

wreszcie, kiedy powłoka zewnętrzna atomu jest już zamknięta (np. w atomach gazów szlachetnych), nie odbywa się ani odszczepienie ani przyłączenie elektronów: atom jest chemicznie zupełnie obojętny. ☒

☒ We wszystkich więc pierwiastkach o ich zachowaniu się chemicznym i elektrochemicznym decydują wyłącznie »elektrony obwodowe«. ☒

6. NOWE KIERUNKI TEORJI BUDOWY ATOMU.

☒ *A. Sprzeczności teorii Bohra.* Teoria Bohra opiera się, jak widzieliśmy, na bardzo głębokiej analogji pomiędzy budową atomu i budową układu planetarnego. Analogja ta jest w istocie porywająca, pozwala nam ona bowiem objaśnić wielostronne zachowanie się pierwiastków, przedewszystkiem zaś zjawiska widmowe i zjawiska rozpadu pierwiastków. Głębsza analiza teorii Bohra spotyka się jednak z pewnemi zasadniczymi sprzecznościami, które prowadzą nas do wniosku, że układ atomu i układ planetarny nie są jednakowe, lecz że drugi jest raczej tylko makroskopowym modelem tych trudnych do przeniknięcia zjawisk, które odbywają się w »ultramikronowym« świecie atomów. ☒

☒ Najpoważniejsza sprzeczność teorii Bohra tkwi w założeniu, że elektron, obracając się naokoło jądra ze znaczną szybkością, nie promieniuje. Elektrodynamika uczy bowiem, że ciało, naładowane elektrycznością, przesuując się w polu elektrycznym, musi wysyłać fale elektromagnetyczne, tracąc jednocześnie energję kinetyczną. Gdyby tak było w rzeczywistości, szybkość elektronu musiałaby ulegać stopniowemu zmniejszeniu się i wreszcie spadłaby do zera, poczem elektron połączyłby się z jądrem. ☒

☒ Dalej przypuszczenie, że elektron pobiera energję zzewnątrz nie w sposób ciągły, lecz w pojedynczych kwantach, również nie wiąże się z zasadniczymi pojęciami mechaniki klasycznej. W szczególności zaś niełatwo uzmysłwić sobie owe »przeskoki« elektronów z jednego toru na drugi. ☒

☒ Zjawiska kwantowe w dziedzinie promieniowania najłatwiej dają się ująć na podstawie »korpuskularnej« teorii światła, stworzonej przez Newtona. Z punktu widzenia tej teorii możemy »kwant światła« uważać za cząstkę materjalną,

zwaną »fotonem« (podobnie jak kwant ładunku elektrycznego nazwalismy »elektronem«). Ale taki punkt widzenia, który doskonale nadaje się do wyjaśnienia powstawania pojedynczych prążków w widmach różnych atomów, jest w jaskrawej sprzeczności z teorią »falową« światła, która tłumaczy nam zjawiska ugięcia i interferencji światła. ☒

☒ Postarajmy się uświadomić sobie te granice, w których okazuje swą wyższość — raz teoria »korpuskularna«, — to znów teoria »falowa«. Wiemy, że kwant energii wynosi:

$$E = h \cdot \nu.$$

Z drugiej zaś strony z teorii względności wynika wzór Einsteina:

$$E = m \cdot c^2.$$

Stąd łatwo obliczyć »masę fotonu«:

$$m = \frac{h \cdot \nu}{c^2} = \frac{h}{c \cdot \lambda} \quad (c = \text{szybkość światła, } \lambda = \text{długość fali}).$$

Z tego ostatniego wzoru wynika, że w promieniowaniach o bardzo długich falach, jakie używane są np. w radjotelegrafji, masa fotonu zanika, cechy falowe natomiast występują nadzwyczaj jaskrawo. Przeciwnie w falach promieni roentgenowskich występują już na jaw cechy materjalne, podczas gdy cechy falowe (np. uginanie) ustępują na drugi plan; musimy się tu uciekać do specjalnych metod, jeżeli chcemy wykazać te zjawiska. ☒

☒ Na podstawie podanego wyżej wzoru Einsteina możemy obliczyć masę fotonów promieniowania roentgenowskiego, przyjmując stałą Plancka (t. zw. »kwant działania«) $h = 6,548 \cdot 10^{-27}$ erg. sek. i długość fali promieni roentgenowskich (średnia) $\lambda = 10^{-8}$ cm.

$$m_r = \frac{6,548 \cdot 10^{-27}}{3 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-8}} = 2,183 \cdot 10^{-29} \text{ g.}$$

Masa fotonu promieni roentgenowskich wynosi więc około 0,02 masy elektronu (ponieważ masa elektronu wynosi $8,98 \cdot 10^{-28}$ g). Widzimy więc, że masa fotonu jest już w tej dziedzinie promieniowań porównywalna z masą elektronów. W jeszcze większej mierze dotyczy to oczywiście promieni gamma, zwłaszcza twardych. Co się zaś tyczy promieni kosmicznych, to kwe-

stja, czy są one promieniami o naturze elektromagnetycznej, czy też promieniami materjalnemi (jak promienie neutronowe), dotąd nie została jeszcze rozstrzygnięta w sposób niewątpliwy. Wyda się nam to zupełnie zrozumiałe, jeżeli zważymy, że masa fotonu tych promieni powinna wynosić kilkadziesiąt razy więcej, niż masa elektronu. ☒

