jest prawie takie same. W miarę jak różnica $M_1 - M_2$ maleje, prawdopodobieństwo emisji pozytronu zmniejsza się na korzyść rosnącego prawdopodobieństwa absorpcji elektronu K. I wreszcie gdy wartość różnicy $M_1 - M_2$ jest niższa od sumy $m_e + m_\nu$, absorpcja elektronu K stanowi jedyną formę samorzutnej przemiany izobaru o masie M_1 w izobar o masie M_2. Teoretycznie również możliwa absorpcja elektronu z poziomu L w praktyce nie wchodzi prawie w rachubę ze względu na bardzo małe prawdopodobieństwo w porównaniu z absorpcją elektronu K.

Dowodem doświadczalnym absorpcji elektronu K mogą być tylko albo jakieś zjawiska towarzyszące albo procesy wtórne. Częstym zjawiskiem towarzyszącym absorpcji elektronu K jest emisja promieniowania gamma, która z kolei prowadzi drogą procesu fotoelektrycznego do emisji elektronów wtórnych z poziomu K lub L.

Toteż w wielu przypadkach, ulegający przemianie izobarowej izotop promieniotwórczy, daje wyraźne widmo liniowe elektronów pochodzących z konwersji wewnętrznej promieniowania gamma. Klasycznym przykładem tego rodzaju zjawiska służyć może widmo elektronów izotopu Ga_{31}^{67}. Występujące tam wyraźne dwie linie: 0,09 *MeV* oraz 0,099 *MeV* odpowiadają konwersji wewnętrznej promieniowania gamma o energii 0,1 *MeV*.

Głównym zjawiskiem wtórnym, występującym w rezultacie przedostania się jednego z elektronów sfery zewnętrznej atomu do wnętrza jądra atomowego, jest emisja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Na skutek pozbawienia poziomu elektronowego K jednego z dwu znajdujących się tam elektronów, elektrony wyższych poziomów energetycznych L czy M będą się starały zapełnić wytworzoną lukę w orbicie poziomu K. Przejściu elektronu z poziomu *L* czy *M* na poziom K towarzyszy oczywiście emisja odpowiedniego promieniowania rentgenowskiego $K\alpha$ czy $K\beta$ dającego się zmierzyć doświadczalnie z bardzo dużą dokładnością. Niekiedy, oprócz wyraźnych linii widma rentgenowskiego, dla indentyfikacji danego izotopu można też oznaczać wytworzone wtórnie przez promienie rentgenowskie elektrony Auger.

Bardzo dokładną metodę pomiaru wysyłanych w procesie „*K*-capture" promieni rentgenowskich, podał Alvarez w zastosowaniu do wspomnianej już przemiany izobarycznej

$$Ga_{31}^{67} + e_K \rightarrow Zn_{30}^{67} + \nu,$$

której podlega promieniotwórczy izotop galu Ga_{31}^{67}. Porównując widma absorpcyjne kilku sąsiadujących z sobą pierwiastków dla różnej długości fali promieniowania rentgenowskiego — z jednej strony, z oznaczoną doświadczalnie absorpcją przez te same pierwiastki promieniowania rentgenowskiego, towarzyszącego danej przemianie izobarycznej — z drugiej, można z łatwością zidentyfikować produkt samej przemiany. Promieniowanie, wysyłane podczas rozpadu promieniotwórczego Ga_{31}^{67} odpowiadało dokładnie linii *K* widma absorpcyjnego trwałego izotopu cynku Zn_{30}^{67}.

Wśród wyodrębnionych dotąd izotopów promieniotwórczych występuje co najmniej kilkadziesiąt, które należy zaliczyć do kategorii „*K*-capture". Omawianego typu przemian promieniotwórczych nie spotyka się wśród pierwiastków lekkich. Najlżejszym ze znanych obecnie jest izotop chloru Cl_{17}^{36} o okresie półtrwania około 1 roku. Nie udało się dotąd również stwierdzić obecności licznych izotopów,

