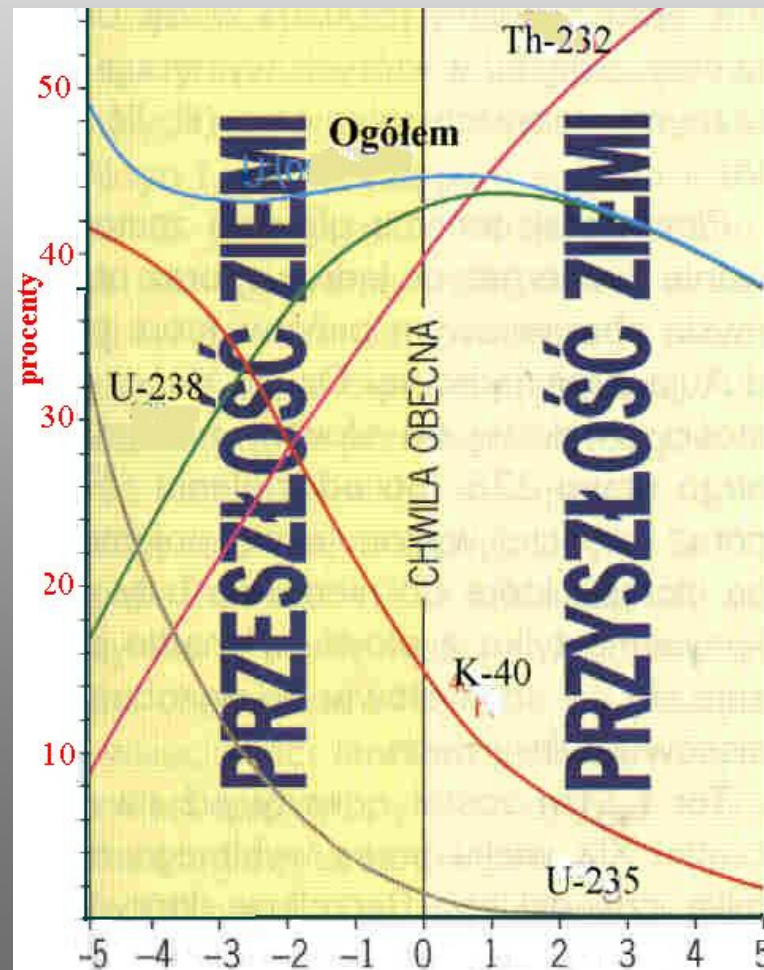


Radionuklidy naturalne

Niektóre pierwiastki promieniotwórcze powstałe w procesie wychwytu α (^{40}K) w reakcji n,γ (^{176}Lu , ^{187}Re , ^{87}Rb , ^{138}La) oraz w momencie wybuchu supernowej (^{232}Th , $^{235,238}\text{U}$, ^{244}Pu) dotrwały do naszych czasów.

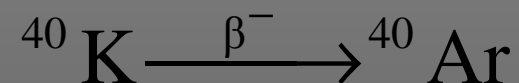
Izotopy te są głównym źródłem ciepła skorupy ziemskiej.



Pierwotne naturalne izotopy promieniotwórcze

izotop	$T_{1/2}$ (lat)	Naturalna zawartość izotopu (%)	Rodzaj rozpadu
^{232}Th	$1,4 \times 10^{10}$	100	α
^{238}U	$4,5 \times 10^9$	99,3	α
^{235}U	$7,2 \times 10^8$	0,7	α
^{244}Pu	$8,0 \times 10^7$ lat	?	α
^{40}K	$1,31 \times 10^8$	0,01	β^- (90%) β^+ (10%)
^{176}Lu	$2,4 \times 10^{10}$	2,6	β^-
^{187}Re	5×10^{10}	63	β^-
^{87}Rb	5×10^{10}	28	β^-
^{138}La	7×10^{10}	0,9	β^-

Anomalie spowodowane rozpadem izotopów: Ar (m.at 39,9) cięższy i K(m. at.39,1).
Odpowiada za to rozpad



Prawie cały argon obecny w przyrodzie pochodzi z rozpadu ^{40}K .

Ważniejsze pochodne naturalne izotopy promieniotwórcze

izotop	$T_{1/2}$ (lat)	Nuklid macierzysty	Zawartość w skorupie ziemskiej	Rodzaj rozpadu
^{234}U	$2,5 \times 10^5$ lat	^{238}U	5×10^9 t	
^{226}Ra	1600 lat	^{238}U	$3,4 \times 10^7$ t	α
^{222}Rn	3,8 dnia	^{238}U	210 t	α
^{228}Ra	5,7 lat	^{232}Th	10^5 t	β
^{224}Ra	3,66 dnia	^{232}Th	172 t	α
^{212}Pb	10,6 godz	^{238}U	20 t	β^-
^{210}Pb	22,3 lat	^{238}U	$4,3 \times 10^5$ t	-
^{228}Ac	6,13 godz	^{232}Th	12 t	β^-
^{210}Po	138,4 dnia	^{238}U	7400 t	α

Radionuklidy naturalne w atmosferze

W wyniku oddziaływania promieniowania kosmicznego (p i α) z górnymi warstwami atmosfery. Reakcje z neutronami, protonami (spalacyjne) wysokoenergetycznym promieniowaniem γ .

izotop	$T_{1/2}$ (lat)	Powstawanie	Szybkość syntezy Atom m^{-2} rok $^{-1}$	Rodzaj rozpadu
$^3\text{H}(\text{T})$	12,3 lat	$^{14}\text{N}(\text{n},\text{T})^{12}\text{C}$ spalacja z O i N	$1,3 \times 10^{11}$	β
^7Be	53 dni	$^{14}\text{N}(\text{p},2\alpha)^7\text{Be}$ $^{16}\text{O}(\text{p},^{10}\text{B})^7\text{Be}$ $^{14}\text{N}(\text{p},^8\text{Li})^7\text{Be}$	$2,5 \times 10^{10}$	EC
^{14}C	5730	$^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})^{14}\text{C}$	7×10^{11}	β

Radiopierwiastki

Z	Najdłużej żyjący izotop	$T_{1/2}$	Występowanie w przyrodzie
43	^{98}Tc	4×10^6 lat	nie
61	^{145}Pm	17,7 lat	nie
84	^{209}Po	102 lata	tak
85	^{210}At	8,1 godz	tak
86	^{222}Rn	3,8 dnia	tak
87	^{223}Fr	22 min	tak
88	^{226}Ra	1600 lat	tak

aktynowce

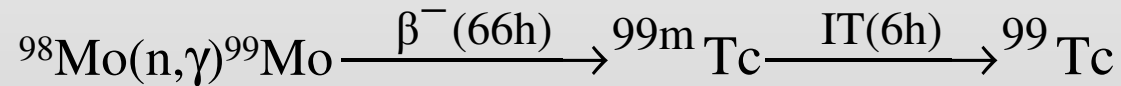
Z	Najdluzej zyjacy izotop	$T_{1/2}$
89	^{227}Ac	21,8 lat
90	^{232}Th	$1,4 \times 10^{10}$ lat
91	^{231}Pa	$3,3 \times 10^4$ lat
92	^{238}U	$4,5 \times 10^9$ lat
93	^{237}Np	$2,1 \times 10^6$ lat
94	^{244}Pu	$8,0 \times 10^7$ lat
95	^{243}Am	$7,4 \times 10^3$ lat
96	^{247}Cm	$1,7 \times 10^7$ lat
97	^{247}Bk	1380 lat
98	^{251}Cf	898 lat
99	^{252}Es	1,3 lata
100	^{257}Fm	100,5 dni
101	^{258}Md	55 dni
102	^{259}No	58 min
103	^{262}Lr	216 min

transaktynowce

Z	Najdluzej zyjacy izotop	$T_{1/2}$
104	^{261}Rf	78 sek
105	^{262}Db	32 sek
106	^{265}Sg	~20 sek
107	^{267}Bh	~10sek
108	^{269}Hs	~10 sek
109	^{276}Mt	0,7 ms
110	^{281}Ds	1,6 min
111	^{280}Rg	3,6 s
112	$^{285}112$	~ 10 min
113	$^{284}113$	0,5 s
114	$^{289}114$	20 s
115	$^{288}115$	90 ms
116	$^{292}116$	53 ms
118	$^{294}118$	2 ms

Tc

Technet można otrzymać w reakcji $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$



lub w reaktorze w reakcji rozszczepienia ^{235}U (wydajność rozszczepienia 6%). W rudach uranach znaleziono ślady ^{99}Tc .

Własności chemiczne Tc są bardziej zbliżone do Re niż do Mn.

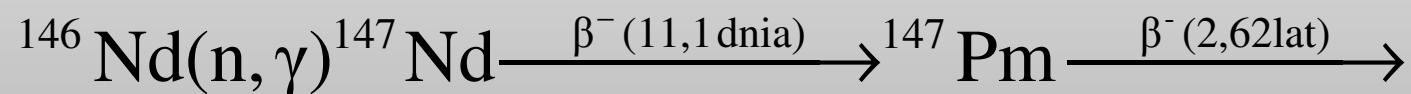
Nie istnieje $\text{Tc}^{2+}(\text{aq})$, jest bogata chemia Tc(V) w postaci oksozwiązków, osokation

TcO_4^- jest znacznie słabszym utleniaczem niż MnO_4^-

Ogromne zastosowanie w medycynie nuklearnej znalazł $^{99\text{m}}\text{Tc}$

Pm

Promet można otrzymać w reakcji:



lub wyodrębnić ${}^{147}\text{Pm}$ ($t_{1/2}=17,7$ lat) z produktów rozszczepienia ${}^{235}\text{U}$.

Promet zachowuje się jak typowy lantanowiec.

Charakterystyczne własności pierwiastków promieniotwórczych od Bi do Ra

Bi ma czas połowicznego zaniku ok. 10^{19} lat i uznawany jest jako najcięższy trwały pierwiastek lub pierwszy niestabilny w 6 okresie. Pierwiastki te zachowują się podobnie do ich analogów w grupach, jednakże ze względu na efekt relatywistyczny i obecność podpowłoki $4f$ mają pewne specyficzne własności.

Charakterystyczne własności pierwiastków promieniotwórczych od Bi do Ra

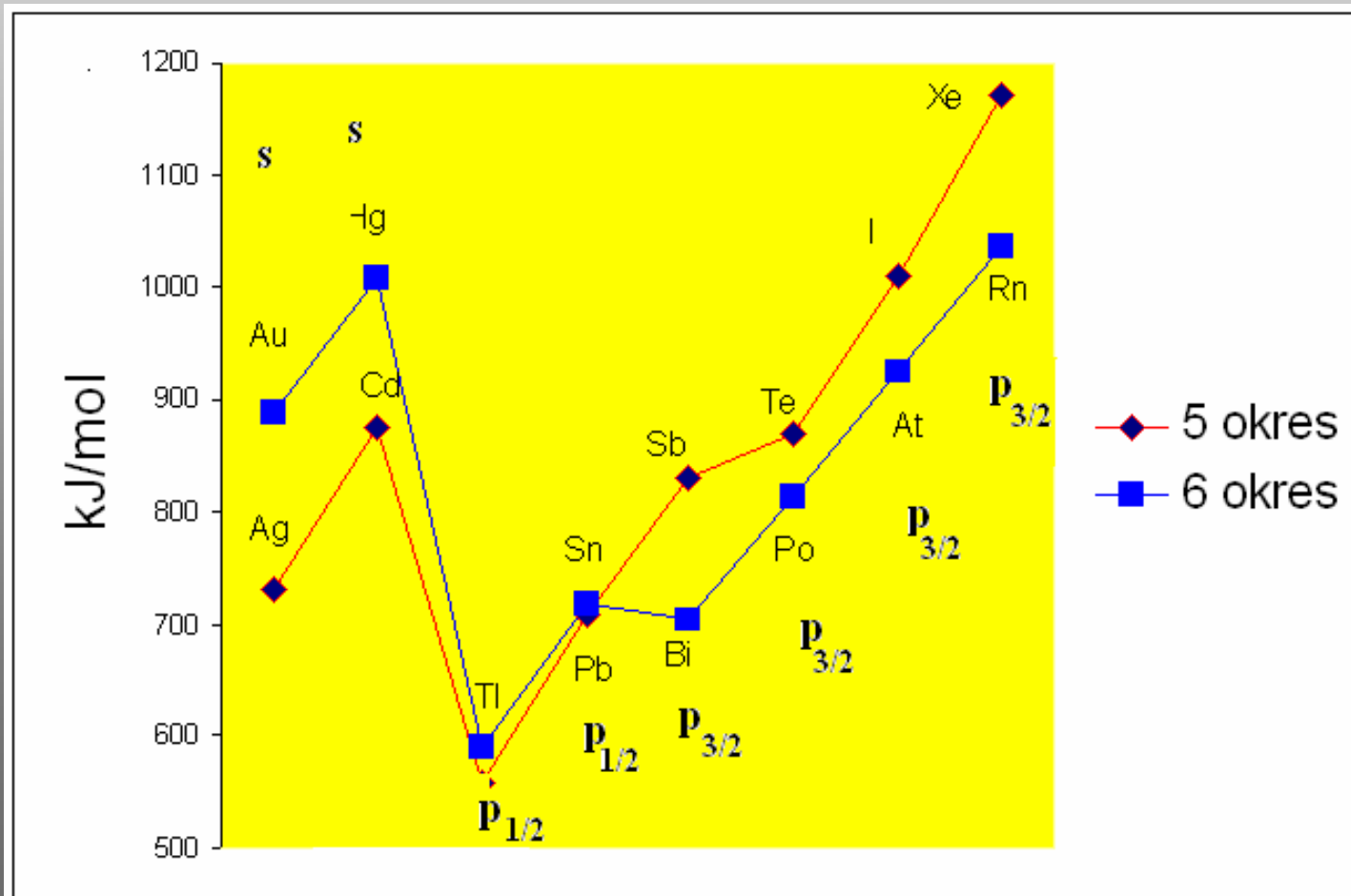
Pierwiastek	Konfiguracja elektronowa	Stopnie utlenienia (trwale pogrubione)
Bi	$[\text{Xe}]5d^{10}6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^1$	+1,+3,+5
Po	$[\text{Xe}]5d^{10}6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^2$	-2,+2,+4,+6
At	$[\text{Xe}]5d^{10}6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^3$	-1, +1, +3, +5,+7
Rn	$[\text{Xe}]5d^{10}6s^2 6p_{1/2}^2 6p_{3/2}^4$	-1?, +2,+4,+6
Fr	$[\text{Rn}]7s1$	+1
Ra	$[\text{Rn}]7s2$	+2

Efekt relatywistyczny powoduje stabilizację orbitali s oraz rozszczepienie orbitali p na orbitale $p_{1/2}$ i $p_{3/2}$ oraz stabilizację orbitali $p_{1/2}$.

Stabilizacja orbitalu $6s$ powoduje że trwałe są stopnie utlenienia Bi^{3+} , Po^{4+} , At^{5+} . Kationy te mają inertne i raczej stereochemicznie nie aktywne pary $6s^2$

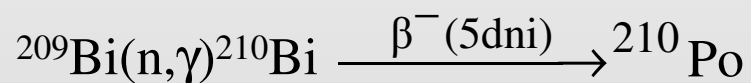
Stabilizacja orbitalu $6p_{1/2}$ implikuje powstawanie Bi^+ , Po^{2+} , At^{3+} oraz zwiększa trwałość Rn^{4+} w stosunku do Xe^{4+} . Tworzą się też inertne pary $6p_{1/2}^2$

Energie jonizacji pierwiastków 5 i 6 okresu



Polon

Polon otrzymuje się w reakcji:



Można go otrzymać w ilościach wagowych.

Występuje on w przyrodzie w równowadze z ${}^{235,238}\text{U}$ i ${}^{232}\text{Th}$.

Najtrwalszym stopniem utlenienia jest 4+. Po^{4+} bardzo silnie hydrolizuje. Po^{2+} stosunkowo łatwo uzyskać redukując Po^{4+} SO_2 lub hydrazyną. Po^{2+} jest bardzo ciekawym kationem gdyż zawiera dwie inertne pary elektronowe $6s^2$ i $6p_{1/2}^2$

Po tak jak S, Se i Te tworzy polonki (Po^{2-})

Izotop

$T_{1/2}$

Po-206	8.8 dni
Po-207	5.8 godz
Po-208	2.89 lat
Po-209	102.0 lat
Po-210	138.38 dni
Po-211	0.51 sek
Po-212	0.29 microsek
Po-213	4.0 microsek
Po-214	163.7 microsek
Po-215	1.78 milisek
Po-216	0.14 sek
Po-218	3.1 min

Astat

Izotop	$T_{1/2}$
At-206	29.4 min.
At-208	1.6 h
At-210	8.1 h
At-211	7.2 h
At-215	0.1 milisek
At-217	32.0 milisek
At-218	1.6 sek
At-219	50.0 sek

Izotopy astatu podobnie jak polonu są produktami rozpadu $^{235,238}\text{U}$ i ^{232}Th . Astat występuje w przyrodzie w ilości 68 mg w zewnętrznej 1 mili skorupy ziemskiej.

At otrzymuje się w reakcji jądrowej $^{209}\text{Bi}(\alpha,2n)^{211}\text{At}$ lub $^{209}\text{Bi}(\alpha,3n)^{210}\text{At}$. Najdłużej żyjący izotop ^{210}At – 8,1 godz.

Zachowuje się jak chlorowiec tworząc astatki, związki astatoorganiczne itp. Charakterystyczny dla astatu jest kation $\text{At}^+ [\text{Xe}]5d^{10}6p^4$. Jest on bardzo silnym kwasem i w wodzie występuje w postaci AtH_2O^+ .

Radon

Radon ma najdłużej żyjący izotop ^{222}Rn ($t_{1/2}=3,8$ dnia). Jego zawartość w zewnętrznej 1 mili skorupy ziemskiej wynosi 115 ton. Drugim izotopem radonu obecnym w przyrodzie jest ^{220}Rn ($t_{1/2}=55$ sek) zwany toronem ponieważ pochodzi z rozpadu ^{232}Th . Radon jest bardzo rozpowszechniony w przyrodzie i jest **nadzwyczaj toksyczny**. Wnosi największy wkład w dawkę pochłonięta przez człowieka. Rn podobnie jak Xe tworzy szereg związków, jest nawet bardziej reaktywny. Dotychczas zbadano RnF_2 , RnF_4 oraz trwałe w wodzie RnO^{2+} .

