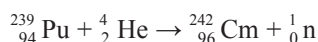


Kiur - pierwiastek znany i nieznan?

Romuald Hassa

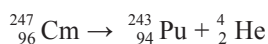
W listopadzie bieżącego roku (2017) obchodzimy 150 rocznicę urodzin Marii Skłodowskiej-Curie. W układzie okresowym pierwiastków znajdują się trzy pierwiastki związane z osobami wielkiej polskiej uczoney i jej męża Piotra Curie: rad i polon – dzieło ich pracy badawczej oraz kiur – pierwiastek o liczbie atomowej 96, nazwany na cześć małżonków Curie.

Kiur (dokładnie izotop 242) został otrzymany po raz pierwszy podczas eksperymentów prowadzonych na przełomie lipca i sierpnia 1944 roku przez Glenna T. Seaborga, Ralpha A. Jamesa i Alberta Ghiorso pracujących na Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley. Izotop ten otrzymano w wyniku bombardowania ^{239}Pu jądrami helu (cząstki α):



Identyfikacji pierwiastka dokonano w Metallurgical Laboratory (obecnie Argonne National Laboratory) Uniwersytetu w Chicago. Jednak informację o jego odkryciu (podobnie jak o nieco później otrzymanym ameryku) podano dopiero w 1945 roku, ponieważ stanowiły część badań Projektu Manhattan, obejmującego m.in. budowę amerykańskiej bomby atomowej. Uczynił to osobiście Glenn Seaborg 11 listopada (na pięć dni przed oficjalną informacją Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego!), gdy jako zaproszony naukowiec odpowiadał na pytania słuchaczy programu radiowego dla dzieci „Quiz Kids”. Pytanie słuchacza brzmiało: Czy w czasie wojny odkryto nowe pierwiastki transuranowe oprócz (odkrytych w 1940 roku – przypis autora) neptunu i plutonu?

Obecnie znamy 21 izotopów promieniotwórczych o liczbach masowych od ^{232}Cm do ^{252}Cm . Masa atomowa kiuru, jako pierwiastka, który nie ma trwałych izotopów, jest opisana masą najtrwalszego (najdłużej żyjącego izotopu) i wynosi 247,07 u; najtrwalszym izotopem jest bowiem ^{247}Cm , z czasem połowicznego rozpadu 15,6 milionów lat. Praktycznie wszystkie izotopy kiuru ulegają rozpadowi α . Przykładowo dla ^{247}Cm :



Kiur nie występuje naturalnie w środowisku, ponieważ czas połowicznego rozpadu najdłużej żyjącego izotopu



Kiur (próbka metalu)
<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/6/69/Curium.jpg>

jest w porównaniu do wieku Ziemi, wynoszącego 4,5 miliarda lat, prawie 300 razy krótszy. Stwierdzono, że kiur występował około 2 miliardów lat temu w naturalnych reaktorach jądrowych, czyli złożach rud uranu, w których doszło w naturalny sposób do łańcuchowej reakcji jądrowej. Istnienie takich naturalnych reaktorów jądrowych potwierdzono jedynie w dwóch miejscach na Ziemi(!) – w pobliżu miejscowości Oklo i Bangombé w Gabonie. Minimalne ilości kiuru można obecnie wykryć na obszarach (np. Atol Enewetak należący do Wysp Marshalla), na których w latach 1945-80 prowadzono testy broni atomowej i termojądrowej.

Kiur jest ostatnim aktywnowcem, którego izotopy można „produkować” w dużych ilościach – nawet do kilograma na rok (kiur-242 i kiur-244). Izotopy ciężkie, ze względu na duże trudności w procesie otrzymywania, wytwarza się w ilościach kilku miligramów. Zwykle z jednej tony zużytego paliwa jądrowego (zawierającego uran lub pluton) otrzymuje się około 20 g kiuru. Badania z użyciem lżejszych izotopów kiuru (242 i 244) są bardzo utrudnione ze względu na ich wysoką aktywność promieniotwórczą związaną ze stosunkowo krótkimi czasami półtrwania, wynoszącymi, odpowiednio, 162,8 dnia i 18,1 roku.

