

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

A. K. Lavruchina

Transuranové prvky

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 1 (1956), No. 3, 243--247

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/137139>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1956

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

A. K. LAVRUCHINA

TRANSURANOVÉ PRVKY

Трансурановые элементы

Priroda, 1955, č. 12, str. 13—20

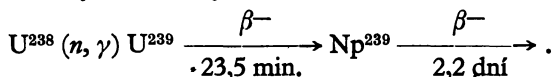
Ideový zakladatel nukleární fyziky a chemie D. I. Mendělejev napsal r. 1870, že cílem i úkolem chemie je převádět jeden prvek v druhý. V té době byla tato myšlenka zdánlivě nesmírně vzdálená skutečnosti. Neuplynulo však ani 70 let a tato utopie se stala skutečností, dnes obecně každému známou.

První nukleární reakci, přeměnu dusíku v kyslík, provedl r. 1919 Rutherford. Ten byl nucen spokojit se při ostřelování přirozeným zdrojem částic α . Nukleární fyzika učinila však obrovský skok r. 1932, kdy byly realizovány první mohutné urychlovače. V témž roce objevený neutron dal popud k vytvoření nové teorie atomových jader. A pak došlo k systematicky prováděným pokusům o umělou výrobu nejdříve jen isotopů už známých prvků, a pak i o výrobu nových prvků, transuranů, v přírodě volně neexistujících.

Všechny transurany byly z počátku získány jen v mizivě nepatrných kvantech, méně než 10^{-10} gramu. Studium chemických vlastností nových prvků za těchto okolností si vyžadovalo naprosto nové metody, radiochemie. Základ k ní položili již dříve Marie a Pierre Curieovi při studiu přirozené radioaktivity.

Základní vlastnosti transuranových prvků.

První transuran, *neptunium* Np ($Z = 93$) bylo získáno r. 1940 jako výsledek ostřelování uranu pomalými neutrony. Reakce byla tato



Dnes známe 12 isotopů neptunia (Np), vznikajících různými nukleárními reakcemi, s atomovými vahami mezi 231 až 241. Z nich byl získán v největším množství isotop Np^{237} , jehož poločas je $2 \cdot 10^6$ let.

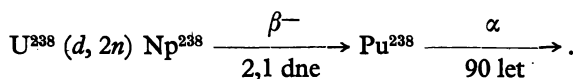
Neptunium jako chemický prvek je kov stříbrného lesku, zvolna se na vzduchu okysličující. Jeho specifická váha je $19,5 \text{ g/cm}^3$ a bod tání 640°C . Je silně elektropositivní a chemicky podoben prvkům vzácných zemin.

Pro neptunium ve vodních roztocích i v tuhých sloučeninách jsou charakteristické valence +3, +4, +5, +6. Nejstálější sloučeniny jsou tvořeny neptuniem čtyř- a šestimocným, při čemž sloučeniny čtyřmocného neptunia jsou stálější než u uranu a sloučeniny šestimocného jsou stálější než u plutonia.

Tyto vlastnosti umožňují oddělit neptunium od jiných produktů, vzniklých ostřelováním uranu pomalými neutrony. Jeden ze způsobů oddělování se zakládá na srážení málo rozpustných fluoridů neptunia a plutonia (NpF_4 a PuF_4) po jejich redukci kyselinou siřičitou, při čemž uran zůstává v roztoku ve formě fluoridu šestimocného uranu UF_6 . Srážené fluoridy se převedou v roztok, v němž se neptunium oxyduje pomocí bromičnanu draselného na šestimocný, zatím co čtyřmocné plutonium se sráží jako fluorid.

V kyselém roztoku vytváří šestimocné neptunium ion NpO_2^{2+} . Pro tuto valenci jsou charakteristické sloučeniny $\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a NpF_6 . Pětimocné neptunium je na rozdíl od uranu a plutonia ve vodních roztocích kyselin stálé. V kyselině sírové se pětimocné neptunium převádí na čtyřmocné a šestimocné v důsledku tvoření příslušných komplexů. Nejlépe prozkoumanou sloučeninou pětimocného neptunia je hydroxyd. Dnes známe také řadu sloučenin čtyřmocného neptunia: NpO_2 , $\text{Np}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Np}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Np}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, NpF_4 , NpCl_4 , NpBr_4 atd. Ionty trojmocného neptunia vznikají redukcí čtyřmocného ve zředěné kyselině solné na rtuťové katodě. Všechny sloučeniny trojmocného neptunia na vzduchu oxidují.