ulegających przemianie „K-capture", wśród pierwiastków o masie atomowej ponad sto kilkadziesiąt. W wielu wypadkach trudno jest jeszcze wykazać definitywnie czy ma się do czynienia ze zwykłym rozpadem typu beta, czy absorpcją elektronu *K*. Kilka izotopów pierwiastków ciężkich zdołano jednak zbadać pod tym względem bardzo dokładnie. Należy tu J_{53}^{125} o okresie półtrwania około 56 dni, Ba_{56}^{131} o okresie półtrwania 11,7 dni, Hg_{80}^{197} o okresie półtrwania 43 ± 1 minut, Po_{84}^{207} o okresie półtrwania 5,7 godzin, At_{85}^{211} o okresie półtrwania 7,5 godziny oraz Np_{93}^{235} o okresie półtrwania 240 dni. Natomiast pierwiastki od chloru do strontu posiadają cały szereg izotopów promieniotwórczych, ulegających przemianie izobarycznej typu „*K*-capture". Ich okresy półtrwania wahają się w szerokich granicach od kilkunastu minut (np. Ga_{31}^{65} ma okr. półtrwania 15 min.) do kilku lat (np. V_{23}^{49} ma $T_{1/2} = 600 \pm 50$ dni). Przy czym najczęściej absorpcja elektronu *K* towarzyszy przebiegającej równocześnie zwykłej emisji pozytronu. Typowymi przykładami posłużyć mogą V_{23}^{48} [$T_{1/2} = 16$ dni], Mn_{25}^{52} [$T_{1/2} = 6{,}5 \pm 1{,}0$ dni], Cu_{29}^{61} [$T_{1/2} = 3{,}4$ godzin] oraz Zn_{30}^{65} [$T_{1/2} = 250 \pm 5$ dni]. W przypadku Mn_{25}^{52} stwierdzono, że 95% jąder atomowych ulega przemianie „*K*-capture", a 5% rozpada się z emisją pozytronów. Szczególnie ciekawym izotopem jest radio-astat At_{85}^{211} o okresie półtrwania 7,5 godziny. 60% atomów tego izotopu ulega przemianie izobarycznej z absorpcją elektronu *K*, a 40% zwykłemu rozpadowi typu alfa ($E_\alpha = 6{,}05$ *MeV*). Niewiele jest stosunkowo izotopów, których rozpad promieniotwórczy polega wyłącznie na absorpcji elektronów K. Do grupy tej należy wanad V^{49}, chrom Cr^{51}, gal Ga^{67}, bar Ba^{131} oraz jod J^{125}. We wszystkich tych przypadkach zdołano wykazać, że obserwowane promieniowanie rentgenowskie *Kα* odpowiada linii widma absorpcyjnego izobaru o liczbie porządkowej o jeden mniejszej. Tak na przykład promieniowanie, obserwowane podczas rozpadu promieniotwórczego Ba^{131}, zidentyfikowano jako promieniowanie charakterystyczne *K* cezu, a promieniowanie, wysyłane podczas przemiany izobarycznej J^{125} — jako promieniowanie charakterystyczne *K*-telluru.

Metody oznaczania izotopów promieniotwórczych. Używane w praktyce ilości izotopów promieniotwórczych są zbyt małe, aby je można było oznaczać za pomocą zwykłych metod chemicznych lub fizykochemicznych. Dlatego też posługujemy się zwykle w tym celu metodami, opartymi na zdolności jonizacyjnej wysyłanych podczas rozpadu promieniotwórczego cząstek alfa, elektronów lub kwantów gamma.

Dosyć rozpowszechnioną (szczególnie w pomiarach biologicznych), choć niezbyt precyzyjną metodą badania rozmieszczenia danego izotopu promieniotwórczego w użytym materiale, stanowi metoda autoradiografii, polegająca na wystawieniu płyty fotograficznej na bezpośrednie działanie odpowiednio przygotowanego preparatu. Zastosowanie tej metody wymaga jednak tak znacznych ilości substancji promieniotwórczej, że jeżeli pominąć jej efektowność, to łatwo dojść do wniosku, że nie posiada ona żadnej istotnej przewagi nad klasycznymi metodami mikroanalizy.

Precyzyjne pomiary promieniowania ciał promieniotwórczych przeprowadzać można za pomocą komory jonizacyjnej, połączonej z dostatecznie czułym przyrządem pomiarowym. Jak wiadomo, każda cząstka elektrycznie naładowana traci stopniowo swą energię kinetyczną na jonizację atomów i cząsteczek, napotkanych na swej drodze w dowolnym ośrodku materialnym. Jeżeli cząstka pierwotna będzie przebiegała przez gaz, znajdujący się pomiędzy okładkami kondensatora, wówczas pod działaniem przyłożonego napięcia jony dodatnie zostaną oddzielone od ujemnych elektronów i skierowane do odpowiedniego bieguna, wytwarzając w układzie zewnętrznym słaby prąd elektryczny. Ponieważ dla wytworzenia jednej pary jonów w gazie potrzeba przeciętnie około 30 *eV*, cząstka naładowana, obdarzona energią kilku milionów elektrono-woltów, np. 6 *MeV*, powinna teoretycznie wytworzyć wzdłuż swej drogi poprzez kondensator około $2 \cdot 10^5$ par jonów. Przebiegające równocześnie z jonizacją zjawisko rekombinacji jonów warunkuje względnie krótki okres życia wytworzonych jonów dodatnich i ujemnych, rzędu 10^{-4} *sek.* Skąd łatwo obliczyć, że płynący w ciągu tego krótkiego okresu czasu prąd w układzie wynosi w przybliżeniu:

$$\frac{2 \cdot 10^5 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}\ coul.}{10^{-4}\ sek.} = 3{,}2 \cdot 10^{-10}\ amp.$$