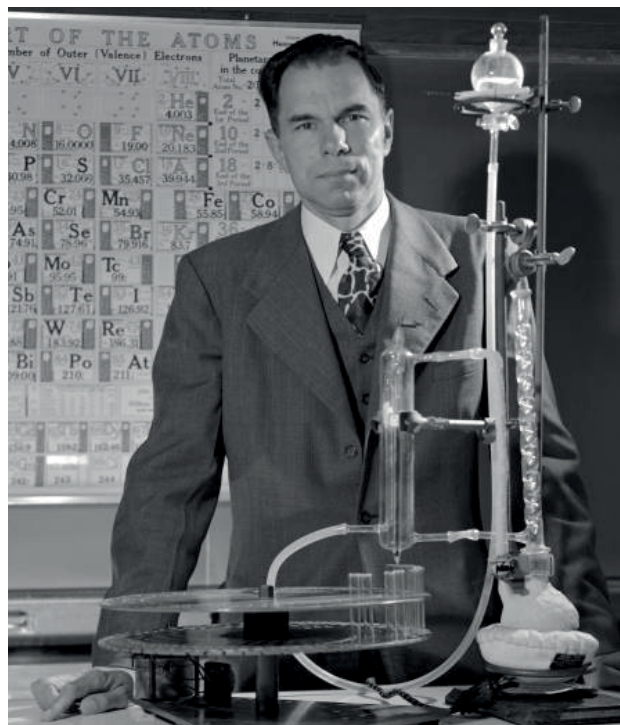
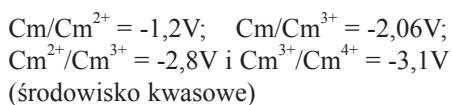
Pierwsze próbki kiuru były tak małe, że identyfikowano je jedynie na podstawie ich aktywności promieniotwórczej. Ze względu na ogromne trudności z wydzieleniem, a następnie rozdzieleniem kiuru i ameryku (a właściwie ich związków) naukowcy pracujący w Berkeley zapro-

ponowiali początkowo następujące nazwy dla tych pierwiastków: ameryk – *pandemonium* (gr. *piekło*) i kiur – *delirium* (łac. *szaleństwo*). W 1947 roku pracujący na Uniwersytecie Kalifornijskim Louis Werner i Isadore Perlman otrzymali możliwe od oznaczenia wagowego ilości wynoszące 30 μg (lub 40 μg) pierwszego związku kiuru – wodorotlenku kiuru(III) zawierającego izotop 242 (izotop powstał podczas bombardowania ameryku-241 neutronami). Metaliczny kiur otrzymali pracujący w Berkeley W. W. Crane, J. C. Wallmann i B. B. Cunningham w 1951 (lub 1952) roku.

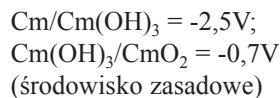
Jak wygląda wolny pierwiastek? Jest srebrzysto-białym metalem z połyskiem, występującym w stałym stanie skupienia. Na powietrzu dość szybko matowieje. Temperatury topnienia i wrzenia wynoszą, odpowiednio, 1345±50°C i około 3100°C. Kiur jest twardym, kowalnym i ciężkim metalem (gęstość wynosi 13,51g/cm³). Opór właściwy wynosi 1,25 μΩ·m. Występuje w postaci trzech odmian alotropowych. α-Cm, trwałe w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem do 23 GPa, krystalizuje w układzie heksagonalnym. W temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem w zakresie 23-43 GPa występuje w formie β-Cm (krystalizującej w układzie regularnym). Pod ciśnieniem w zakresie 43-52 GPa kiur istnieje jako γ-Cm (układ rombowy). Ze względu na dużą aktywność promieniotwórczą kiur świeci w ciemności na purpurowo.

Najtrudniejszym etapem w procesie otrzymywania czystego metalu z zużytego paliwa jądowego poddane bombardowaniu cząstkami α, jest oddzielenie związków kiuru od ameryku. Do tego celu stosuje się obecnie proces działania ozonem na zawieszinę wodorotlenków obu pierwiastków na III stopniu utlenienia w wodnym roztworze wodorowęglanu sodu. W wyniku utleniania tylko ameryk tworzy rozpuszczalne w wodzie związki kompleksowe na wyższym stopniu utlenienia, zaś niezmienny wodorotlenek kiuru(III) oddziela się przez odwirowanie. Czysty metal otrzymuje się przez redukcję fluorku kiuru(III) litem lub barem w aparaturze wykonanej z tantalu lub wolframu (w 1951 zredukowano fluorek kiuru(III) barem). Inną metodą jest redukcja tlenku kiuru(IV) za pomocą stopu Mg-Zn w stopionym chlorku lub fluorku magnezu.

