

ROZDZIAŁ XXII

KLASYFIKACJA PIERWIASTKÓW

§ 116. Zasady klasyfikacji.

Klasyfikacja radiopierwiastków może być rozpatrywana z dwóch różnych, lecz jednakowo ważnych punktów widzenia. Jako podstawę tej klasyfikacji możemy obrać bądź własności promieniotwórcze, bądź własności chemiczne radiopierwiastków. W pierwszym przypadku interesujemy się ewolucją szeregu pierwiastków, pochodzących drogą kolejnej genezy z dwóch substancyj macierzystych (uranu i toru). Związek między ewolucją promieniotwórczą i budową jądra jest nieznany, i we własnościach chemicznych radiopierwiastków nie znajdujemy żadnej cechy, która by pozwoliła określić przebieg tej ewolucji. Klasyfikacja oparta na promieniotwórczości polega na ustalaniu związków genetycznych i na łączeniu radiopierwiastków w rodziny.

Z drugiej strony każdy radiopierwiastek jest to określone indywidualum chemiczne, do którego charakterystyki wystarcza znajomość ładunku jądrowego podobnie jak w przypadku pierwiastków nieaktywnych. Należy przeto oznaczyć typ chemiczny każdego radiopierwiastka i jego miejsce w układzie periodycznym. W tym celu jest rzeczą konieczną badać radiopierwiastki za pomocą metod chemicznych i elektrochemicznych.

§ 117. Klasyfikacja na podstawie rodzin promieniotwórczych.

Następujące szybko po sobie odkrycia nowych radiopierwiastków: radu, polonu, aktynu, emanacyj, aktywnych osadów itp. doprowadziły w krótkim czasie do poznania związków genetycznych, stanowiących podstawę teorii przemian promieniotwórczych. Stwierdzono, że radiopierwiastki tworzą naturalne rodziny, tj. że z substancji macierzystej powstaje szereg pierwiastków pochodnych, z których ostatni jest nieaktywny. W większości przypadków zdołano dowieść doświadczalnie, że radiopierwiastek powstaje ze swego bezpośredniego rodzica. Należy tu powstawanie radonu z radu (§ 48), radu z jonu (§ 125), RaB z RaA (§ 56) itd. W rozdziałach XXIII do XXVII znajdziemy wiele przypadków doświadczalnego stwierdzenia związków tego rodzaju. Znamy jednak

również wiele przypadków genezy ustalonej tylko na podstawie pośrednich dowodów i dotąd nie potwierdzonej doświadczalnie.

Jeżeli promieniowanie substancji radioaktywnej zmienia się z czasem według prawa nie dającego się przedstawić jako proste prawo wykładnicze, to mamy niewątpliwie do czynienia z mieszaniną radiopierwiałków. Badanie ewolucji promieniowania pozwala stwierdzić czy te pierwiastki są związane z sobą drogą kolejnej genezy (§63). Odwrotne twierdzenie nie jest słuszne: promieniowanie może zmieniać się zgodnie z prostym prawem wykładniczym, a jednak nie należy do prostej substancji, o czym najczęściej przekonywamy się rozdzielając tę substancję na jej składniki.

Niejednorodność promieniowania stanowi bardzo ważną wskazówkę, że natura danej substancji jest złożona. Zakładamy, że każdy radiopierwiastek wysyła cząstki α określonej prędkości, posiadające określony zasięg w powietrzu. Jednoczesna emisja kilku grup cząstek α o różnych zasięgach (pomijamy tu subtelną strukturę oraz cząstki długiego zasięgu) stanowi dowód, że substancja jest złożona; na podstawie rozważań tego rodzaju zakładamy, że uran składa się z dwóch izotopów *UI* i *UII*, oraz że tor *C* zawiera krótkotrwały pierwiastek pochodny *ThC'*.

Emisja dwóch wyraźnie różnych grup promieni β pozwala wyprowadzić analogiczne wnioski, jak to czynimy w przypadku *UX*, którego promieniowanie β przypisujemy dwóm składnikom *UX₁* i *UX₂*. Jak to jednak wspominaliśmy poprzednio, emisja licznych jednorodnych grup promieni β może zachodzić również w przypadku jednego radiopierwiałka, np. jednego z pierwiastków *B* lub *C* osadów aktywnych. Odbywa się to wtedy, gdy promienie są wtórnego pochodzenia i są wytworzone przez monochromatyczne grupy wysyłanych podczas tej samej przemiany promieni γ (rozdział XV).

Promieniowaniu α niektórych pierwiastków, np. radu, towarzyszy promieniowanie β i γ małej energii. Promienie γ są w tym przypadku pochodzenia jądrowego, natomiast promienie β są wtórne i powstają wskutek wewnętrznej konwersji promieni γ ; te ostatnie zaś biorą początek w stanie wzbudzonym jądra po emisji cząstki α . Jądrowe promienie β świadczą zawsze o przemianie atomu, natomiast nie stosuje się to do wtórnych promieni β .

W niektórych przypadkach rodziny zostały uzupełnione nieznanymi dotąd pierwiastkami na podstawie związku empirycznego, który zachodzi pomiędzy stałą promieniotwórczości i zasięgiem cząstek α (prawo *Geigera-Nuttalla*, §70); w ten sposób np. odkryto pierwiastki *RaC'* i *ThC'*.

Badanie związków między radiopierwiastkami ujawniło uderzające analogie, które były źródłem nowych odkryć i pozwoliły uzupełnić klasyfikację. Tak np. analiza osadów aktywnych stała się bodźcem do poszukiwania, a w następstwie do odkrycia, drogą analogii z *RaA*, krótkotrwałych pierwiastków *ThA* i *AcA*, które zrazu pozostały niedostrzeżone.

Począwszy od 3 promieniotwórczych gazów: radonu, toronu i aktynu analogia między trzema rodzinami jest bardzo dokładna: w każdym przypadku mamy do czynienia z pierwiastkami pochodnymi *A*, *B* i *C*, które następują po sobie po przemianach tego samego typu. Analogia utrzymuje się w dalszym ciągu przy rozgałęzieniu obserwowanym w przemianie ciał *C*, kończy się jednak na ciałach *C'* i *C''*, powstających w rozgałęzieniu. W istocie w rodzinach toru i aktynu są to ostatnie pierwiastki aktywne, natomiast w rodzinie radu po *RaC'* następują jeszcze pierwiastki aktywne *RaD*, *RaE* i *RaF*.

Pośród substancyj poprzedzających gazy promieniotwórcze w każdej z trzech rodzin należy wymienić jako odpowiadające sobie, z jednej strony rad, tor *X* i aktyn *X*, z drugiej zaś strony jon, radiotor i radioaktyn. Odpowiadają sobie podobnie aktyn i mezotor 2, analogia ta zawodzi jednak w przypadku rodziny radu.

Odkryte w ten sposób analogie przemian są niewątpliwie bardzo głębokiej natury i świadczą o podobieństwie budowy jądra. Analogie te odnajdujemy również w chemicznych i elektrochemicznych właściwościach odpowiadających sobie radiopierwiastków. Analogie nie dotyczą jednak średniego czasu życia, który przybiera bardzo różne wartości.