Do pomiaru prądów tego rzędu wielkości stosuje się kilka rodzajów przyrządów. Najprostszemi i jednocześnie najmniej precyzyjnemi są różnego rodzaju elektroskopy. Sam pomiar polega w tym wypadku na oznaczeniu zmiany przewodnictwa elektrycznego gazu, poddanego działaniu jonizacyjnemu promieniowania, wysyłanego przez użyte do badań źródło promieniotwórcze. Pomiar uskutecznia się śledząc przebieg rozładowania kondensatora, którego jedna okładka połączona jest z ruchomą lub z nieruchomą częścią

układu elektrostatycznego, naładowanego do określonego potencjału. W miarę upływu ładunku z którejkolwiek z tych części poprzez poddany działaniu badanego promieniowania kondensator, obie części układu elektrostatycznego zbliżają się powoli do siebie, aż wreszcie osiągają pozycję, odpowiadającą stanowi kompletnego rozładowania. Jednym z najdogodniejszych w pracy laboratoryjnej jest łatwo przenośny elektroskop Lauritsena.

Znacznie czulszymi i dokładniejszymi przyrządami pomiarowymi są elektrometry. Istnieje ich również cały szereg od względnie prostych do bardzo złożonych i trudnych w obsłudze. Do bardzo popularnych zaliczyć należy elektrometr Doleżalka oraz szczególnie czuły elektrometr Wulffa. Czułość nawet najlepszych elektrometrów jest jednak zwykle jeszcze znacznie mniejsza od czułości liczników geigerowskich (G-M). Gdy chodzi o wykrycie bardzo słabego promieniowania beta, elektroskop Lauritsena wymaga użycia preparatów o aktywności 50 do 500 razy większej niż licznik G-M. A nawet bardzo czułe elektrometry pozwalają zaledwie na pięciokrotne obniżenie tej granicy. To znaczy, że nieodzowne jest posługiwanie się źródłami promieniotwórczemi o aktywności 10 do 50 razy większej niż przy użyciu liczników G-M.

Dlatego też w praktyce komory jonizacyjne stosuje się przeważnie do pomiarów promieniowania alfa, którego nie można mierzyć za pomocą liczników geigerowskich. Z drugiej zaś strony, szybki postęp w dziedzinie elektroniki pozwolił na opracowanie szeregu układów wzmacniających, przy pomocy których nawet najsłabsze prądy jonizacyjne dają się nie tylko wykryć, ale i zmierzyć z dostateczną dokładnością.

Działanie wzmacniacza elektronowego opiera się, jak wiadomo, na wykorzystaniu właściwości lamp trójelektrodowych, polegającej na tym, że stosunkowo małe zmiany napięcia na siatce powodują bardzo duże zmiany prądu w obwodzie anodowym. Przez odpowiedni dobór oporu upływowego R oraz pojemności C w obwodzie siatki, celem spełnienia podstawowej zależności $RC = 10^{-4}$ *sek*, uwarunkowanej wartością średniego życia par jonów, można bez trudu osiągnąć zmiany napięcia na siatce rzędu kilku miliwoltów [Np. zakładając $R = 10^7$ oma, otrzymamy $C = 10^{-11}$ farada oraz

$$V = \frac{3{,}2 \cdot 10^{-14}\ coul.}{10^{-11}\ farada} = 3.2\ mV].$$

Wywołana naskutek tej zmiany napięcia zmiana natężenia prądu anodowego może być z kolei przekształcona na silniejszą już tym razem zmianę napięcia na siatce drugiej lampy, stanowiącej tzw. drugi stopień wzmocnienia prądu jonizacyjnego. Analogiczny proces powtarzać można kilka razy, osiągając wreszcie prąd anodowy, wystarczający do zastosowania zwykłych przyrządów pomiarowych.

Charakterystyczna dla każdej lampy elektronowej zależność zmian prądu anodowego od zmian napięcia siatkowego jest tylko w wąskich granicach funkcją liniową. Ponieważ, z drugiej strony, wśród cząstek jonizujących w komorze jonizacyjnej spotyka się cząstki o bardzo różnych zasobach energii, bardzo jest ważne, aby zastosowany układ wzmacniający wzmacniał w jednakowym stopniu impulsy słabe i silne. W tych warunkach wyjściowy prąd anodowy byłby zawsze proporcjonalny do zasobu energii pierwotnej cząstki jonizującej. Używane w praktyce układy tego rodzaju noszą nazwę wzmacniaczy liniowych.