☒ Widzimy więc, że światło posiada niejako »dwa oblicza«: w zjawiskach krótkofalowych zwraca ono ku nam swe oblicze »korpuskularne«, w zjawiskach długofalowych zaś — oblicze »falowe«. Zrozumienie tego faktu, że promieniowanie posiada te »dwa oblicza« wywołało znaczny postęp w badaniach nad ruchem ciał o bardzo drobnej masie¹⁾. ☒

☒ *B. Idee de Broglie'a.* Francuski fizyk de Broglie wysnuł w r. 1924 następujące wnioski z owej dwoistości naszych poglądów na naturę promieniowania. Jeżeli światło o bardzo małej długości fali zachowuje się tak, jak rój cząstek, których masa jest bliska masy elektronu, to — odwrotnie — rój cząstek, biegnących z jednakową szybkością w określonym kierunku, musi zachowywać się tak, jak pewna »fala«, posiadająca określoną długość i ściśle określoną prędkość rozpowszechniania się w danym środowisku. Obie te wielkości dają się obliczyć z podstawowych równań, podanych w poprzednim rozdziale. Długość fali odpowiedniego promieniowania:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}.$$

Jeżeli tak jest w rzeczywistości, to rój cząstek materjalnych, pędzących ze znaczną szybkością, powinien wykazać cechy charakterystyczne ruchu falowego, np. zjawisko ugięcia podczas przejścia przez drobne szczeliny. ☒

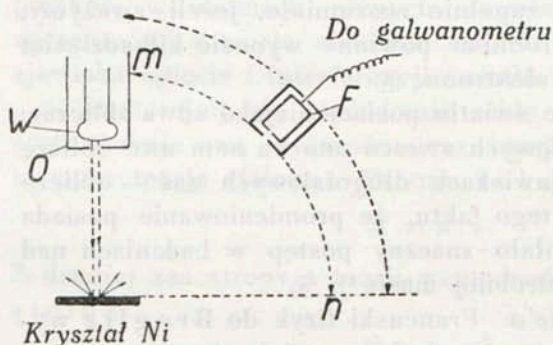
☒ Jako bezpośredni wynik wzoru de Broglie'a otrzymujemy tę samą zasadę, na podstawie której Bohr wyprowadził swe zasadnicze równanie, podane przez nas na str. 363:

$$2 \pi m v r = n h. \quad \text{☒}$$

☒ *C. Stwierdzenie doświadczone idei de Broglie'a.* W istocie Davisson i Germer potrafili dowieść, że fale, wywołane przez ruch elektronów, zostają ugięte przez kryształ,

¹⁾ Obraz ten zapożyczyliśmy z pięknego dzieła d-ra L. Infelda p. t. Nowe drogi Nauki. Warszawa, 1933. Wyd. *Mathesis*.

odgrywający w tych doświadczeniach rolę siatki dyfrakcyjnej, podobnie jak w badaniach Laue'go nad uginaniem się promieni roentgenowskich, por. str. 309). Przyrząd Davissona i Germera podany

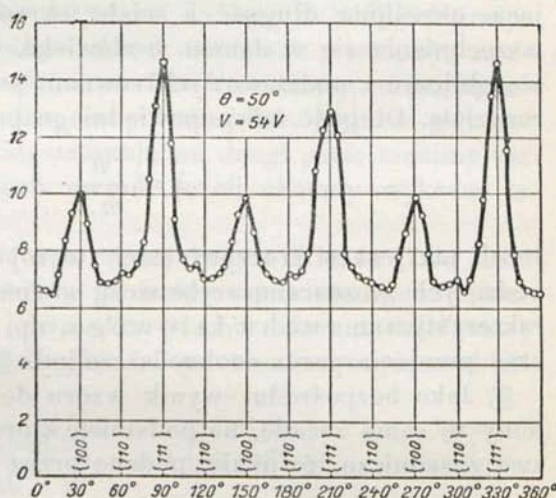


Rys. 129.

Schemat doświadczenia Davissona i Germera (według Szczeniowskiego i Ziemeckiego).

jest schematycznie na rys. 129. Rozżarzony drucik wolframowy W wysyła wiązkę elektronów, które ulegają przyspieszeniu w polu elektrycznym o napięciu kilkuset woltów. Po przejściu przez szczelinę w metalowej osłonie O wiązka elektronów pada na kryształ niklu i ulega rozproszeniu w różnych kierunkach. Z pomiarów ilości elektronów, rozproszonych w dowolnym kierunku (wykonywanych zapomocą galwanometru F), wynika, że ilości elektronów podczas przesuwania wiaderka z galwanometrem F wzdłuż łuku mn wykazują maksyma i minima dla pewnych kierunków (por. rys. 130), co jest charakterystyczne dla zjawisk ugięcia promieni. ☒

☒ Z wielkości potencjału, udzielającego elektronom przyspieszenie, możemy łatwo obliczyć długość »fali elektronowej«. Jeżeli potencjał oznaczmy przez V , nabój elektronu przez e , wówczas z zasady zachowania energii wynika, że



Rys. 130.

