

LA QUÍMICA DE LOS ELEMENTOS TRANSACTÍNIDOS

F. Monroy-Guzman¹, D. Trubert² and C. Le Naour²

¹ININ, km 36.5 Carr. Mexico-Toluca, 52045 México

²IPN (IN2P3-CNRS-UPS), Radiochemistry, BP1, 91406 Orsay Cedex France

1. RESUMEN

De acuerdo a la tabla periódica de Mendeléev, los elementos transactínidos ($103 < Z < 112$) ocuparían los lugares correspondientes a la capa electrónica 6d, detentando posiblemente propiedades químicas muy similares a las de sus homólogos de los periodos quinto y sexto de la tabla periódica. Sin embargo, cálculos relativistas sugieren la desviación de las propiedades químicas de estos elementos, causada por cambios en sus estructuras electrónicas. La verificación de estas suposiciones enfrenta numerosas limitaciones prácticas, dado que, sólo unos cuantos átomos de estos elementos pueden ser producidos mediante aceleradores de partículas. Asimismo, los isótopos conocidos de estos elementos poseen vidas medias del orden de segundos o microsegundos, por lo que, el estudio de sus propiedades químicas demanda la utilización de métodos eficientes, rápidos y muy selectivos. Para ilustrar los mecanismos, sistemas, dispositivos y artificios necesarios para el estudio de las propiedades químicas de estos elementos, se presenta el estudio de un caso particular, el ^{261}Rf , producido a partir de la reacción nuclear $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, 5n)^{261}\text{Rf}$, e identificado mediante sus descendientes el ^{253}Fm y el ^{253}Es . Sus propiedades químicas son determinadas mediante un dispositivo especial (RACHEL), basado en la puesta en solución de los productos de la reacción nuclear y su separación mediante un sistema de tres columna cromatográficas.

2. INTRODUCCIÓN

Se conoce como elementos transactínidos, a los elementos con Z superior a 103, es decir, con un número atómico mayor al laurencio (Lr), último elemento perteneciente al grupo de los actínidos y tierras raras. De acuerdo a la secuencia de la clasificación periódica de Mendeléev, los elementos transactínidos ocupan probablemente los lugares correspondientes al bloque d, pertenecientes a los metales de transición, cuya estructura electrónica exterior sería $7s^2 6d$ (Fig.1), y detentando propiedades químicas similares a sus homólogos más ligeros. Sin embargo, cálculos relativistas han sugerido la alteración de dichas propiedades, provocadas por efectos relativistas, que causarían modificaciones en la estructura electrónica de los átomos pesados, como es el caso de los transactínidos, y por consiguiente en sus propiedades químicas [1,2,3]. El esclarecimiento de las posibles alteraciones de las propiedades químicas de los elementos transactínidos, con respecto de sus homólogos en la tabla periódica, detenta numerosos problemas experimentales, dado que, estos elementos son producidos de manera sintética (Tabla 1), a partir de aceleradores de partículas, con un rendimiento de producción de apenas unas cuantas decenas o cientos de átomos, que viven apenas algunos segundos o microsegundos (Fig.2). De manera que, el estudio de sus propiedades químicas exige la aplicación de métodos rápidos, selectivos y que puedan ser aplicados a la escala de indicadores ($< 10^{-8}$ g or $< 10^{-10}$ M) [2,3]. Técnicas como la extracción líquido-líquido, la cromatografía de intercambio iónico o la termocromatografía de gases, satisfacen plenamente estas exigencias y son utilizadas para este tipo de estudios [2]. No obstante, gran parte del trabajo experimental previo a la realización de los estudios sobre las propiedades químicas de los elementos transactínidos, está basado en experiencias preliminares con sus elementos homólogos [5]. Esto permite, por una parte, determinar las condiciones experimentales óptimas para realizar los estudios de las propiedades químicas de los elementos transactínidos, y por otra parte, comparar el comportamiento químico de los transactínidos y sus homólogos, bajo las mismas condiciones experimentales.

The periodic table is color-coded and labeled with orbital types and group names:

- s**: Groups 1 and 2 (H, He).
- p**: Groups 13-18 (NO METALES).
- d**: Groups 3-10 (METALES DE TRANSICIÓN).
- f**: Groups 7-14 (LANTÁNIDOS and ACTÍNIDOS).

Key groups and elements highlighted:

- NO METALES** (purple): B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl, Ar.
- METALES DE TRANSICIÓN** (red): Groups 3-10.
- LANTÁNIDOS** (green): Groups 7-14, rows 5-6.
- ACTÍNIDOS** (green): Groups 7-14, row 7.

Figura 1. TABLA PERIODICA DE LOS ELEMENTOS

Elemento	Reacción(s) de Producción	Método de Identificación	año
rutherfordio (Rf)	$^{249}\text{Cf}(^{12}\text{C},4n)^{257}\text{Rf}$ $^{249}\text{Cf}(^{13}\text{C},3n)^{259}\text{Rf}$	Correlación Padre-hijo	1969
Dubnio (Db)	$^{249}\text{Cf}(^{15}\text{N},4n)^{260}\text{Db}$	Correlación Padre-hijo	1970
seaborgio (Sg)	$^{249}\text{Cf}(^{18}\text{O},4n)^{263}\text{Sg}$	Correlación Padre-hijo-nieto	1974
bohrio (Bh)	$^{209}\text{Bi}(^{54}\text{Cr},n)^{262}\text{Bh}$	Separación por velocidad	1981
hassio (Hs)	$^{208}\text{Pb}(^{58}\text{Fe},n)^{265}\text{Hs}$	Separación por velocidad	1984
meitnerio (Mt)	$^{209}\text{Bi}(^{58}\text{Fe},n)^{266}\text{Mt}$	Separación por velocidad	1982
110 (sin nombre)	$^{209}\text{Bi}(^{59}\text{Co},n)^{267}\text{110}$ $^{208}\text{Pb}(^{62,64}\text{Ni},n)^{269,271}\text{110}$ $^{244}\text{Pu}(^{34}\text{S},5n)^{273}\text{110}$	Separación por masa Separación por velocidad Separación por retroceso	1991 1994 1995
111 (sin nombre)	$^{209}\text{Bi}(^{64}\text{Ni},n)^{272}\text{111}$	Separación por velocidad	1994
112 (sin nombre)	$^{208}\text{Pb}(^{70}\text{Zn},n)^{277}\text{112}$	Separación por velocidad	1996

Tabla 1. SINÓPSIS DE PRODUCCIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LOS ELEMENTOS TRANSACTÍNIDOS [4]

Con el fin de ilustrar la naturaleza de este tipo de investigaciones, se describe en particular el estudio del comportamiento del rutherfordio ($Z = 104$), en resinas de intercambio aniónico en medio fluorhídrico. Estos estudios fueron realizados en el Instituto de Física Nuclear, de la Universidad de París, por el grupo de los doctores M. Hussonnois y D. Trubert, en el sistema denominado RACHEL [6,7].