Jeżeli liczba cząstek jonizujących, wysyłanych przez użyty do badań preparat promieniotwórczy, nie jest zbyt wysoka, wówczas najdogodniejszym przyrządem rejestrującym jest włączony do obwodu prądu wyjściowego wzmacniacza oscylograf, uprzednio wykalibrowany przy pomocy źródła, wysyłającego cząstki o dokładnie znanej energii. W przypadkach operowania preparatami o większej aktywności nie można się posługiwać oscylografem w charakterze przyrządu rejestrującego, gdyż odznacza się zbyt dużą bezwładnością. Dlatego też bardzo często stosuje się układy tyratronowe, pozwalające rejestrować do 1000 cząstek jonizujących na minutę. W tym wypadku jednak nie można określać energii poszczególnych cząstek, natomiast rejestruje się wszystkie cząstki o energii powyżej pewnego minimum, uwarunkowanego charakterystyką układu. Prąd anodowy tyratronu wykorzystywany jest zwykle dla każdorazowego uruchamiania przekaźnika, rządzącego zwykłym licznikiem mechanicznym. Prosty układ tyratronowy zawodzi, gdy ilość cząstek jonizujących przekracza 1000 na minutę. Wówczas bowiem czas, wymagany po zarejestrowaniu danej cząstki na przystosowanie układu do zarejestrowania następnej, jest dłuższy od średniego czasu, dzielącego dwa kolejno po sobie następujące impulsy jonizacyjne. W tym wypadku konieczne jest stosowanie specjalnych układów wielokrotnych, zwanych w technicznej literaturze angielskiej „scaling systems" rejestrujących nie każdą, a tylko co n-tą cząstkę jonizującą. Jeżeli więc na przykład posługujemy się układem, noszącym nazwę techniczną

„scale of 32", znaczy to, że każdy impuls, zarejestrowany przez umieszczony na końcu układu licznik mechaniczny, odpowiada 32 impulsom pierwotnym, to jest 32 cząstkom jonizującym. W chwili obecnej istnieje cały szereg systemów tego rodzaju, zarówno typu „wykładniczego" ($n = 2^p$, gdzie p wyraża dowolną liczbę całkowitą) lub „dziesiętnego".

Komora jonizacyjna pozwala przeprowadzać bardzo dokładne pomiary energii cząstek alfa, natomiast nie jest bynajmniej najdogodniejszym przyrządem do precyzyjnych pomiarów ich zasięgu. Ten ostatni rodzaj pomiarów przeprowadza się bardzo często w komorze wilsonowskiej, która pozwala jednocześnie na uzyskanie pełnego obrazu przebiegu jonizacji gazu wzdłuż toru badanej cząstki jonizującej. Jak wiadomo, ślad toru cząstki jonizującej wyznaczany jest w komorze wilsonowskiej przez skondensowane na poszczególnych jonach kropelki rosy, powstałej na skutek adiabatycznego rozprężenia nasyconej pary użytej w komorze cieczy. Wobec tego stopień zagęszczenia powstałych kropelek jest miarą gęstości jonizacji badanej cząstki pierwotnej. I tym samym pozwala często na względnie łatwe zidentyfikowanie rodzaju cząstek jonizujących, z którymi mamy do czynienia. Wreszcie, umieszczając komorę wilsonowską w dostatecznie silnym polu magnetycznym, można na podstawie dokładnego pomiaru krzywizny uzyskanych torów określić nie tylko rodzaj cząstek jonizujących ale także ich energię. Początkowo metoda ta była stosowana jedynie do elektronów, a dopiero w roku 1938 Joliot i Złotowski zdołali po raz pierwszy przeprowadzić w polu magnetycznym o natężeniu około 20,000 oerstedów analogiczne pomiary dla cząstek ciężkich jak protony, deutony czy cząstki alfa.

W zasadzie wszystkie opisane powyżej metody pomiaru natężenia i energii cząstek jonizujących winny znaleźć zastosowanie do badania zarówno cząstek alfa jak i beta. W praktyce jednak okazuje się, że tory elektronowe są na ogół zbyt długie, a gęstości jonizacji wzdłuż tych torów zbyt małe, aby móc przeprowadzić dokładne pomiary dla cząstek beta w komorze jonizacyjnej czy też zastosować dla nich wzmacniacz proporcjonalny. Natomiast ze względu na posiadany znacznie mniejszy (niż cząstki alfa) zasób energii kinetycznej, wolne elektrony nadają się znacznie lepiej do pomiarów w komorze wilsonowskiej. Z reguły pole magnetyczne o natężeniu kilkuset oerstedów wystarcza dla uzyskania krzywizny torów elektronowych, pozwalającej już na względnie dokładne określenie energii cząstek beta.