Zjawiska ugięcia fal elektronowych w doświadczeniach Davissona i Germera.

$$e \cdot V = \frac{1}{2} m v^2,$$

gdzie v oznacza prędkość elektronów. Mnożąc obie części równania przez m , otrzymamy:

$$m v = \sqrt{2 m \cdot e \cdot V}.$$

Stąd na podstawie równania, wyprowadzonego przez de Broglie'a

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m e V}}.$$

Wartość λ , obliczona z powyższego równania, potwierdzona została przez doświadczenie Davissona i Germera. Takie same wyniki zostały następnie otrzymane przez G. P. Thomsona i przez Ruppą nieco odmiennymi metodami. ☒

☒ Wreszcie Stern i Estermann dowiedli w r. 1930, że nie tylko elektrony, lecz również cząsteczki zwykłych gazów, np. wodoru lub helu ulegają ugięciu podczas odbicia od siatki krystalicznej. Uczeń ci stwierdzili, że strumień cząsteczek wodoru lub helu po wejściu do komory próżniowej ulega rozproszeniu przez powierzchnię kryształu fluorku litu i że wskutek rozproszenia powstaje »fala materji«. Długość tej fali wynosi dla wodoru w temperaturze bezwzględnej około 4 \AA , — zgodnie z wymaganiami teorii. ☒

☒ Na podstawie teorii de Broglie'a możemy stwierdzić, że wszelkie bardzo drobne cząstki materjalne, znajdujące się w ruchu, zachowują się tak samo, jak fale elektromagnetyczne. Zaznaczyć jednak należy, że dotąd nie udało się jeszcze w żaden sposób wytłumaczyć mechanizmu powstawania owych »fal materji«. Musimy więc narazie zrezygnować z konkretnych obrazów i modeli i zadowolić się formułami matematycznymi. ☒

☒ *D. Zastrzeżenia Heisenberga.* Podczas gdy teoria Bohra została całkowicie oparta na założeniach hipotetycznych, dotyczących ruchu i położenia elektronów w atomie, — założeniach, które zupełnie nie nadają się do ich eksperymentalnego stwierdzenia albo obalenia, Heisenberg powraca na drogę doświadczalną i stara się ustalić granice eksperymentalnego poznania w »mikroświecie atomów«. ☒

☒ Zapomocą analizy matematycznej ruchów falowych (którą

tutaj musimy pominąć) Heisenberg dochodzi do wniosku, że jest rzeczą niemożliwą określić zupełnie dokładnie stan danej cząsteczki stosownie do wymagań mechaniki. Dla zupełnego określania stanu cząsteczki w danej chwili musimy bowiem podać: 1) trzy współrzędne przestrzeni (x, y, z) i czas t oraz 2) trzy wartości pędu cząsteczki (p_x, p_y, p_z) i energję E . Jeżeli przypuścimy, że podczas pomiaru dopuściliśmy się pewnych błędów w oznaczeniu tych wielkości, i oznaczymy błędy te przez $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \Delta p_x, \Delta p_y, \Delta p_z, \Delta t$ i ΔE , wówczas podług Heisenberga otrzymujemy następujące nierówności:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$$

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq h$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z \geq h$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h$$

h oznacza w tych relacjach stałą Plancka, która — jak wiemy — wynosi $6,55 \cdot 10^{-27}$. Zakładając, że $h = 0$, utrzymujemy, że niepewność w oznaczeniu położenia, prędkości i energii badanego ciała możemy przez udoskonalenie samej metody pomiaru sprowadzić do zera. W świecie makroskopowym założenie takie jest bardzo bliskie rzeczywistości (z powodu małości h), i dlatego do zjawisk, odbywających się w makroświecie, możemy bez zastrzeżeń stosować prawa i zasady mechaniki klasycznej. W świecie atomowym natomiast wielkość h odgrywa już znaczną rolę w porównaniu z wymiarami i z zasobem energii pojedynczego elektronu i nie może być przeto pominięta. Dlatego do opisu zjawisk świata atomowego musimy stosować zasady mechaniki falowej. ☒

☒ Postaramy się wyjaśnić tę niepewność oznaczenia stanu na przykładzie pojedynczego elektronu. Przypuścimy, że oznaczyliśmy położenie elektronu w atomie z błędem:

$$\Delta x = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm.}$$

Wówczas podług relacji Heisenberga:

$$\Delta p_x \cdot 5 \cdot 10^{-5} \geq 6,55 \cdot 10^{-27}.$$

Ponieważ

$$\Delta p_x = m \cdot v_x$$

(m = masie elektronu = $9 \cdot 10^{-28}$ g), przeto błąd w oznaczeniu prędkości elektronu:

$$\Delta v_x \geq \frac{6,55 \cdot 10^{-27}}{5 \cdot 10^{-5} \cdot 9 \cdot 10^{-28}} \geq 1,5 \cdot 10^5 \frac{\text{cm}}{\text{sek}} \text{ czyli } 1,5 \frac{\text{klm}}{\text{sek}}.$$

Jest to więc błąd ogromny. ☒

☒ W rzeczywistości musimy sobie uświadomić, że podczas wykonywania jakiegokolwiek pomiaru wywołujemy zawsze pewne zakłócenie w układzie, którego stan mierzymy. Dopóki wykonywamy pomiary nad obiektami makroskopowymi, błąd, wynikający z oddziaływania przyrządu mierniczego na układ mierzony, jest nieznaczny i może być praktycznie sprowadzony do zera przez dowolne zmniejszenie przyrządu lub przez dowolne zwiększenie masy przedmiotu badania. Oddziaływania te są, jak wiemy, w świecie makroskopowym bardzo nieznaczne ze względu na małą wartość stałej h . ☒

☒ Inaczej przedstawia się sprawa w mikroświecie. Aby np. dostrzec jeden elektron, musimy oświetlić go, czyli musi nastąpić zderzenie elektronu conajmniej z jednym fotonem, co wpływa oczywiście na położenie i prędkość samego elektronu. ☒