Konfiguracja elektronowa kiuru w stanie podstawowym to [Rn]5f⁷6d¹7s². Taki rozkład elektronów sprawia, że kiur należy do aktywnowców. Promień atomowy: 174 pm, (szacunkowo); promień jonu Cm²⁺: 119 pm, Cm³⁺: 97 pm a jonu Cm⁴⁺: 85 pm. Kiur jest aktywny chemicznie (elektroujemność w skali Paulinga wynosi 1,28); jego aktywność jest zbliżona do aktywności powszechnie znanego manganu i mniej znanego gadolinu. Występuje na II (b. rzadko), III (najtrwalszy, ze względu na trwałą konfigurację 5f⁷), IV i VI (b. rzadko) stopniu utlenienia. Potencjały standardowe wynoszą odpowiednio:



Glenn T. Seaborg
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/58/Seaborg_in_lab.jpeg

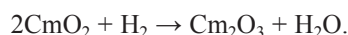


Kiur rozkłada wodę z wydzieleniem wodoru i szybko roztwarza się w rozcieńczonych kwasach przechodząc na III stopień utlenienia. W kwasie azotowym(V) ulega pasywacji pokrywając się warstewką CmO₂.

Kiur tworzy cztery tlenki: CmO, Cm₂O₃, CmO₂ oraz CmO₃. Trzy z nich – CmO, Cm₂O₃, CmO₂ – tworzą się podczas bezpośredniej, bardzo łatwo zachodzącej, reakcji metalu z tlenem (z powietrza). Początkowo powstaje CmO, który przechodzi w temperaturze pokojowej w Cm₂O₃, a ten w podwyższonej temperaturze w CmO₂. Rozdrobniony metal jest piroforyczny. Tlenek kiuru(IV) CmO₂ można otrzymać także podczas ogrzewania szczawianu, azotanu(V) lub wodorotlenku kiuru(III) w tlenie. Związek ten ma czarną barwę i krystalizuje w układzie regularnym. Po ogrzaniu do temperatury 600-650°C pod bardzo silnie zmniejszonym ciśnieniem (0.01Pa; praktycznie próżnia) rozkłada się do białego tlenku kiuru(III), Cm₂O₃ i tlenu:



Tlenek ten można otrzymać także przez redukcję CmO₂ wodorem:



Tlenek Cm₂O₃ charakteryzuje się temperaturą topnienia wynoszącą około 2270°C. Znane są również tlenki miesza-

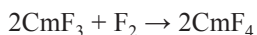


Albert Ghiorso
https://pl.wikipedia.org/wiki/Albert_Ghiorso#/media/File:Albert_Ghiorso_ca_1970.jpg

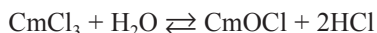
ne o wzorze $M^{II}Cm^{IV}O_3$, gdzie M to np. bar. Tlenek CmO_3 można otrzymać przez utlenianie wodoru CmH_3 w tlenie, w podwyższonej temperaturze. Innym, oprócz tlenku CmO_3 , przykładem związków kiuru na VI stopniu utlenienia są związki zawierające jon kiurylowy(VI): CmO_2^{2+} . Związki te są bardzo silnymi utleniaczami; łatwo utleniają jod, brom, chlor i siarkę oraz liczne metale, w tym złoto; reakcje mogą przebiegać

wybuchowo! Istnieją doniesienia o otrzymaniu CmO_4 , jednak eksperymentalnie nie potwierdzono tego faktu.

Biały, słabo rozpuszczalny w wodzie fluorek kiuru(III) (CmF_3) powstaje w reakcji strącania lub reakcji wodorotlenku kiuru(III) z HF. Temperatura topnienia fluorku wynosi $1406 \pm 20^\circ C$. Natomiast brązowy CmF_4 można otrzymać wyłącznie w reakcji fluorku kiuru(III) z fluorem:



Znane są również mieszane fluorki kiuru(IV) o wzorze $M^I_7Cm_6F_{31}$, $M^I_2CmF_6$ i $M^I CmF_5$, gdzie M to atom litowca. Biały chlorek kiuru(III) ($CmCl_3$) otrzymuje się w reakcji wodorotlenku kiuru(III) z gazowym, suchym chlorowodorem. Chlorek krystalizuje w układzie trygonalnym i topi się w temperaturze $695^\circ C$. Z chlorku można otrzymać bezbarwny bromek kiuru(III), o temp. top. $625^\circ C$ lub bezbarwny jodek kiuru(III) w reakcji z odpowiednią solą amonową w temperaturze $400-450^\circ C$. Pary chlorku kiuru(III) łatwo hydrolizują w temperaturze $500-600^\circ C$ do $CmOCl$ (proces jest odwracalny):



Istnieją doniesienia o otrzymaniu CmF_6 i $CmOF_3$, jednak eksperymentalnie nie potwierdzono tego faktu.