Pole magnetyczne znalazło również zastosowanie w najdokładniejszej metodzie oznaczania energii cząstek beta za pomocą przyrządu analogicznego do spektografu masowego typu Dempstera. Metoda ta opiera się na tem, że wszystkie elektrony o jednakowej szybkości, zawarte wewnątrz niezbyt wielkiego kąta bryłowego, ulegają silnemu działaniu skupiającemu pola magnetycznego, które je odchyla o całe 180 stopni. Metodą tą posługujemy się bardzo często do precyzyjnej analizy widma energetycznego promieniowania beta, wysyłanego przez dowolne źródło promieniotwórcze.

Lecz najpowszechniejszym przyrządem pomiarowym w badaniach nad izotopami promieniotwórczymi są bezsprzecznie liczniki Geigera i Müllera, zwane potocznie licznikami GM. Zasadniczą częścią licznika GM jest cienkościenny cylinder szklany lub metalowy w licznikach dla promieni beta (grubość ścianek jest rzędu kilkudziesięciu mikronów), wypełniony odpowiednio dobraną mieszaniną gazową (zwykle z dodatkiem pary alkoholu lub czterometyloołowiu) i zaopatrzony w dwie elektrody: jedną z nich stanowi cienki drut metalowy, przeciągnięty przez środek cylindra, drugą zaś jest metalowa lub metalizowana powierzchnia boczna cylindra. Przyłożone napięcie zewnętrzne jest zwykle tak dobrane, aby zapewnić wewnątrz licznika natężenie pola elektrycznego rzędu około 20,000 woltów na *cm*. Każda cząstka, obdarzona ładunkiem elektrycznym, która dotrze poprzez ścianki licznika do jego wnętrza, wytworzy tam pewną liczbę par jonów. Jony te, przyśpieszone działaniem istniejącego pola elektrycznego, dążąc w kierunku odpowiednich elektrod (ścianki cylindra są zwykle biegunem dodatnim) wytwarzają z kolei kaskadę jonów wtórnych, których ilość na ogół wystarcza do wyzwolenia impulsu elektrycznego, którym można już bezpośrednio zasilić pierwszy stopień wzmacniacza lampowego. Stosowane zwykle metody wzmacniania uzyskanych impulsów jak również metody ich ostatecznej rejestracji, są w zasadzie takie same jak te, któreśmy omawiali przy opisie posługiwania się komorą jonizacyjną.

Ponieważ licznik GM rejestruje wszystkie cząstki jonizujące, które po dotarciu do jego wnętrza mają zasób energii większy od pewnego minimum, metoda licznikowa pozwala na szybkie i dokładne oznaczanie ogólnej aktywności źródeł promieniotwórczych typu beta, natomiast nie daje bezpośrednio żadnego obrazu widma energetycznego badanego promieniowania. W tym celu należy licznik otoczyć kolejno różnej grubości warstwami absorpcyjnemi i o rozkładzie widma wnioskować na podstawie serii pomiarów absorpcyjnych.

Liczniki GM nie nadają się oczywiście do pomiaru promieniowania alfa już choćby tylko ze względu na jego małą przenikliwość. Natomiast bardzo szerokie zastosowanie znalazły metody licznikowe do oznaczania natężenia oraz energii promieniowania gamma.

Metoda pomiaru w przypadku promieniowania gamma polega w istocie na oznaczaniu natężenia i energii elektronów wtórnych, wytwarzanych drogą jonizacji fotoelektrycznej. Wyrzucone pod działaniem kwantów gamma elektrony z kolejnych poziomów energetycznych *K*, *L*, *M*, itd. można bardzo dokładnie badać za pomocą wspomnianego już poprzednio spektroskopu magnetycznego typu beta. Na ogół jednak w codziennej pracy laboratoryjnej posługuje się w tym celu licznikami GM. Padający bowiem na licznik strumień kwantów gamma wyzwala zarówno w materiale licznika jak i w wypełniającej go mieszaninie gazowej dostateczną liczbę elektronów fotoelektrycznych dla wytworzenia wystarczająco silnych impulsów licznikowych.

Celem uzyskania zasługujących na zaufanie wyników pomiarowych stosuje się zwykle nie liczniki pojedyncze, lecz tak zwane koincydencyjne układy licznikowe. Jak sama nazwa wskazuje, działanie tych układów polega na tym, że reagują one tylko na takie impulsy, które są rezultatem zachodzącej jednocześnie jonizacji w kilku licznikach. Przy czym geometria rozmieszczenia tych liczników względem siebie jest taka, że istnieje minimalne prawdopodobieństwo, aby kwant gamma, którego tor przebiega przez wszystkie z nich, pochodzić mógł z innego źródła niż to, które zostało użyte do pomiarów.