☒ W ten sposób można dowieść, że niepodobna dokładnie oznaczyć położenia i prędkości elektronów wewnątrz atomów. A stąd wynika, że nigdy nie potrafimy oznaczyć stanu pojedynczego atomu według praw mechaniki klasycznej. ☒

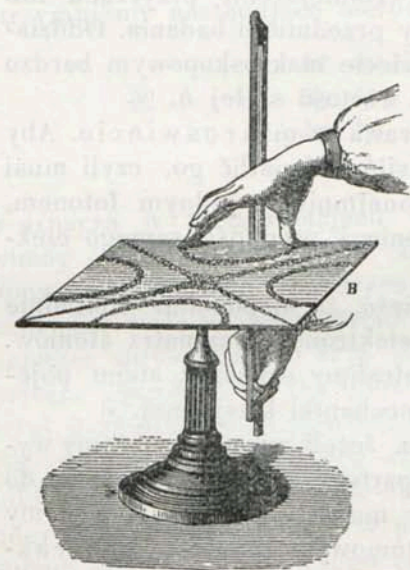
☒ *E. Równania Schrödingera.* Jeżeli więc nie możemy wytworzyć sobie modelu atomu, opartego na wyobrażeniach, do których przywykliśmy w świecie makroskopowym, to możemy osiągnąć formalny opis zjawisk atomowych zapomocą abstrakcyjnych metod matematycznych—przez zastosowanie do tych zjawisk wyników mechaniki falowej. ☒

☒ W tym celu Schrödinger wprowadził do mechaniki atomu t. zw. *funkcję falową* (oznaczaną zwykle literą Ψ). ☒

☒ Nie wchodząc szczegółowo w wyprowadzenie i zastosowania równania Schrödingera, wymagałoby to bowiem znajomości zasad mechaniki falowej, zastanowimy się tu nad fizycznym znaczeniem owej »funkcji falowej« Ψ ¹⁾. ☒

¹⁾ Czytelników, chcących zapoznać się dokładniej z równaniem Schrödingera i z jego zastosowaniem do teorii budowy atomu, odsyłamy do dzieła Artura Haasa p. t. »Materiewellen und Quantenmechanik, Lipsk 1934, oraz Karola K. Darrowa p. t. »Introduction to contemporary physics«, Londyn 1932.

⊗ Z punktu widzenia teorii Rutherforda atom składa się z jądra, posiadającego nabój dodatni, i z równoważnej ilości elektronów o ładunkach ujemnych. W otoczeniu jądra powstaje w ten sposób *pole elektrostatyczne*, którego potencjał, bardzo znaczny w bezpośredniej bliskości jądra, stale maleje w miarę oddalenia od jądra. Ruch elektronu, poruszającego się w tem polu o zmiennym potencjale z pewną prędkością, można przedstawić zapomocą zespołu fal de Broglie'a, rozciągających się we wszystkich kierunkach. Fale te interferują ze sobą, podobnie do drgań struny, naciągniętej pomiędzy dwoma



Rys. 131.

Figury Chladniego.

ma stałymi końcami, lub drgań błony elastycznej, podpartej w środku. Wskutek interferencji fal powstają w strunie »węzły drgań«, t. j. punkty, nie drgające. Podobne punkty nieruchome powstają również na powierzchni drgającej płytki metalowej: tworzą one znane w fizyce »figury Chladniego« (por. rys. 131). ⊗

⊗ Posuwając dalej tę analogję, możemy wyobrazić sobie atom wodoru w postaci elastycznej ciekłej kuli, której drgania wywołują również fale stojące. Wskutek tego powstają pewne powierzchnie węzłowe, w których natężenie fal równa się zeru. Na podsta-

wie równania Schrödingera możemy obliczyć możliwe drgania naszego układu, a także możliwe wartości energii elektronu. Okazuje się, że obliczone tą drogą wartości częstości drgań i wartości energii elektronu zupełnie zgadzają się z temi, które zostały obliczone poprzednio na podstawie teorii Bohra. ⊗

⊗ Wiemy jednakże z podanych w rozdziale poprzednim »relacyj niepewności« Heisenberga, że nie możemy dokładnie oznaczyć położenia pojedynczego elektronu. A więc wynika stąd, że samo pojęcie »toru elektronu«, którem operuje teoria Bohra, jest w rzeczywistości fikcją. Dlatego też i »fa-

lom de Broglie'a», które operuje mechanika falowa, musimy nadać znaczenie symboliczne, znaczenie pewnego symbolu matematycznego, ułatwiającego obliczenia poziomów energetycznych elektronów w polu elektrostatycznym jądra. Falom materjalnym nie możemy przypisać znaczenia realnego chociażby już z tego względu, że szybkość rozprzestrzeniania się fal de Broglie'a powinna być większa od szybkości światła, co w myśl teorii względności prowadziłoby do wniosku, że fale te nie mogą przenosić energii. (Pozorną tę sprzeczność można usunąć, wprowadzając do rozważań pojęcie »szybkości grupowej«, równej szybkości ruchu cząstki, której przypisujemy fale de Broglie'a). ☒

☒ Jakież więc znaczenie należy wobec tego przypisać »funkcji falowej« Schrödingera? Według teorii Borna funkcja falowa, podniesiona do kwadratu, (czyli Ψ^2) jest miarą prawdopodobieństwa znajdowania się elektronu w danym miejscu. Obszary zagęszczenia fal są z tego punktu widzenia temi miejscami, w których najprawdopodobniej znajduje się badana cząstka, np. elektron. ☒