Uran jest to substancja macierzysta rodziny, do której należy kilka pierwiastków stale towarzyszących uranowi oraz kilka innych, które w trakcie wydobywania uranu z minerału oddzielają się od niego i następnie odtwarzają się bardzo powoli w uranie. Możemy zatem mówić osobno o rodzinie uranowej w węższym znaczeniu oraz o rodzinie radowej, stanowiącej jej dalszy ciąg. Jon, bezpośredni rodzic radu, jest to ogniwo pośrednie łączące obie rodziny. Całość nosi nazwę rodziny uranowo-radowej.

Druga rodzina zawiera tor i jego pochodne. Protaktyn, aktyn i jego pochodne tworzą trzecią rodzinę, tzw. aktynową, której związek z uranem nie jest jeszcze ostatecznie wyjaśniony. Według niektórych autorów istnieje również związek między uranem i rodziną toru.

W następnych rozdziałach znajdziemy szczegółowy opis tych rodzin. W rozdziale poświęconym każdej rodzinie podany jest jej skład. Na tablicy zaś 5c Przypisów podany jest skład wszystkich rodzin. Na tej ostatniej tablicy znajduje się również typ przemiany, stała zaniku oraz okres i średni czas życia każdego pierwiastka.

§ 118. Właściwości chemiczne radiopierwiastków. Właściwości elektrochemiczne. Wartościowość.

W rozdziale VII znajduje się opis właściwości chemicznych radiopierwiastków. W niniejszym ustępie będzie mowa o metodach, które posłużyły do poznania tych właściwości.

Z wyjątkiem uranu i toru radiopierwiastki są zazwyczaj badane che-

micznie i elektrochemicznie w warunkach, w których ich koncentracja jest zbyt mała, aby można było ją zmierzyć bez użycia metod właściwych nauce o promieniotwórczości. Wyjątek stanowi rad, który zdołano zbadać w postaci czystych soli; w ostatnich czasach możemy obok radu wymienić protaktyn, który został oddzielony w niezmiernie małej ilości (§ 131). W obecnym stanie nauki nie należy spodziewać się, aby to było możliwe w przypadku jakiegokolwiek innego radiopierwiastka. Dodajmy, że gdyby nawet udało się oddzielić jeden z tych radiopierwiastków w czystym stanie i w ilości dostępnej dla wagi analitycznej, to badanie zwykłych reakcyj chemicznych byłoby bardzo utrudnione wobec działań chemicznych promieniowania, zwłaszcza pierwiastków krótkotrwałych, wysyłających promienie α (patrz § 103). Chemia i elektrochemia radiopierwiastków muszą przeto posługiwać się metodami stosującymi się do pierwiastków w stanie bardzo wielkiego rozcieńczenia. Z drugiej strony rozporządzamy niezmiernie czułymi i dokładnymi metodami oznaczania tych pierwiastków, co pozwala rozwiązywać zagadnienia niedostępne w przypadku pierwiastków nieaktywnych.

Dla przykładu powiemy, że można oznaczyć rad zawarty w 100 g substancji nawet w przypadku, gdy jego zawartość jest rzędu 10^{-12} . Czułość osiągana w oznaczaniu substancji, których promieniowanie jest podobnej natury, jest tym większa, im czas życia substancji jest krótszy. Tak np. ilość RaC rzędu 10^{-16} g (tj. około $2 \cdot 10^6$ atomów tej substancji) wytwarza w komorze jonizacyjnej prąd rzędu 10^{-11} amp, który może być dokładnie zmierzony. Ażeby otrzymać taki sam prąd za pomocą uranu, potrzeba by np. użyć tlenku uranowego, złożonego na powierzchni o polu 20 cm^2 . W wielu przypadkach jest rzeczą łatwiejszą badać reakcję nikłych śladów substancji promieniotwórczej rozproszonej w obcej substancji niż uczynić to samo w przypadku ciała nieaktywnego. Tak np. dyfuzja gazu promieniotwórczego w powietrzu stanowi zagadnienie doświadczalnie prostsze od dyfuzji zwykłego gazu.

a) Własności chemiczne. Można by powątpiewać o tym czy badanie chemicznego zachowania się rozcieńczonych radiopierwiastków pozwala sądzić o ich zachowaniu się w normalnej koncentracji, a zatem oznaczyć z pewnością ich naturę chemiczną. Spotykana trudność polega na tym, że tzw. zjawiska *absorpcji i porywania* odgrywają decydującą rolę wówczas, gdy ma się do czynienia z niezmiernie rozcieńczonymi substancjami.

Na ogół rozpoznajemy chemiczne własności pierwiastka na podstawie strącania jego nierozpuszczalnych związków lub wprost przeciwnie, na podstawie ich rozpuszczania się w innych warunkach. Niekiedy opieramy wnioski na krystalizacji soli, jako też na postaci i chemicznej budowie otrzymanych kryształów. Jako przykład możemy wymienić żelazo, które nie strąca się kwasem siarkowym, jeżeli w roztworze nie ma innego metalu, natomiast daje się częściowo strącić, jeżeli roztwór zawiera rów-

niez bar. W tym przypadku mówimy, że nastąpiło indukowane strącenie żelaza siarczanem baru lub adsorpcja żelaza na tym nierozpuszczalnym osadzie. Jakakolwiek zresztą jest natura tego zjawiska, nie możemy go zaliczać do podstawowych reakcyj, służących do oznaczenia chemicznego typu żelaza i jego miejsca w układzie periodycznym.

W przypadku tak wielkiego rozcieńczenia, z jakim mamy najczęściej do czynienia w badaniu radiopierwiałków, może tylko wyjątkowo zdarzyć się, że granica rozpuszczalności zostaje przekroczona i że istnieją warunki sprzyjające powstawaniu skupień koloidalnych lub krystalicznych, stopniowo wypadających z roztworu, a jednak zbyt małych, aby były widzialne. Toteż na ogół strącanie lub krystalizacja są możliwe tylko drogą strącania indukowanego, tj. w obecności innej substancji, odgrywającej rolę *porywacza* badanego radiopierwiałka. Często porywacze różnej natury służą do częściowego lub całkowitego strącenia radiopierwiałka; jest przeto rzeczą wielkiej wagi dokonać wyboru między tymi reakcjami i ustalić, która z nich najbardziej nadaje się do scharakteryzowania typu chemicznego.

Adsorpcja jest to zjawisko bardzo zawile, zależne od drobinowych sił spójności i pozostające w niedostatecznie jeszcze wyjaśnionym związku z własnościami chemicznymi. W niektórych przypadkach jest to zjawisko powierzchniowe, zależne głównie od sił elektrycznych, mających źródło w ładunku lub w polaryzacji jonów i drobin adsorbowanych i adsorbujących. Możemy np. wymienić adsorpcję wielu substancyj na siarczanie baru, chlorku srebra, szkłe lub bardzo silną adsorpcję, jaką droбноziarnisty węgiel wywiera na różne substancje stałe, ciekłe i gazowe. W innych przypadkach, bardziej interesujących z punktu widzenia charakterystyki chemicznej, substancja porywana zostaje wcielona do krystalicznej budowy osadu, tak iż można przypuścić, że jej atomy zachowują się jak normalne elementy siatki krystalicznej. Podobieństwo jest szczególnie wielkie, jeżeli porywana substancja krystalizuje się we wszelkich możliwych proporcjach z substancją porywającą, według określonych praw ilościowych, co wskazuje, że kryształy obu ciał są dokładnie izomorficzne. Z tego wynika, że chcąc scharakteryzować radiopierwiałek tylko za pomocą reakcyj chemicznych, musimy posługiwać się całym szeregiem strąceń i krystalizacyj w obecności porywaczy różnorodnej natury. Zadanie jest tym łatwiejsze, im dany pierwiałek posiada bardziej wyraziste cechy, jak np. rad; w przypadku ciała takiego jak polon, należącego do szóstej grupy i zdolnego do tworzenia jonów kilku różnych rodzajów, badanie chemiczne jest znacznie trudniejsze.