Układy koincydencyjne pozwalają też na przeprowadzenie bardzo dokładnych pomiarów energii promieniowania gamma. W tym celu umieszcza się różnej grubości warstwy absorpcyjne pomiędzy kolejnymi licznikami układu. Jak łatwo się jednak przekonać, metoda licznikowa pozwala na dokładne pomiary energii kwantów gamma tylko w obszarach poniżej 1,5 MeV. oraz powyżej 10 *MeV*. Istotnie, absorpcja promieniowania gamma jest rezultatem trzech zupełnie różnych zjawisk: a) zjawiska fotoelektrycznego, b) zwykłego i comptonowskiego rozproszenia (scattering) oraz c) wytwarzania par elektronów. Zjawisko fotoelektryczne oraz rozproszenie słabną w miarę wzrostu energii kwantów gamma. Natomiast zjawisko przemiany kwantu gamma w parę: negatron + pozytron możliwe jest tylko dla promieniowania o energii ponad 1,02 *MeV*., przy czym intensywność tego zjawiska wzrasta w miarę posuwania się ku wyższym wartościom energetycznym. Rezultatem tego stanu rzeczy jest z jednej

strony fakt, że współczynnik absorpcji promieniowania gamma ma określone minimum w obrębie kilku *MeV*. Tak więc na przykład w przypadku ołowiu największą przenikliwością odznaczają się promienie gamma o energii ok. 3 *MeV*., zaś promieniowanie o energii 1,5 *MeV*. ma praktycznie taki sam współczynnik absorpcji jak promieniowanie o $E = 8$ *MeV*. Z drugiej zaś strony, na całym obszarze od 1,5 *MeV*. do 10 *MeV*. współczynniki absorpcji różnią się tak nieznacznie pomiędzy sobą, że metoda absorpcyjna oznaczania energii badanego promieniowania zupełnie zawodzi.

Dobór wskaźników promieniotwórczych. Przy otrzymywaniu opisanych powyżej izotopów promieniotwórczych bierze się zwykle pod uwagę znaczenie, jakie w całym szeregu zagadnień fizycznych, chemicznych i biologicznych posiada uzyskanie odpowiednio dobranego wskaźnika promieniotwórczego. Im znaczenie to jest większe, tym większy wysiłek się opłaca dla uzyskania danego izotopu. Bardzo charakterystycznym pod tym względem przykładem jest otrzymywanie radiowęgla C^{14}. Ze względu na olbrzymie znaczenie dla chemii i biologii, izotop ten jest otrzymywany na dużą skalę mimo bardzo długiego okresu półtrwania, co oczywiście obniża znacznie wydajność, a co za tym idzie — podnosi koszt.

Przy doborze izotopu promieniotwórczego dla określonego zastosowania badawczego czy technicznego odgrywają zasadniczą rolę następujące cztery czynniki: a) rodzaj wysyłanego promieniowania; b) maksymalna energia wysyłanego promieniowania oraz idący z nią w parze okres półtrwania danego izotopu; c) wymagana minimalna aktywność użytej do doświadczeń próbki; d) techniczne trudności otrzymania danego izotopu oraz koszt wyprodukowania jednego milicurie.

Jak dotąd zastosowanie w charakterze wskaźników w pracach chemicznych i biologicznych znalazły tylko dwa izotopy promieniotwórcze, ulegające rozpadowi typu alfa. Jednym z nich jest występujący w przyrodzie pierwiastek promieniotwórczy szeregu uranowego — polon Po_{84}^{210}, a drugim wspomniany już poprzednio promieniotwórczy izotop astatu At_{85}^{211}, otrzymywany drogą bombardowania bizmutu cząstkami alfa, przyspieszanymi w cyklotronie do 40 *MeV*:

$$Bi_{83}^{209} + He_2^4 \rightarrow At_{85}^{211} + 2n_0^1 .$$

Co się tyczy promieniowania beta, stanowiącego produkt rozpadu najczęściej używanych izotopów promieniotwórczych, to głównym warunkiem, określającym możność wykorzystania go do celów

badawczych jest posiadanie dostatecznej energii dla przedostania się poprzez ścianki licznika. Przy czym górna granica widma energetycznego wysyłanych przez dany izotop elektronów (E_{max}) musi być dwa do trzech razy wyższa niż minimalna energia, wymagana do przejścia elektronu przez ścianki licznika (E_{min}). Poniższe zestawienie podaje przyjęte na ogół wartości dla najczęściej używanych rodzajów liczników geigerowskich:

Licznik cienkościenny: $E_{min} = 0{,}150$ *MeV* $E_{max} = 0{,}3$ *MeV*
„ „wydmuchany“ „ $= 0{,}065$ „ „ $= 0{,}15$ „
„ mikowy „ $= 0{,}053$ „ „ $= 0{,}15$ „

W ogłoszonych dotąd pracach posługiwano się promieniowaniem beta o energii od 0.145 *MeV* (C_6^{14}) do 3.5 *MeV* (K_{19}^{42}).