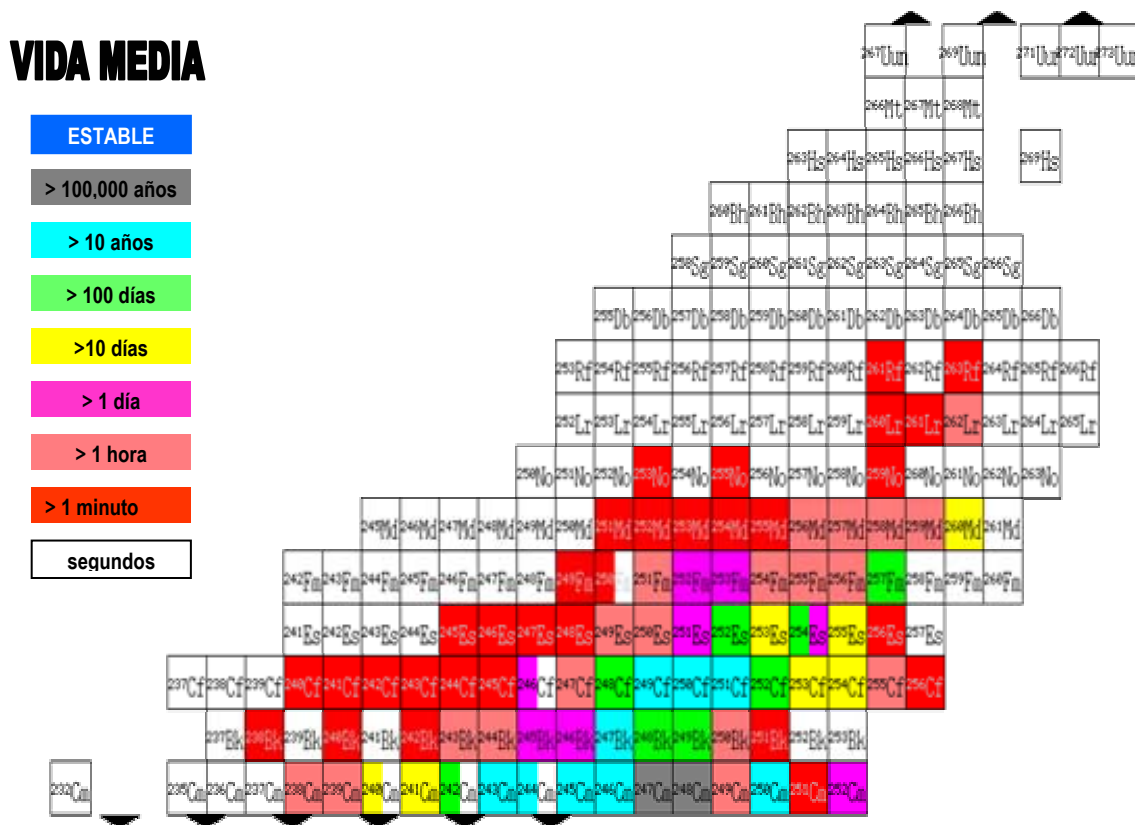


Figura 2. TABLA DE RADIONÚCLIDOS PARA TRANSACTÍNIDOS Y ACTÍNIDOS PESADOS

2. GENERALIDADES

El Rf puede considerarse como un metal de transición, perteneciente al grupo del Ti, Zr y Hf, de acuerdo a la periodicidad de la tabla de Mendeléev (Fig.1), con propiedades físico-químicas muy similares a las de sus homólogos Zr y Hf. De manera que, el estudio del comportamiento químico del Rf descansa básicamente en la comparación de sus característica químicas con las de sus homólogos.

El estudio de las propiedades químicas del Rf reposan fundamentalmente en el siguiente principio: un blanco de un actínido pesado (Pu, Cm, Cf) es bombardeado repetidas veces por un haz de iones (^{18}O , ^{19}F , ^{22}Ne , ^{12}C), durante un tiempo ligeramente superior a la vida media del isótopo producido. Al final de la irradiación, operaciones sucesivas de disolución, separaciones químicas y preparación de fuentes α , son efectuadas rápidamente a fin de identificar el isótopo del Rf por espectrometría α [5,8]. Es posible también identificar el isótopo del Rf formando, a partir de la detección de partículas α emitidas por sus descendientes radioactivos de periodos de vidas medias más largas [7].

Finalmente, las propiedades químicas analizadas son entonces comparadas con aquellas obtenidas para Zr ó Hf, bajo las mismas condiciones experimentales (Fig. 3).

En este trabajo en particular, se presenta el estudio del comportamiento del ^{261}Rf , en resinas de intercambio iónico en medio HF. Esta técnica radioquímica, basada en reacciones de separación de iones en solución, permite por una parte, purificar el ^{261}Rf de productos parásitos y de su decaimiento natural, particularmente actínidos, y por otra parte, determinar las propiedades químicas del ^{261}Rf en medios complejantes. Los átomos de ^{261}Rf formados, se identifican, en este trabajo, a partir del número de sus descendientes producidos: ^{253}Fm y ^{253}Es (ver Fig. 4). Este método tiene la ventaja de contar con un mayor número de átomos (cientos) para los estudios químicos, mientras que la identificación directa del ^{261}Rf implica un gran número de operaciones idénticas, obteniéndose apenas unas cuantas decenas de átomos, disminuyendo entonces la precisión de los estudios. Para tal efecto, ha sido desarrollado un sistema denominado **RACHEL** (**R**apad **A**queous **C**hemistry apparatus for **H**eavy **E**lements), que asegura la producción de los radionúclidos transactínidos, su colección, transporte, disolución, separación por cromatografía de intercambio iónico y su identificación por espectroscopía γ y α (Fig. 5). Este sistema ha sido previamente validado en la producción de isótopos de vida media corta de Hf [6,7,9,10]. A continuación se describen cada una de las etapas del sistema RACHEL, que permite obtener, separar e identificar el radioisótopo ^{261}Rf .