☒ Dochodzimy więc do wniosku, że jakkolwiek w świecie atomowym musimy zrezygnować z przyczynowego ujmowania zjawisk (t. j. z determinizmu), to jednak mechanika falowa pozwala nam wyprowadzić pewne prawidłowości natury statystycznej na podstawie teorii prawdopodobieństwa. W atomie wodoru np. powierzchnia największego prawdopodobieństwa położenia elektronu (t. zw. »chmura prawdopodobieństwa«) posiada postać kulistą, co lepiej zgadza się z zasadniczymi poglądami na kształt atomu wodoru, niż obraz teorii Bohra, nadający atomowi wodoru postać płaskiej okrągłej tarczy. ☒

☒ *F. Teoria Diraca.* Młody uczony angielski Dirac udoskonalił w r. 1928 teorię Heisenberga i Schrödingera przez uwzględnienie w mechanice falowej teorii względności. W szczególności zaś, zastosowanie teorii względności okazało się pożyteczne w badaniach jądra atomowego, którego składniki poruszają się (ze względu na małą masę) z prędkościami, bliskimi prędkości światła. ☒

☒ Z punktu widzenia teorii Diraca, dodatni i ujemny ładunek powinny wykazywać zupełną symetrię. Podczas kiedy dotąd uchodziło za pewnik, że tylko ładunki ujemne mogą wy-

stępować w stanie wolnym (jako elektrony), ładunki dodatnie zaś mogą występować tylko w związku z cząsteczkami materialnymi (jako protony lub jony), Blackett i Occhialini dowiedli, że istnieć mogą również samodzielne ładunki dodatnie o masie równej masie elektronu. Znamy więc dwojakiego rodzaju elektrony: dodatnie, czyli »pozytony« i ujemne, czyli »negatony«. Odkrycie Blacketta i Occhialiniego stanowi znakomite potwierdzenie teorii Diraca (por. str. 315). ☒

☒ W ogólności więc możemy powiedzieć, że jakkolwiek mechanika falowa nie daje nam poglądowego obrazu wewnętrznej budowy atomu, jak teoria Bohra,—a nawet dowodzi, że stworzenie dokładnego obrazu budowy w świecie atomu jest bezwzględnie niemożliwe,—to jednak stanowi ona trwałą podstawę matematyczną do ilościowego ujęcia zjawisk nieciągłych, odbywających się wewnątrz atomu. Teoria Bohra miała na celu opis zjawisk świata atomowego na podstawie analizy stanu pojedynczego atomu z uwzględnieniem praw mechaniki klasycznej. Mechanika falowa natomiast wychodzi z założenia, że pojedyncze atomy mogą się różnić pomiędzy sobą, i bada z tego względu zbiorowisko bardzo wielkiej ilości atomów, poszukując najprawdopodobniejszego stanu energetycznego części składowych, t. j. jądra i elektronów w pewnym »idealnym« atomie. ☒

☒ Dla uwidocznienia różnicy tych dwóch metod badania przytoczymy analogiczny przykład z dziedziny nauk społecznych. Przypuśćmy, że chcemy zbadać stan zdrowotności ludności pewnego państwa. Moglibyśmy w tym celu poddać dokładnemu badaniu lekarskiemu przeciętnego obywatela lub nawet kilku obywateli tego kraju, w przypuszczeniu, że konstytucja wszystkich obywateli jest prawie jednakowa. Byłaby to metoda analityczna. Wyniki jej byłyby jednak nieścisłe, bez względu na dokładność badania, gdyż założenie, że obywatele są sobie równi pod względem zdrowotnym jest niezgodne z rzeczywistością. Daleko pewniejsze wyniki osiągniemy przez stosowanie metody statystycznej, np. przez badanie śmiertelności, oznaczenie średniej długości życia, statystykę chorób i t. p. Tylko w ten sposób z wielką dozą prawdopodobieństwa (tem większą, im większa jest ilość badanych

jednostek) możemy określić »stan zdrowotny« średniego obywatela danego kraju. ☒

☒ Mechanika falowa pozbawiła nas iluzji, jakobyśmy mogli poznać subtelny budowę pojedynczego atomu. Natomiast uwolniła ona naukę od pewnych zasadniczych sprzeczności, jakie tkwiły w dawnych »modelach« atomów. Jako główne jej wyniki przytoczymy tu raz jeszcze:

1) Usunięcie sprzeczności z elektrodynamiką, polegającej na tem, że elektron podczas obrotu po stałym torze nie promieniuje energii.

2) Usunięcie pojęcia »nieciągłości ruchu« sprzecznego z mechaniką klasyczną.

3) Powrót do dawnego wyobrażenia kulistej postaci atomu.

4) Wyjaśnienie zjawisk rozpadu jąder (na podstawie teorii G a m o w a).

5) Wyprowadzenie ze wzmiankowanej teorii zasadniczych praw promieniotwórczego rozpadu pierwiastków. ☒

☒ Wreszcie mechanika falowa doprowadziła do nowych wyników, nieprzewidywanych przez dawną teorię, które zostały znakomicie potwierdzone przez doświadczenie: istnienie dwóch odmian wodoru (ortowodoru i parawodoru), teoria wartościowości związków homopolarnych, odkrycie elektronów dodatnich (»pozytonów«) i inne. Szczegółowe rozważenie tych wyników należy jednak do fizyki teoretycznej i wykracza już poza ramy niniejszego dzieła¹⁾. ☒

¹⁾ W języku polskim posiadamy obecnie kilka nader cennych prac o wykładzie dostępnym dla czytelników, nawet nieobeznanych z pewnymi metodami wyższej matematyki. Wymienię tu:

Wł. Natanson. Pierwsze zasady mechaniki undulacyjnej. Warszawa 1930.

