

De twaalf nieuwe elementen

Technetium, prometheum, astatium, francium en neptunium tot en met centurium

door J. W. van Spronsen

539.154.2

Cet article donne un aperçu sur les douze éléments nouveaux: technetium, prometheum, astatium, francium, neptunium, etc., jusqu'au centurium. À côté de l'histoire des découvertes et des préparations, il mentionne la plupart des combinaisons, avec leurs propriétés. Un paragraphe spécial est consacré à la place occupée par ces éléments dans le système périodique, après l'actinium (actinides). Chez ce dernier élément, commence à se remplir le niveau électronique 5f, ce qui est mis en évidence par une représentation familière nouvelle.

Inleiding.

In het afgelopen decennium is het aantal elementen, dat we kenden, met enige toegenomen. In 1947 werd de laatste plaats, die in het periodiek systeem nog open was, opgevuld als gevolg van de bereiding van prometheum, het element met atoomnummer 61. Sinds 1940 wordt het systeem zelfs uitgebreid. In de zomer van 1950 werd een mijlpaal in de ontdekkingsgeschiedenis bereikt, door de synthese van het honderdste element.

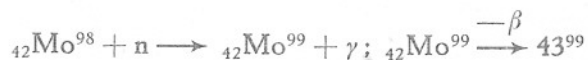
De ontdekkingen van de meeste nieuwe elementen zijn gedaan als gevolg van atoomonderzoekingen voor oorlogsdoeleinden aan de Universiteit te Berkeley in Californië in het kader van het Manhattan Project. Dit betreft de elementen met atoomnummer van 93 af, en de elementen prometheum en astatium (atoomnummer 85).

Technetium (Tc, 43).

Het element met atoomnummer 43 werd door vele onderzoekers als reeds ontdekt beschouwd, na de aankondiging door Noddack en Tacke¹⁾ in 1925, getuige o.a. de verscheidene periodieke systemen waarop dit element, genaamd masurium (Ma), voorkwam. Ze meenden het te kunnen aantonen samen met dvmangaan, dat ze rhenium noemden, in het röntgenspectrum. Hoewel het tweede element, dat zijn naam dankt aan *Rheinland*, werkelijk ontdekt is, kon dit van masurium, dat naar *Masurenland* heet, niet gezegd worden. Al eerder²⁾ was de ontdekking aangekondigd door Hermann³⁾ in 1846, die het ilmenium noemde, naar het Ilmengebergte bij Miask in Rusland, waar het voor zou komen. In 1877 doopte Kern⁴⁾ het davyum (Da) naar *Humphry Davy*. Barrière⁵⁾, die het in 1896 in monazietzand vond, noemde het lucium, terwijl Ogawa⁶⁾ het naar zijn geboorteland nipponium (Np) tot naam gaf, op voorstel van William Ramsay. Voor het atoomgewicht werden waarden gevonden die tussen 100 en 104 lagen.

De eerste synthetische bereiding dateert van 1937. De Italianen Perrier en Segrè⁷⁾, die van professor Lawrence uit Berkeley een stuk molybdeen, dat enkele maanden aan een sterke deutronenstraling had bloot gestaan, ontvangen hadden, ontdekten hierin de isotoop 43^{97} , die later een halveringstijd van ~ 90 dagen bleek te bezitten^{8) 9)}. Door de bestudering der eigenschappen en de bereiding van een sulfide¹⁰⁾, kwamen zij tot de conclusie dat het veel geleek op rhenium. Een isotoop met een halveringstijd van 62 dagen bleek later^{9) 11) 12)} 43^{95} te zijn. Segrè en Seaborg¹³⁾ maakten de isotoop met atoomgewicht 99, door beschieting van Mo met neutronen. Deze isotoop is zeer belangrijk omdat de halverings-

tijd groot is nl. 9.4×10^5 jaar¹⁴⁾, zodat hij als stabiel beschouwd mag worden. De reactie, waarlangs we dus grote hoeveelheden kunnen bereiden, verloopt als volgt:



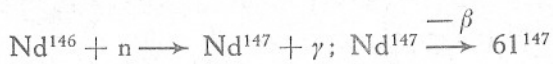
Eveneens werden grote hoeveelheden tussen de splijtingsproducten van uranium gevonden^{15) 16)}.