Promieniowanie gamma może być wykrywane za pomocą każdego rodzaju liczników, niezależnie od swojej energii. Należy tylko podkreślić bardzo istotny fakt, że wydajność liczników, dla promieniowania gamma jest bardzo niska, wynosi bowiem zaledwie 1%, podczas gdy w przypadku promieniowania beta sięga często liczby 95 do 100%. W literaturze spotyka się zastosowania izotopów wysyłających promieniowanie gamma o energii od 0.4 *MeV* (J_{53}^{131}) do 2.8 *MeV* (Na_{11}^{24}). Szczególną zaletą stosowania promieniowania gamma w badaniach biologicznych jest możność uniknięcia dysekcji tkanek organizmów żywych, na których mają być prowadzone doświadczenia.

Okresy półtrwania stosowanych izotopów promieniotwórczych wahają się w bardzo szerokich granicach. Na ogół przyjmuje się jako niższą granicę jedną godzinę, chociaż bardzo wiele prac wykonano posługując się radiowęglem C^{11} o okresie półtrwania 20 minut. Górnej granicy właściwie nie ma. Jak widzieliśmy jednak otrzymywanie izotopów o bardzo długich okresach półtrwania i to w większej ilości jest technicznie bardzo trudne. Wśród ogłoszonych dotąd prac w literaturze występuje ponad czterdzieści izotopów promieniotwórczych, wykorzystanych w charakterze wskaźników. Ich okresy półtrwania zawierają się w granicach od 10 minut (N_7^{13}, Mg_{12}^{27}) do 5300 lat (C_6^{14}).

Aktywność używanych preparatów promieniotwórczych waha się w bardzo szerokich granicach. Minimalna ilość izotopu promieniotwórczego, nieodzowna dla jednego pomiaru jest zwykle rzędu kilku dziesiątych mikrocuries. Jedna pełna seria doświadczeń wymaga z reguły od 100 mikrocuries do kilku milicuries. Przy stosowaniu wskaźników promieniotwórczych szczególnie ważną rolę odgrywa wielkość rozcieńczenia granicznego, w jakim dany izotop

może być jeszcze wykryty lub oznaczony z określoną dokładnością. Wielkość ta zależy oczywiście — i to zarówno w przypadku izotopów trwałych jak promieniotwórczych — od stężenia czynnego danego wskaźnika izotopowego w użytym preparacie oraz od czułości zastosowanej instalacji pomiarowej. Pod nazwą stężenia czynnego rozumiemy nadwyżkę stężenia danego izotopu w preparacie w porównaniu z jego stężeniem w normalnej mieszaninie izotopowej odnośnego pierwiastka chemicznego. W przypadku izotopów trwałych nadwyżka ta wynosi bardzo często prawie 100%, podczas gdy przy użyciu izotopów promieniotwórczych jest zwykle liczbą bardzo małą. Z drugiej jednak strony w przypadku izotopów trwałych instalacja pomiarowa, którą jest spektograf masowy, określa natężenie globalne całego strumienia jonów, zaś licznik GM, używany do pomiaru izotopów promieniotwórczych, pozwala na rejestrowanie impulsów, odpowiadających rozpadowi pojedyńczych atomów. Dlatego też izotopy promieniotwórcze mogą być stosowane w stężeniach wiele razy mniejszych niż izotopy trwałe. Tak np. izotop C^{14} dostarczany jest zwykle w postaci węglanu $BaCO_3$, w próbkach po 0,8 milimola, co odpowiada zawartości około 0,3 *mg* czystego radiowęgla (stęż. izotopu $C^{14} = 3\%$). Aktywność każdej próbki wynosi ok. 1 milicurie (= 3,7 dezintegracji na *sek.*) Stosując sprawną instalację licznikową można stwierdzić obecność izotopu C^{14} w roztworze, uzyskanym przez rozcieńczenie pojedyńczej próbki do 1.000,000 razy. Innymi słowy, licznik GM pozwala w tych warunkach na wykrycie 0,3 *mg* C^{14} w 175 *kg* węglanu baru.