Kilku uczonych usiłowało sformułować ogólne prawidła, służące do dokonania wyboru pomiędzy reakcjami porywania radiopierwiałka i zdecydowania, która mianowicie stanowi jego cechę analityczną, tj. charakteryzowałaby go również w stanie normalnej koncentracji. Jak się wydaje, następujące prawidło stosuje się najlepiej do wszystkich wyni-

ków doświadczalnych (*M. Guillot*): 1) Jeżeli radiopierwiastek jest strącany całkowicie przez jakiś reagent w obecności dowolnie małej ilości porywacza, to można założyć, że zostałby również strącony przez ten sam reagent w warunkach zwykłej analizy chemicznej i bez obecności obcego ciała oraz że porywacz służy tylko do utworzenia zarodków krystalizacji powstającego nierozpuszczalnego związku.

Przykład. Strącanie polonu w kwaśnym roztworze siarkowodoru w obecności porywacza, w ilości mniejszej od 1 mg w kilku centymetrach sześciennych roztworu; wnioskujemy, że siarczek polonu jest nierozpuszczalny w kwaśnym roztworze, a zatem zdobywamy wiadomość o ważnej cesze analitycznej tego pierwiastka.

W celu przekonania się czy jakaś reakcja należy do tej kategorii, można używać z powodzeniem metody centrifugowania cieczy, w której powstaje osad, co bardzo ułatwia jego skupianie się. W niektórych przypadkach ta metoda może zastąpić używanie porywacza (*Guillot*). Tak np. centrifugując kwaśny roztwór polonu zawierającego siarkowodor, otrzymujemy na ściankach niewidzialny osad polonu nawet w nieobecności porywacza. Podobnie rzeczy się mają podczas centrifugowania roztworu prawie obojętnego; możemy przypuścić, że w pierwszym przypadku polon strąca się jako siarczek, w drugim zaś przypadku w postaci soli zasadowych lub wodorotlenku, powstających wskutek hydrolizy. Rozpuszczalność tych ciał musi być zatem niezmiernie mała, mniejsza od 10^{-10} g w 1 cm³ roztworu.

2) Jeżeli radiopierwiastek jest strącany tylko częściowo przez reagent, w postaci koloidalnej oraz w obecności znacznej ilości porywacza, to należy sądzić, że mamy do czynienia z porywaniem wskutek adsorpcji i że radiopierwiastek nie uległby straceniu w czystym stanie i w zwykłych warunkach.

Przykład. Polon towarzyszy częściowo osadowi $AgCl$ strącanemu w kwaśnym roztworze, wszelako porywanie jest tym mniej skuteczne, im roztwór jest bardziej kwaśny i im mniejsza jest ilość strąconego $AgCl$; wnosimy, że chlorek polonu jest rozpuszczalny w roztworze zakwaszonym kwasem solnym, co stanowi cechę analityczną polonu.

3) Jeżeli radiopierwiastek jest strącany niecałkowicie w postaci kryształów w obecności dowolnej ilości porywacza i jeżeli może krystalizować z tym ostatnim w dowolnym stosunku, to wnosimy podobnie jak w przypadku (2), że jest to analityczna cecha rozpuszczalności. Ponadto jednak należy sprawdzić czy istnieje stosunek izomorfizmu między radiopierwiastkiem i ciałem porywającym; jeżeli tak jest istotnie, możemy przyjąć, że radiopierwiastek znajdujący się w kryształach mieszanych istnieje w postaci połączenia przedstawionego tym samym wzorem chemicznym, co kryształy czystej substancji porywającej; w ten więc sposób zdobywamy wiadomość o wzorze chemicznym oraz o wartościowości radiopierwiastka w badanym związku.

Wskazania izomorfizmu są następujące: równomierne rozmieszczenie radiopierwiastka w kryształach, krystalizacja z różnymi ciałami tworzą-

eymi serie izomorficznych soli, krystalizacja z różnymi solami tego samego pierwiastka, wreszcie zależności liczbowe, pozwalające określić prawidłowy współczynnik frakcjonowania (§ 41).

W ten zatem sposób chemiczne badanie radiopierwiastków prowadzi do znajomości cech analitycznych oraz chemicznej budowy połączeń. Oba te zagadnienia mogą być rozwiązane jednocześnie w przypadku, gdy mamy do czynienia z radiopierwiastkami, które są izotopami zwykłych pierwiastków; jeżeli jednak mamy do czynienia z nieznanym dotąd typem chemicznym, to cechy analityczne są na ogół łatwiej wykrywane niż wzory chemiczne (por. § 39). Tak np. powstawanie siarczku nierozpuszczalnego w rozcieńczonych kwasach jest to wspólna cecha analityczna różnych pierwiastków, chociaż wzory chemiczne mogą być niejednakowe.

Historia odkrycia radu stanowi szczególnie pouczający przyczynek do chemii radiopierwiastków. Podczas przeróbki blendy smolistej rad oddziela się wraz z barem od wszystkich innych pierwiastków i następnie może być oddzielony od baru tylko drogą cząstkowej krystalizacji. Na tej podstawie wywnioskowano, że rad jest pokrewny barowi, że stanowi jego wyższy homolog i tworzy związki, których wzory są identyczne. Ten pogląd został potwierdzony w późniejszych pracach. Ten przykład dowodzi, że można rozpoznać chemiczną naturę pierwiastka znajdującego się w niezmiernie małej ilości na podstawie jego zachowania się w obecności wielu innych pierwiastków.

Przypomnijmy w jaki sposób chemiczne badania radiopierwiastków doprowadziły do odkrycia izotopii. Stwierdzono, że jest rzeczą niemożliwą zmienić w dostrzegalny sposób względną zawartość niektórych radiopierwiastków bądź w stosunku do jakiegoś innego radiopierwiastka, bądź do określonego pierwiastka nieaktywnego. Tak np. pomimo wielkich wysiłków nie zdołano zmienić za pomocą reakcyj chemicznych stosunku zawartości radu i mezotoru 1, radu *D* i ołowiu, jonu i toru, toru i radioru w mieszaninach zawierających jedną z par tych radiopierwiastków. Najczęściej stosowane były metody następujące: strącanie lub cząstkowa krystalizacja powtarzana wielką liczbę razy, dyfuzja, destylacja itd.