Izotop	$T_{1/2}$
Rn-211	14.6 godz.
Rn-212	24.0 min.
Rn-217	0.6 milisek.
Rn-218	35.0 milisek.
Rn-219	3.96 sek
Rn-220	55.61 sek.
Rn-222	3.82 dni

Frans

Izotop	T_{1/2}
Fr-212	20.0 min.
Fr-221	4.8 min.
Fr-222	14.3 min.
Fr-223	21.8 min.

Najdłużej żyjący izotop fransu ^{223}Fr ($t_{1/2}=21$ min) jest produktem rozpadu α ^{227}Ac

Frans występuje w przyrodzie w ilości 25 mg w zewnętrznej 1 mili skorupy ziemskiej.

Własności chemiczne fransu są analogiczne do ciężkich kationów grupy 1.

Rad

Izotop	$T_{1/2}$
Ra-222	38.0 seconds
Ra-223	11.43 days
Ra-224	3.66 days
Ra-225	14.9 days
Ra-226	1600.0 years
Ra-228	5.76 years

Rad jest bardzo rozpowszechniony w przyrodzie. Ma dwa długożyjące izotopy ^{226}Ra ($t_{1/2}=1600$ lat) i ^{228}Ra ($t_{1/2}=5,8$ lat). Poza tym w przyrodzie występują ^{223}Ra ($t_{1/2}=11,4$ dnia). i ^{224}Ra ($t_{1/2}=3,7$ dnia).

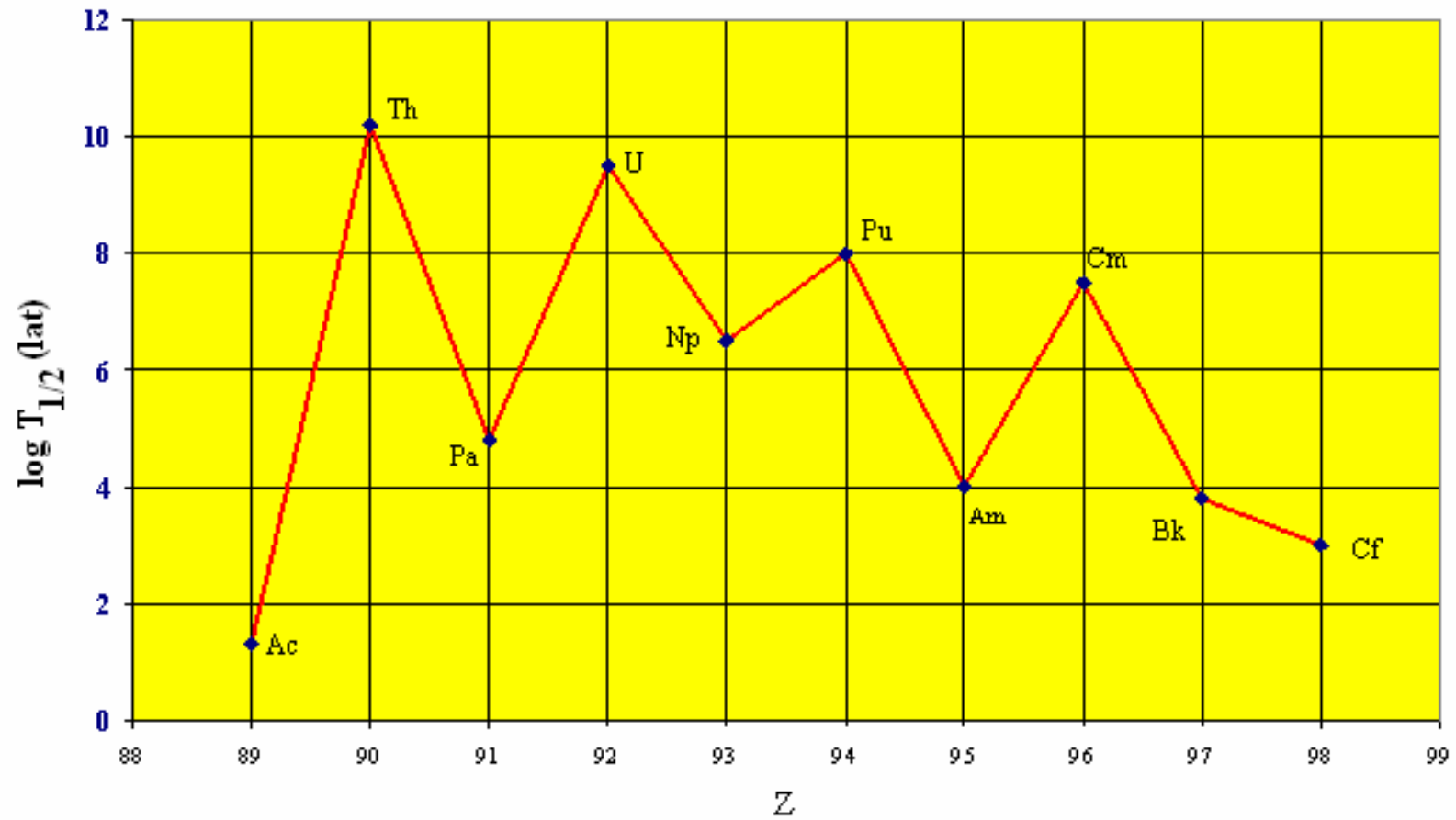
^{226}Ra , ^{224}Ra i ^{223}Ra są α emiterami gdy ^{228}Ra jest czystym β emiterem. Rad można oznaczać po jego zateżeniu (współstrącanie z BaSO_4) i oddzieleniu od innych nuklidów $^{235,238}\text{U}$, ^{232}Th , ^{90}Sr etc. Następnie rad można oznaczać poprzez aktywność wydzielający się ^{222}Rn i ^{220}Rn (metoda emanacyjna), ciekłymi scyntylatorami po oddzieleniu innych α i β emiterów, α spektroskopią oraz γ spektroskopią -pik ^{226}Ra (ok. 1%) oraz pomiar

^{228}Ra poprzez ^{228}Ac który jest γ emiterem. $^{228}\text{Ra} \xrightarrow{\beta^-} ^{228}\text{Ac}$

Własności chemiczne Ra^{2+} są prawie identyczne jak Ba^{2+} co powoduje ogromne trudności z rozdzieleniem obu kationów.

	Ba^{2+}	Ra^{2+}
Promień orbitalny r_{max} ważony (M^{2+} , pm)	87	92
Promień jonowy CN=8 (pm)	142	148
$E_{\text{jonizacji}}$ (kJ/mol)	503	509
E° dla $\text{M}^{2+} + 2e \rightarrow \text{M}$	-2,91	-2,92
ΔG° hydratacji (kJ/mol)	853,7	853

Aktynowce



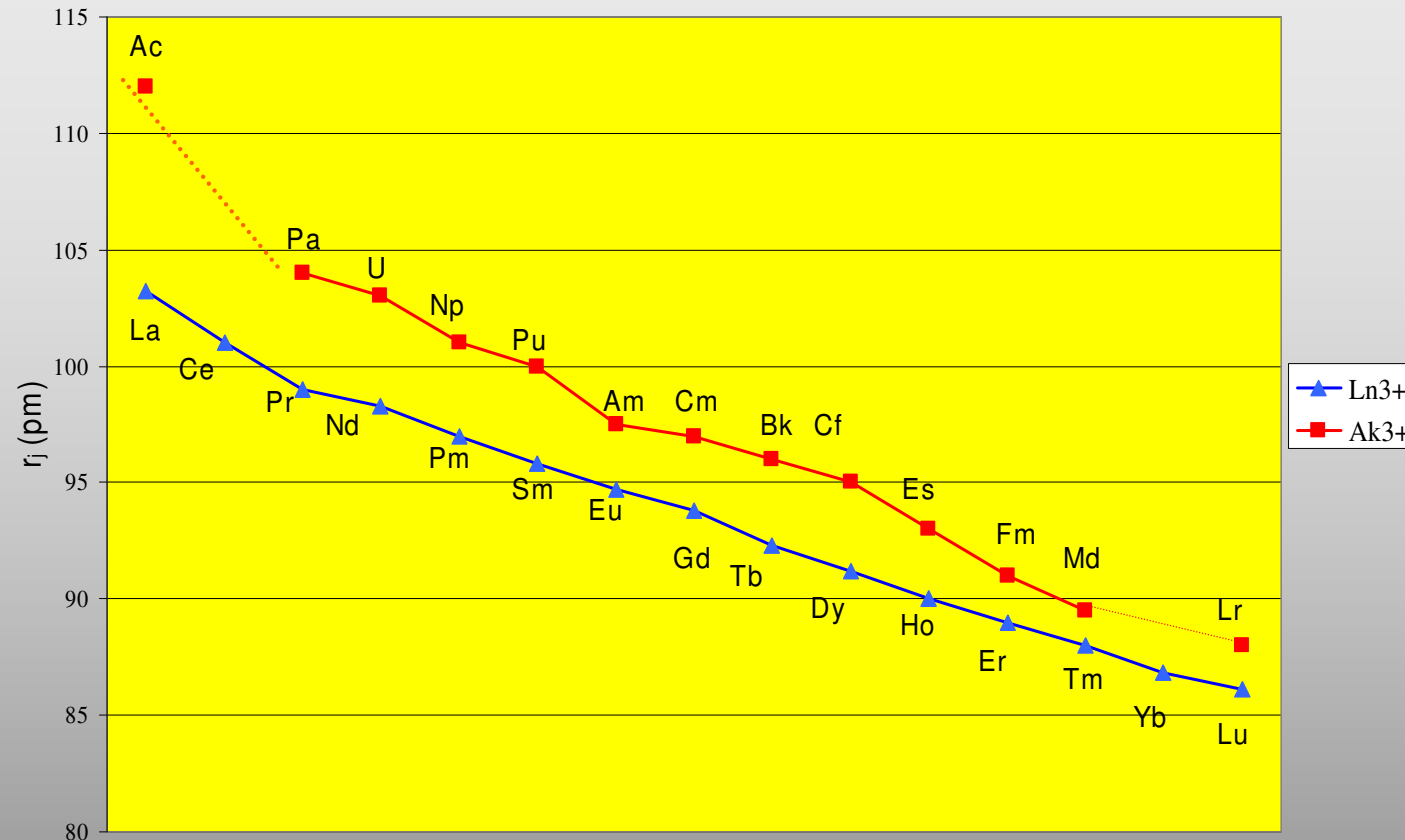
Aktynowce poza U i Th nie występują w znacznych ilościach w przyrodzie. Ac i Pa jako produkty rozpadu $^{235,238}\text{U}$ i ^{232}Th występują w bardzo małych ilościach. Ekstremalnie małe ilości ^{237}Np i ^{239}Pu ($^{237}\text{Np}/^{238}\text{U}=10^{-12}$, $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}=10^{-14}$) znaleziono w rudach uranowych jako wynik reakcji neutronów kosmicznych z uranem. Także niewielkie ilości atomów ^{244}Pu ($t_{1/2}=8 \times 10^7$ lat, które przetrwały od nukleosyntezy) znaleziono niedawno w przyrodzie.

Własności chemiczne aktynowców powinny być zbliżone do lantanowców, ale ze względu na bardziej rozmyty charakter elektronów $5f$ energie orbitali $6d$ i $5f$ są zbliżone. Dopiero od Pu- $5f^6 7s^2$ konfiguracje Ln i Ak są takie same (różnią się tylko głównymi liczbami kwantowymi).

Miejsce aktynowców w układzie okresowym zastało ustalone przez G.T.Seaborga. W.g. własności chemicznych bardziej odpowiadało następujące podejście:

55	56	71 Lu	72	73	74	75	76	77	78	
Cs	Ba	57 La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
87	88	89	90	91	(96)					
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	92 U					
					92 U	93 Np	94 Pu	(95)	(96)	
		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb

Promienie jonowe



W grupie aktynowców podobnie jak w grupie lantanowców występuje kontrakcja promienia

Początkowy duży spadek promienia pomiędzy Ac^{3+} i Pa^{3+} wynika z faktu, że Pa^{3+} nie zawiera elektronów $5f$ i podpowłoka $5p^6$ ulega silnej kontrakcji. W przypadku Pr^{3+} kontrakcja promienia jest mniejsza ponieważ ładunek jądra jest ekranowany elektronem $4f^1$. Silniejszy spadek promienia od Cf jest spowodowany wypełnianiem się słabiej ekranujących elektronów $5f_{7/2}$.

Własności chemiczne lekkich aktywności

Aktyn

Aktyn występuje w przyrodzie w szeregu uranowym i torowym.

^{227}Ac - $T_{1/2}=21$ lat (^{235}U)

^{228}Ac - $T_{1/2}=6$ h (^{232}Th)

W miligramowych ilościach otrzymuje się naświetlając w reaktorze ^{226}Ra



Aktyn zachowuje się jak typowy pierwiastek grupy 3.

W zasadzie wszystkie własności aktynu zbadano metodami podziałowymi, ekstrakcją, wymianą jonową, współstrącaniem, elektromigracją.

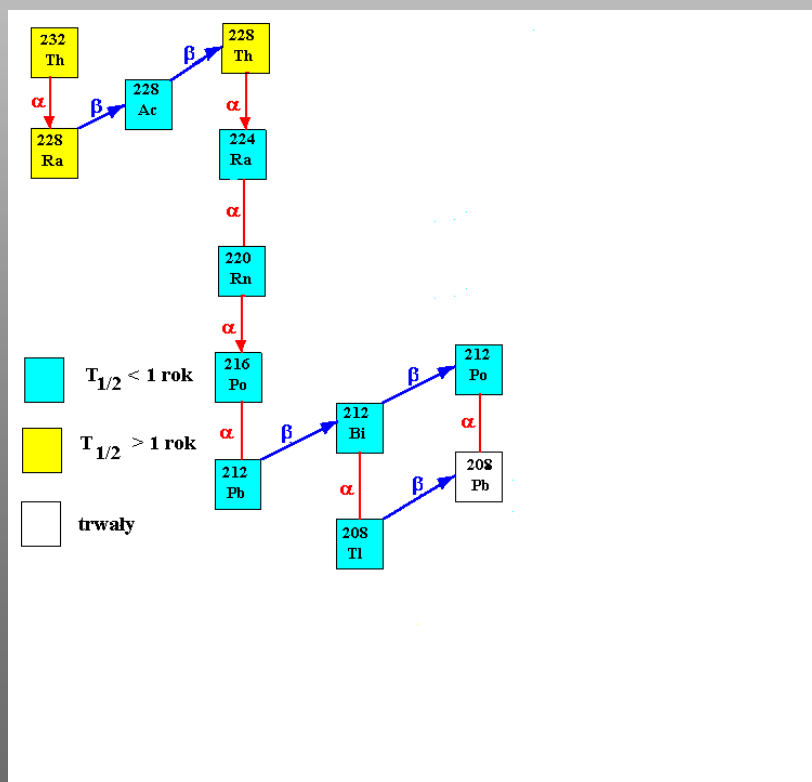
Izotop	$T_{1/2}$
Ac-225	10.0 days
Ac-226	1.2 days
Ac-227	21.8 years
Ac-228	6.16 hours

Tor

Izotop toru ^{232}Th ma okres półrozpadu $1,4 \times 10^{10}$ lat. Od okresu powstania w wyniku nukleosyntezy ($4,5 \times 10^9$ lat) jego zawartość w przyrodzie spadła nieznacznie. ^{232}Th jest prekursorem szeregu torowego.

W szeregu torowym stosunkowo długożyjącymi izotopami są ^{228}Ra i ^{228}Th . Właściwości chemiczne toru są zbliżone do własności kationów grupy 4 (konfiguracja d^2s^2). Jedynym dostępnym stopniem utlenienia jest $4+$. Kation Th^{4+} jest jednak znacznie większy od analogów w grupie 4, Zr^{4+} , Hf^{4+} czy Rf^{4+} .

Izotop	$T_{1/2}$
Th-226	30.6 min
Th-227	18.72 d
Th-228	1.91 lat
Th-229	7340.0 lat
Th-230	75400.0 lat
Th-231	1.06 d
Th-232	1.4×10^{10} lat
Th-233	22.3 min
Th-234	24.1 d



W szeregu torowym stosunkowo długożyjącymi izotopami są ^{228}Ra i ^{228}Th .

Właściwości chemiczne toru są zbliżone do własności kationów grupy 4 (konfiguracja d^2s^2). Jedynym dostępnym stopniem utlenienia jest 4+. Kation Th^{4+} jest jednak znacznie większy od analogów w grupie 4, Zr^{4+} , Hf^{4+} czy Rf^{4+} .

Promienie jonowe kationów grupy 4 i Th^{4+}

kation	r_j (LK=6) (pm)
Ti^{4+}	60,5
Zr^{4+}	72
Hf^{4+}	71
Rf^{4+}	74
Th^{4+}	94

Tworzy więc kompleksy o LK=10 (tropoloniany). Nie tworzy anionowych kompleksów fluorkowych i chlorkowych charakterystycznych dla kationów grupy 4. Stosunkowo słabo hydrolizuje. Występuje jako akwojon $\text{Th}(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ w roztworach aż do pH 3.