S. Z i e m e c k i. Budowa materji. 2 tomy. Warszawa 1931.

S. S z c z e n i o w s k i i S. Z i e m e c k i. Promieniowanie i Materja. Idee i fakty fizyki nowoczesnej. Warszawa 1932.

O. D. C h w o l s o n. Fizyka współczesna. Tłumaczenie St. W a r h a f t m a n a. Warszawa 1931.

L. I n f e l d. Nowe drogi nauki. Warszawa 1933.

Cz. B i a ł o b r z e s k i. O interpretacji fizycznej mechaniki kwantów. *Mathesis Polska* 7, 105-118 (1932).

Cz. B i a ł o b r z e s k i. Nowe drogi współczesnego przyrodoznawstwa. *Nauka Polska*. Warszawa 1932.

St. P i e ń k o w s k i. Energja przemian jądra atomu. »Mowy rektorskie«, zeszyt 12. Warszawa 1935. Nakł. Uniwersytetu J. P.

VII. K A D M O W C E.

1. WŁASNOŚCI OGÓLNE.

Do kadmowców zaliczamy trzy metale ciężkie: cynk Zn, kadm Cd i rtęć Hg; tworzą one podgrupę wapniowców, są jednak słabiej elektrododatnie i zachowaniem swem zbliżają się do metali szlachetnych.

Własności fizyczne i chemiczne tych pierwiastków zawiera załączona tablica:

TABLICA 73.
Własności kadmowców.

	Zn	Cd	Hg
Cieężar atomowy	65,38	112,41	200,61
Objętość atomowa	9,15	13,01	14,76
Gęstość	7,14	8,64	13,59
Temperatura topnienia	419,4°	320,9°	-38,87°
Temperatura wrzenia	905,7°	767°	356,95°
Ciepło właściwe (20°)	0,092	0,055	0,033
Ciepło topnienia	1,84	1,54	0,57
Ciepło parowania w Kal/gr-at. .	28,5	27	13,8
Przewodn. elektr. 10 ⁴ w cm ⁻¹ ohm ⁻¹ .	16,5 (18°)	12,9	1,063(0°)
Potencjał normalny	-0,56	-0,40	+ 0,11

TABLICA 74.
Ciepło tworzenia się tlenków i chlorków.

Związek	Reakcja	Q Kal/mol
ZnO	$\text{Zn} + \text{O} = \text{ZnO}$	85,4
ZnCl ₂	$\text{Zn} + 2\text{Cl} = \text{ZnCl}_2$	97,4
CdO	$\text{Cd} + \text{O} = \text{CdO}$	63
CdCl ₂	$\text{Cd} + 2\text{Cl} = \text{CdCl}_2$	93,2
HgO	$\text{Hg} + \text{O} = \text{HgO}$	21,5
HgCl ₂	$\text{Hg} + 2\text{Cl} = \text{HgCl}_2$	53,3

Z tablicy tej wynika, że lotność wymienionych tu kadmowców wzrasta wraz ze wzrostem ciężarów atomowych; maleje natomiast powinowactwo ich do tlenu oraz chlorow-

ców; w przytoczonym szeregu najbardziej szlachetnym metalem jest rtęć. Wodorotlenki kadmowców są zasadami słabymi, wobec czego sole ich ulegają w wodnych roztworach hydrolizie i wykazują kwaśną reakcję. Stosunkowo najsłabszy jest wodorotlenek cynku $\text{Zn}(\text{OH})_2$, posiadający charakter wodorotlenku amfoterycznego. Wszystkie kadmowce są dwuwartościowe — z wyjątkiem rtęci, która występuje w związkach jako jedno i dwuwartościowa. Związki rtęci jednowartościowej są pod niektórymi względami podobne do związków srebra.

Siarczany kadmowców są izomorficzne z siarczanami wapniowców; są one jednak w przeciwieństwie do nich łatworozpuszczalne. Podobnie też siarczany podwójne kadmowców z siarczanami potasowców są izomorficzne z odpowiednimi siarczanami podwójnymi wapniowców; a więc np. siarczanowi $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ odpowiada izomorficzny z nim $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2. C Y N K Zn.

A. Historia i występowanie. Stopy cynku z miedzią, zwane mosiądzem, znane były już w starożytności. Metaliczny cynk począł jednak napływać do Europy ze Wschodu dopiero w XVI-em stuleciu, a nazwa cynku spotyka się poraz pierwszy u Paracelsa. W Europie pierwsze huty cynkowe powstały w Anglii w r. 1743, a jeszcze później na kontynencie. Techniczne znaczenie cynku zaczyna się jednak dopiero w początkach XIX stulecia, gdy Sylwester i Hobson wykazali, że metal ten, kruchy w zwykłej temperaturze, staje się kowalny i ciągliwy w temperaturze około 150° .