Należy jednak podkreślić bardzo duże trudności, napotykane przy otrzymywaniu czystych izotopów promieniotwórczych. Do niedawna izotop J^{131} uważany był za najlepiej zbadany izotop promieniotwórczy. Dopiero ostatnio stwierdzono, że ma on silne zanieczyszczenie w postaci izotopu J^{125}, o okresie półtrwania 56 dni. Fakt ten próbowano nawet wyzyskać dla opracowania metody wskaźnikowej, noszącej nazwę podwójnego śledzenia. Ponadto bardzo często przy otrzymywaniu preparatów promieniotwórczych otrzymuje się związki, zawierające izotopy dwu różnych pierwiastków, co także usiłowano wyzyskać do opracowania specjalnej metodyki pomiarowej.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach

OD REDAKCJI

NA MOCY UCHWAŁ ZARZĄDU GŁÓWNEGO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO:

ROCZNIKI CHEMII ZAMIESZCZAJĄ: 1. Prace oryginalne zawierające opisy i wyniki badań nie ogłoszonych poprzednio drukiem, których autorzy (jeden ze współautorów) są członkami Polskiego Towarzystwa Chemicznego, jak również prace wyróżnione i nagrodzone przez Instytucje (Fundacje), będące członkami Towarzystwa. 2. Prace referatowe wygłoszone jako odczyty przez prelegentów zaproszonych przez Zarząd PTCh. Prace ogłoszone w językach obcych mogą być drukowane w Rocznikach Chemii w skróceniu (autoreferaty, referaty). Materiał jest drukowany w kolejności nadsyłania do Redakcji.

Prace badawcze są honorowane w wysokości 5000 zł za całość, notatki laboratoryjne — 2000 zł, prace referatowe 750 zł za stronicę druku.

AUTORZY proszeni są o możliwie zwięzłe i treściwe pisanie prac z pominięciem w pracach doktorskich szczegółowego omawiania historii i literatury przedmiotu. Zasadniczo praca nie powinna przekraczać 12 str. druku. Redakcja nie może ogłaszać prac dzielonych na części, które nie obejmują całokształtu opracowania opisywanego zagadnienia. Do prac należy dołączyć streszczenie (może być szczegółowe) w języku obcym: angielskim lub francuskim. W wybranym przez autora języku mogą być podane dodatkowo tytuły i nagłówki tablic dołączonych do pracy. Dłuższe streszczenia w językach obcych Redakcja przyjmuje jedynie wtedy, gdy są zupełnie poprawne nie tylko pod względem treści, ale i formy.

PRZYPISY należy podawać na końcu pracy; winny one zawierać początkową literę imienia oraz nazwisko autora pracy, skrócony tytuł czasopisma (według skrótów opracowanych przez „American Chemical Society"), tom oraz początkową stronę pracy, wreszcie rok wydawnictwa w nawiasie jak np.: R. Roberson, J. Chem. Soc. 94, 1241 (1909). Prace cytowane parokrotnie winny być podane w przypisach raz jeden, a wszystkie odnośniki do nich posiadać ten sam numer.

AUTORZY proszeni są o nadsyłanie prac do Redakcji w 2 egzemplarzach, pisanych na maszynie na jednej tylko stronie oddzielnych kartek numerowanych. Miejsca na rysunki należy zaznaczać w sposób następujący: rys. 3

RYSUNKI, możliwie najprostsze, winny być wykonane starannie, czarnym tuszem na oddzielnych kartkach białego papieru rysunkowego liniami o grubości 1 mm; najmniejsza dopuszczalna wielkość cyfr i liter napisów umieszczonych na rysunkach wynosi 6 mm.

ODPOWIEDZIALNOŚĆ za treść prac ponoszą Autorzy. Za pisownię i słownictwo odpowiada Redakcja.

ODBITEK Autorzy otrzymują 50 egzemplarzy bezpłatnie; większą liczbę odbitek, odbitki w okładkach lub na lepszym papierze — po pokryciu kosztu ich sporządzania.

KOREKTĘ (drugą) prowadzą sami Autorzy, przy czym ponoszą oni koszta, spowodowane dokonywaniem większych zmian w pierwotnym tekście rękopisu. Korekty autorskie sankcjonują ostatecznie tekst i formę artykułu. Autorzy proszeni są o ich podpisywanie.

ADRES REDAKCJI: Łódź, Politechnika, Plac Zwycięstwa 2.
Prof. A. Dorabialska.

ADRES ADMINISTRACJI: Warszawa, Politechnika, Koszykowa 75.
Polskie Towarzystwo Chemiczne.

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

Vol. 23 1949
N 2–3

Tome 23 1949
N 2–3

CONTENTS: SOMMAIRE:

CONFÉRENCES FAITES AU V-ÈME CONGRÈS DES CHIMISTES POLONAIS:

Pg.

1. *O. Achmatowicz:* Advances in Preparative Organic Chemistry 63
2. *S. Bretszneider:* New Methods in Chemical Industry 86
3. *A. Krause:* Problems of Modern Inorganic Chemistry 111
4. *W. Leśniański:* The Progress of the Industrial Organic Synthesis 147
5. *W. Świętosławski:* A Glance of the Development of the Physical Chemistry 173
6. *I. Złotowski:* The Stable and Radioactive Isotopes in Science and Technics 186