Protaktyn

Izotop	$T_{1/2}$
Pa-230	17.4 d
Pa-231	32800.0 lat
Pa-233	27.0 d
Pa-234	6.69 godz
Pa-234m	1.17 min

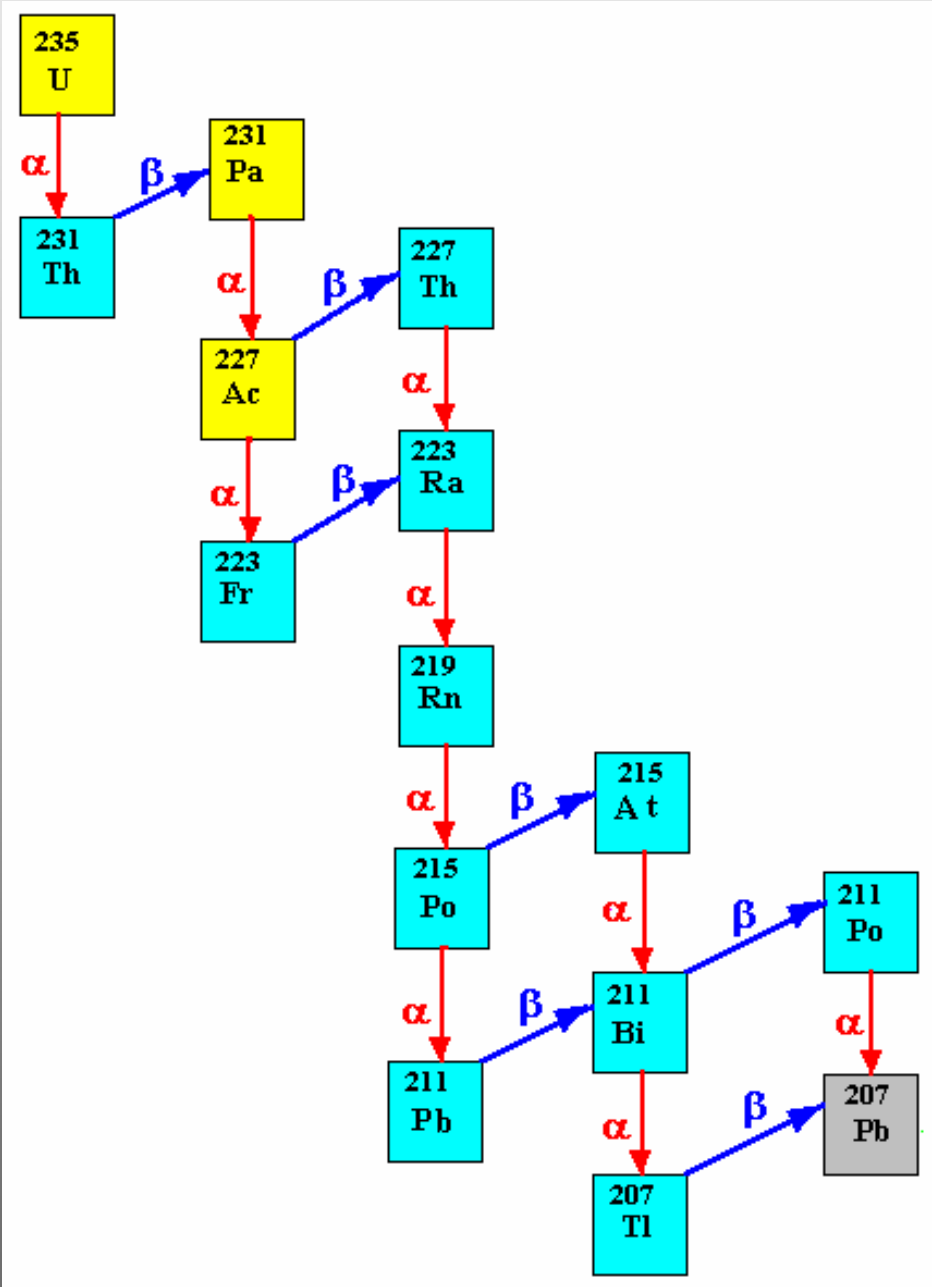
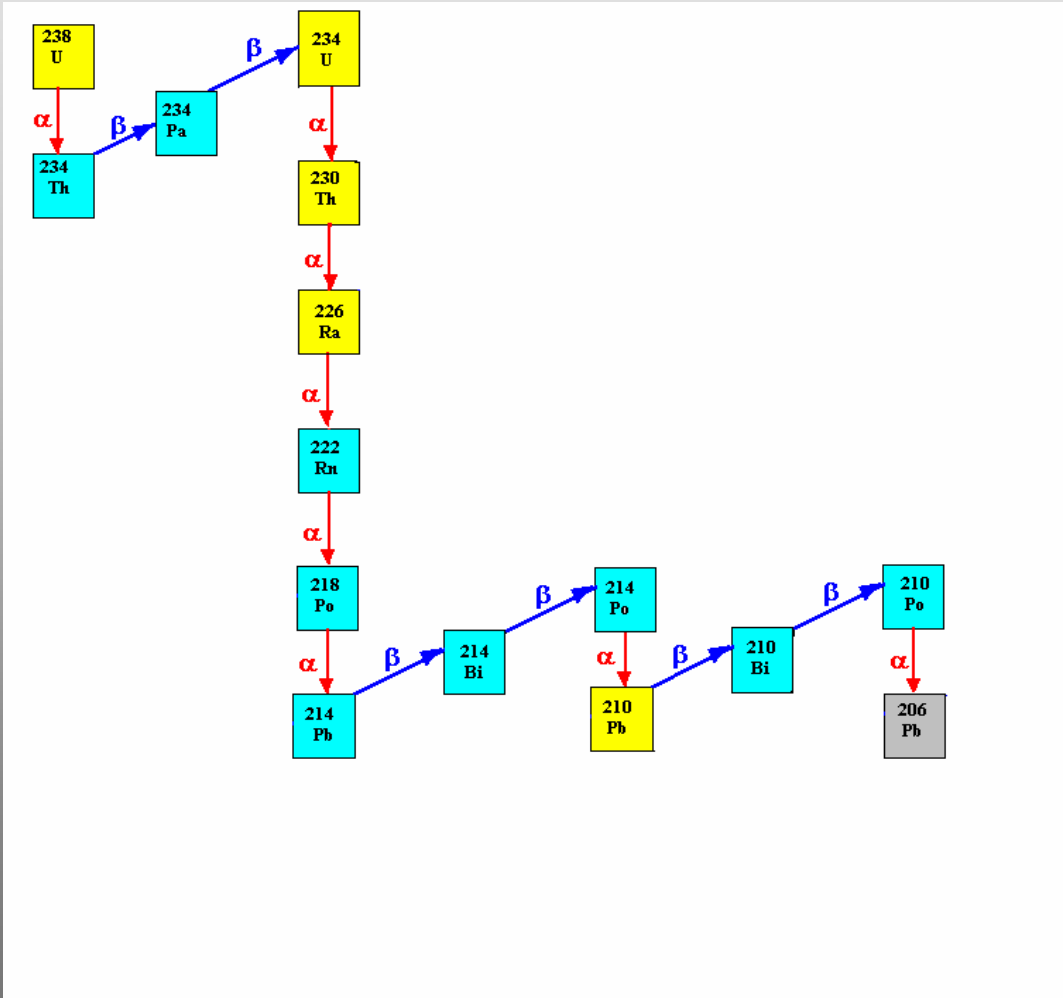
Najdłużej żyjący izotop ma okres półrozpadu $3,3 \times 10^4$ lat. Może istnieć w przyrodzie ponieważ jest produktem rozpadu ^{235}U . Ma konfigurację elektronową $[\text{Rn}]5f^16d^27s^2$, lub $[\text{Rn}]5f^26d^17s^2$. Jest najlżejszym pierwiastkiem $5f$ elektronowym. Występuje na stopniach utlenienia **4+** i **5+**. Kation Pa^{4+} mimo, że ma promień jonowy zbliżony do Th^{4+} bardzo silnie hydrolizuje. Własności chemiczne Pa^{5+} zbliżone są do własności Nb^{5+} , Ta^{5+} , a szczególnie Db^{5+} .

Uran

Izotop	$T_{1/2}$
U-230	20.8 d
U-231	4.2 d
U-232	70.0 lat
U-233	159000.0 lat
U-234	247000.0 lat
U-235	7.0004E8 lat
U-236	2.34E7 lat
U-237	6.75 d
U-238	4.47E9 lat
U-239	23.5 min
U-240	14.1 godz

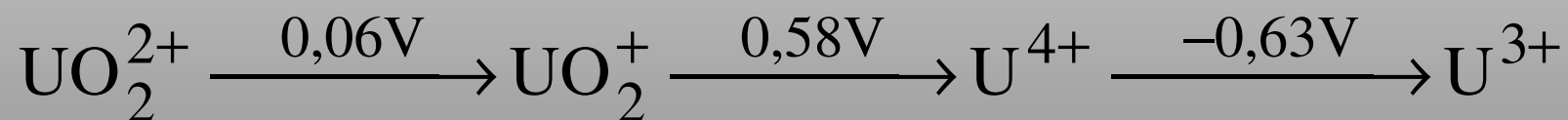
Jest najcięższym pierwiastkiem występującym w przyrodzie w ilościach wagowych. W przyrodzie występują ^{238}U ($T_{1/2}=4,5 \times 10^9$ lat) 99,27%, ^{235}U ($T_{1/2}=7,1 \times 10^8$ lat) 0,72% i ^{234}U ($T_{1/2}=2,5 \times 10^5$ lat) 0,01%. Pierwotnie zawartość ^{235}U wynosiła znacznie więcej ok. 3%. Na ziemi nawet istniał naturalny reaktor uranowy w Oklo w Gabonie. ^{234}U jest produktem rozpadu ^{238}U .

Szeregi uranu 235 i 238



Występuje na stopniach utlenienia od 3 do 6. Nie wykazuje takiego podobieństwa do grupy 6 jak Th do grupy 4. Tworzy halogenki na stopniu utlenienia 4 i 6. UF_6 jest lotnym fluorkiem wykorzystywanym do wzbogacenia uranu. Na stopniu utlenienia 5+ i +6 uran tworzy oksykationy UO_2^{2+} i UO_2^+

Potencjały redoks są następujące:

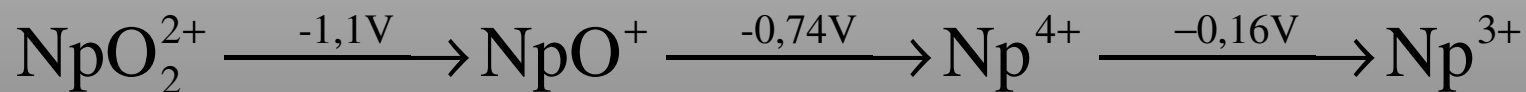
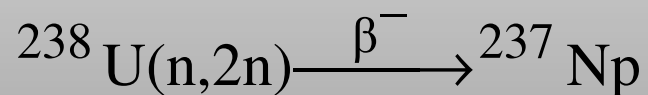


Neptun

Neptun w zasadzie nie występuje w przyrodzie.

Submikroilości ^{239}Np wykryto w rudach uranowych.

Powstają on w wyniku działania neutronów na ^{238}U .



Izotopem o najdłuższym czasie połowicznego rozpadu jest ^{237}Np $T_{1/2}=2,2 \times 10^6$ lat

Najtrwalszy jest Np(V)

Izotop	$T_{1/2}$
Np-235	1.08 lat
Np-236	155000.0 lat
Np-236m	22.5 godz
Np-237	2140000.0 lat
Np-238	2.11 d
Np-239	2.35 d
Np-240	1.03 godz
Np-240m	7.22 min

Pluton

^{239}Pu występuje w przyrodzie w ilości $10^{-10}\%$ w stosunku do ^{238}U . Powstaje w rudach uranowych w reakcji n, γ .

Zidentyfikowano także w przyrodzie ^{244}Pu ($T_{1/2}=7,6 \times 10^7$ lat) powstały w momencie tworzenia się pierwiastków, jako nuklid pierwotny. Pu występuje na stopniu utlenienia +3, +4, +5, +6. Najtrwalszy jest na stopniu utlenienia +4. Różnice stabilności stopni utlenienia Pu i U wykorzystuje się do wydzielenia Pu z paliwa uranowego.

Izotop	Half Life
Pu-236	2.87 years
Pu-237	45.2 days
Pu-238	87.7 years
Pu-239	24100.0 years
Pu-240	6560.0 years
Pu-241	14.4 years
Pu-242	375000.0 years
Pu-243	4.95 hours
Pu-244	8.0E7 years
Pu-245	10.5 hours
Pu-246	10.85 days

Pluton jest nadzwyczaj toksyczny. 0.08 mg jest dawka śmiertelna.

Ameryk

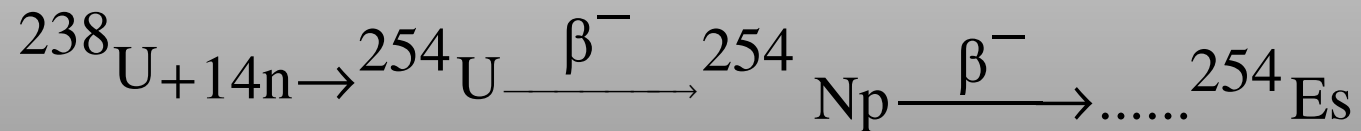
Izotop	$T_{1/2}$
Am-240	2.1 d
Am-241	432.7 lat
Am-242	16.0 godz
Am-242m	141.0 lat
Am-243	7370.0 lat
Am-244	10.1 godz
Am-245	2.1 godz
Am-246	39.0 min

Ameryk występuje na stopniach utlenienia od +3 do +6. W odróżnieniu od Eu nie tworzy Am^{2+} . Jest ostatnim aktywnowcem wykazującym znaczne różnice z lantanowcami. ^{241}Am otrzymuje się przez naświetlanie ^{239}Pu neutronami. Powstaje też w reaktorach.

Kiur, Berkel, Kaliforn, Eistein i Ferm

Cięższe aktynowce mają już własności identyczne z lantanowcami. Charakterystyczny jest stopień utlenienia 3+. Tylko ze względu na trwałą w połowie zapełnioną podpowłokę $5f^7$ Bk jest stosunkowo trwały na stopniu utlenienia 4+, a ze względu na zapełnioną podpowłokę $5f_{5/2}^6$ istnieje Cm^{4+} .

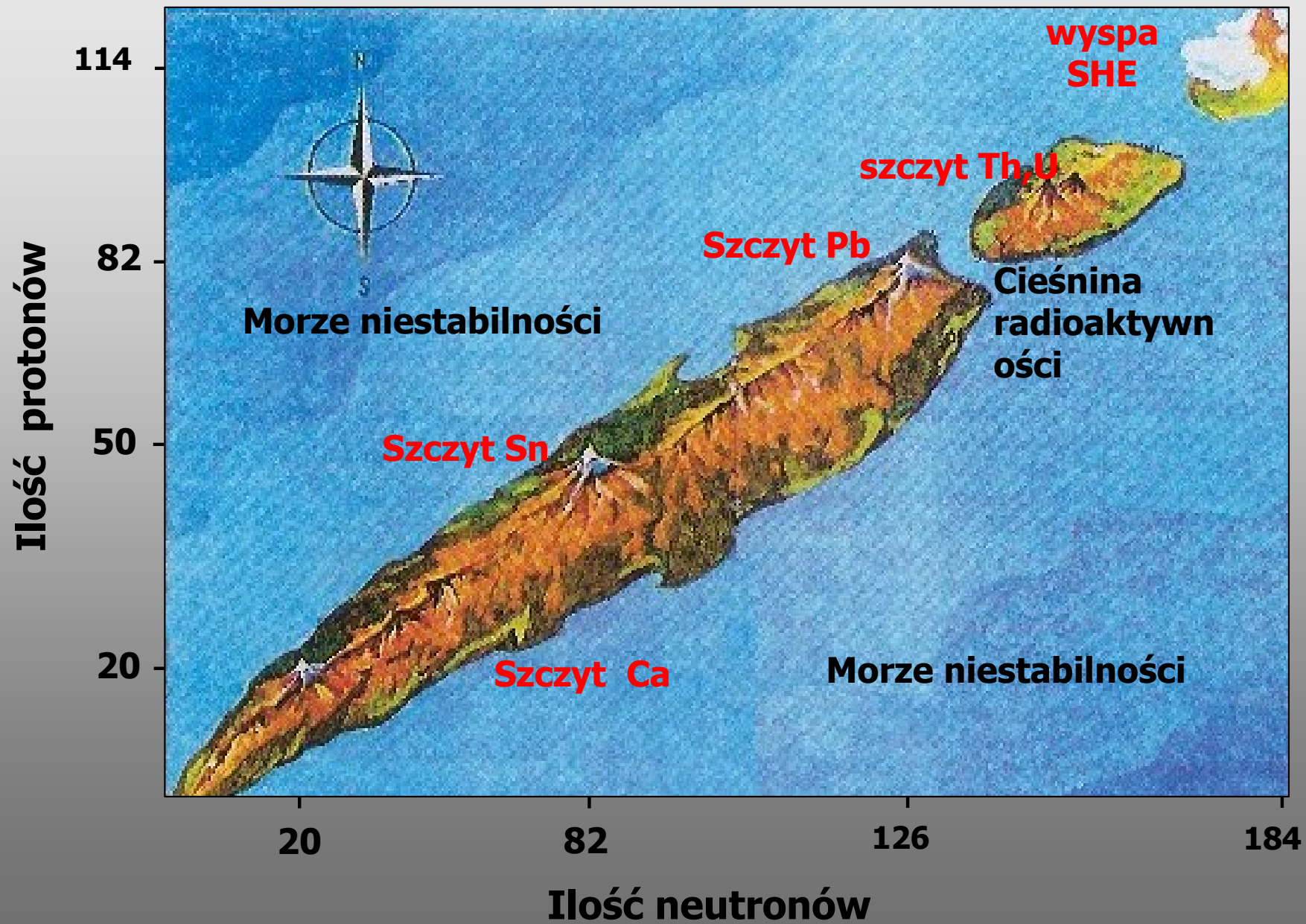
Otrzymuje się w reakcji n, γ , w reaktorach wysokostrumieniowych. Es i Fm zidentyfikowano po raz pierwszy w wybuchu termojądrowym



Ferm pierwiastek o $Z=100$ jest ostatni jaki można zsyntezować ilościach wagowych.

Wszystkie cięższe pierwiastki – transfermowe występują już tylko w ilościach pojedynczych atomów.