Op verzoek van Paneth¹⁷⁾, die gaarne namen zag voor de elementen 43, 61, 85 en 87, werd dit element technetium gedoopt (*τεχνητος* = kunstmatig), omdat dit het eerste kunstmatig gemaakte element was.

Als verbinding¹⁴⁾ die gemaakt is kunnen we Tc_2S_7 , een donkerbruine stof, noemen. Op een Symposium van de Sectie voor Fysische en Anorganische Chemie van de American Chemical Society¹⁸⁾ gehouden van 28—30 Juni 1948 werden 5 mg gemengde zouten van het element in de 6- en 7-waardige toestand getoond. De kristalstructuur van Tc is evenals die van Re, Os en Ru een hexagonaal dichtste bolstapeling¹⁹⁾.

Prometheum (Pm, 61).

Ook van dit element hebben verschillende onderzoekers beweerd het gevonden te hebben²⁰⁾. In 1926 meenden Harris, Hopkins en Yntma²¹⁾ het te hebben waargenomen in een boog spectrum. Naar de staat Illinois noemden ze het illinium. Direct na deze aankondiging kwam een prioriteitseis van Rolla en Fernandes, die „florentium” (Fr) al in 1924 ontdekt beweerden te hebben eveneens in de spectra. Gedurende de volgende jaren heerst er een prioriteitsstrijd tussen beide groepen, waarin zich ook andere onderzoekers mengden. In die tijd werd een aankondiging van James en Fogg over het hoofd gezien. Recentere^{22), 23), 24)} onderzoekingen zijn gedaan door Law, Pool, Kurbatov e.a. in 1941 met het cyclotron van de Ohio State University. Zij noemden het cyclonium (Cy). Hoewel in het kader van het Manhattan Project²⁵⁾ vijf isotopen gemaakt zijn, bestaan er waarschijnlijk nog geen stabiele isotopen, zodat het niet in de natuur voor zal komen. Als dit toch het geval mocht zijn dan komt hiervoor de isotoop 61^{145} in aanmerking²⁶⁾, die men probeert te synthetiseren door Sm met langzame neutronen te bombarderen. Eerst zal 61^{145} ontstaan, dat uiteenvalt tot 61^{145} . Bij het splijten van uranium en de beschieting van neodmium met neutronen²⁷⁾ kwamen de radioactieve isotopen 61^{147} en 61^{149} met halveringstijden van resp. 3.7 jaar en 47 uur vrij. Isotoop 61^{147} kan in weegbare hoeveelheden gemaakt worden volgens onderstaande reactie



Op bovengenoemd symposium konden zodoende 3 mg van een geel prometheumchloride en een rose prometheumnitraat worden getoond¹⁸⁾. We moeten echter constateren dat er verder niet veel bekend is bijv. over de waardigheid en eigenschappen.

Als er bewezen is dat *Hopkins, Harris en Yntma*²¹⁾ werkelijk geen recht op de ontdekking hebben eisen de onderzoekers *Marinsky en Glendenin*²⁸⁾ dit recht op. Naar aanleiding van het artikel van *Paneth*¹⁷⁾ noemen zij het prometheum (Pm), naar *Prometheus*, de Titaan uit de Griekse mythologie, die het vuur uit de hemel stal voor gebruik voor het mensdom.

Astatium (At, 85).

Van dit element is de voorgeschiedenis niet zo uitgebreid. Alleen *Allison* c.s.²⁹⁾ die het de naam alabaminium (Ab) gaven, meenden het gevonden te hebben in monazietzand en het peralabaminiumzuur in oplossing (HAbO₄) te hebben aangetoond. Ook hebben deze onderzoekers het langs magnetisch-optische weg onderzocht. De eigenlijke bereiding kwam echter pas in 1940 tot stand. *Corson, Mackenzie en Segrè*³⁰⁾ verkregen het door de volgende reactie



Het ontleedt onder uitzending van α -deeltjes en de vorming van een ander Bi isotoop