Na podstawie tych wyników *F. Soddy* wypowiedział w 1910 roku myśl, że pierwiastki, których względnej zawartości nie można zmienić, są chemicznie identyczne i nie dają się od siebie oddzielić; pierwiastki tego rodzaju *Soddy* nazwał *izotopami* i przypisał im to samo miejsce w układzie periodycznym. Izotopy posiadają jednakowy ładunek jądrowy, określający ich wspólny typ chemiczny; ładunek ten równa się iloczynowi Ze , gdzie e jest to ładunek elementarny, Z — numer kolejny wspomnianego miejsca w układzie periodycznym.

Stwierdzono, że odpowiadające sobie wyrazy rodzin promieniotwórczych stanowią grupy izotopów; analogii przemian promieniotwórczych towarzyszy przeto identyczność własności chemicznych.

Niektóre radiopierwiastki mogą istnieć w stanie koloidalnym; w tych warunkach nie dializują przez pergamin: ich współczynnik dyfuzji w cieczach ma wartość wyjątkowo małą. W ten sposób zachowują się pierwiastki, których związki ulegają łatwo hydrolizie: np. polon, uran X itd. Cząsteczki koloidalne, zawierające radiopierwiastki, mogą powstawać z samych atomów promieniotwórczych w przypadku, gdy rozpuszczalność jest niezmiernie mała, często jednak są to zawiesiny obcej substancji, odgrywające rolę podłoża atomów promieniotwórczych. Koloidalne ziarna aktywnej substancji zawieszonych w cieczy mogą być od niej oddzielone drogą wirowania. Niekiedy udaje się osadzić te ziarna na kliszy fotograficznej, wówczas powstają obrazy podobne do przedstawionych na tablicy XXII (§ 102).

Spośród innych metod, używanych do oddzielania i charakteryzowania radiopierwiastków, należy wymienić destylację, o której stosowaniu do osadów aktywnych była mowa w § 55. Polon destyluje również; zjawisko to znajduje zastosowanie w sporządzaniu źródeł polonu. Lotność substancji promieniotwórczej zależy od natury związku chemicznego, a także, zdaniem niektórych autorów, od rodzaju podłoża. Typ chemiczny większości radiopierwiastków został rozpoznany za pomocą metod chemicznych. Wszelako ciała, których życie jest zbyt krótkie, nie mogą być badane chemicznie, toteż właściwy im typ chemiczny został oznaczony na podstawie analogii między rodzinami lub praw przesunięcia wartościowości, o których będzie mowa w następnym ustępie.

b) Własności elektrochemiczne. Te własności są równie dobrze określone jak własności chemiczne. Badanie ich, nie wymagające dodawania porywacza, daje bezpośrednie wiadomości o jonach promieniotwórczych znajdujących się w roztworze. Można wydzielać radiopierwiastki z roztworu drogą elektrolizy lub osadzania na odpowiednio dobranym metalu, zanurzonym w roztworze (*v. Lerch, Marckwald*). Niektóre z tych sposobów weszły w powszechne użycie w technice otrzymywania radiopierwiastków. Tak np. w celu oddzielania lub oczyszczania polonu osadza się go zazwyczaj na miedzi lub srebrze. Ciała C trzech rodzin radioaktywnych bywają wydzielane z gorącego roztworu w kwasie solnym drogą osadzania na niklu.

Na podstawie tych wyników klasyfikujemy radiopierwiastki jako mniej lub więcej elektrododatnie. Ilości substancji, z którymi ma się do czynienia, są jednak tak małe, że istnieje niekiedy niepewność co do natury osadzanego jonu: może to być kation danego metalu, lub jon złożony.

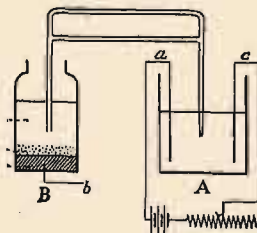
Zazwyczaj charakteryzujemy własności radiochemiczne pierwiastka za pomocą jego *potencjału elektrochemicznego*.

Do mierzenia potencjału elektrochemicznego służy ogniwo składające się z dwóch elektrod, z których jedna jest utworzona z badanego metalu zanurzonego w roztworze jednej z własnych soli (komora A), natomiast druga jest to *elektroda normalna*, np. elektroda kalomelowa, składająca się z rtęci pokrytej warstwą kalomelu (Hg_2Cl_2), zalana normalnym roztworem chlorku potasowego (komora B). Komory A i B łączą

się za pośrednictwem wąskiego syfonu, zawierającego tę samą ciecz co *B* i zamkniętego korkiem z bibuły do sączenia, w celu zapobieżenia mieszaniu się cieczy wskutek dyfuzji z *A* do *B*. Równowaga pomiędzy metalem i jego jonami ustala się natychmiast bądź drogą rozpuszczania się metalu, bądź drogą osadzania się niewielkiej liczby jonów. *Potencjał elektrochemiczny* V metalu w badanym roztworze definiujemy jako siłę elektromotoryczną zestawionego w ten sposób ogniwa. Wielkość V zawiera zatem stałą dowolną, mianowicie tzw. potencjał elektrody normalnej¹⁾. V zmienia się wraz z koncentracją jonów metalu w roztworze według prawa podanego przez *Nernsta*.

Jeżeli naczynie *A* zawiera roztwór soli badanego metalu oraz dwie elektrody z szlachetnego metalu, i jeżeli chcemy osadzić metal na jednej z elektrod, użytej jako katoda (rys. 158), to jest rzeczą konieczną powiększać stopniowo gęstość prądu aż do ukazania się widzialnego osadu, co następuje w chwili, gdy potencjał katody *c* względem elektrody normalnej *b* przekracza pewną określoną wartość. Jest to tzw. *potencjał krytyczny*, równy potencjałowi elektrochemicznemu V , charakteryzującemu równowagę między metalem i danym roztworem; możemy zatem wyznaczać tę ostatnią wielkość drogą pomiaru potencjału krytycznego.

Największe liczbowo ujemne wartości V spotykamy wśród metali elektrododatnich, np. cynku i w większym jeszcze stopniu w metalach alkalicznych. Wartości dodatnie V charakteryzują metale łatwo wytrącane ze swych soli, jak miedź lub srebro, a w większym jeszcze stopniu złoto i platyna. Kolejność zatem metali w szeregu ułożonym na podstawie ich wzajemnego wytrącania się z roztworów jest to zarazem kolejność potencjałów elektrochemicznych; na tej podstawie rozróżniamy metale mniej lub więcej «szlachetne», czyli utleniające się łatwiej lub trudniej.



Rys. 158.

Te rozważania stosują się również do radiopierwiałków. Na ogół jednak nie rozporządzamy tymi ciałami w ilości wystarczającej dla całkowitego pokrycia elektrody pierwiastkiem, którego własności elektrochemiczne są przedmiotem badania. Ograniczamy się przeto do mierzenia szybkości powstawania osadu w określonych warunkach. W tym przypadku różnica potencjału pomiędzy elektrodą, na której powstaje osad, i roztworem nie jest uzależniona od obecności stosunkowo nielicznych jonów promieniotwórczych, lecz od stężenia obcych jonów, np. jonu wodoru.