Pierwiastki transfermowe



PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

18

1	2	13	14	15	16	17	18
H 1	He 2	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Li 3	Be 4	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
Na 11	Mg 12	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
K 19	Ca 20	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35
Rb 37	Sr 38	Cd 48	In 49	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	Rn 86
Fr 87	Ra 88						
		11		12			
		9		10			
		7		8			
		5		6			
		4		5			
		3		4			
		2		3			
		1		2			
		109		110		111	
		112		113		114	
		115		116		117	
		118		119		120	

+Actinides

Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103
----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

* Lanthanides

Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Transactinides = Superheavy Elements

Dlaczego badamy pierwiastki superciężkie

Ile pierwiastków może istnieć?

ograniczenia fizyczne i chemiczne

Trwałość jądra atomowego

Jak efekty relatywistyczne mogą wpływać na własności
chemiczne pierwiastków

Budowa układu okresowego

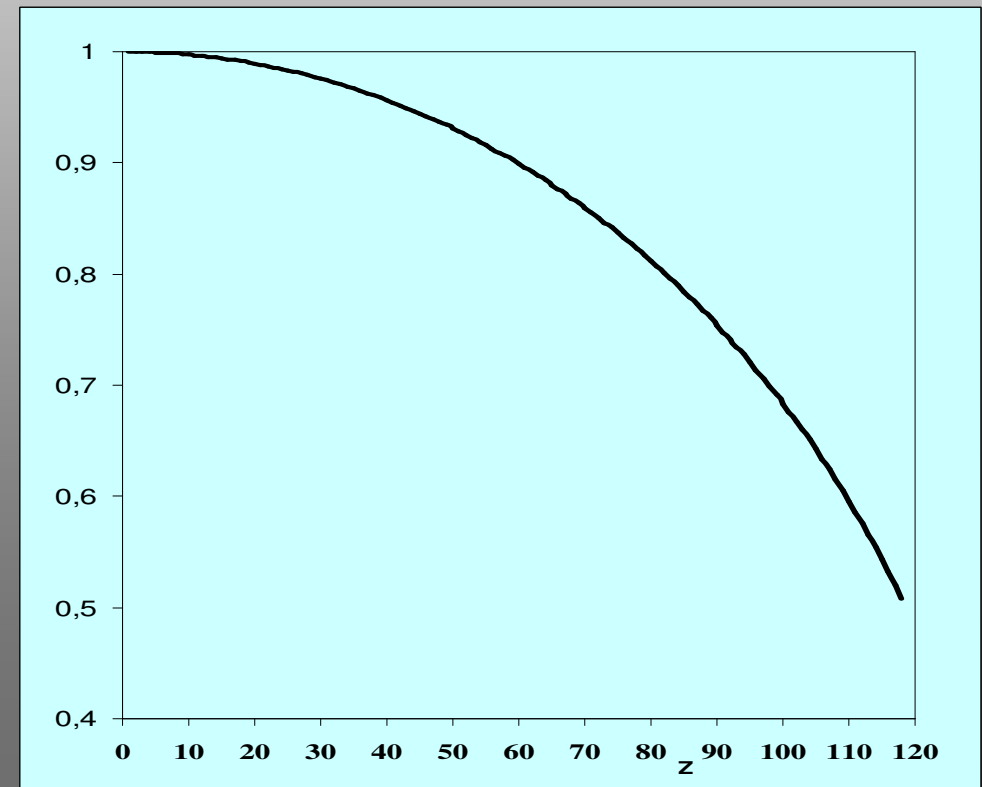
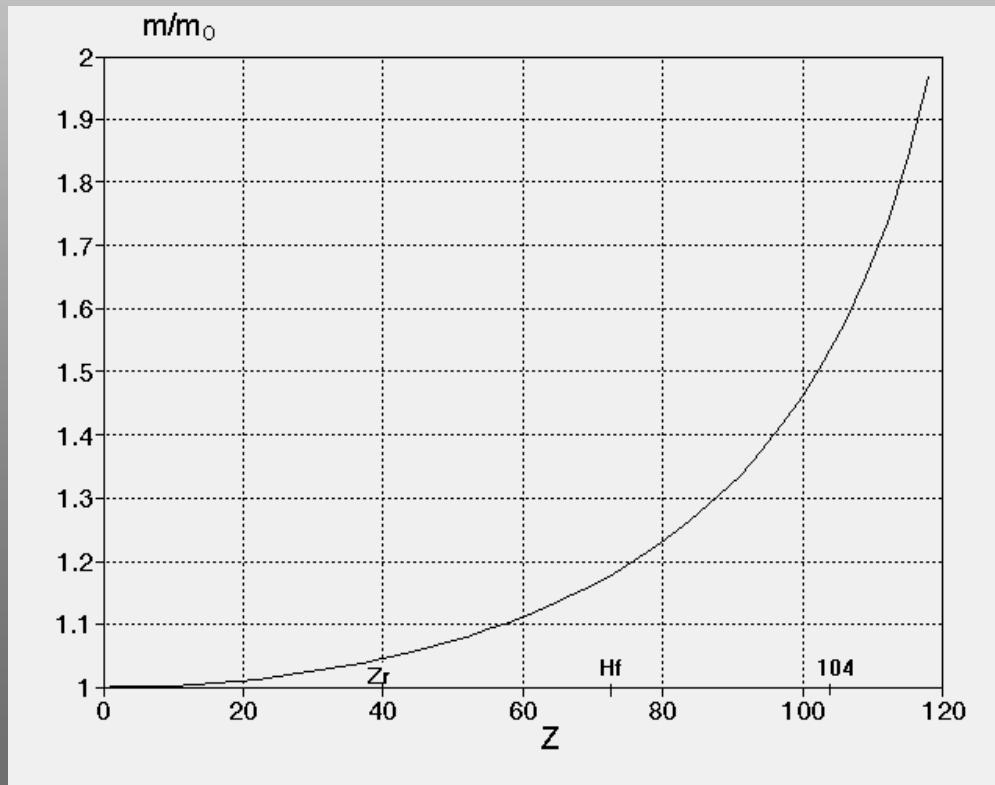
$$\langle V_r \rangle = \frac{Z}{137,035} c$$

orbital 1s

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

$\langle r_{1s} \rangle_{rel} / \langle r_{1s} \rangle$

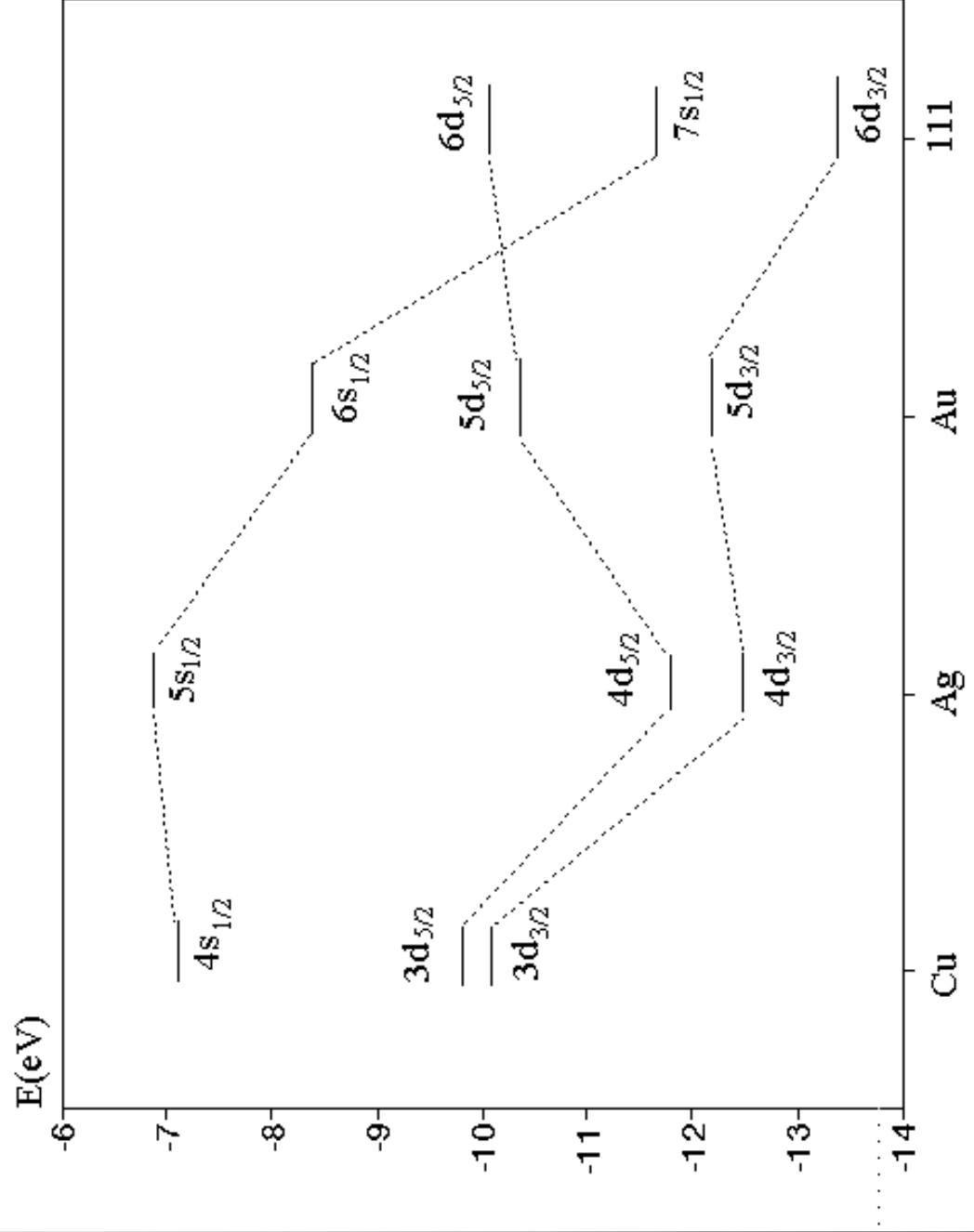


Konsekwencje efektu relatywistycznego

Stabilizacja orbitali s i $p_{1/2}$

Ekspansja orbitali d, f

Rozszczepienie orbitali p, d, f



PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS ¹⁸

1	2	13	14	15	16	17	18														
H 1	He 2	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10														
Li 3	Be 4	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18														
Na 11	Mg 12	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36														
K 19	Ca 20	Zn 30	In 49	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54														
Rb 37	Sr 38	Cd 48	Hg 80	Pb 82	Po 84	At 85	Rn 86														
Cs 55	Ba 56																				
Fr 87	Ra 88																				
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12										
		Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30										
		Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48										
		La* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80										
		Ac+ 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108														
								Mt 109	Ds 110	Rg 111	112	113	114	115	116	118					

+Actinides

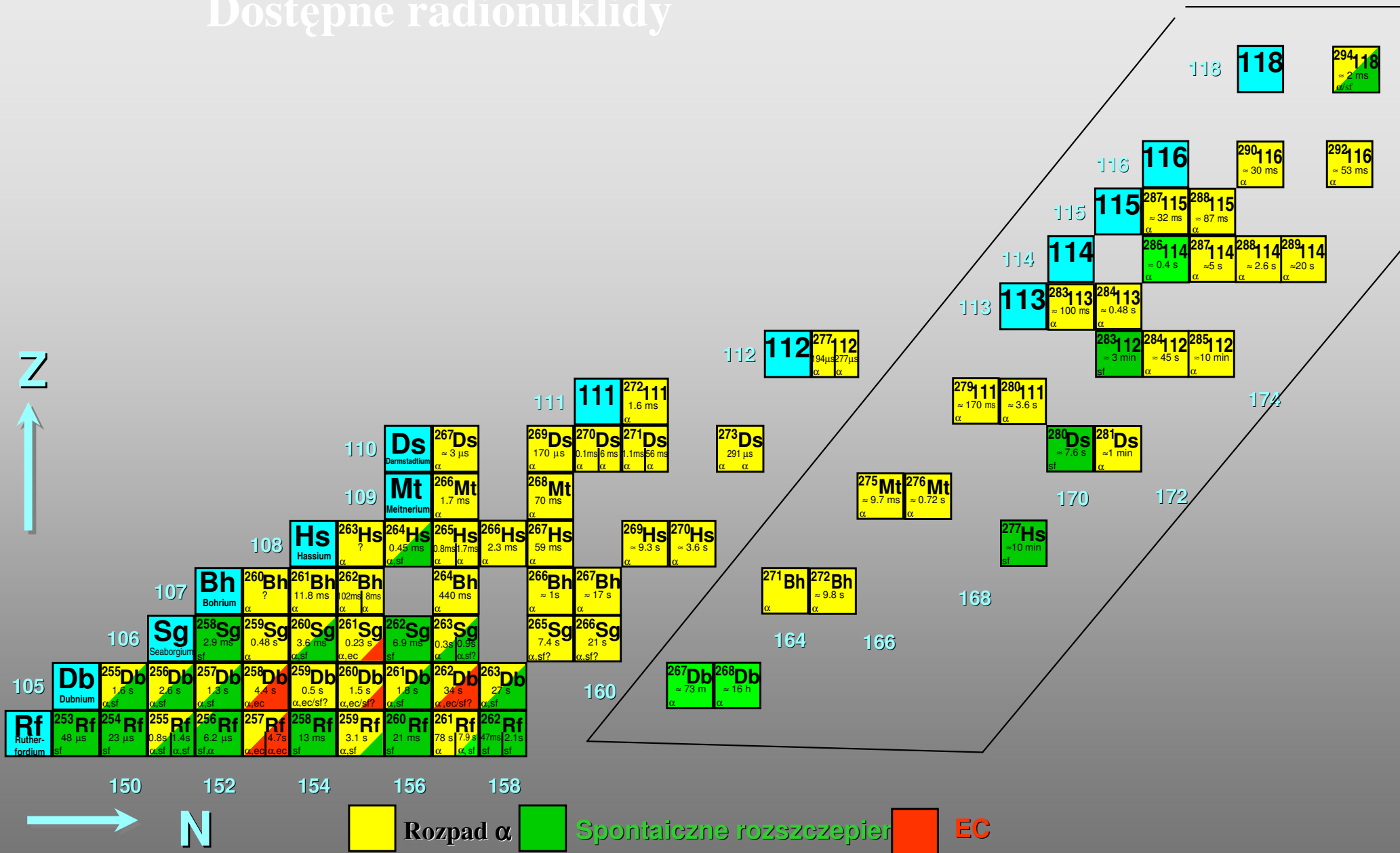
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103
----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

* Lanthanides

Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Transactinides = Superheavy Elements

Dostępne radionuklidy



^{269}Hs
9 s

^{270}Hs
2-7 s

^{266}Bh
~ 2 s

^{267}Bh
17 s

^{265}Sg
7.4 s

^{266}Sg
21 s ?

^{262}Db 67% 34 s
 ^{263}Db 43% 27 s

^{261}Rf
78 s | 7.3 s
33%

$^{26}\text{Mg} + ^{248}\text{Cm}$	6 pb 4 pb	3 d^{-1} 2 d^{-1}
$^{22}\text{Ne} + ^{249}\text{Bk}$	$\approx 25\text{-}250\text{ pb}$ $\approx 70\text{ pb}$	1.5 h^{-1}
$^{22}\text{Ne} + ^{248}\text{Cm}$	$\approx 240\text{ pb}$ $\approx 25\text{ pb}$	5 h^{-1} 0.5 h^{-1}
$^{18}\text{O} + ^{249}\text{Bk}$	6 nb 10 nb	2 min^{-1} 3 min^{-1}
$^{19}\text{F} + ^{248}\text{Cm}$	1 nb	0.5 min^{-1}
$^{18}\text{O} + ^{248}\text{Cm}$	10 nb	3 min^{-1}
$^{22}\text{Ne} + ^{244}\text{Pu}$	3 nb	1 min^{-1}