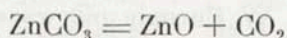
Rudy cynkowe są dość rozpowszechnione na powierzchni kuli ziemskiej. Występują przeważnie siarczek, węglan i krzemian cynku. Najważniejszą jest t. zw. blenda cynkowa ZnS , barwy brunatnej lub czarnej, towarzysząca zazwyczaj galenie. Występuje ona w łupkach krystalicznych albo w wapieniach i dolomitach. Główne jej złoża znajdują się na Górnym Śląsku, w Stanach Zjednoczonych, Australii, Anglii i Westfalji. Drugie miejsce zajmuje galman czerwony, zwany również szpatem cynkowym lub smitsonitem ZnCO_3 ; występuje on zazwyczaj w żyłach razem z blendą i galeną w Westfalji, na Śląsku, w Karyntji i Hiszpanji. Był on dawniej jedyną niemal ru-

dą cynkową, przerabianą hutniczo. Dalej wymienić należy willemit czyli rudę krzemianową Zn_2SiO_4 oraz galman krzemianowy $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_5 = 2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; rudy te są bardzo pospolite w Stanach Zjednoczonych. Światowa produkcja rud cynkowych jest dość poważna: w r. 1907 przewyższała ona 2 500 000 tonn, z czego połowa przypadła na Europę. Produkcja światowa cynku metalicznego wynosiła w r. 1900 478 000 tonn, a w r. 1913 doszła do 1 miliona tonn.

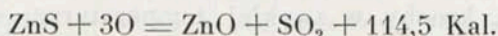
W Polsce złoża rud cynkowych występują tylko na Śląsku, w pokładach wapienia muszlowego formacji triasowej, ciągnących się szerokim pasem od Olkusza, na Bytom i Tarnowice, ku dolinie Odry. Na Górnym Śląsku eksploatują przeważnie złoża blendy, w dawnej Kongresówce i Małopolsce — galman z domieszką blendy. Galmany polskie są cenne z tego względu, że zawierają stale węglan kadmu w ilości od 0,15 do 1,15%. Produkcja cynku metalicznego na ziemiach polskich jest znaczna, wynosiła bowiem przed wojną od 200 000 do 230 000 tonn rocznie, czyli stanowiła 20 do 21% produkcji światowej.

B. Metalurgia cynku należy do najtrudniejszych i najkosztowniejszych produkcji. Składa się ona z trzech zasadniczych operacji: wzbogacania rudy, jej prażenia, wreszcie redukcji tlenku zapomocą węgla.

Prażenie galmanu ma na celu usunięcie zeń dwutlenku węgla:

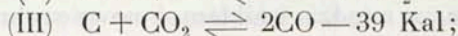
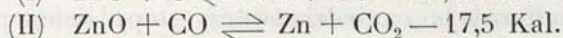
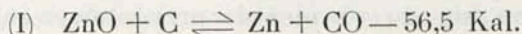


i odbywa się w temperaturze nieco wyższej od 300°. Prażenie blendy cynkowej ma za zadanie całkowite usunięcie siarki:



i jest obecnie wykonywane w piecach muflowych, ogrzewanych zzewnątrz do temperatury 850 — 900°. Jako produkt uboczny otrzymuje się przytem dwutlenek siarki, który bywa przerabiany na kwas siarkowy. Dzięki obfitości przerabianej blendy śląskie huty cynkowe są u nas głównymi producentami kwasu siarkowego.

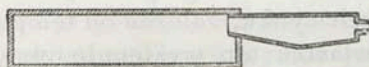
Proces redukcji tlenku cynku, otrzymanego przez prażenie galmanów lub blendy, dokonywa się zapomocą węgla kamiennego w muflach, zzewnątrz ogrzewanych do temperatury około 1450°. Proces ten przebiega w następujących trzech stadjach:



reakcje te są endotermiczne i prowadzą do stanów równowagi chemicznej. Pierwsza z nich przebiega tylko na samym początku; właściwie mamy więc do czynienia wyłącznie z reakcją drugą i trzecią, czyli z procesami analogicznymi do przebiegających w wielkich piecach podczas wytopiania żelaza z rud.

Wybitnie endotermiczny charakter wszystkich wymienionych tu reakcyj sprawia, że proces wytopiania cynku z jego rud zużywa wielkie ilości paliwa. Wynoszą one około 4,5 tonn węgla na 1 tonnę wytopionego cynku (z czego 3,2 tonny węgla przypada na wytworzenie dostatecznie wysokiej temperatury, 1,3 tonny zaś na wykonanie samej reakcji), podczas gdy do wytopienia 1 tonny żelaza zużywa się najwyżej 1 tonnę węgla. Z tego względu hutnictwo cynku może rozwijać się tylko w bezpośrednim sąsiedztwie kopalń węgla. Górny Śląsk znajduje się w tem szczęśliwym położeniu, że posiada złoża rud cynkowych w bezpośrednim sąsiedztwie kopalń węgla kamiennego.

Sam proces wytopiania cynku prowadzi się w niewielkich muflach szamotowych, zakończonych chłodnicami, w których kondensuje się pary cynku.



Rys. 132.

Mufle szamotowe do wytopiania cynku.