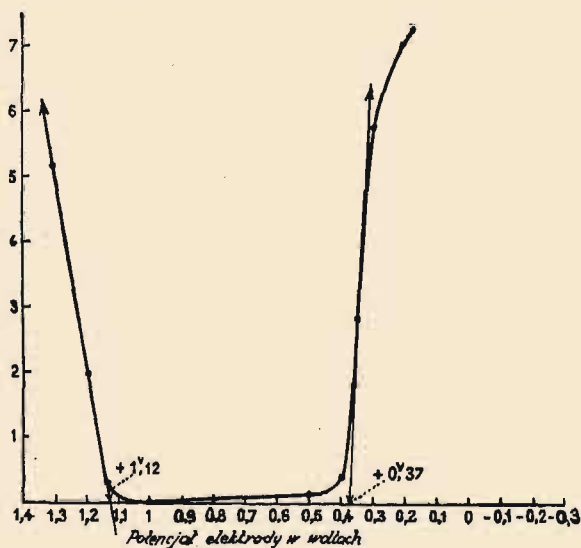
W badaniach tego rodzaju były używane następujące metody (*Hevesy* i *Paneth*). 1^o Zanurzenie metalu w roztworze jednej z jego soli, w którym również jest rozpuszczony radiopierwiałek; mierzymy z jednej strony potencjał metalu względem roztworu, z drugiej strony szybkość powstawania osadu radiopierwiałka. 2^o Elektrolizujemy kwaśny roztwór radio-

¹⁾ Jako wartość tego potencjału przyjmujemy 0,56 wolta, jak to wynika głównie z doświadczeń nad zjawiskami elektrokapilarnymi (*Paschen*).

pierwiastka na elektrodach platynowych i jednocześnie mierzymy potencjały katody i anody względem roztworu. W obu przypadkach stwierdzamy, że tworzenie się osadu jest zależne tylko od potencjału elektrody, natomiast nie zależy od tego czy jest to elektroda izolowana, czy też anoda lub katoda.

W celu zmierzenia szybkości powstawania osadu wyjmujemy elektrodę z cieczy w określonych odstępach czasu i mierzymy ilość zebranej materii promieniotwórczej. Inna, nowsza metoda polega na tym, że mierzymy szybkość powstawania osadu w każdej chwili: złota elektroda, na której tworzy się osad, stanowi umocowaną szczelnie ściankę naczynia elektrolitycznego. Elektroda jest bardzo cienka i promienie α osadzonego na niej radiopierwiastka wychodzą na zewnątrz i wytwarzają jonizację w odpowiednio umieszczonej komorze jonizacyjnej (F. Joliot).

Początkowa szybkość tworzenia się osadu polonu w kwasie azotowym 0,1 normalnym jest niezmiernie mała, jeżeli potencjał katody jest stosunkowo znaczny; ilość osadzonego polonu wzrasta nagle, gdy potencjał spada do określonej wartości, wynoszącej około 0,38 wolta; ten



Rys. 159.

wyniki, przedstawione na rys. 159, dowodzą, że polon rozpuszczony w kwasie azotowym może istnieć w postaci dwóch różnych jonów; przy tym jest rzeczą prawdopodobną, że na anodzie osiada nadtlenuk. Jon, którego potencjał krytyczny $V=0,38$ wolta, jest to zapewne tlenek, ponieważ w ośrodku redukującym, np. w kwasie szczawiowym, otrzymujemy osad na katodzie przy potencjale krytycznym $V=+0,02$ wolta bez żadnego osadu na anodzie. Ten ostatni potencjał odpowiada zapewne jonowi Po.

Ilość osadzona na elektrodzie, której potencjał jest stały, wzrasta najpierw proporcjonalnie do czasu, następnie coraz wolniej i dąży do wartości granicznej, którą obliczamy biorąc pod uwagę samorzutny za-

krytyczny potencjał zmienia się tylko w nieznacznym stopniu, gdy zmienia się kwasność roztworu lub koncentracja polonu, co pozostaje w sprzeczności z prawem Nernsta. Poniżej potencjału krytycznego, prędkość osadzania się polonu jest tym większa, im potencjał katody jest niższy. Ponadto stwierdzamy, że w tym samym roztworze polon może osiadać również na anodzie, jeżeli jej potencjał jest większy od innego potencjału krytycznego, zbliżonego do +1 wolta. Te

nik polonu. Wytwarza się zatem stan równowagi pomiędzy polonem w roztworze i polonem osadzonym. Możemy nawet rozpuścić z powrotem osadzony polon drogą odpowiedniej zmiany potencjału elektrody.

Początkowa szybkość tworzenia się osadu i graniczna wartość względnej ilości osadu są to funkcje potencjału elektrody, wzrastające wraz ze zmniejszaniem się tego ostatniego. Szybkość tę przedstawia wzór:

$$dn/dt = \alpha(N_0 - n) - \beta n,$$

gdzie N_0 jest to początkowa liczba atomów w roztworze, n — liczba atomów osadzonych w ciągu czasu t ; α i β są to współczynniki zależne zarówno od potencjału V elektrody jak i od innych warunków doświadczalnych, np. od temperatury i sposobu mieszania cieczy. Zgodnie z tym wzorem wartość graniczna n wynosi:

$$n_{\infty} = \alpha N_0 / (\alpha + \beta),$$

co odpowiada zmianom n_{∞} , przebiegającym w zależności od potencjału w sposób powolniejszy niżby to wynikało z wzoru *Herzfelda*¹⁾.

W miarę jak V zmniejsza się, stosunek n_{∞} do N_0 dąży do 1, czyli że jest możliwe całkowite wyelektrolizowanie polonu.

Weźmy jako przykład osadzanie polonu na płytce zanurzonej w kwasie azotowym 0,125 normalnym. Potencjały płytek z *Ag*, *Cu*, *Ni* i *Fe* wynoszą +0,020, —0,026, —0,142, —0,40 wolta. Osad tworzy się przeto we wszystkich przypadkach, jednakże z szybkością wzrastającą w podanej kolejności. Ta sama kolejność dotyczy również największej osadzonej ilości, wynoszącej 72% w przypadku *Ag* i 96% w przypadku *Ni*.

W celu zwiększenia wydajności osadzania polonu na srebrze zanurzonem w kwasie azotowym dodajemy do roztworu nieco *HCl*, co obniża potencjał elektrody, jak to zostało stwierdzone w doświadczeniach wykonanych zwykłą metodą elektrochemiczną.

Radiopierwiastki izotopowe posiadają jednakowy potencjał krytyczny, toteż nie można ich oddzielić od siebie za pomocą elektrolizy, tak samo jak za pomocą reakcyj chemicznych. Fakt ten został stwierdzony w przypadku izotopów ołowiu: *RaB*, *AcB* oraz izotopów bizmutu: *RaC*, *ThC*, *AcC* i *RaE*.

Możemy uszeregować radiopierwiastki na podstawie zmniejszającej się elektrododatności w przybliżeniu w następujący sposób: *Ra*, *Th*, *U*, *RaD*, *RaE*, *Po*, przy czym każdy z tych pierwiastków reprezentuje zarazem wszystkie jego izotopy.

W poniższej tablicy podano oznaczone dotąd z niejaką dokładnością potencjały elektrochemiczne V radiopierwiastków i ich izotopów. Są to potencjały elektrody z szlachetnego metalu względem elektrody kalomelowej, zawierającej normalny roztwór *KCl* (temperatura około 20°).