Techniki podziałowe

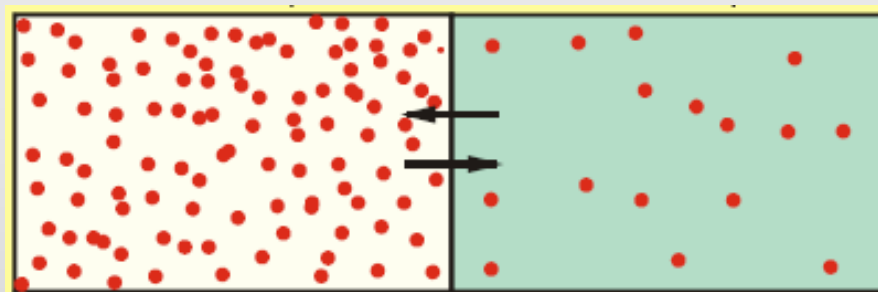
Ciało stałe – gaz

Ciecz – ciecz

Ciecz - ciało stałe

Faza 1

Faza 2

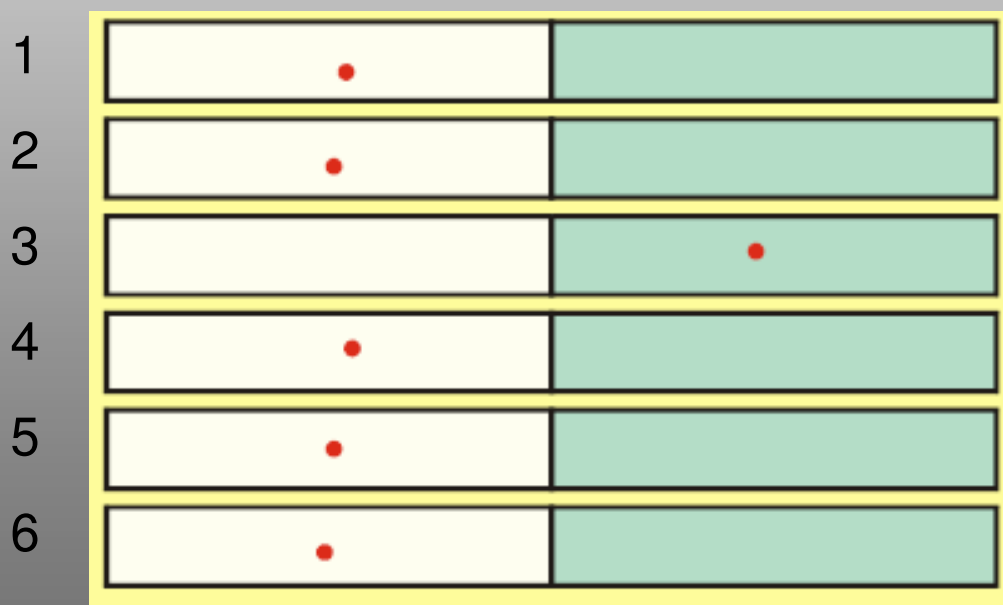


Układ klasyczny

$$K_d = \frac{C_{F1}}{C_{F2}} = 5$$

Faza 1

Faza 2



$$K_d = \infty$$

$$K_d = \infty$$

$$K_d = 0$$

$$K_d = \infty$$

$$K_d = \infty$$

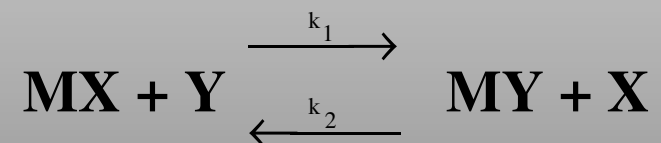
$$K_d = \infty$$

$P(1) > P(2)$

Chemia pojedynczego atomu

$$K_d = 5$$

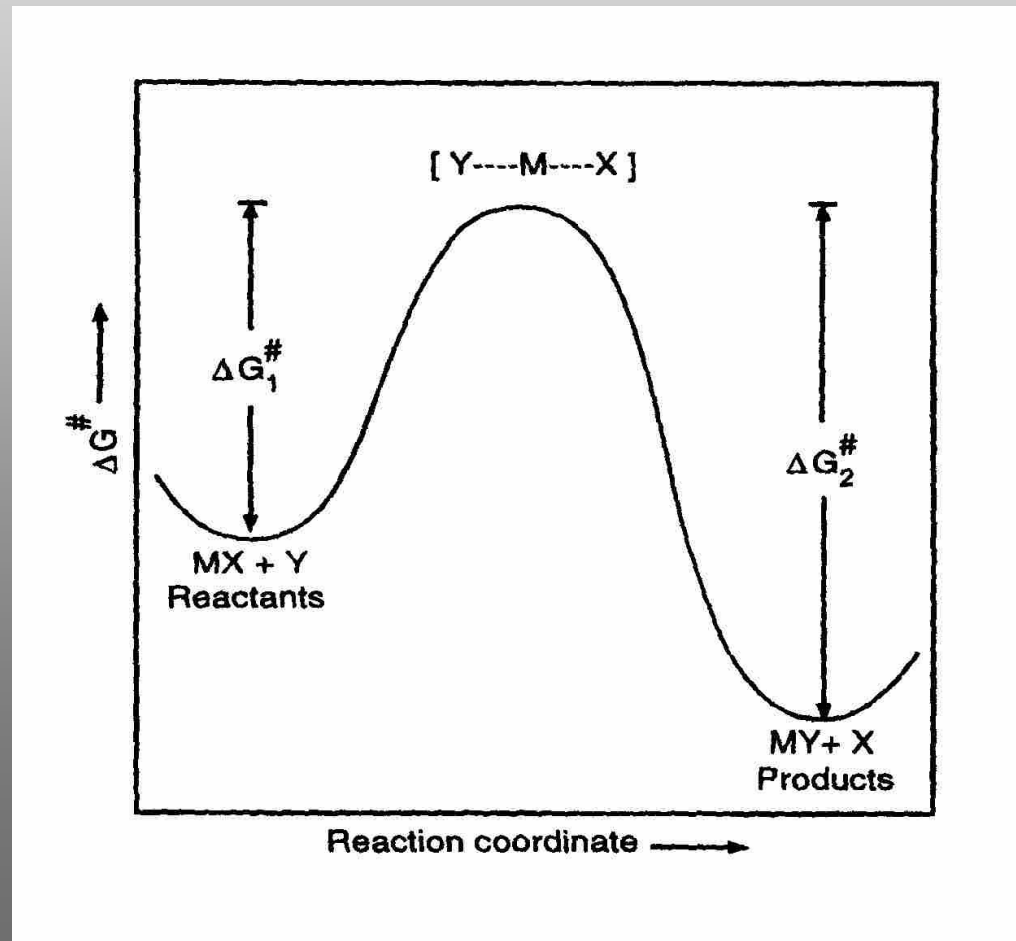
Dla pojedynczych atomów klasyczne prawo działania mas przestaje obowiązywać, ponieważ jeden atom w tym samym czasie nie może występować w różnych formach chemicznych będących w stanie równowagi. W chemii pojedynczego atomu pojęcie równowagi chemicznej powinno być zastąpione inną koncepcją, w której odpowiednie stężenia lub aktywności są zastąpione prawdopodobieństwami znalezienia się atomu w danym stanie. Specyfiką reakcji pojedynczych atomów najcięższych pierwiastków jest krótki czas życia ich izotopów. Dla reakcji jednostopniowej:



gdzie pojedynczy atom M wymienia ligandy X i Y występujące w makroilościach, osiągnięcie stanu równowagi zależy od energii aktywacji reakcji biegnących w lewą i prawą stronę.

I tak np. gdy energia aktywacji wynosi 85 kJ mol^{-1} , to w czasie 10 s zajdą jedynie 3 wymiany pomiędzy stanami $\text{MX} + \text{Y}$ i $\text{MY} + \text{X}$ i układ będzie bardzo odległy od stanu równowagi.

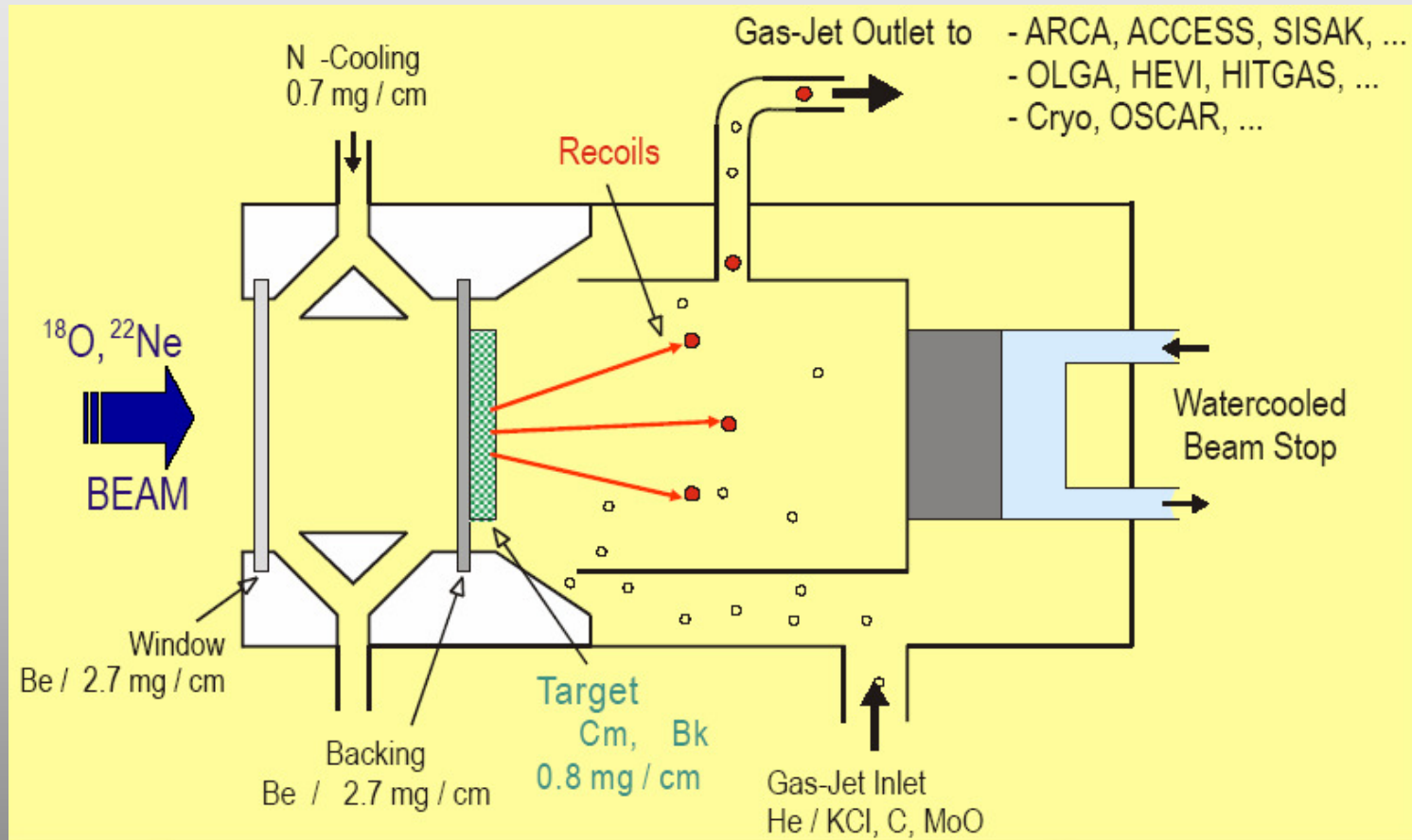
Jeżeli jednak energia aktywacji będzie mniejsza od 65 kJ mol^{-1} , to w czasie tym zajdzie ponad 2×10^4 wymian ligandów i układ zbliży się do stanu równowagi. Reakcja może np. przedstawiać proces adsorpcji na powierzchni (gdzie Y reprezentuje centra aktywne), wymianę jonową itp.



W procesie międzyfazowego podziału pierwiastków 101-112, gdzie operuje się pojedynczymi atomami o krótkim czasie połowicznego rozpadu, średni współczynnik podziału może być wyznaczony jedynie przez przeprowadzenie dużej liczby identycznych procesów. Ważne jest także, aby energia aktywacji zachodzących reakcji nie była większa od 70 kJ mol^{-1} . Przy spełnieniu takich warunków wartości uzyskane dla pojedynczego atomu będą mogły być porównywane z wartościami uzyskanymi dla pierwiastków występujących w większych ilościach.

Zastosowanie procesów chromatograficznych pozwala ograniczyć liczbę eksperymentów koniecznych do identyfikacji własności pierwiastka. W doświadczeniach chromatograficznych w trakcie przechodzenia badanego atomu przez kolumnę o bardzo dużej liczbie pól teoretycznych następuje wielokrotne powtórzenie procesu jednostkowego i statystyka związana z dużą liczbą atomów zostaje zastąpiona statystyką związaną z dużą liczbą powtórzeń. Oczywiście, badania te mogą być prowadzone jedynie dla układów, w których równowaga osiągana jest bardzo szybko.

Techniki badań



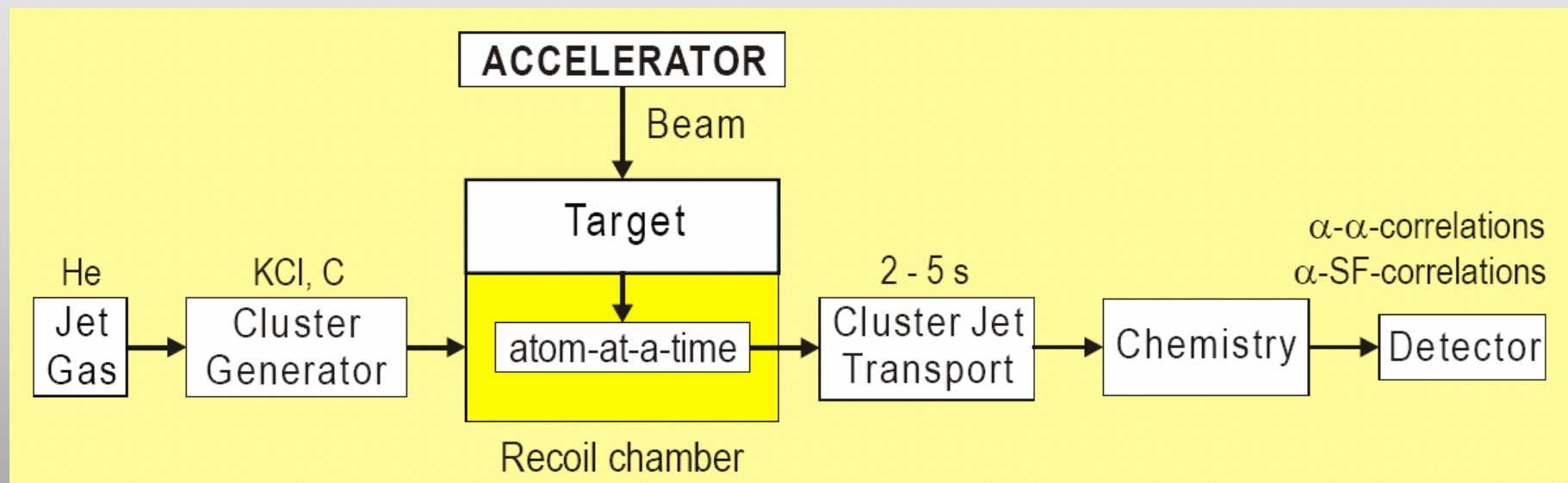
Techniki podziałowe

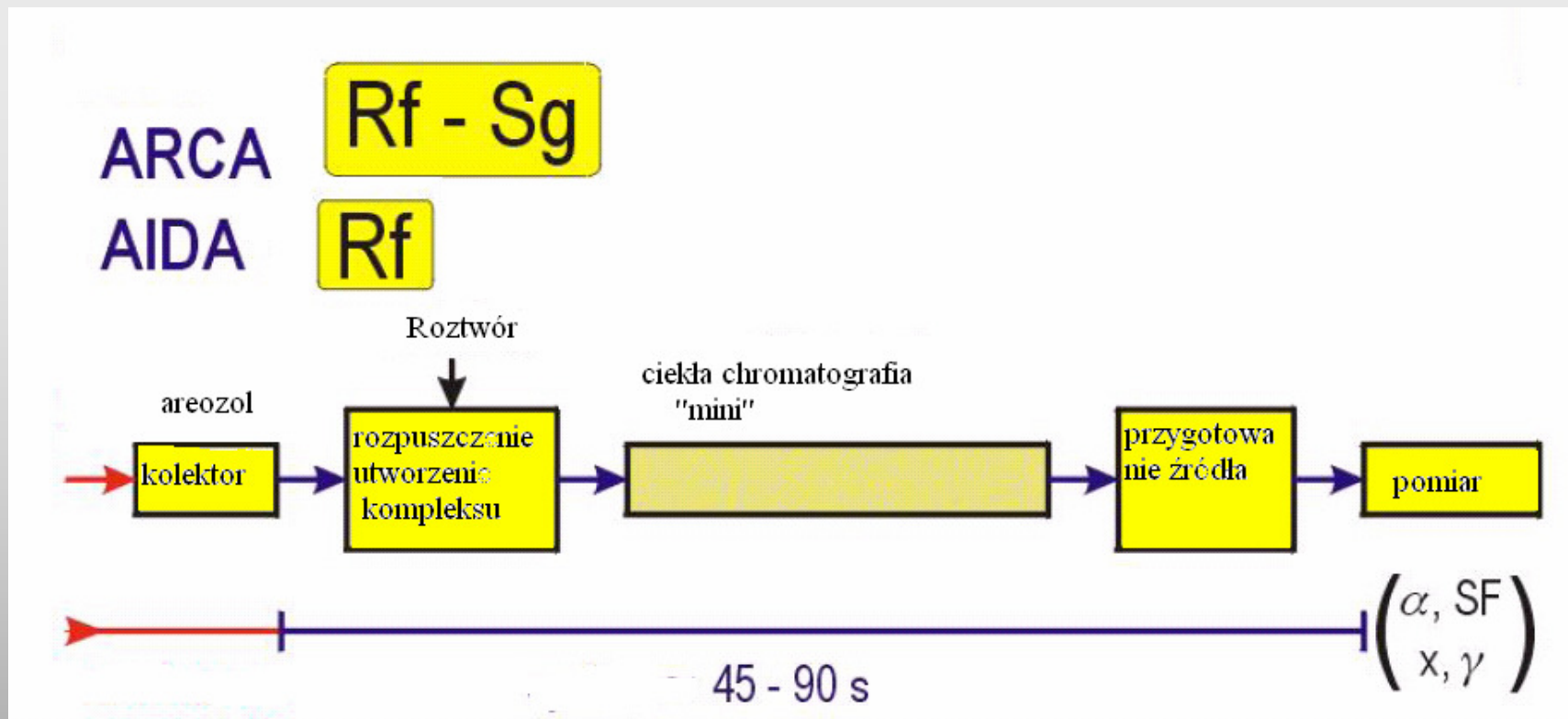
Ciało stałe – gaz

Ciecz – ciecz

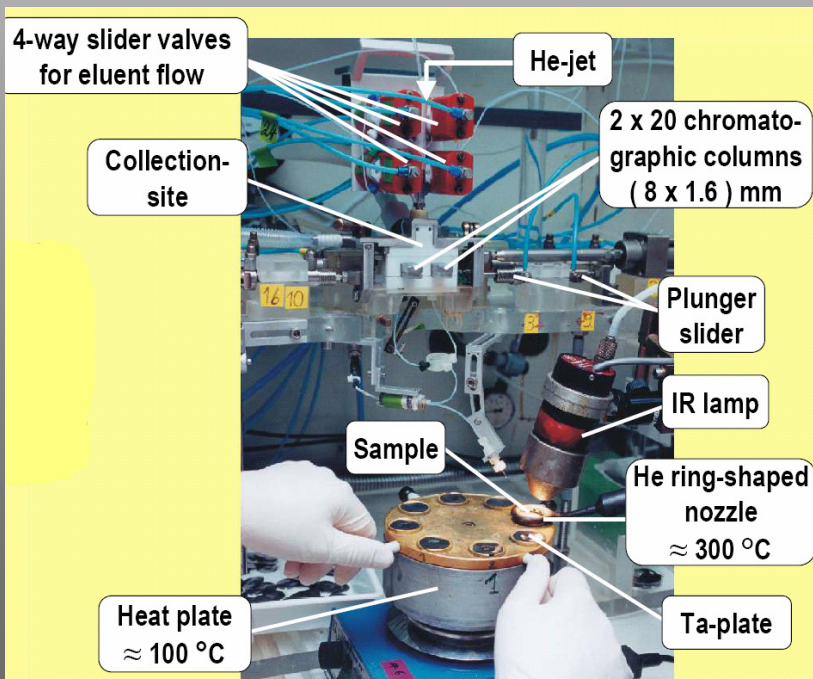
Ciecz- ciało stałe

Techniki badań



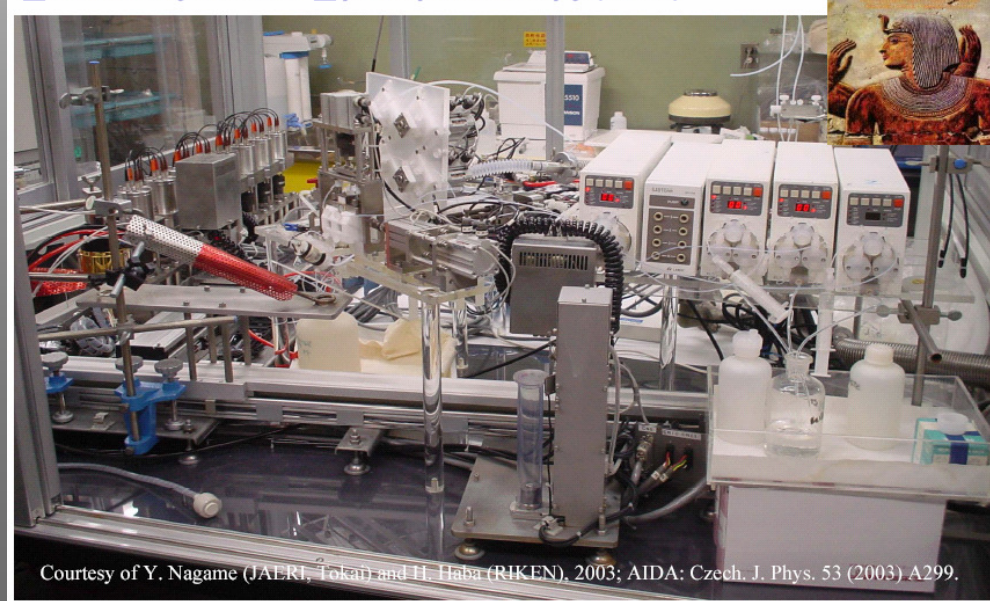


A
R
K
A

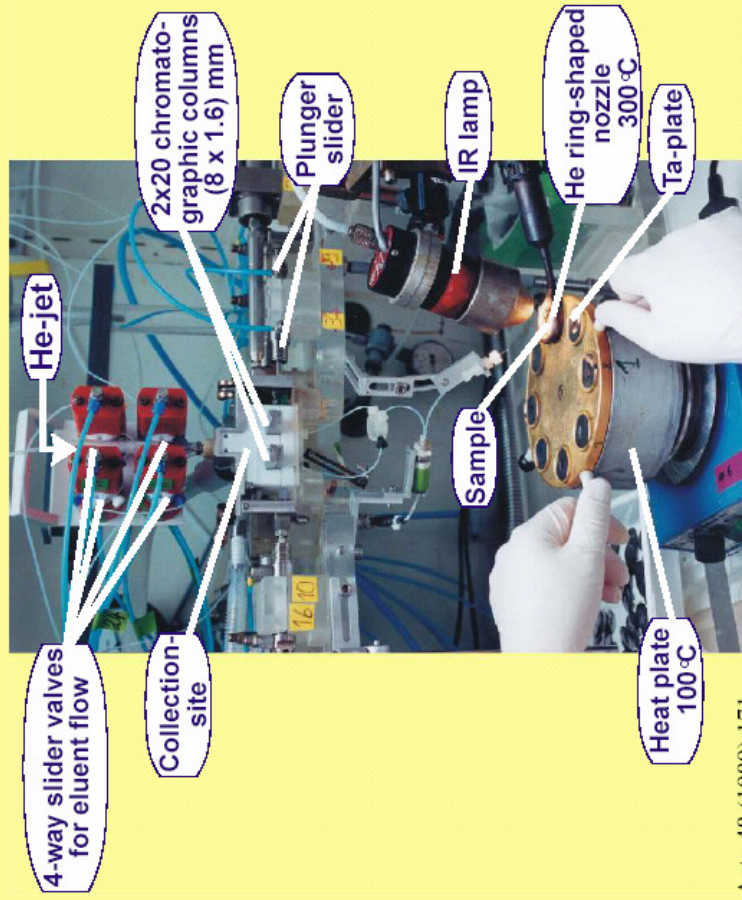


A
I
D
A

Automated ion exchange separation apparatus coupled with the Detection system for Alpha spectroscopy (AIDA)