Plutonium ($Z = 94$). Tento prvek se podařilo připravit r. 1940 americkým fysikům Seaborgovi, Macmillanovi a spolupracovníkům ostřelováním uranu deuterony s energií 16 megaelektronvoltů. Isotop Pu^{238} vznikal při tom touto reakcí

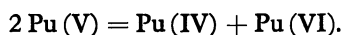


O rok později byl ze zplodin, vzniklých ostřelováním uranu pomalými neutrony, získán isotop Pu^{239} s nejdelším poločasem 24.000 let. Nedávno byl tento isotop zjištěn v uranových rudách v nepředstavitelně malém množství (1 díl Pu^{239} na 10^{14} dílů rudy). Existence tohoto isotopu je zde podmíněna nukleární reakcí U^{238} s neutrony, uvolňujícími se při samovolném štěpení jader uranu, t. j. reakcí typu (α, n) anebo s neutrony kosmického původu. Dnes známe 12 isotopů s atomovými vahami mezi 232—243.

Chemické vlastnosti plutonia byly prozkoumány velmi podrobně. Je to kov s namodralým leskem, snadno se na vzduchu okysličující. Bod tání je 637 ± 5 °C. Vlastnosti kovového plutonia jsou velmi zajímavé. Je jediným kovem, který vytváří pět allotropických modifikací (α , β , γ , δ , ϵ) při atmosférickém tlaku a při teplotách od pokojové až do bodu tání. Jeho hustota kolísá od 16 g/cm³ u modifikace δ do 19,8 g/cm³ u modifikace α . Všechny modifikace mají velký elektrický odpor, a modifikace α má tento odpor větší než všechny dosud známé kovy (při pokojové teplotě). Tepelný koeficient odporu u modifikace α je záporný, zatím co koeficient tepelné roztaživosti je krajně veliký. Je zajímavé, že lineární koeficient tepelné roztaživosti modifikace δ je záporný.

Plutonium ve vodních roztocích a v tuhých solích vykazuje charakteristické valence +3, +4, +5 a +6, při čemž nejstálější sloučeniny tvoří plutonium čtyřmocné. V roztoku mohou vedle sebe existovat v rovnováze ionty plutonia všech valencí. Šestimocné plutonium tvoří v kyselém a neutrálním prostředí kation plutonyl PuO_2^{2+} . Známe velké množství solí plutonia, ve vodě dobře rozpustných. Roztoky těchto solí jsou nestálé, neboť částice α plutoniem emitované rozkládají vodu ve vodík a kyslík a současně vzniká peroxid vodíku, a všechny tyto zplodiny rozkladu vody reagují s ionty plutonia. Málo rozpustnou sloučeninou plutonylu je natriumplutonylacetat $\text{NaPu}_2\text{O}_7(\text{OOCCH}_3)_2$, jenž je isomorfní s obdobnou sloučeninou uranu i neptunia. Dusičnan plutonia lze extrahovat diethyletherem z roztoků slabě okyselených kyselinou dusičnou, nasycených dusičnanem amoným.

Převládající formou pětimocného plutonia v kyselých roztocích je hydratovaný ion PuO_2 . Avšak pětimocné plutonium je nestálé a v roztoku přechází v plutonium čtyřmocné a šestimocné podle rovnice

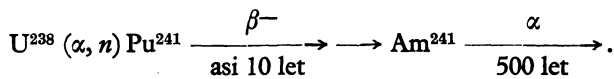


Dioxyd PuO_2 i hydroxyd $\text{Pu}(\text{CH}_3)_4$ jsou nejlépe prozkoumanými sloučeninami čtyřmocného plutonia. Málo rozpustné sloučeniny jsou jodičnan $\text{Pu}(\text{JO}_3)_4$ a fluorid PuF_4 . Rozpustné soli čtyřmocného plutonia tvoří červenohnědé vodní roztoky, snadno se

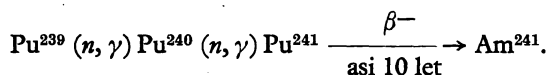
hydrolysuující. Čtyřmocné plutonium tvoří komplexy téměř se všemi anionty, avšak v roztocích kyselin, v nichž se komplexy netvoří, přechází v plutonium trojmocné a šestimocné. Redukcí čtyřmocného plutonia vzniká trojmocné, které roztoky zbarvuje modře.

Hydroxyd, štavelan, fluorid a různé podvojně sírany trojmocného plutonia jsou nerozpustné.

Americium ($Z = 95$). Americium (Am) bylo objeveno r. 1944 Seaborgem a jeho spolupracovníky, kteří ostřelovali uran částicemi α o energii 40 megaelektronvoltů, při čemž reakce probíhala podle rovnice



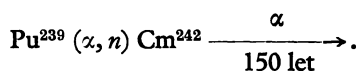
Několik miligramů tohoto isotopu bylo získáno v nukleárním reaktoru ostřelováním velkého množství plutonia:



Tento isotope vykazuje vysokou aktivitu α , při práci s ním je tedy nutno dodržovat obzvláště přísná opatření. Dnes známe 9 isotopů americia s atomovou vahou mezi 237 až 244. Nejdelší poločas 10.000 let má isotope Am^{243} .