C. Zastosowania cynku w technice są bardzo różnorodne. Przedewszystkiem używa się go pod postacią blachy do krycia dachów oraz do wyrobu rozmaitych naczyń. Jego użyteczność polega na tem, że w zetknięciu z wilgotnem powietrzem pokrywa się cienką warstwą soli zasadowych, szczelnie przylegającą do powierzchni metalu i chroniącą go od dalszego nadgryzania. Niska cena cynku metalicznego oraz niska temperatura topnienia w połączeniu ze znaczną odpornością na działanie czynników utleniających umożliwiają konkurencję cynku z mosiądzem oraz z bronzami. Cynk używa się również do pokrywania blachy żelaznej w celu zabezpieczenia jej od rdze-

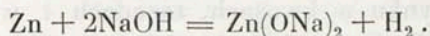
wienia. Używa się go również do przygotowywania różnych stopów metalicznych: z miedzią tworzy stopy, znane pod nazwą mosiądzu i tombaku, z miedzią i niklem — nowe srebro, z miedzią i cyną — brzozy i t. p. Pozatem używa się go do odsrebrzania ołowiu surowego. Ze związków cynku stosowane są następujące: *tlenek cynku*, ZnO , używany jako biała farba mineralna (biel cynkowa); jako białą farbę mineralną (t. zw. litopon) stosuje się również mieszaninę *siarczku cynku*, ZnS z *siarczanem baru*. Sole cynku, w szczególności zaś chlorek i siarczany używane są jako środki dezynfekcyjne, np. do konserwacji drzewa. W praktyce laboratoryjnej używa się cynku rozdrobnionego do otrzymywania wodoru in statu nascendi, a pyłu cynkowego jako środka redukującego w reakcjach chemji organicznej.

D. Własności fizyczne i charakter chemiczny. Cynk metaliczny posiada barwę niebieskawo-białą, z silnym połyskiem metalicznym na świeżej powierzchni. Posiada budowę wyraźnie krystaliczną, blaszkowatą, względnie grubo-ziarnistą, która zanika podczas walcowania. W zwykłej temperaturze jest dość kruchy i nie nadaje się do obróbki mechanicznej. W temperaturze od 100 do 150° jest jednak łatwociągły, daje się z łatwością walcować na cieką blachę oraz wyciągać na cieniutkie druciki. W temperaturze 200° staje się ponownie kruchy, tak dalece, że można go proszkować. Te zmiany własności mechanicznych cynku, zależne od temperatury, są wywołane tem, że pierwiastek ten występuje w dwóch odmianach alotropowych: w heksagonalnej, trwałej w zwykłej temperaturze, oraz w kubicznej, która powstaje w temperaturze 150° z odmiany heksagonalnej.

Gęstość cynku jest dość znaczna, wynosi od 6,9 do 7,2. Podczas stapiania objętość zmniejsza się o 0,2%.

Pod względem charakteru chemicznego cynk należy do metali dość odpornych. Rozcieńczone roztwory silnych kwasów nie działają prawie zupełnie na świeżą błyszczącą powierzchnię chemicznie czystego cynku, natomiast rozpuszcza się on energicznie, jeśli styka się bezpośrednio z metalami bardziej elektroujemnymi, np. platyną, srebrem lub miedzią. Środki utleniające, np. dwutlenek wodoru lub kwas azotowy znakomicie przyspieszają proces rozpuszczania cynku w kwasach. Rozcieńczony kwas siarkowy rozpuszcza na zimno cynk, tworząc siarc-

czan ZnSO_4 i wydzielając wodór; w wyższych temperaturach natomiast wydziela się siarkowodór oraz dwutlenek siarki. Wodne roztwory wodorotlenku potasu oraz sodu również rozpuszczają cynk metaliczny, wydzielając wodór i tworząc cynkany, np.:



Woda deszczowa atakuje cynk już w zwykłej temperaturze i to tem energiczniej, im bardziej jest on zanieczyszczony domieszkami innych metali. Suche powietrze prawie zupełnie nań nie działa, natomiast powietrze wilgotne, zwłaszcza zawierające dwutlenek węgla, atakuje jego powierzchnię, tworząc zasadowy węglan cynku, szczelnie przylegający do metalu.

W związkach chemicznych cynk występuje wyłącznie jako pierwiastek dwuwartościowy. Roztwory soli cynku w wodzie są naogół w dużym stopniu zdysocjowane. Okazują one tendencję do tworzenia kompleksów własnych (asocjacji), zwłaszcza w roztworach stężonych. Jony cynku tworzą z łatwością zarówno zespolone kationy typu $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]^{++}$, jak i zespolone aniony jak np. ZnO_2^{--} , $\text{Zn}(\text{CN})_4^{--}$ i t. p.

E. Tlenek cynku. Przez spalenie cynku w wysokiej temperaturze powstaje *tlenek cynku*, ZnO . Jest to biały proszek bezpostaciowy, praktycznie nietopliwy. Tworzy się on w wielkich ilościach w hutach cynkowych podczas wytopiania cynku i stosuje w malarstwie olejnym jako t. zw. biel cynkowa. Występuje on również w przyrodzie w postaci krystalicznej jako minerał, zwany cynkitem. Tlenek cynku jest bardzo trudno-rozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się natomiast dość obficie w roztworach wodorotlenków potasowców.

⊗ Chemicznie czysty tlenek cynku, otrzymany przez prażenie węglanu cynku ZnCO_3 , używany jest w kosmetyce, jako szminka, i w medycynie, jako proszek do przysypywania ran (»flores zinci«) oraz jako część składowa maści i plastrów (np. leukoplastu). ⊗

F. Wodorotlenek cynku, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ otrzymuje się zazwyczaj przez strącanie roztworów soli cynkowych zapomocą wodorotlenku sodu. Jest on rozpuszczalny zarówno w kwasach, jak i w nadmiarze zasady. Rozpuszcza się on również w roztworach amonjaku wskutek tworzenia soli zespolonych, wyprowadzających się od zasady zespolonej $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. W czystej wodzie jest on natomiast trudno-rozpuszczalny. Pod