Ra d. Roztwór w kwasie azotowym. Koncentracja normalna jonów *Ra* ++. Osad na katodzie rtęciowej. . . —1,718 w

¹⁾ Wzór ten ma zastępować wzór *Nernsta* w przypadku, gdy elektroda nie jest całkowicie pokryta osiadającymi na niej atomami.

Ołów. Roztwór w kwasie azotowym. Koncentracja normalna jonów Pb^{++} . Osad na katodzie		- 0,43 μ
Osad na anodzie (PbO_2)		+ 1,0
Bizmut. Roztwór w kwasie azotowym. Koncentracja normalna jonów Bi^{+++} . Osad na katodzie		0
Polon. Roztwór w kwasie azotowym, siarkowym, octowym, koncentracja Po 10^{-9} do 10^{-11} n .		
Osad na katodzie.		+ 0,38
Osad na anodzie.		+ 1,1
Polon. Roztwór w kwasie chromowym		
Osad na anodzie.		+ 1,1
Polon. Roztwór w kwasie szczawiowym.		
Osad na katodzie.		+ 0,02

Badania elektrochemiczne radiopierwiastków dają cenne wskazówki dotyczące ich reakcyj chemicznych. Jeżeli w siarkowym roztworze Po przepuszczamy prąd SO_2 , to osad na elektrodzie przestaje się tworzyć, co wskazuje, że jony polonu ulegają redukcji i wyładowują się powodując strącanie się polonu. W podobny sposób wnosimy o zmianie natury i wartościowości jonu promieniotwórczego, jeżeli po dodaniu reaktywu następuje zmiana krytycznego potencjału osadu.

Zachowanie się elektrochemiczne radiopierwiastków ulega zmianie, jeżeli koncentracja substancji promieniotwórczej jest tak znaczna, że działania chemiczne cząstek α zaczynają odgrywać wyraźną rolę. Wniosek ten został sprawdzony w przypadku elektrody, na której złożono polon w ilości odpowiadającej 100 $j.es$ na mm^2 . W tym przypadku jest rzeczą niemożliwą utrzymywać niezmienny potencjał elektrody i obserwować normalne zjawiska elektrolizy.

c) Wartościowość. Wartościowość przypisywana radiopierwiastkowi określa grupę układu periodycznego, do której ten pierwiastek należy. Wartościowość można przewidzieć na podstawie własności chemicznych. Można oznaczyć wartościowość jonu promieniotwórczego mierząc jego ruchliwość K i współczynnik dyfuzji D . W celu wyznaczenia tych wielkości mierzymy za pomocą metod nauki o promieniotwórczości przesunięcia jonów wzdłuż kolumny roztworu, zachodzące bądź pod działaniem pola elektrycznego, bądź w nieobecności pola wskutek istnienia gradientu koncentracji. Jeżeli jony, których koncentracja jest bardzo mała, dyfundują w roztworze zawierającym nadmiar jonów przeciwnego znaku, to zależność między K i D przybiera bardzo prostą postać, wynikająca z ogólnego wzoru *Nernsta* dotyczącego elektrolitów; zupełnie podobny wzór stosuje się zresztą do jonów gazowych (por. § 8). Używając zwykłych oznaczeń mamy:

$$D/K = RT/vF.$$

Dla wyznaczenia wartościowości wystarczy zmierzyć D i K w tym samym środowisku. Ponieważ wartościowość jest to liczba całkowita, przeto wielka dokładność nie jest wymagana. Wreszcie ponieważ współczyn-

nik K jonów elektrolitycznych waha się w dosyć wąskich granicach i jest na ogół zbliżony do $6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sek} \times \text{volt}$, przeto wystarcza pomiar samego współczynnika dyfuzji. W przypadku jonu jednowartościowego mamy w przybliżeniu $D = 1,25 \text{ cm}^2/\text{dzień}$, w przypadku jonu dwuwartościowego $0,63 \text{ cm}^2/\text{dzień}$ itd.

Podajemy (według *Hevesy'ego*) tablice ruchliwości współczynników dyfuzji radiopierwiałków oraz wartościowości v w kwasie solnym 10^{-2} normalnym.

Substancja	$K \text{ cm}^2/\text{sek} \times \text{volt}$	$D \text{ cm}^2/\text{dzień}$	v
UX_1		0,40	4
Io		0,33	4
Ra	$5,7 \cdot 10^{-4}$	0,67	2
RaD	6,2 —	0,65	2
RaE	6,2 —	0,45	3
$RaF(Po)$	6,9 —	0,76	2
Th		0,33	4
RTh		0,33	4
ThX	$5,8 \cdot 10^{-4}$	0,66	2
ThB	5,5 —	0,67	2
ThC	5,4 —	0,50	3
Ac		0,46	3
AcX	5,6	0,66	2

W tych doświadczeniach, podobnie jak w doświadczeniach elektrochemicznych, należy zapobiegać powstawaniu stanu koloidalnego radiopierwiałków. Niekiedy powstaje wątpliwość co do natury obserwowanych jonów. Według niektórych autorów dwuwartościowy jon polonu jest to złożony jon PoO , powstający w hydrolizie chlorku $PoCl_4$. Zaznamyśmy jeszcze, że wartościowość pierwiałków należących do dalszych kolumn układu periodycznego nie jest równie wyraźnie zaznaczona, jak metali alkalicznych i ziem alkalicznych.

Pierwiałki izotopowe posiadają w jednakowych warunkach jednakową wartościowość. Stosuje się to w szczególności do odpowiadających sobie wyrazów rodzin promieniotwórczych; w ten sposób wspomniana już analogia ich własności chemicznych i elektrochemicznych staje się zupełna.

§ 119. Prawo przesunięcia wartościowości.

Pierwiałek utworzony w przemianie promieniotwórczej nie posiada tej samej wartościowości co jego bezpośredni rodzic. Przesunięcie wartościowości podlega charakterystycznym prawom, wyrażającym zależność tego przesunięcia od rodzaju przemiany. Po przemianie związanej z emisją promieni α wartościowość zmniejsza się o 2. Po przemianie związanej z emisją jądrowych promieni β wartościowość wzrasta o 1. Stosując to prawo należy pamiętać o tym, że wartościowość 0 jest

równoważna z wartościowością 8. Prawa te zostały sformułowane w następujący ogólny sposób (*F. Soddy i K. Fajans*):

1^o Jeżeli atom ulega przemianie α , to powstaje pierwiastek, którego ciężar atomowy jest o 4 mniejszy od ciężaru atomowego pierwiastka macierzystego i który cofa się o dwa miejsca w układzie periodycznym.

2^o Jeżeli atom ulega przemianie β , to powstaje pierwiastek, którego ciężar atomowy jest równy ciężarowi atomowemu pierwiastka macierzystego i który postępuje o jedno miejsce naprzód w układzie periodycznym.

Zakładamy, że nie ma innych rodzajów przemiany i przypisujemy emisję jądrowych promieni β pierwiastkom *MTh1* i aktynowi, chociaż ta emisja nie została dotąd zaobserwowana.