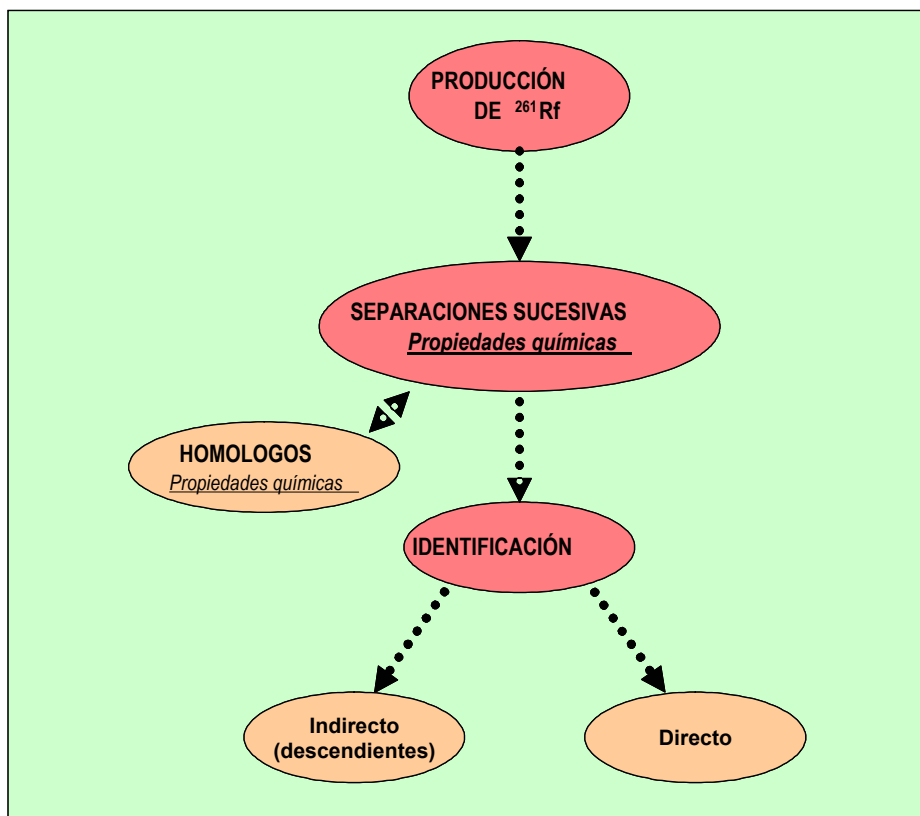


Figura 3. PLAN DEL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES QUÍMICAS DEL ^{261}Rf

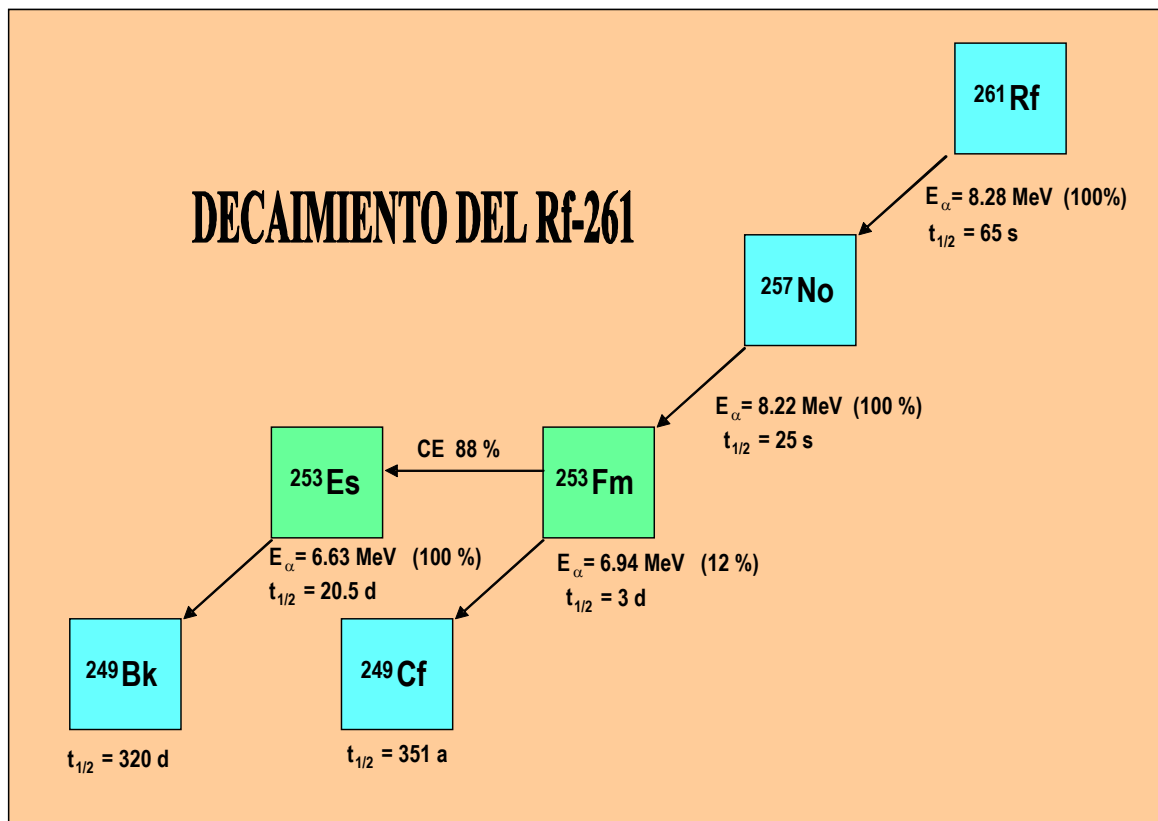


Figura 4. ESQUEMA DE DECAIMIENTO RADIOACTIVO DEL ^{261}Rf

3. SISTEMA RACHEL

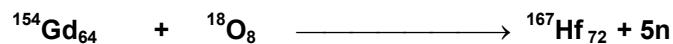
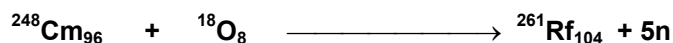
a. PRODUCCIÓN DE Rf

El radioisótopo de Rf utilizado generalmente en el estudio de sus propiedades químicas, es el isótopo ^{261}Rf , con una vida media de 65 segundo, y una sección eficaz (probabilidad producción) de 5 nb (Tabla 2). El ^{261}Rf es el isótopo de rutherfordio que posee la mayor vida media, y por tanto, el más ventajoso para realizar este tipo de investigaciones [6,11].