Prvek americium ve važitelném množství je stříbrný kov, měkký a kujný, s hustotou asi 12 g/cm³. Nejstálější jsou sloučeniny trojmocného americia, které je pak chemicky velmi podobno prvkům vzácných zemin, hlavně neodymiu, samariu a europiu. Jako dva naposled uvedené prvky lze redukovat trojmocné americium na dvojmocné pomocí amalgamu sodíku anebo kovovým bariem. Působí však daleko větší potíže než u plutonia a neptunia připravit sloučeniny americia s vyšší valencí. Vyšší oxidy americia se zdařilo získat jen oxidací v alkalickém prostředí ionty hypochloritu anebo peroxydy alkalických kovů. Sloučeniny americia s vyšší valencí jsou velmi nestálé.

Curium Cm ($Z = 96$) bylo rovněž objeveno Seaborgem a jeho druhy při ostřelování plutonia částicemi s energií asi 40 megaelektronvoltů:



Tento isotope je enormně aktivní (asi 10¹³ rozpadů za jednu minutu na 1 mg.) Tato aktivita způsobuje rozklad vody a tvoření peroxydu vodíku, je proto velmi nebezpečná zdraví experimentátora. Tím je ovšem výzkum vlastností curia velmi ztížen.

Dnes známe 13 isotopů s atomovými vahami mezi 238 až 250. Nejdelší poločas 11.500 let má z nich isotope Cm^{245} .

Jako prvek je curium kov připomínající stříbro, s hustotou asi 7 g/cm³. Stále jsou jedině sloučeniny curia s valencí +3. Chemicky je tento prvek velmi podobný gadoliniu. Dodnes se trojmocné curium nepodařilo ani oxidovat ani redukovat. Curium se od ostatních zplodin ostřelování odděluje methodou chromatografickou na různých pryskyřicích. Je pozoruhodné, že curium a všechny další těžší transurany se na rozdíl od prvků vzácných zemin vymývají 13-molární kyselinou solnou. Na tom je právě založeno oddělování transuranů od lanthanidů.

Berkelium Bk ($Z = 97$) bylo objeveno r. 1950 Seaborgem, Thompsonem a spolupracovníky při ostřelování americia Am^{241} částicemi α o energii 35 megaelektronvoltů. Úžasné malé množství tohoto prvku bylo od kovu terčiku a od ostatních zplodin ostřelo-

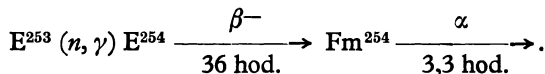
vání odděleno chromatograficky pomocí pryskyřice daueks — 50. Dnes známe šest isotopů berkelia s atomovými vahami mezi 243 až 250. Nejdelší poločas, asi jeden rok, má z nich isotop Bk²⁴⁹. Zkoumáním jeho chemických vlastností bylo zjištěno, že má valence +3 a +4. Čtyřmocné bylo získáno oxidací kyselinou dusičnou.

Californium Cf (Z = 98) bylo objeveno téměř současně s berkelem ostřelováním isotopu curia Cm²⁴² částicemi α s energií 35 MeV. Jeho separace se podařila za týchž podmínek jako u berkelia. Nejzajímavější je při tom okolnost, že množství získaného california představovalo asi 10.000 atomů. Tím je skvěle potvrzena výkonnost chromatografické metody, vytvořené sovětským badatelem M. S. Cvětem.

Dodnes známe deset isotopů california s atomovými vahami od 244 do 254. Nejdelší poločas, 550 ± 150 let má isotop Cf²⁴⁹. Po chemické stránce je o californiu zatím známo jen málo. Zjištěna zatím jediná valence +3. Pokusy o vyšší oxidaci tak mohutnými oksylichodavly jako horký roztok persulfátu a vizmutátu natria v kyselině dusičné byly bezvysledné.

Einsteinium E (Z = 99) objevil r. 1954 S. Thompson a jiní při ostřelování uranu jádru dusíku jako isotop E²⁴⁷ (?) s poločasem 7,3 min. a isotop E²⁴⁶ s poločasem asi 1 hodina. Einsteinium bylo pak také získáno dlouhotrvajícím ostřelováním plutonia neutrony s velkou intenzitou (10¹⁵ neutronů na 1 cm² za 1 sek). Tak byl vytvořen isotop E²⁵³ s poločasem 20 ± 2 dní (emitující částice α s energií 6,64 Mev) a isotop E²⁵⁴ s poločasem 36 hod. Tento prvek byl identifikován i chováním jeho frakce vůči frakci california při chromatografickém oddělování z pryskyřice daueks—50 citrátem amonným.