De halveringstijd van 85²¹¹ is 7.5 uur. Volgens *Karlik en Bernert*³¹⁾ gaat ${}_{84}\text{Rad A}^{218}$ onder uitzending van β -stralen over 85²¹⁸, dat onder α -uitzending in enkele seconden weer uiteenvalt. Dezelfde onderzoekers vonden ook de isotopen 85²¹⁵ en 85²¹⁶. Anderen beweerden het element in natuurlijke radioactieve stoffen gevonden te hebben^{32), 33), 34)}. *Minder*³²⁾ sloeg daarom de naam helvetium (Hv) voor. *Karlik*³⁵⁾ spreekt het vermoeden uit dat dit element niet in de natuur zal voorkomen; daarentegen meent *Grégoire*³⁶⁾ dat 85²¹⁸ in een concentratie van 10⁻¹⁹ in uraan voorkomt. Reeds in 1940 werd een sulfide³⁷⁾ gemaakt, dat bij kamertemperatuur vluchtig is. Men kwam tevens tot de conclusie dat het element eigenlijk niet in de rij der halogenen past doch veel meer een metaalkarakter heeft. Het lijkt enigszins op polonium en behoort in de H₂S-groep thuis; evenwel gedraagt het zich hetzelfde als jodium t.o.v. de schildklier; ook lost het in organische oplosmiddelen op³⁸⁾.

Als naam werd door *Corson* c.s.⁶⁸⁾, eveneens op aandrang van *Paneth*¹⁷⁾ astatium (At) gekozen ($\alpha\sigma\tau\alpha\tau\omicron\varsigma$ = instabiel).

Francium (Fr, 87).

Voor dit element is een palet van namen samengesteld. *Dobrosserdow*³⁹⁾ noemde het russium, terwijl er na de ontdekking in spectra de naam alcalinium door *Loring*⁴⁰⁾ aan gegeven werd. Behalve dat *Allison* c.s.⁴¹⁾ element 85 meenden te hebben ontdekt geven zij ook kennis van de aanwezigheid van „virginium” (Va) in verschillende mineralen. Met magnetische en optische methodes vonden ze zeer kleine hoeveelheden van 1 : 10¹² tot 10⁸. *Grégoire*³⁶⁾ zegt dat uraan een concentratie van 4 × 10¹⁶ aan dit element bevat. In caesiummineralen zou het ook wel voor kunnen komen⁴²⁾. Tenslotte toont *Hulubei*⁴³⁾ het ook aan in spectra en doopt het moldavium (Ml).

Francium (Fr), zoals *Mille Perey* het ter ere van haar land noemde⁴²⁾, is het enige element van de twaalf besprokene, dat eerst in de natuur gevonden is. Deze Française heeft het afgescheiden uit de actiniumreeks⁴⁴⁾. Ac²²⁷ zendt α deeltjes uit en hierbij ontstaat de β straler AcK, met de halveringstijd van 21 minuten. Dit bleek het isotoop Fr²²³ te zijn. Het is het meest positieve lid der alkalimetalen.

De Transuranen.

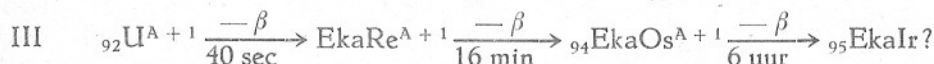
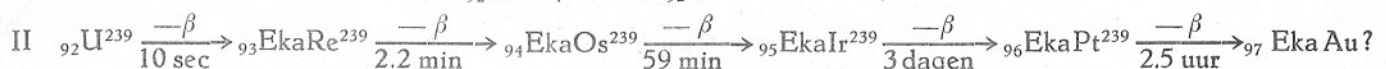
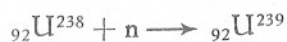
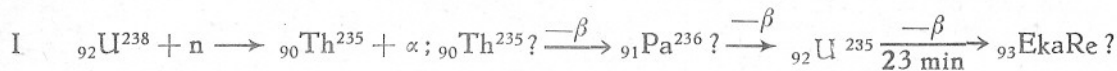
Enkele van deze elementen, die dus een atoomnummer groter dan 92 hebben, waren al voor de oorlog gesynthetiseerd, doch in zulke kleine hoeveelheden, dat ze niet visueel waargenomen konden worden. Hierdoor en omdat hun halveringstijden klein waren, werden hun eigenschappen niet zo goed bekend.