Isótopo	Periodo	Modo de desintegración	Vía de síntesis
253	1,8 s	FS	$^{206}\text{Pb}(^{50}\text{Ti}, 3n)^{253}_{104}$
254	0,5 ms	FS	$^{206}\text{Pb}(^{50}\text{Ti}, 2n)^{254}_{104}$
255	1,4 - 2 s	FS (45 %) α (55%)	$^{207}\text{Pb}(^{50}\text{Ti}, 2n)^{255}_{104}$
256	6,7 - 7,4 ms	FS (98 %)	$^{208}\text{Pb}(^{50}\text{Ti}, 2n)^{256}_{104}$
257	3,8 - 4,5 s	CE (18 %) FS (8 - 14 %) α (70 %)	$^{249}\text{Cf}(^{12}\text{C}, 4n)^{257}_{104}$ $^{208}\text{Pb}(^{50}\text{Ti}, 1n)^{257}_{104}$ $^{249}\text{Cf}(^{12}\text{C}, 4n)^{257}_{104}$ $^{208}\text{Pb}(^{50}\text{Ti}, 1n)^{257}_{104}$
258	13 ms	FS	$^{249}\text{Cf}(^{12,13}\text{C}, 3,4n)^{258}_{104}$ $^{246}\text{Cm}(^{16}\text{O}, 4n)^{258}_{104}$
259	3 - 3,4 s	FS (7-12 %) α (88 - 93 %)	$^{249}\text{Cf}(^{13}\text{C}, 3n)^{259}_{104}$ $^{248}\text{Cm}(^{16}\text{O}, 5n)^{259}_{104}$ $^{246}\text{Cm}(^{18}\text{O}, 5n)^{259}_{104}$ $^{242}\text{Pu}(^{22}\text{Ne}, 5n)^{259}_{104}$
260	21 ms	FS	$^{249}\text{Bk}(^{15}\text{N}, 4n)^{260}_{104}$ $^{242}\text{Pu}(^{22}\text{Ne}, 4n)^{260}_{104}$ $^{248}\text{Cm}(^{16}\text{O}, 4n)^{260}_{104}$ $^{249}\text{Cf}(^{18}\text{O}, \alpha, 3n)^{260}_{104}$
261	65 s	$\alpha > 90\%$ FS < 10 %	$^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, 5n)^{261}_{104}$
262	34 - 47 s	FS	$^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, 4n)^{262}_{104}$ $^{244}\text{Pu}(^{22}\text{Ne}, 4n)^{262}_{104}$ $^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O}, 4n)^{262}_{104}$
263	27 s	FS ?	$^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O}, 5n)^{263}_{104}$

TABLA 2. PROPIEDADES NUCLEARES DEL RUTHERFORDIO (Rf) [6]

El ^{261}Rf se produce mediante el bombardeo de un blanco de 300 μg de ^{248}Cm más 3 μg de ^{154}Gd , depositados electrolíticamente sobre una hoja de titanio, con iones de ^{18}O de 96 MeV (Fig.5). Las reacciones nucleares producidas son:



Suponiendo un comportamiento químico similar entre el Hf y el Rf, se adiciona ^{154}Gd al blanco de curio, con el fin de poder seguir el curso de los experimentos, ya que, los isótopos del Hf son emisores γ (Fig. 6), fácilmente detectables mediante detectores de Ge(Hp), mientras que, el Rf y sus descendientes son emisores α (Fig.4), cuya determinación no puede realizarse directamente. La presencia de isótopos de Hf, nos permite verificar, pues, las similitudes o diferencias en el comportamiento químico de Rf, con respecto a sus homólogos en la tabla periódica.

Es importante mencionar que además del ^{261}Rf y el ^{167}Hf formados durante el bombardeo del blanco, reacciones parásitas, del tipo $^{154}\text{Cm}(^{18}\text{O}, ypxn)^{261-x-y}\text{An}$, $^{154}\text{Gd}(^{18}\text{O}, ypxn)^{172-x-y}\text{Ln}$ pueden producir, en general, actínidos y lantánidos que deberán ser separados del ^{261}Rf y el ^{167}Hf para la identificación de estos elementos.

La irradiación del blanco de curio se realizó en un acelerador electrostático MP Tandem en la Universidad de París (Orsay), durante 30 horas continuas [6,7].