Powyższe prawidła możemy zilustrować kilkoma prostymi przykładami. Rad, posiadający ciężar atomowy 226 i zajmujący miejsce w ostatnim wierszu i w drugiej grupie układu periodycznego, zamienia się po emisji cząstki α na radon, gaz szlachetny o ciężarze atomowym 222, którego miejsce znajduje się w tym samym wierszu i w kolumnie 0, tj. wśród gazów szlachetnych. W celu zastosowania tego samego prawidła do radonu, który wysłał również cząstkę α , odejmujemy 2 od wartościowości 8, co znaczy, że rad *A* należy umieścić w szóstej grupie i przenieść do przedostatniego wiersza. Własności chemiczne radu *A* odpowiadają określonej w ten sposób miejscu. Prawidło dotyczące promieni β może być wyjaśnione i uzasadnione w podobny sposób.

Prawa przesunięcia wiążą się bezpośrednio z koncepcją *Moseleya*, zgodnie z którą kolejne miejsca w układzie periodycznym charakteryzują się dodatnim ładunkiem jądrowym Ze (Z — liczba atomowa, e — jednostka ładunku, równa co do wartości absolutnej ładunkowi elektronu). Jeżeli jądro ulega przemianie promieniotwórczej, to emisja cząstki α unoszącej dwie jednostki ładunku dodatniego przenosi jądro do miejsca cofniętego o 2, natomiast emisja cząstki β unoszącej jednostkę ładunku ujemnego sprawia, że jądro zyskuje jeden ładunek dodatni i postępuje o jedno miejsce.

Zmiana wartościowości towarzysząca tym zmianom ładunku jądrowego tłumaczy się zmianą układu elektronów otaczających jądro. Atom, który utracił cząstkę α , musi również utracić dwa elektrony, gdyż inaczej nie byłby elektrycznie obojętny. Z tego samego powodu atom, który utracił elektron z jądra, musi przyłączyć jeden elektron do swej konfiguracji pozajądrowej.

Prawa przesunięcia pozwalają umieszczać kolejno wszystkie wyrazy rodzin promieniotwórczych w układzie periodycznym. Każdy radio-pierwiastek znajduje miejsce w klasyfikacji; należy tylko założyć, że pierwiastki należące do grup izotopowych zajmują to samo miejsce. Analogii między kolejnością przemian w trzech rodzinach odpowiada przynależność analogicznych wyrazów do tej samej grupy. Odwrotnie

twierdzenie nie zawsze jest słuszne, ponieważ podczas przemiany może się zdarzyć, że powstający pierwiastek powraca do grupy już poprzednio reprezentowanej i ponieważ niektóre radiopierwiastki są to izotopy pierwiastków nieaktywnych.

§ 120. Grupy radiopierwiastków izotopowych. Klasyfikacja w układzie periodycznym.

38 znanych obecnie radiopierwiastków, należących do trzech wielkich rodzin, tworzy 10 grup izotopowych, zajmujących miejsca w ostatnich dwóch wierszach układu periodycznego, od $Z = 81$ do $Z = 92$; miejsca $Z = 85$ i $Z = 87$ są puste, tj. nie są obsadzone przez żaden znany pierwiastek.

Spośród 10 zdefiniowanych w ten sposób typów chemicznych trzy pierwsze, mianowicie $Z = 81$, 82 i 83, obejmują zarówno radiopierwiastki jak i pierwiastki nieaktywne, mianowicie tal, ołów i bizmut. 7 następnych składa się z samych radiopierwiastków; nie znamy wśród nich żadnego izotopu nieaktywnego. Spośród tych 7 grup, 5 odkryto wyłącznie za pomocą metod nauki o promieniotwórczości i przypisano im miejsca dotąd puste; są to grupy polonu ($Z = 84$), radonu ($Z = 86$), radu ($Z = 88$), aktynu ($Z = 89$) i protaktynu ($Z = 91$).

Ciężary atomowe uranu, toru i radu zostały oznaczone za pomocą metod analizy chemicznej. Obecnie przyjęte wartości tych ciężarów atomowych wynoszą 238,14, 232,12 i 226,0. Co się tyczy innych radiopierwiastków, najdokładniejsze dane posiadamy o radonie. Ciężar atomowy 222, wynikający z odjęcia 4 od ciężaru atomowego radu, został potwierdzony drogą pomiaru prędkości wypływu (§ 45).

Dotąd nie został oznaczony ciężar atomowy żadnego innego pierwiastka. W przypadku pierwiastków krótkotrwałych jest to zasadniczo niemożliwe, gdyż nie można ich oddzielić w dostatecznej ilości¹⁾.

Rodzina uranowo-radowa zawiera dwa pierwiastki, których zawartość w minerale jest większa od zawartości radu; są to uran II i jon. Ponieważ uran II nie może być oddzielony od *UI*, *Io* zaś od towarzyszącego mu izotopu *Th*, przeto nie można oznaczyć ich ciężarów atomowych. Zdołano jednak dowieść zgodnie z wymaganiami teorii, że ciężar atomowy *Io* jest mniejszy od ciężaru atomowego *Th* (§ 125). Powstawanie jonu z oczyszczonych soli uranowych odbywa się zbyt powoli ($2 \cdot 10^{-4}$ g na tonę *U* i na rok), aby mogło dostarczyć dostatecznej ilości tego pierwiastka. W tej samej rodzinie rad *D*, wydobywany z minerału razem z ołowiem, mógłby być otrzymany w czystym stanie drogą powstawania z *Ra*, ale i w tym przypadku jest to proces bardzo nikły (można obliczyć, że na 1 g *Ra* i na rok powstaje około 0,4 mg *RaD*). Gdybyśmy chcieli jednak zebrać go w większej ilości, otrzymalibyśmy znaczną domieszkę ołowiu tworzącego się w przemianie *RaD*.

¹⁾ W ostatnich czasach *Grosse* oznaczył ciężar atomowy protaktynu i otrzymał wartość 231 (*L. W.*).

W rodzinie aktynu najdłuższy czas życia posiadają protaktyn i aktyn, pierwiastki, których izotopy nieaktywne są nieznane. Protaktyn został już otrzymany w stanie czystym (§ 131) i znajduje się w minerałach w dostatecznej ilości (około 200 mg na tonę uranu), aby można było spodziewać się w niedalekiej przyszłości oznaczenia jego ciężaru atomowego. Niewątpliwie udałooby się otrzymać aktyn w stanie czystym kosztem wielkiego wysiłku, wszelako jego zawartość w minerałach jest tak mała (0,13 mg na tonę uranu), że nie należy liczyć się z możliwością otrzymania go w ilości przekraczającej jeden lub kilka miligramów.

W braku bezpośrednich pomiarów można obliczać ciężary atomowe odejmując 4 na każdą przemianę α oraz zaniedbując ewentualną zmianę ciężaru atomowego w przemianie β . Ten sposób obliczania zakłada dokładną znajomość szeregu przemian oraz ciężaru atomowego jednego z pierwiastków szeregu. W rodzinie aktynowej brak nam informacji tego ostatniego rodzaju, toteż ciężary atomowe w tej rodzinie są niepewne. W rodzinach uranowo-radowej i torowej posiadamy dokładną znajomość całkowitych części liczb wyrażających ciężary atomowe, jednakże nawet pierwsze miejsca ułamka nie są zupełnie pewne. Tak np. na ciężar atomowy Io otrzymujemy 230 dodając 4 do ciężaru atomowego Ra , natomiast 230,14 odejmując 8 od ciężaru atomowego uranu. Widzimy zatem, że bezpośrednie oznaczanie ciężarów atomowych w przypadkach, gdy to jest możliwe, posiada wielkie znaczenie.