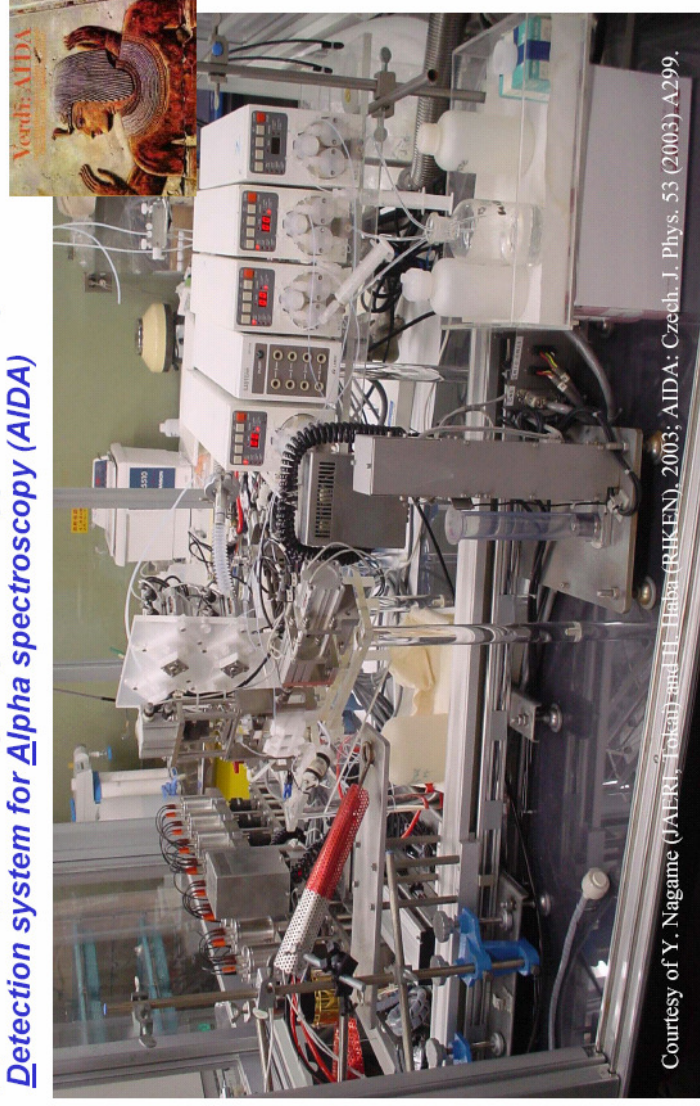


**ARCA -
AUTOMATED
RAPID
CHEMISTRY
APPARATUS**



M. Schädler et al., Radiochim. Acta 48 (1989) 171

**Automated ion exchange separation apparatus coupled with the
Detection system for Alpha spectroscopy (AIDA)**



Courtesy of Y. Nagame (JAERI, Tokai) and H. Haber (RIKEN), 2003; AIDA: Czech. J. Phys. 53 (2003) A299.

Własności chemiczne mendelewu i nobelu

Pierwiastek 101, mendelew zsyntezowano korzystając z cyklotronu przez naświetlanie tarczy ^{253}Es strumieniem cząstek α , pierwiastek 102, nobel, otrzymano przez bombardowanie tarczy ^{244}Cm jonami ^{12}C . Dane eksperymentalne dotyczące tych pierwiastków uzyskano przeprowadzając proste reakcje chemiczne w fazie ciekłej lub gazowej i porównując zachowanie się tych pierwiastków z zachowaniem się ich lżejszych analogów.

Mendelew i nobel zidentyfikowano po raz pierwszy dysponując tylko kilkunastoma krótkożyjącymi atomami. Jednakże później zsyntezowano ich nowe, bardziej trwałe izotopy o czasie połowicznego rozpadu powyżej 1 godziny i w ilościach rzędu tysięcy atomów. Pozwoliło to na pełną w zasadzie identyfikację chemiczną tych pierwiastków. Stwierdzono, że Md może występować na stopniu utlenienia +3 i +2, a No, ze względu na dużą energię orbitali $5f$ jest trwały tylko na stopniu utlenienia +2. Pierwotnie błędnie przypisano odkrycie No zespołowi szwedzkiemu z Instytutu Nobla.

Metodą chromatograficzną wyznaczono promienie jonowe Md^{3+} , Md^{2+} i No^{2+} . Promień jonowy No^{2+} dla liczby koordynacyjnej 6 wynosi 105 pm, co wskazuje na duże podobieństwo No^{2+} do Ca^{2+} ($r_j=100$ pm).

Ze względu na efekt całkowicie zapełnionej powłoki $5f^{14}$ spodziewano się istnienia jonu Md^{+} izoelektronowego z No^{2+} .

Pierwiastek 103, lorens (Lr)

Według hipotezy aktynowcowej położenie Lr w układzie okresowym wskazuje, że pod względem własności chemicznych powinien on być podobny do lutetu - ostatniego lantanowca. W związku z tym można się było spodziewać, że będzie miał konfigurację elektronową - $[Rn]5f^{14}6d7s^2$. Jednakże wielokonfiguracyjne obliczenia metodą Diraca-Focka z uwzględniającą wpływ efektu relatywistycznego wskazują na większe prawdopodobieństwo występowania Lr w konfiguracji $[Rn]5f^{14}7s^27p_{1/2}$. Należałoby więc oczekiwać większego podobieństwa Lr do p elektronowego Tl o konfiguracji $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p$ niż do d elektronowego Lu. Konsekwencją tego powinna być większa lotność atomów Lr, gdyż dla Lu temperatura topnienia wynosi 1655 °C a temperatura wrzenia - 3300 °C, podczas gdy dla Tl odpowiednio 303 °C i 1460 °C. Jednakże dane eksperymentalne uzyskane metodą chromatografii gazowej wykazały, że w warunkach redukujących w temperaturze 1000 °C pary Lr^0 nie adsorbują się ani w kolumnie platynowej, ani w kwarcowej. Wyniki te nie mogły więc rozstrzygnąć, czy lorens ma charakter pierwiastka p czy d elektronowego.

Ze względu na silną relatywistyczną stabilizację elektronów na orbitalu $7s$ można się spodziewać istnienia stabilnego Lr^+ . Oderwanie elektronu $7p_{1/2}$ powinno być stosunkowo łatwe, podczas gdy jonizacja do stopnia utlenienia $+2$ i $+3$ wymaga usunięcia silniej już stabilizowanych elektronów $7s$. Badania w roztworach wodnych z użyciem zautomatyzowanej aparatury chromatograficznej ARCA wykazały jednak, że lorens ulega elucji roztworem α -hydroksymaślanu z kolumny kationitowej w takiej samej objętości, w jakiej eluują się jony Er^{3+} . Wyznaczono promień jonowy Lr^{3+} , który wynosił $88,1 \text{ pm}$.

Dotychczasowe próby uzyskania Lr^+ nie powiodły się, mimo iż do redukcji Lr^{3+} stosowano tak silne reduktory jak Eu^{2+} , Cr^{2+} , czy chlorowodorek hydroksyloaminy. Jego promień orbitalny byłby wyznaczany przez orbital o głównej liczbie kwantowej 7 ($7s$), w wyniku czego promień jonowy Lr^+ powinien wynosić około 200 pm byłby więc większy o 20 pm od promienia największego dotychczas znanego kationu, Fr^+ .

Pierwiastek 104 – rutherford

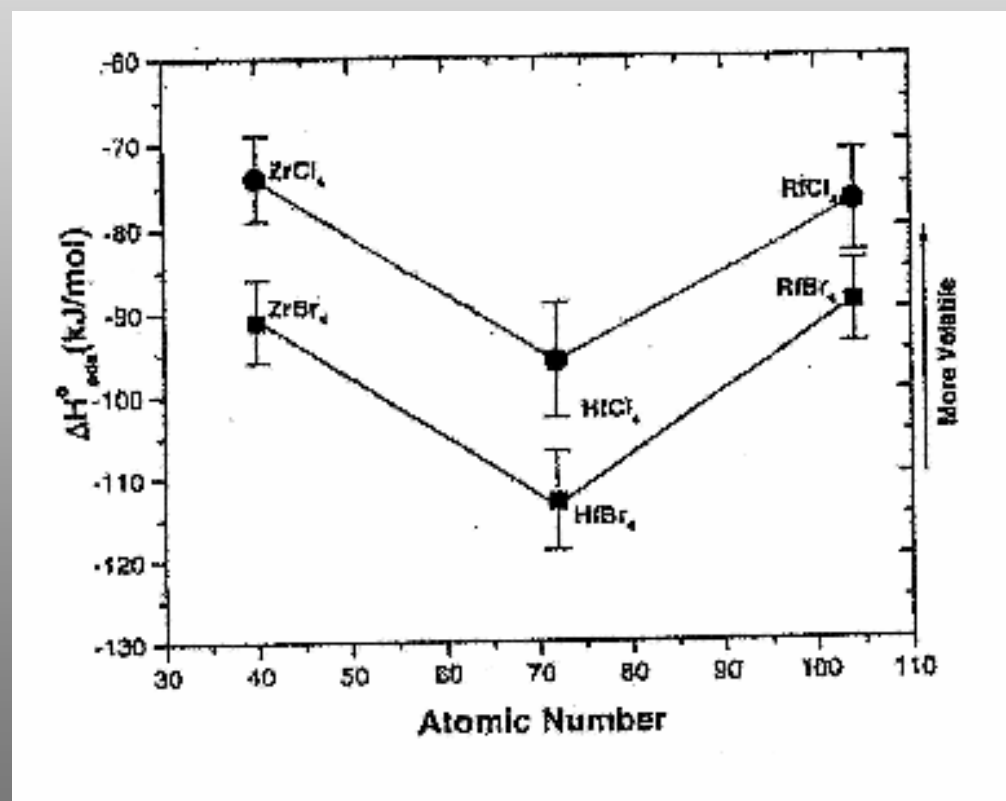
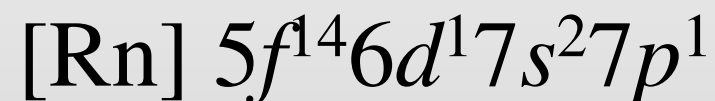
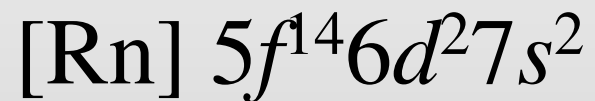
Na podstawie zależności promienia jonowego od promienia orbitalnego najbardziej zewnętrznej podpowłoki wyznaczono promień jonowy Rf^{4+} . Promień Rf^{4+} jest większy jedynie o 3,5 pm od promienia Hf^{4+} . Ponieważ promień Zr^{4+} jest większy jedynie od Hf^{4+} o 1 pm, w dolnej części grupy 4 występują trzy kationy o prawie identycznych promieniach jonowych. Konsekwencją tego zjawiska powinno być duże podobieństwo własności chemicznych Rf^{4+} , Zr^{4+} i Hf^{4+} , szczególnie w związkach o charakterze jonowym, gdzie relatywistyczne stabilizowane orbitale wiążące $7s$ nie odgrywają znacznej roli.

Metodą chromatografii izotermalnej porównano lotność czterochlorków i czterobromków Hf, Rf oraz Po. Stwierdzono zdecydowanie większą lotność halogenków Rf niż Hf, szczególnie bromków.

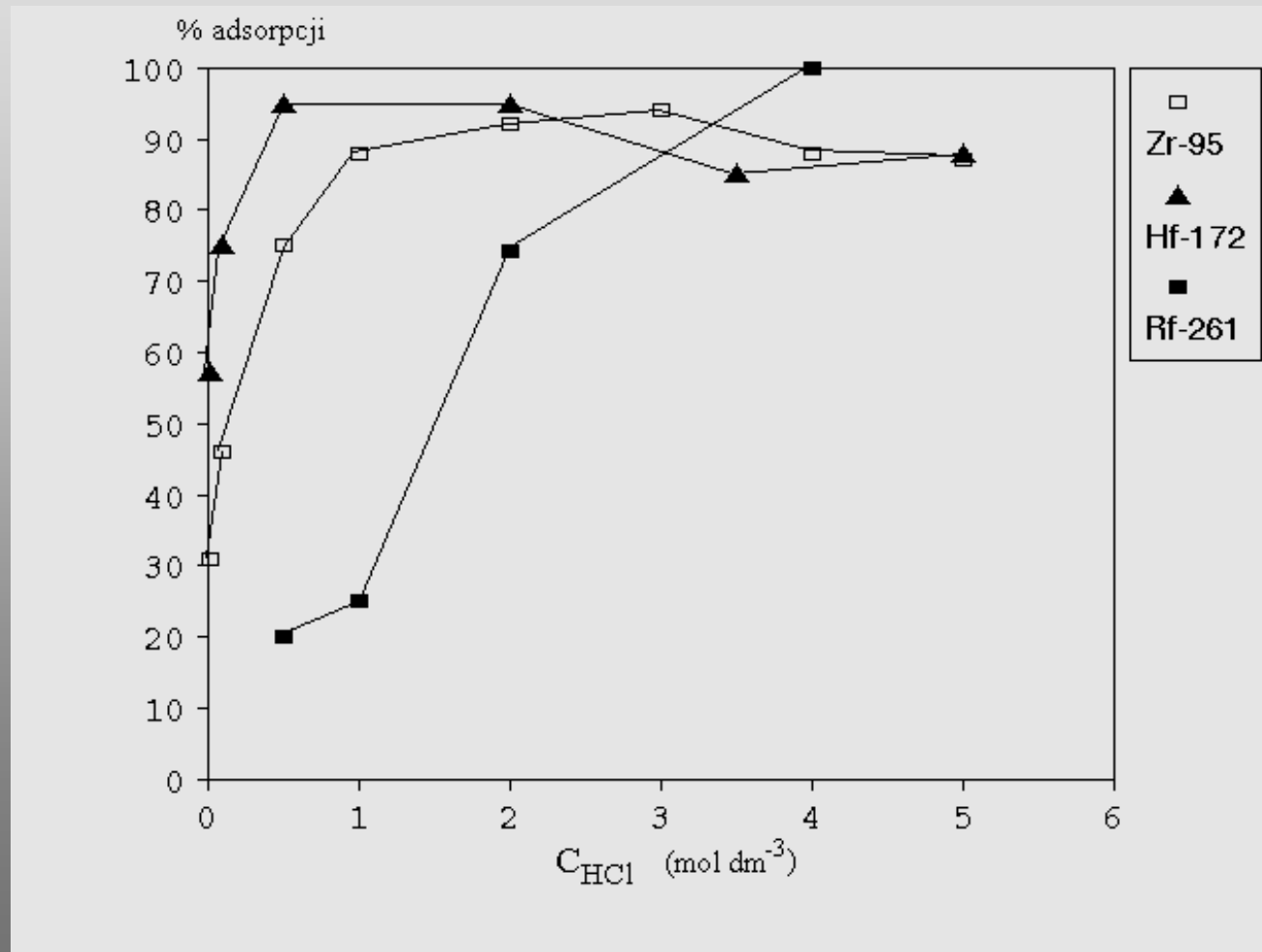
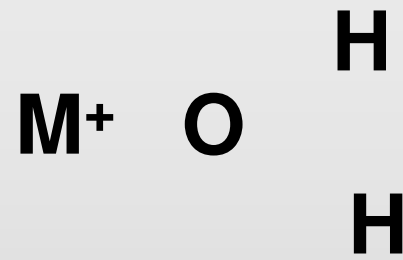
Wykazano, że efekt relatywistyczny powinien powodować większą kowalencyjność wiązań metal-chlor w RfCl_4 niż w HfCl_4 i tym samym większą jego lotność. Ostatnio wyznaczono z dużą dokładnością entalpie adsorpcji