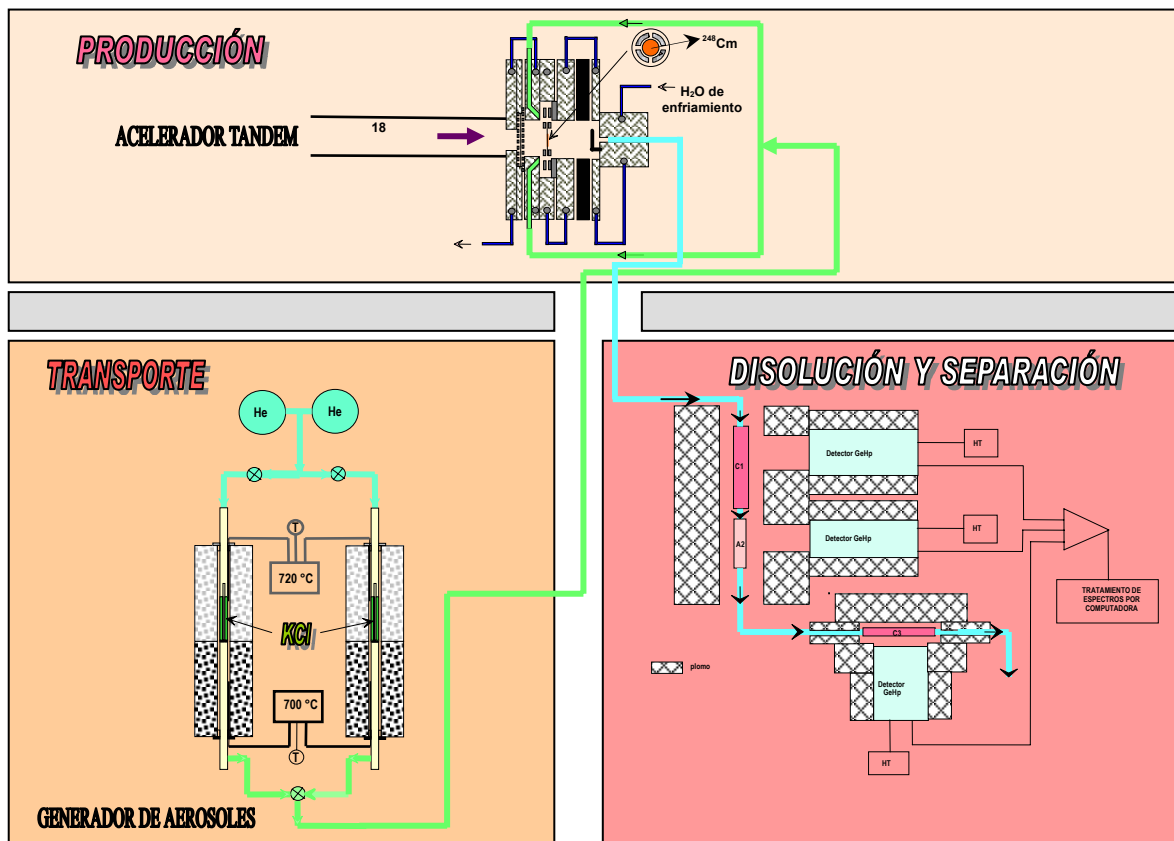


Figura 5. ESQUEMA SINÓPTICO DEL SISTEMA RACHEL

TRANSPORTE

Los productos de las reacciones nucleares son entonces transportados (Fig. 5), de la cámara de irradiación en el acelerador de partículas, hasta el sistema de separación y purificación de ^{261}Rf - ^{167}Hf y los productos de reacciones parásitas (actínidos y lantánidos). El transporte se realiza a partir de aerosoles de KCl, que adsorben los radioisótopos formados y que son arrastrados por un flujo de helio mediante tubos capilares. El tiempo de transporte es de aproximadamente 3 segundos [10].

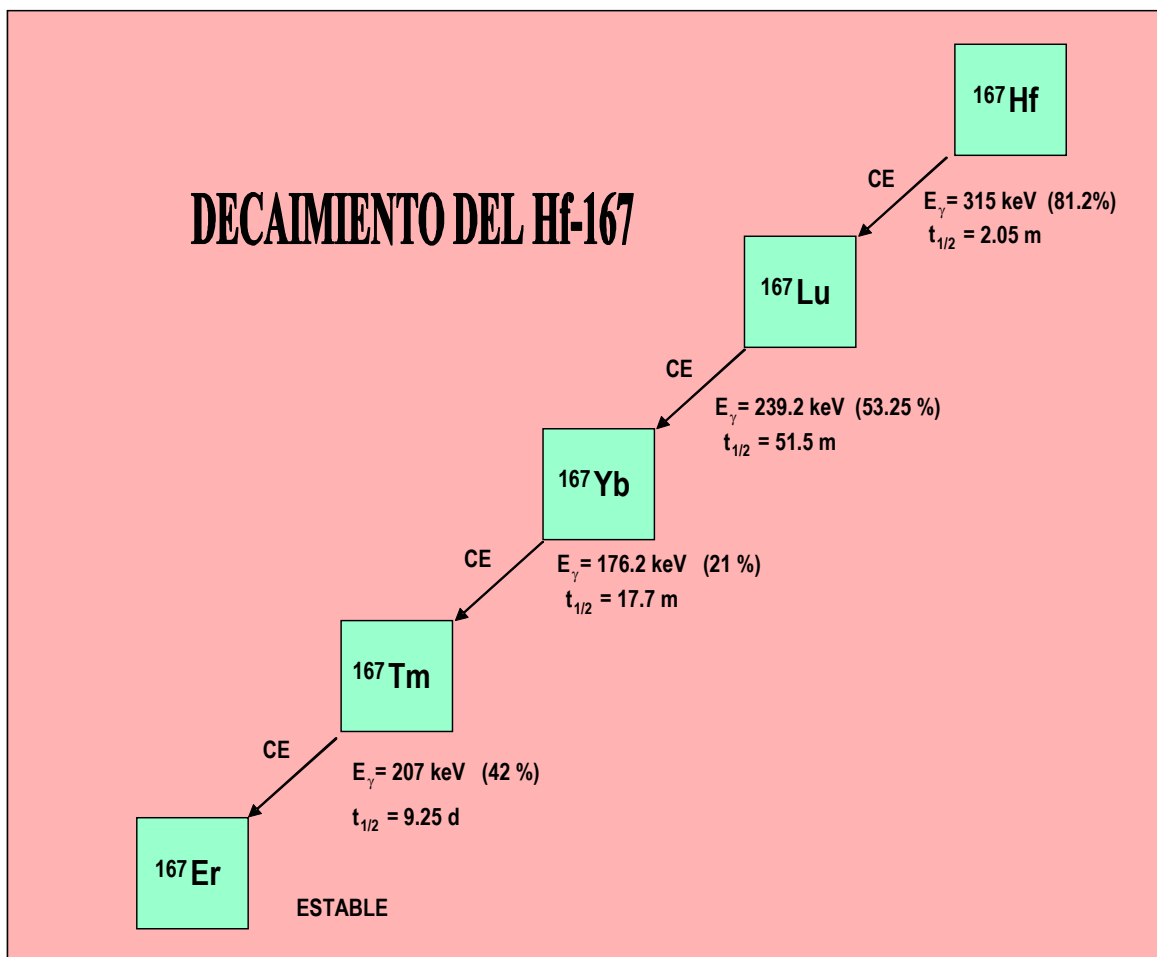


Figura 6. ESQUEMA DE DECAIMIENTO RADIOACTIVO DEL ^{167}Hf

b. DISOLUCIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN

El flujo de aerosoles es recibido en un dispositivo de disolución, en donde entran en contacto con una solución de HF 0.2 M, medio altamente complejante, que forma especies aniónicas con el Rf y el Hf [12,13], y catiónicas con los actínidos y lantánidos [13] producidos por reacciones parásitas y por el decaimiento natural de ^{261}Rf y ^{167}Hf .

c. SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE ^{261}Rf - ^{167}Hf

El método de separación y purificación de ^{261}Rf - ^{167}Hf , y los actínidos y lantánidos producidos por decaimiento o por reacciones parásitas, está basado en la cromatografía de intercambio iónico. El sistema de purificación está compuesto por tres columnas cromatográficas cargadas con resinas de intercambio (1) catiónico C1 (2) aniónico A2 y (3) catiónico C3 respectivamente (Fig. 5 y 7) [6,7].