Jeżeli ekstrapolacja krzywej *Astona* (rys. 140) jest uzasadniona w dziedzinie radiopierwiastków, to można ocenić wartość ułamka w ciężarach atomowych tych pierwiastków. Z tego punktu widzenia następujące ciężary atomowe A , odniesione do $^{16}_8O = 16$, powinny odpowiadać liczbom masy P :

P	206	210	220	226	230	232	238
A	206,029	210,038	220,062	226,0775	230,087	232,093	238,109

Ciężar atomowy U otrzymany w ten sposób byłby bardziej zbliżony do wartości doświadczalnej 238,14 (238,16 w stosunku do $^{16}_8O$), znalezionnej w przypadku uranu; podobnie lepsza zgodność istniałaby w przypadku Th , natomiast oznaczony doświadczalnie ciężar atomowy Ra (226) wydaje się zbyt mały. Różnica między ciężarami atomowymi 238,109 i 206,029 odpowiada dosyć dokładnie stracie masy 8 cząstek α , tj. 32,017¹⁾, powiększonej o masę równoważną całkowitej energii, wydzielonej w przemianie atomu U na atom RaG i wynoszącej w jednostkach masy 0,056 (por. § 104). W przypadku Th otrzymuje się również lepszą zgodność pomiędzy obliczonym i oznaczonym doświadczalnie ciężarem atomowym ołowiu torowego ($P = 208$).

W poniższej tablicy są podane wszystkie grupy radiopierwiastków izotopowych, przy czym każdej grupie dano nazwę izotopu najtrwałszego lub nieaktywnego. Ciężary atomowe są wyrażone tylko w liczbach

¹⁾ Według nowszych danych masa atomowa 8 cząstek α wynosi 32,031, z czego wynika, że ciężar atomowy uranu powinien wynosić 238,116 (*L. W.*).

całkowitych; w rodzinie aktynowej nie są to wartości zupełnie pewne, lecz najbardziej prawdopodobne.

Liczba atomowa		CieŜar atomowy	Typ chemiczny	Liczba atomowa		CieŜar atomowy	Typ chemiczny
81	Rad C'' Tor C'' Aktyn C''	210 208 207?	Tal	88	Rad Tor X Aktyn X Mezotor I	226 224 223? 228	Rad
82	Rad B Tor B Aktyn B Rad D	214 212 211? 210	Ołów	89	Aktyn Mezotor 2	227? 228	Aktyn
83	Rad C Tor C Aktyn C Rad E	214 212 211? 210	Bizmut	90	Tor Radiotor Uran X_1 Jon Uran Y Radioaktyn	232 228 234 230 231? 227?	Tor
84	Polon Rad A Tor A Aktyn A Rad C' Tor C' Aktyn C'	210 218 216 215? 214 212 211?	Polon	91	Protaktyn Uran X_2 Uran Z	231? 234 234	Protaktyn
86	Radon Toron Aktynon	222 220 219?	Radon	92	Uran I Uran II Aktynouran	238 234 235?	Uran

ZauwaŜmy jeszcze, Ŝe w grupie $Z = 82$ moŜna dopisać następujące pierwiastki nie aktywne, lecz powstające z przemiany radiopierwiastków (rozd. XXVII):

Ołów uranowo-radowy (lub rad G) $P = 206$
 Ołów uranowo-aktynowy (lub aktyn D) $P = 207$
 Ołów torowy (lub tor D) $P = 208$

W tablicy 4 Przypisów kaŜda grupa izotopowa radiopierwiastków została oznaczona jak wyŜej nazwą głównego przedstawiciela typu che-

micznego. Na tablicy 15 *b* Przypisów są przedstawione szczegółowo dwa ostatnie wiersze układu ze wskazaniem wszystkich radiopierwiastków oraz ich związków genetycznych.

§ 121. Radiopierwiastki jako wskaźniki.

Okoliczność, że niektóre radiopierwiastki są to izotopy zwykłych pierwiastków: talu, ołowiu i bizmutu, została wykorzystana w nader interesujący sposób. Mianowicie te radiopierwiastki mogą być używane jako bardzo czułe *wskaźniki* w różnych badaniach, których przedmiotem są własności odpowiadających im pierwiastków nieaktywnych (*Hevesy* i *Paneth*). *RaD* i *ThB* były używane jako wskaźniki ołowiu, *RaE* i *ThC*—jako wskaźniki bizmutu. Można również używać radiopierwiastka jako wskaźnika innego izotopu promieniotwórczego w przypadkach, gdy oznaczenie ilości wskaźnika następuje mniej trudnościami niż badanego pierwiastka.

Tak np. używając *RaD* jako wskaźnika zdołano wyznaczyć rozpuszczalność chromianu ołowiowego, wynoszącą tylko $1,2 \cdot 10^{-5}$ g w litrze i w 25°, a zatem prawie niedostępną dla analizy mikrochemicznej; w tym przypadku mierzy się ilość radu *D* za pomocą promieniowania β *RaE* po ustaleniu się równowagi promieniotwórczej.

Rad *D* stosowano również do badania wzajemnej dyfuzji atomów stopionego ołowiu w 340°. Ołów był umieszczony w pionowej rurze, w ten sposób, że na dnie znajdowała się warstwa ołowiu aktywnego, nad nią zaś warstwa ołowiu nieaktywnego. Po kilku dniach oziębiono metal i pokrajano walec na warstwy, których aktywność zmierzono. Znalezione, że współczynnik dyfuzji wynosi w przybliżeniu $2,2 \text{ cm}^2/\text{dzień}$.

Doświadczenia wykonane z *RaE*, izotopem bizmutu, pozwoliły odkryć nieznany dotąd lotny wodorek bizmutu.

Metoda wskaźników została również zastosowana do badania adsorpcji śladów substancji na sączkach i osadach, do rozróżniania stanu koloidalnego i stanu rozproszenia drobinowego, do badania wymiany między zjonizowanymi solami i związkami zespolonymi, do wyznaczania powierzchni osadów i proszków, do badania wędrówki ołowiu w roślinach i bizmutu w organizmie zwierzęcym itp.

Spośród izotopowych grup radiopierwiastków zastosowano *UX₁* jako wskaźnik toru i *MTh2*—jako wskaźnik aktynu.

Mezotor 2 okazał się bardzo użyteczny w chemicznych badaniach aktynu; w istocie, pomimo stosunkowo szybkiego zaniku tego pierwiastka jest rzeczą łatwiejszą mierzyć jego ilość drogą pomiaru promieniowania γ niż oznaczać aktyn, który nie wysyła w dostrzegalnym stopniu promieni jonizujących i może być badany tylko za pośrednictwem pierwiastków pochodnych, narastających dopiero po upływie dłuższego czasu.