Marie i Piotr Curie
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/6c/Pierre_and_Marie_Curie.jpg

Związki o wzorach $Cm^{III}_2A_3$ i $Cm^{III}E$, gdzie A = S, Se, Te, a E = N, P, As, Sb otrzymano w reakcji metalicznego kiuru lub wodoru CmH_3 z parami odpowiedniego pierwiastka w podwyższonej temperaturze.

Kiur tworzy dość dużą grupę soli kwasów nieorganicznych i organicznych, np.: azotowego(III) i azotowego(V), siarkowego(IV) i siarkowego(VI), węglowego, fosforowego(V), octowego, szczawowego. Roztwory wodne zawierające jony Cm^{3+} są bladezielone, a jony Cr^{4+} – bladeżółte. Jony Cm^{3+} tworzą połączenia m.in. z mocznikiem, fluoresceiną i trifosforanem(V) adenozy. Związki kompleksowe wykazują silną fluorescencję (barwa emitowanego światła jest żółto-pomarańczowa).

Kiur stosowany jest między innymi w RTG (ang. radioisotope thermoelectric generator), czyli termoelektrycznym generatorze radioizotopowym, a więc urządzeniu wykorzystującym ciepło generowane przez rozpad promieniotwórczy do zasilania przyrządów pracujących bez dostępu do innych źródeł mocy, np. w sondach kosmicznych, automatycznych stacjach meteorologicznych i świecących bojach morskich. Sole kiuru wydzielają znaczne ilości ciepła (np. izotop ^{242}Cm – 122 W/g, izotop ^{243}Cm – 1,6 W/g, a izotop ^{244}Cm – 2,8 W/g), dlatego kiur jest/może być wykorzystywany także do ogrzewania skafandrów kosmonautów i nurków. ^{242}Cm jest stosowany do otrzymywania izotopu plutonu ^{238}Pu oraz, podobnie jak ^{244}Cm , jako źródło cząstek α (np. w spektrometrach promieniowania rentgenowskiego emitowanego przez próbki stałe pod wpływem promieniowania α (ang. Alpha Particle X-ray Spectrometer; APXS, stosowany podczas badań powierzchni Marsa). Izotopy kiuru wykorzystuje się do otrzymywania kolejnych pierwiastków układu okresowego, takich jak: kaliforn, seaborg, has i livermorium. Cena 1 mg kiuru (w zależności od izotopu) wynosi około 200 \$.

Kiur jest bardzo niebezpieczny dla zdrowia człowieka, szczególnie po dostaniu się do wnętrza organizmu; odkłada się w wątrobie i kościach, dokładnie w szpiku. Dawka śmiertelna ^{244}Cm dla człowieka o masie 70 kg wynosi około 80 μg .

dr Romuald Hassa
 ZSO nr 15 Sosnowiec

LITERATURA

- [1] G. J. Lumetta, M. C. Thompson, R. A. Penneman, P.G. Eller, *Curium* [w]: *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, red. L. R. Morss, N. Edelstein, J. Fuger; Springer; Dordrecht; 2010; t. 3; s. 1397-1443.
- [2] (<http://radchem.nevada.edu/classes/rdch710/files/curium.pdf>)
- [3] R. J. Abergel, E. Ansborlo, *Curium curium*, *Nature Chemistry* 8, 516 (2016).
- [4] (<http://www.nature.com/nchem/journal/v8/n5/full/nchem.2512.html>)
- [5] T. Grey, *Wielka księga pierwiastków, z których zbudowany jest wszechświat*; Bellona; Warszawa; 2009; s.220-221.
- [6] <https://www.webelements.com/curium>
- [7] <http://www.chemicool.com/elements/curium.html>
- [8] <https://en.wikipedia.org/wiki/Curium>; https://en.wikipedia.org/wiki/Isotopes_of_curium; [https://en.wikipedia.org/wiki/Curium\(III\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Curium(III)_oxide)
- [9] https://pl.wikipedia.org/wiki/Naturalny_reaktor_j%C4%85drowy