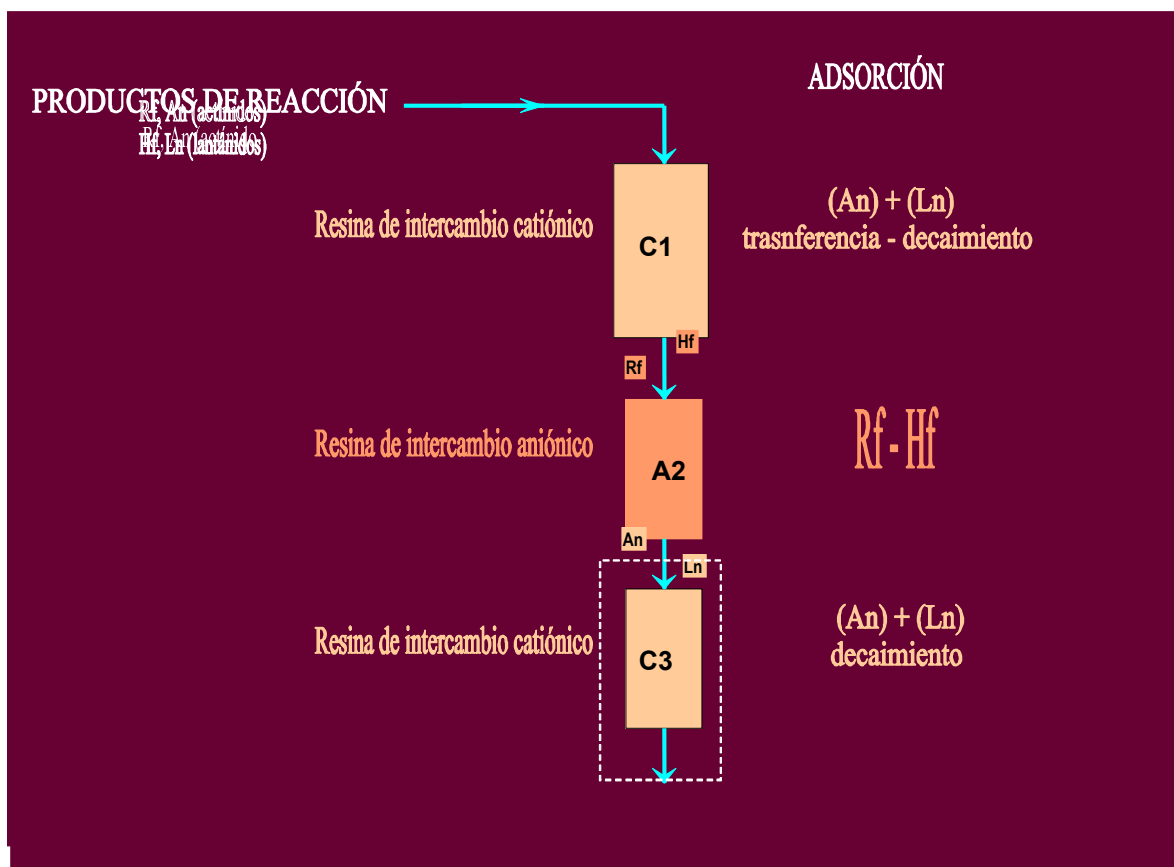


Figura 7. PRINCIPIO DE SEPARACIÓN CROMATOGRÁFICA DE ^{261}Rf

En la primera columna catiónica (C1), cargada con resina Bio-Rad AG 50W-X8, todas las especies catiónicas, actínidos y lantánidos formados por decaimiento y por las reacciones parásitas, son adsorbidos; el Rf y todos los isótopos de Hf , que forman especies aniónicas con los iones fluoruro, pasan a la columna aniónica (A2), cargada con resina Bio-Rad AG MP-1, donde son fuertemente adsorbidos (ver Fig.7). Finalmente, los productos de decaimiento de Rf y Hf (actínidos y lantánidos) son recuperados en la tercera y última columna catiónica (C3), cargada con resina Bio-Rad AG 50W-X8, de donde serán desorbidos el ^{253}Fm y ^{253}Es para su identificación. Estas columnas son remplazadas cada hora, para evitar posible contaminaciones de la columna C3, por el paso de actínidos y lantánidos de la columna C1.

En este estudio en particular, se identifica a los átomos de ^{261}Rf formados a partir del número de sus descendientes producidos: ^{253}Fm y ^{253}Es (ver Fig. 4), los cuales son recuperados en la columna C3. Así pues, los productos de decaimiento adsorbidos en la columna C3, son eluidos con HNO_3 6M. Los eluatos recuperados (~30) son evaporados a medida que se van generando, y purificados de las impurezas no radiactivas (Cu , Fe , etc). Las tierras raras así depuradas, son entonces separadas mediante α -HIB, en resinas de intercambio catiónico (ver Fig. 8) y únicamente las fracciones de Fm - Es son retenidas para preparar la fuente α , que permitirá cuantificar los isótopos ^{253}Fm y ^{253}Es , hijos del ^{261}Rf . El curso de la separación de las tierras raras (Fig. 9), se apoya en la identificación de los emisores γ , de los lantánidos formados por decaimiento del ^{167}Hf .

d. **IDENTIFICACIÓN DE ^{261}Rf A PARTIR DE ^{253}Fm y ^{253}Es**

La fracción de Fm-Es, en medio acético, es electropulverizada sobre la capa de oro de un detector de barrera superficial (Si/Au). Este detector es colocado enfrente de otro detector de las mismas características que el anterior, con el fin de obtener una geometría aproximada de 4π . Los espectro α son entonces registrados regularmente durante alrededor de 3 semanas (tiempo que corresponde aproximadamente a un periodo de vida media del ^{253}Es). Un espectro obtenido en 5 días, se presenta en la Fig. 10. Diez y nueve desintegraciones pueden atribuirse al ^{253}Es , que corresponden a 60 átomos de ^{261}Rf , considerando, que sólo el 88 % de los átomos de ^{253}Fm decaen a ^{253}Es , y los rendimientos de transporte, de separación (85%) y de conteo (80%) [7].