Fermium Fm (Z = 100) bylo vytvořeno ostřelováním frakce einsteinia neutrony po dobu čtyř dní na základě této reakce



Stejným způsobem byl získán také isotop Fm²⁵⁵ s poločasem 15 hod. Lehký isotop Fm²⁵⁰ s poločasem asi 1 hod. byl vytvořen ostřelováním uranu jádru kyslíku.

Oba poslední prvky se chemicky podobají lanthanidům. Lze je srážet sloučeninami LaF₃ a La(OH)₃, extrahují se z roztoků kyseliny dusičné tributylfosfátem a z pryskyřic daueks—50 je lze vymýt, podobně jako ostatní transurany, kyselinou solnou.

Mendělejevium Mv (Z = 101) bylo objeveno r. 1955 skupinou amerických fyziků vedenou Seaborgem.

Transurany v periodické soustavě

Dnes je již možno činit závěry o stavbě atomů jednotlivých transuranů a tím i o jejich umístění v periodické soustavě. Jde hlavně o strukturu sedmé periody, jež byla předmětem sporů ještě před objevením transuranů. Většina fyziků byla toho názoru, že sedmá perioda je podobně stavěna jako šestá, že tedy obsahuje 14 prvků, u nichž se postupně elektrony vyplňuje vnitřní slupka 5f, podobně jako u šesté periody se u 14 prvků postupně elektrony vyplňuje slupka 4f. Nedalo se však určit před objevením transuranů, od kterého prvku se počíná tvořit slupka 5f.

Chemické vlastnosti neptunia ukazují, že Np není homologem rhenia, nýbrž že je podobno uranu. To svědčí a tom, že v sedmé periodě existuje grupa podobných prvků. Podrobný výzkum chemických vlastností plutonia, americia a curia umožnilo již r. 1946 Seaborgovi vyslovit hypotesu, že zaplňování slupky 5f se začíná thoriem a že skupina prvků, analogická lanthanidům, se začíná aktiniem. Shrnu proto prvky s atomovým číslem větším než má aktinium do skupiny t. zv. aktinidů, homologické skupině lanthanidů. Pro tuto hypotesu máme dnes řadu přesvědčujících důkazů.

Stabilita nejnižší valence +3 se zvyšuje s rostoucím atomovým číslem transuranu. Jedna z charakteristických vlastností lanthanidů (podmíněná elektrony slupky 4f) je, že ve viditelné části spektra vykazují ostré absorpční pruhy. Spektra uranu, neptunia, plutonia, americia a curia jeví jistou podobnost se spektry lanthanidů.

Prvky thorium až včetně americium byly izolovány v kovové modifikaci a pak jsou překvapivě podobny lanthanidům v kovové modifikaci. Další analogie se projevuje i v hustotách: europium a americium jsou specificky značně lehčí než prvky sousední.

Byla zjištěna isomorfnost sloučenin: kyslíčků ThO_2 , PuO_2 , UO_2 , NpO_2 , AmO_2 ; fluoridů ThF_4 , UF_4 , NpF_4 , PuF_4 , i fluoridů UF_3 , NpF_3 , PuF_3 , AmF_3 ; chloridů UCl_3 , NpCl_3 , PuCl_3 , AmCl_3 i jiných sloučenin.

Bylo by možno uvést další doklady pro správnost Seaborgovy hypotézy (zákonitosti týkající se poloměru iontů, paramagnetické vlastnosti a další). Je tu však i hypotéza, že tvoření slupky 5f se začíná až uranem. Vychází z faktu, že chemické vlastnosti prvních transuranů, Np, Pu, Am, jeví daleko větší shodu s uranem než s aktiniem a thoriem. Thorium, protaktinium a uran svými hlavními chemickými vlastnostmi jsou analogy hafnia, tantalu a wolframu, nikoli však prvků vzácných zemin. Chemické vlastnosti Cm a dalších transuranů jsou pak zatím příliš málo známy a není vyloučeno, že se u nich prokáže vyšší valence než +3. Rozhodující odpověď by dalo na př. sestrojení prvku s atomovým číslem $Z = 103$, který podle aktinidové teorie by měl slupku 5f zcela zaplněnou. elektrony (analog vzácných plynů).

Prudký vývoj techniky urychlovačů elementárních částic umožnil objevovat další a další isotopy transuranů. Jen za poslední rok jich bylo objeveno 23: pět isotopů curia, tři isotopy berkelia, sedm isotopů california, čtyři isotopy einsteinia, tři isotopy fermia a jeden isotop mendělejevia.

Ostřelováním transuranů částicemi s velkou energií by bylo možno získat isotopy, u nichž by scházel velký počet neutronů. To má význam pro přípravu isotopů curia i vyšších transuranů s delším poločasem, což by bylo velmi na prospěch chemickému výzkumu těchto nových prvků.

Zkráceně přeložil Ant. Srovnal.