związek	ΔH absorpcji kJ mol^{-1}
ZrCl_4	74
HfCl_4	96
RfCl_4	77

Pierwiastek 104 Rf

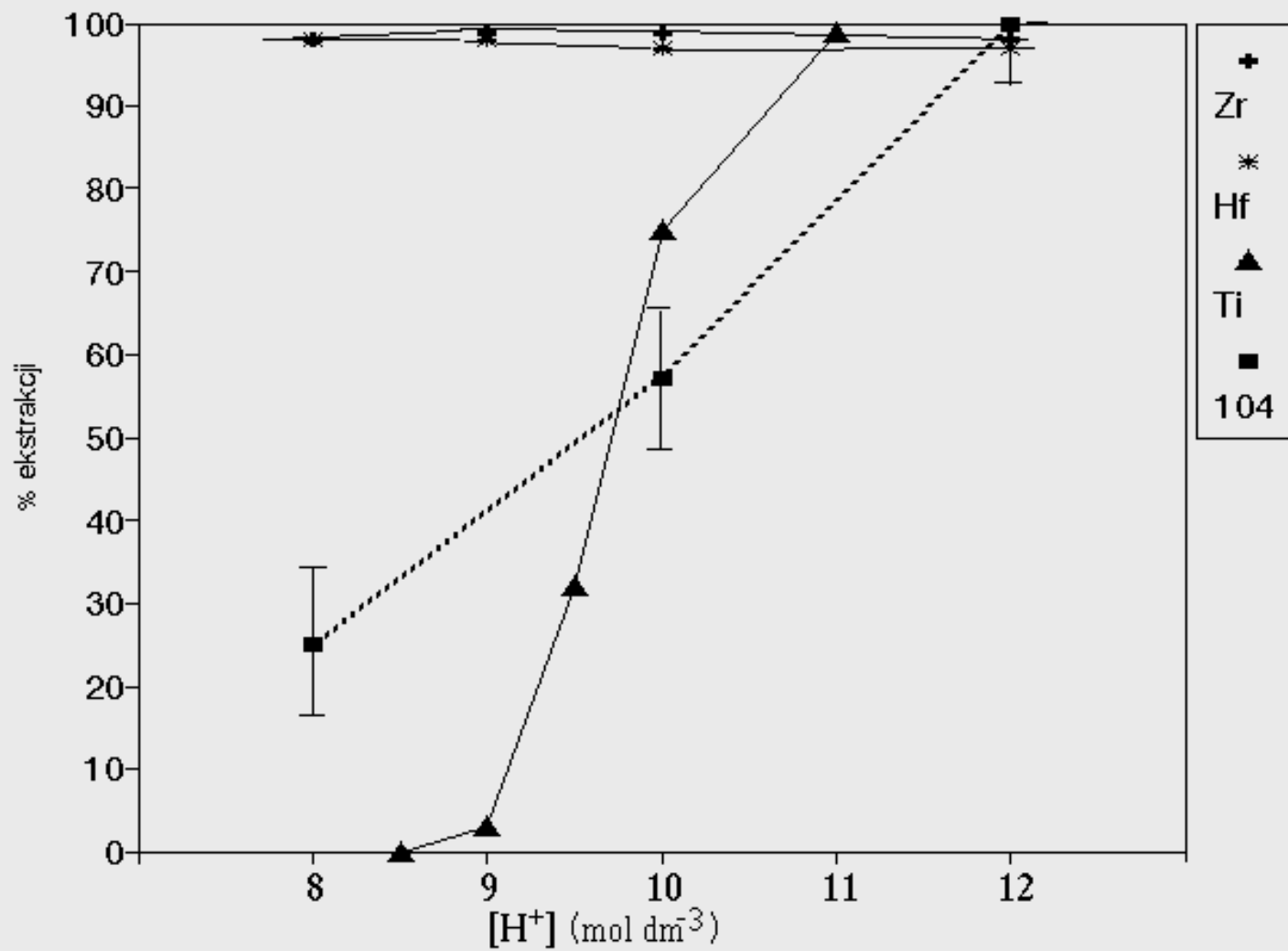


Chromatografia gazowa MCl_4 i MBr_4



Hydroliza w Grupie 4

Ti>Rf>Zr>Hf



Ekstrakcija TBP

Stale hydrolizy

Grupa 11

kation	r_i , pm	pK_{1h}
Cu^+	77	-
Ag^+	115	12
Au^+	137	3.8

Grupa 12

kation	r_i , pm	pK_{1h}
Zn^{2+}	74	8.96
Cd^{2+}	95	10.08
Hg^{2+}	102	3.40

Grupa 13

kation	r_i , pm	pK_{1h}
Ga^{3+}	62.0	3.6
In^{3+}	80.0	4.0
Tl^{3+}	88.5	0.6

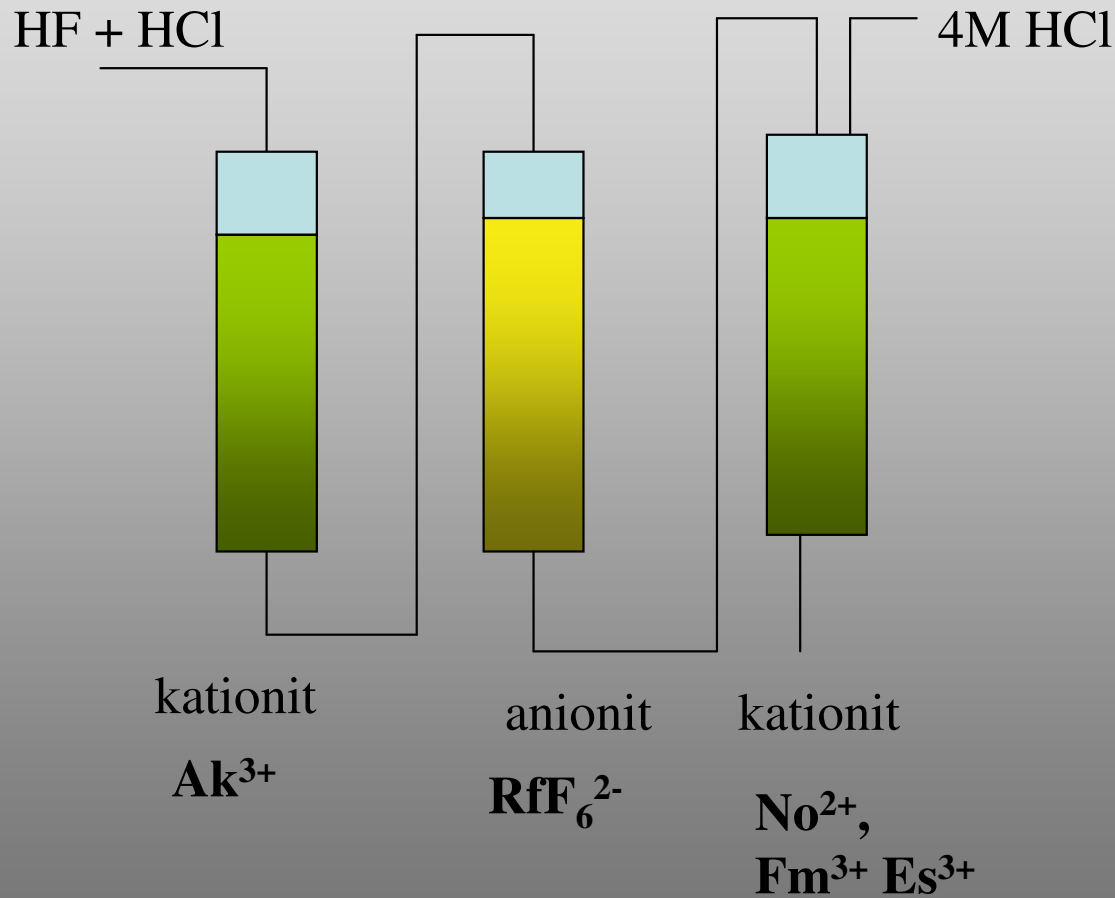
Grupa 2

kation	r_i (pm) (CN=8)	pK_{1h}
Ca^{2+}	112	13,22
Sr^{2+}	126	13,83
Ba^{2+}	142	14,07
Ra^{2+}	148	14,07

Badanie kompleksów fluorkowych

Szeżłowski i wsp.

metoda 3 kolumn jonitowych



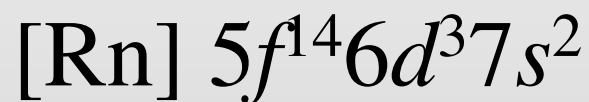
Ekstrakcja TIOA



Kation	r_j (pm)
Zr^{4+}	72
Hf^{4+}	71
Rf^{4+}	74 (79)



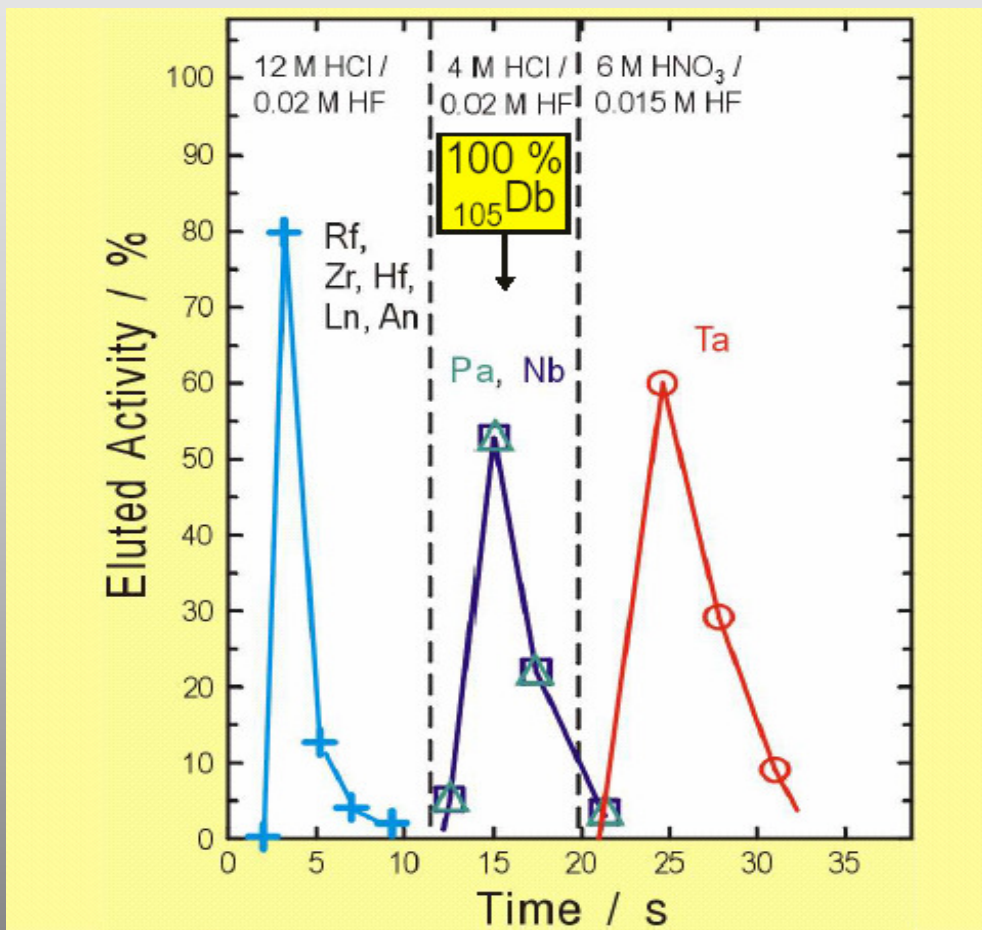
Pierwiastek 105 Db



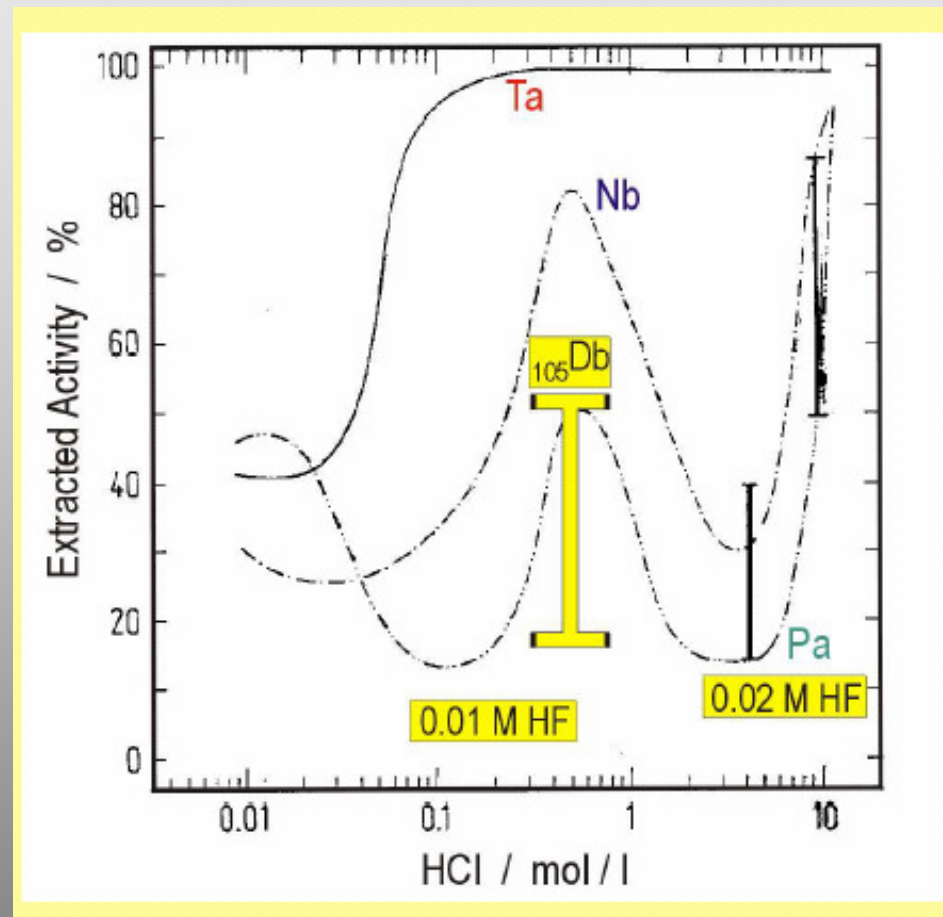
PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

1																	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac ⁺	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	111	112	113	114	115	116		
			104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116		
+ Actinides			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
* Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	

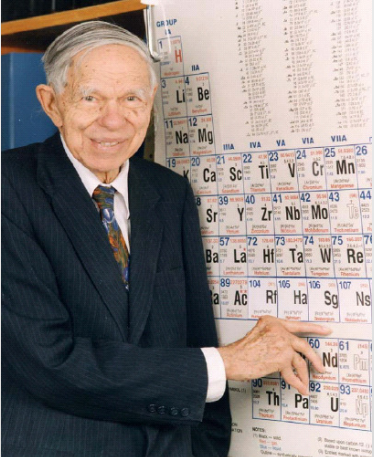
Kompleksy Db^{5+} z F^-



Chromatografia

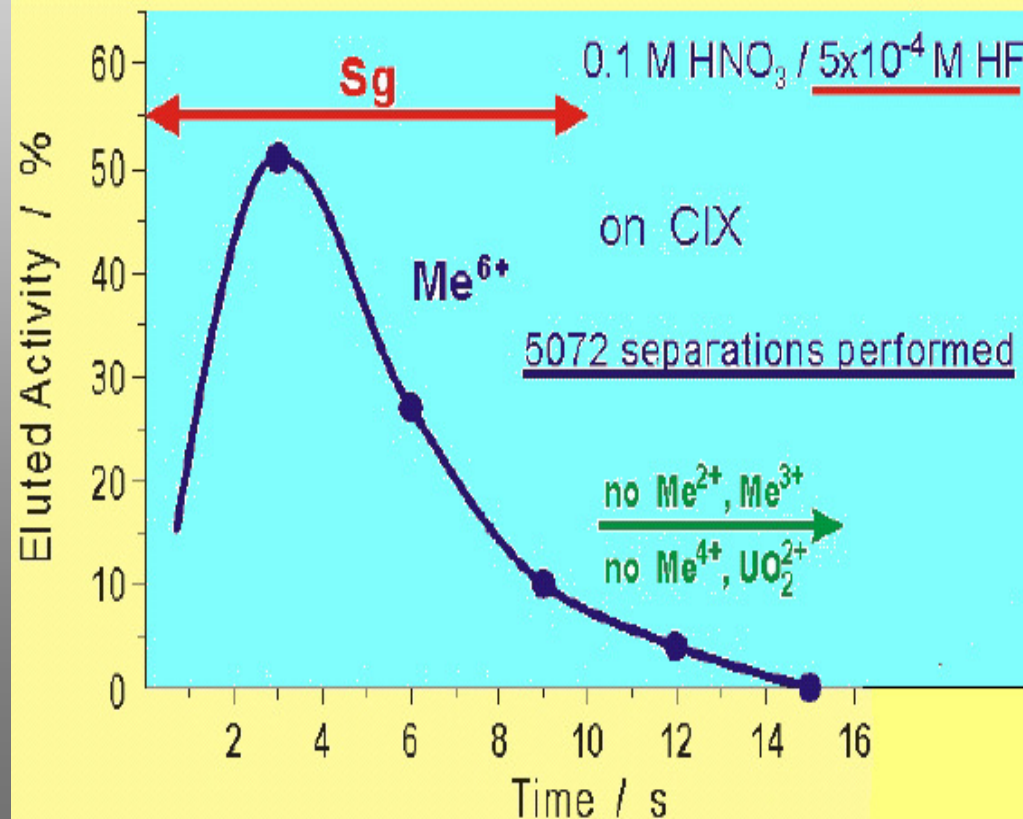
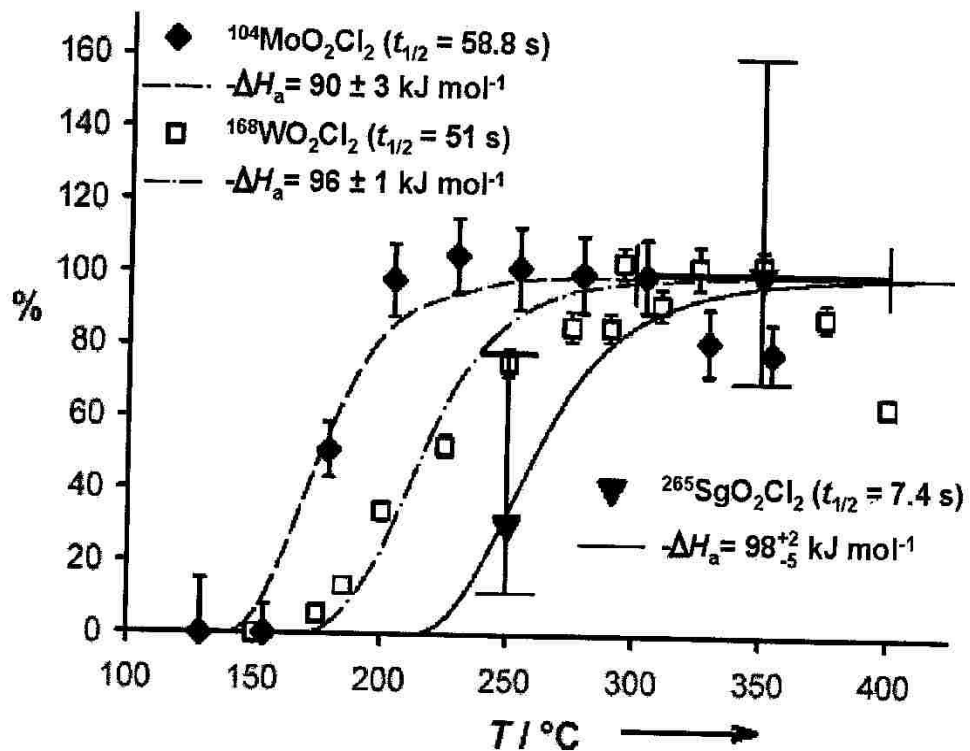