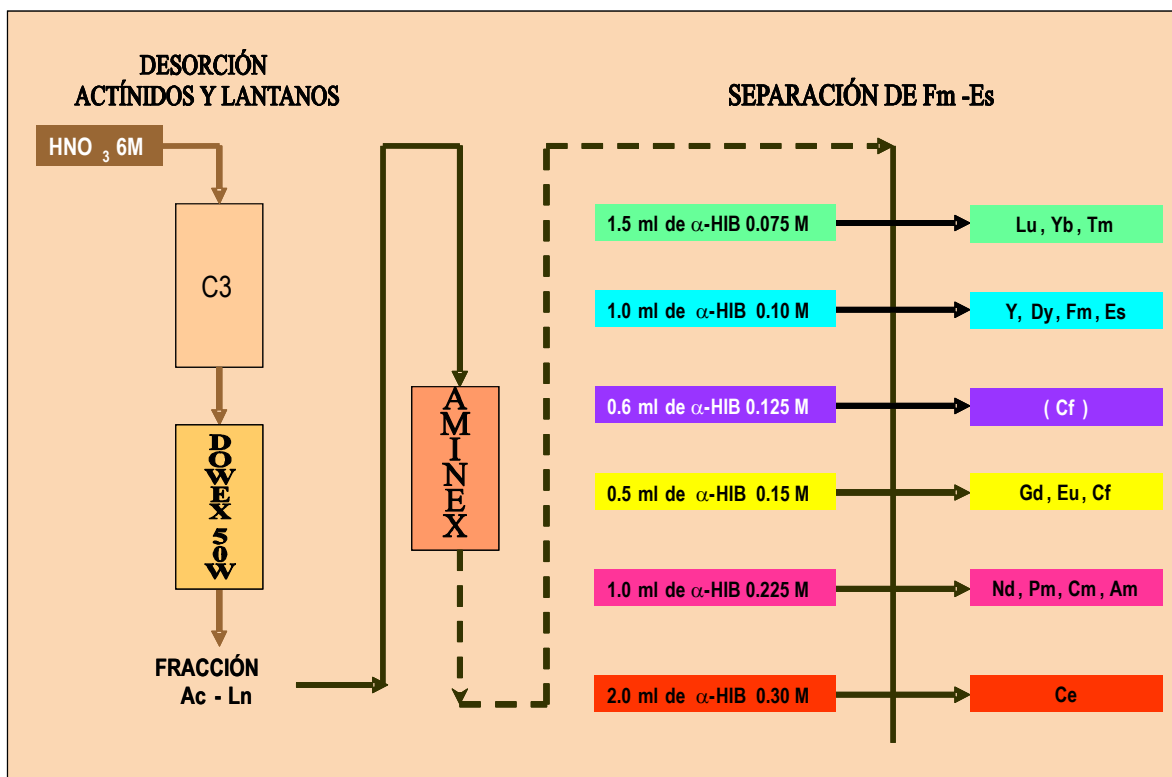


Figura 8. ESQUEMA DE SEPARACIÓN CROMATOGRÁFICA DE ^{253}Fm - ^{253}Es

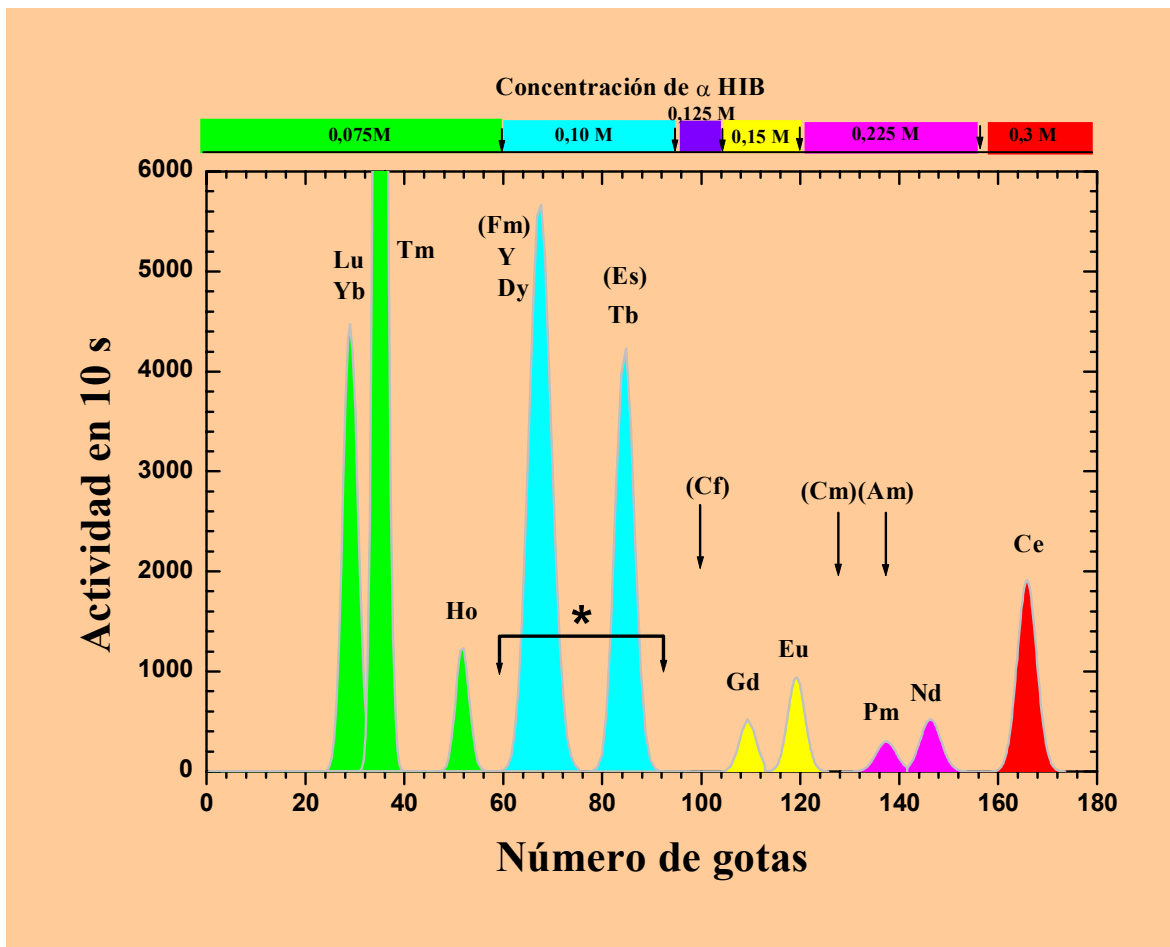


Figura 9. CURVAS DE ELUCIÓN DE LAS SEPARACIONES DE LANTÁNIDOS Y ACTÍNIDOS

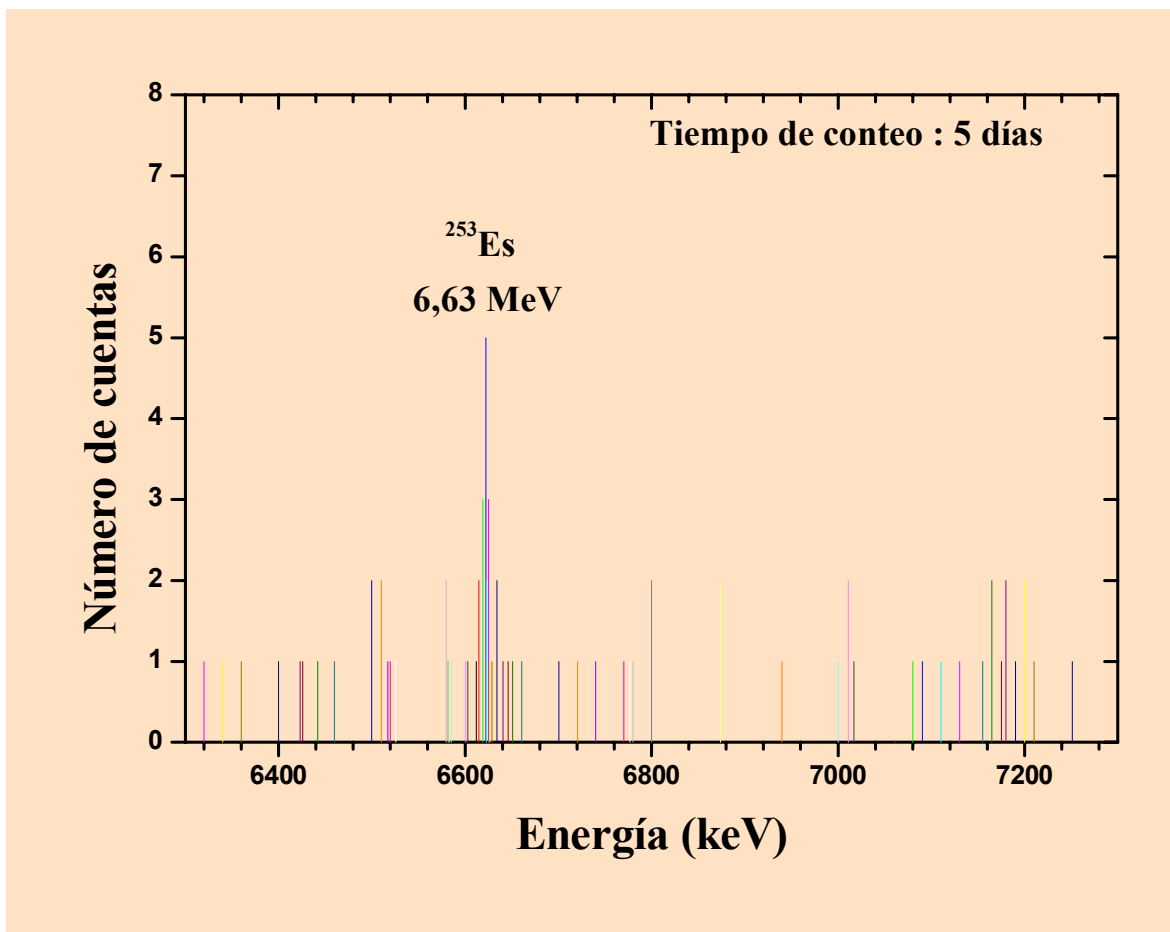


Figura 10 Espectro □ DE LA FRACCIÓN Fm- Es OBTENIDAS DE LA COLUMNA C3

4. CONCLUSIONES

El estudio de las propiedades químicas en solución acuosa del elemento Rf, primer elemento de la serie de los transactínidos, requiere de un dispositivo experimental particular, que impone un sistema de producción, transporte, purificación e identificación de los radioisótopos de Rf, altamente eficiente. El sistema RACHEL (**R**apad **A**queous **C**hemistry apparatus for **H**eavy **E**lements), desarrollado y puesta en marcha en el Instituto de Física Nuclear de la Universidad de París, cumple con todos estos requerimientos para los estudios de los elementos transactínidos. Las experiencias realizadas hasta el momento, ha logrado identificar la formación de cerca de 60 átomos de ^{261}Rf , a partir de la cuantificación de sus descendientes ^{253}Fm y ^{253}Es . Estos experimentos confirman la factibilidad del elemento Rf para formar fluoro-complejos aniónicos estables en medio HF 0.2 M, como lo hacen sus homólogos Zr y Hf.

El sistema RACHEL ha sido desarrollado gracias al estudio preliminar de los homólogos de los elementos transactínidos, en este caso en particular de los radioisótopos de vida media corta de Hf, a fin de optimizar los parámetros experimentales involucrados en el sistema: producción, transporte, disolución, separación y conteo [6, 10].

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Hoffman, D.C., Lawrence Berkeley Laboratory, University of California. Report LBL - 29815, october 1990.