Ekstrakcja

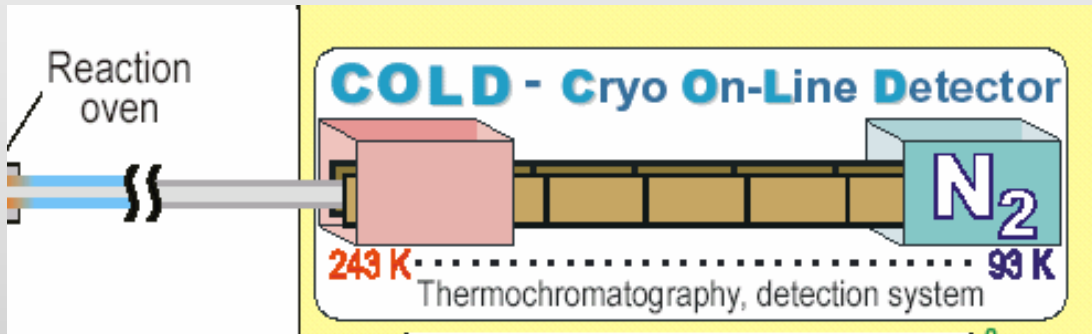


Pierwiastek 106 Sg

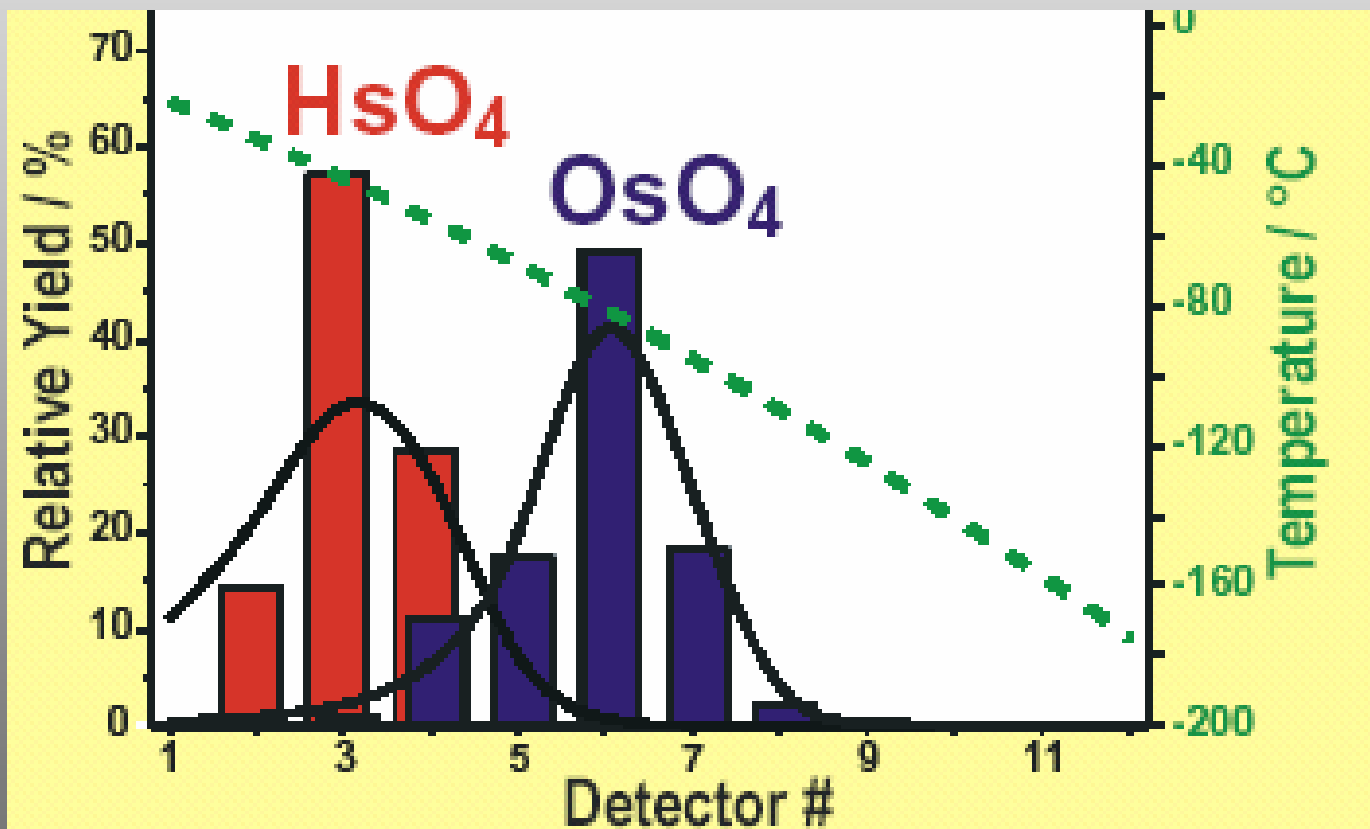
1-2 atomy/dzień



Pierwiastek 108 Hs



Cr	Mn	Fe
Mo	Tc	Ru
W	Re	Os
Sg	Bh	Hs



$^{269,270}\text{Hs}$

Lotność $\text{RuO}_4 < \text{HsO}_4 < \text{OsO}_4$

Pierwiastek 112 eka Hg

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

1	PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS																18			
H 1													B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10		
Li 3	Be 4													Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	
Na 11	Mg 12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36			
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54			
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86			
Cs 55	Ba 56	La* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80									
Fr 87	Ra 88	Ac+ 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108					Mt 109	Ds 110	Rg 111	112 112	113 113	114 114	115 115	116 116	118 118
		+Actinides		Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103			
		*Lanthanides		Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71			

Transactinides = Superheavy Elements



$^{244}\text{Pu} + ^{48}\text{Ca}$

$^{238}\text{U} + ^{48}\text{Ca}$

$^{288}\text{114}$

$^{289}\text{114}$

$^{283}\text{112}$

$^{284}\text{112}$

$^{285}\text{112}$

SF 3 min

α 45s

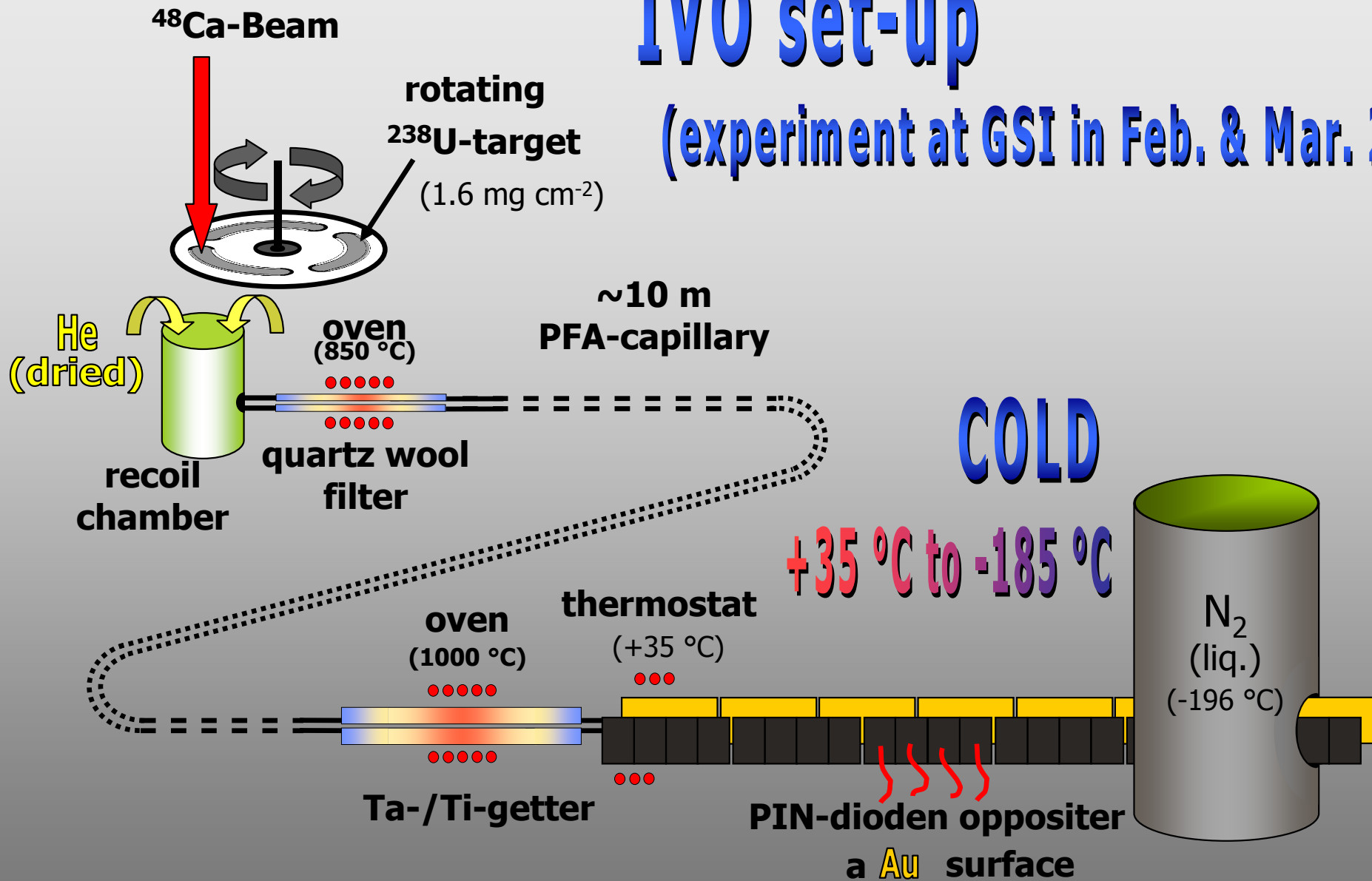
α 11 min

α 3 s

α 21 s

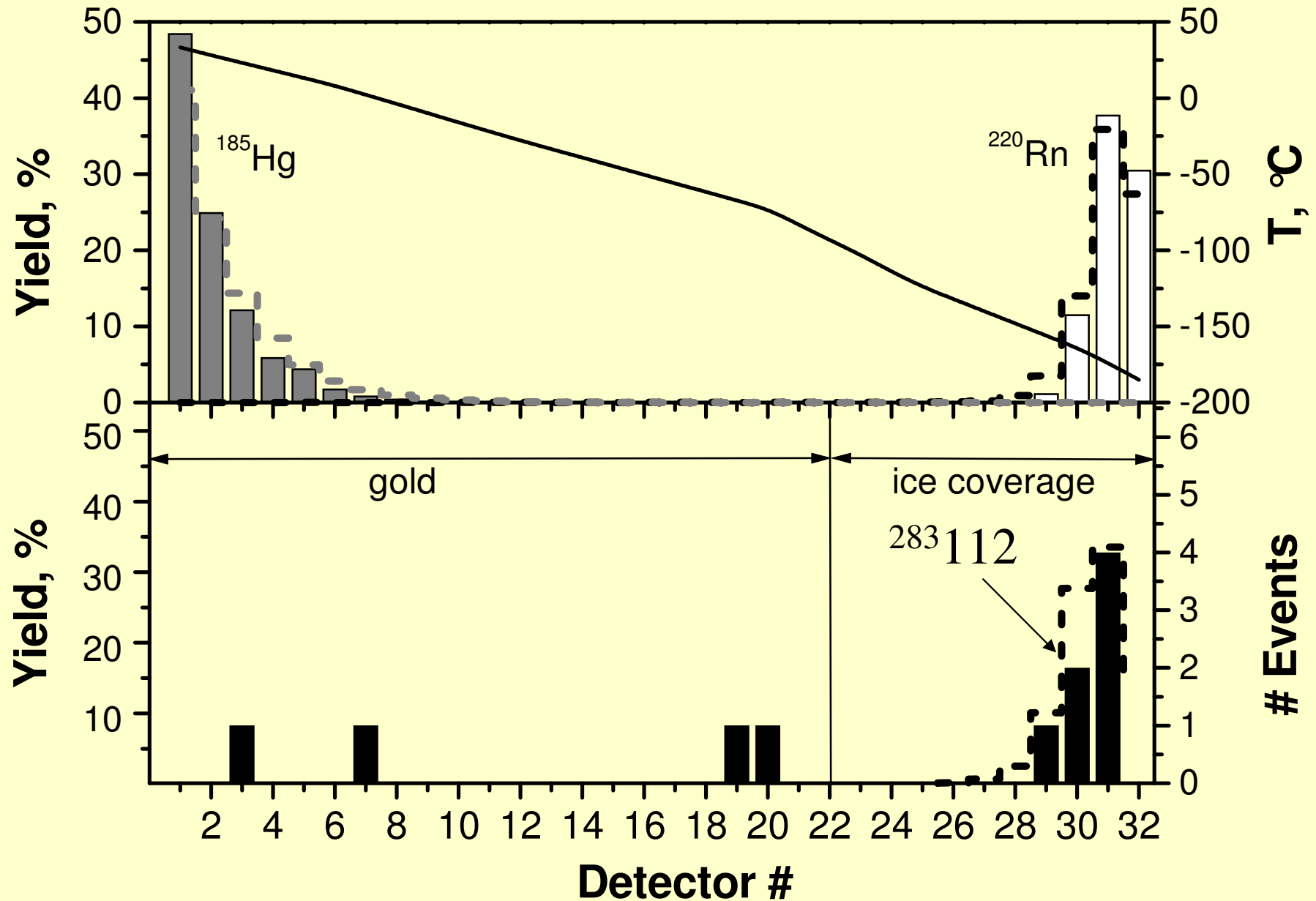
IVO set-up

(experiment at GSI in Feb. & Mar. 2003)



Experiment GSI February-March 2003

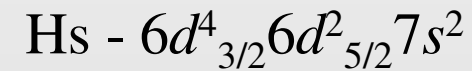
$^{238}\text{U}(^{48}\text{Ca}, 3n)^{283}112$ (SF, 3min)



Własności chemiczne pierwiastków 113-118

Eka Tl	113	$7s^27p_{1/2}$	+1,-1
Eka Pb	114	$7s^27p^2_{1/2}$	+2
Eka Bi	115	$7s^27p^2_{1/2}7p_{3/2}$	+1 + 3
Eka Po	116	$7s^27p^2_{1/2}7p^2_{3/2}$	+2
Eka At	117	$7s^27p^2_{1/2}7p^3_{3/2}$	+3
Eka Rn	118	$7s^27p^2_{1/2}7p^4_{3/2}$	+4

Plany badawcze

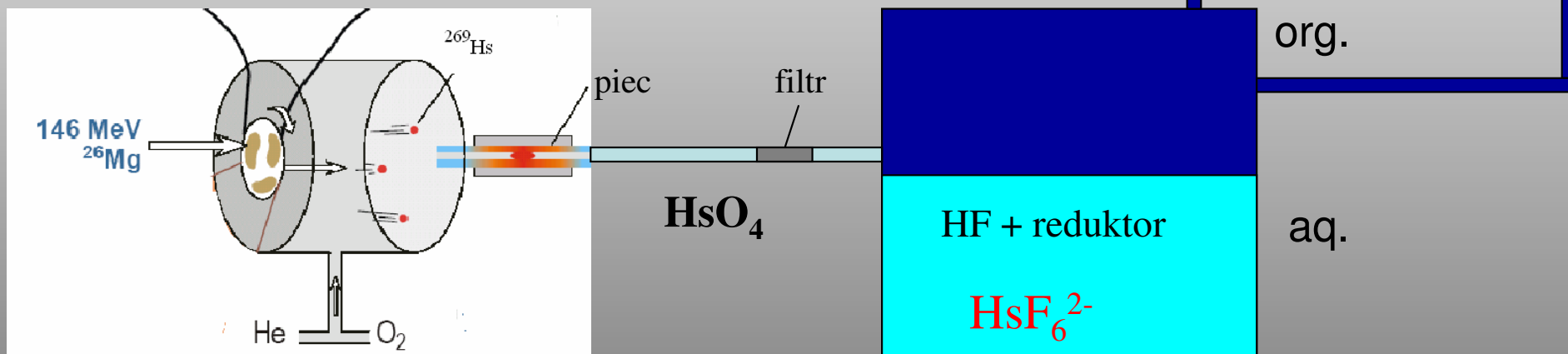


Badanie Hs^{4+} w roztworze

Współpraca z Chalmers TH Goeteborg

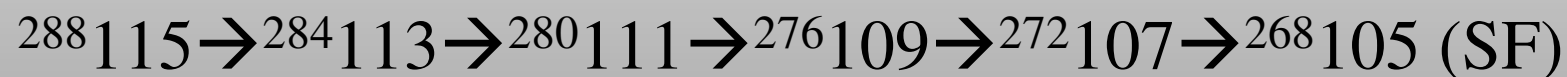
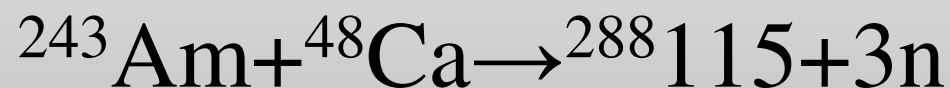
Uniwersytet w Moguncji

Politechnika w Monachium



Badanie własności chemicznych Db^{5+}

$${}_{105}^{268}\text{Db} \quad T_{1/2} = 16_{-6}^{+19} \text{ h}$$



Wysokosprawna chromatografia jonitowa w układzie HCl/HF, kwas α -hydroksyizomasłowy