2. Keller O.L. , *Radiochim. Acta*, 37, 169, 1984.
3. Seaborg, G.T., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, 3899
4. Guide to the Nuclear Wall Chart. Chapter 8. *The Search for "Heavy" Elements*. <http://www.lbl.gov/abc/wallchart/chapters/08/0.html>.
5. Hulet, E.K., Loughheed, R.W., Wild, J.F., Landrum, J.H., Nitschke, J.K. and Ghiorso, A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 79, 1980.
6. F. Monroy Guzmán, *tesis de doctorado* No.4848, Universidad de París-Sud, Orsay, Francia, 1997, 190 pp.
7. D. Trubert, M. Hussonnois, C. Le Namur, L. Brillard, F. Monroy Guzmán, J.F. Le Du, V. Servajean, V. Barci, B. Weiss, G. Ardisson, O. Constantinescu, Y. Oganessian. *C.R. Acad. Sci. Paris, t.1, Série II c, Chimie physique et théorique*. 643-649, 1998.
8. Szegłowski, Z., Bruchertseifer, H., Brudanin, V.B., Buklanov, G.V., Constantinescu, O., Lien, D.T., Domanov, V.P., Guseva, L.I., Hussonnois, M., Tikhomirowa, G.S., Zvara, I. and Oganessian, Yu. Ts. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 212 (1), 35, 1996.
9. Trubert D., Hussonnois M., Brillard L., Barci V., Ardisson G. Szegłowski, Z., and Constantinescu O. *Radiochim. Acta.*, 69, 149, 1995.
10. Trubert, F. Monroy-Guzman, M. Hussonnois, L. Brillard, C. Le Naour, and O. Constantinescu *Anal. Chim. Acta*, 332, 257, 1996.
11. Hyde, E.K., Hoffman, D.C., and Keller, O.L. *Radiochim. Acta*, 42, 57, 1987. Annual Report., Berkeley, LBL - 27840, UC-413, 1987.
12. Monroy-Guzmán, F., Trubert, Brillard, D.L., Hussonnois M. and Constantinescu. O. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 208(2), 461-466, 1996.
13. Korkisch J. (éditeur) ; « *Handbook of ion exchange resins. Their applications to inorganic analytic chemistry* ». Vol. IV CRC Boca Raton Press inc. Florida, 1989.