In 1936 publiceert *Hahn*^{45), 46)} het begin van zijn onderzoekingen, die hij samen met *Lise Meitner en Strassmann* verricht heeft. Alle transuranen die zij waarnamen kwamen te voorschijn nadat uranium met neutronen beschoten was. De resultaten van deze onderzoekingen kunnen we het best samenvatten in drie reactieschema's.

Later vond *Hahn* c.s.^{46) 47)} een transuraan, waarvan ze vermoeden dat het Ekairidium (95) was, met een grotere halveringstijd, nl. 66 dagen. Verder zijn pogingen gedaan o.a. door *Joliot*⁴⁸⁾, *Anderson* c.s.⁴⁹⁾, *McMillan*⁵⁰⁾ en *Segrè*⁵¹⁾, doch geen van deze konden element 93 isoleren.

De eerste synthese en wel van 93²³⁹ werd verricht door *McMillan en Abelson*⁵²⁾. De resultaten werden later in Duitsland bevestigd door *Starke*⁵³⁾, en *Strassmann en Hahn*⁵⁴⁾. Hieruit mogen we concluderen, dat men in dit land in ieder geval element 93 geïsoleerd heeft⁵⁵⁾. Doch na de publicatie van *McMillan en Abelson* in 1940 werd het ijzeren gordijn der geheimhouding neergelaten over de onderzoekingen in Amerika. Publicaties die o.a. uit 1941 dateren werden pas na de oorlog vrijgegeven.

Reactieschema's.



De tweede reeks zeldzame aarden.

Reeds in 1922 dacht Bohr⁵⁶⁾ aan het bestaan van een tweede reeks zeldzame aarden. In zijn periodiek systeem liet hij deze bij het element met atoomnummer 93 beginnen. Voor de ontdekking der transuranen zijn er al vele pogingen gedaan om deze elementen alvast te plaatsen. Swinne⁵⁷⁾ laat de transuranen de Pd-baan afbouwen en de Qs- en Qp-baan opbouwen tot element 104. De thoriden, zoals Goldschmidt ze noemt⁵⁸⁾, beginnen bij Th(90). Dit element komt dus te staan onder La, terwijl element 91, U enz. bij hem dan resp. onder Ce, Pr enz. komen. Dezelfde zienswijze hebben de onderzoekers Ephraïm en Mezener⁵⁹⁾. Sugiura en Urey⁶⁰⁾ berekenen het begin bij element 95, terwijl Wu en Goudsmit⁶¹⁾ uit hun quantummechanische berekeningen 93 als begin krijgen. Goepfert-Mayer⁶²⁾ berekende voor het begin van de 4f-baan Z = 60 of 61. Experimenteel bleek dit Z = 58 te moeten zijn. Zijn berekening Z = 91 of 92 voor het eerste element met 5f electronen zal dan ook niet geheel juist behoeven te zijn. Bedraeg⁶³⁾ tekent een periodiek systeem waarin hij de elementen 93 en 94 onder elkaar zet en wel zo dat 93 naast U komt te staan. De zeldzame aarden Ce—Cp zet hij ook onder elkaar, met Ce naast La.

Aan de namen die Hahn⁴⁵⁾,⁶⁴⁾ aan de elementen van atoomnummer 93 af gaf, zien wij dat hij niet dacht aan een nieuwe rij zeldzame aarden, maar aan elementen die leken op resp. Re, Os enz. Hij concludeert dit o.a. uit het electrochemisch gedrag t.o.v. platina. Hij verbaast zich echter dat eka-osmium(94) geen vluchtig tetraoxyde geeft. De ontdekkers van neptunium McMillan en Abelson echter concludeerden dat het een lid van de zeldzame aardenreeks was⁵²⁾. Het leek veel op uranium, waarmee het de waardigheden 3 en 6 gemeen had, en niet op rhenium. Strassmann en Hahn⁶⁵⁾, die 93²³⁹ ook gemaakt hadden, konden toch niet concluderen dat dit element op zijn voorganger leek en dus een zeldzame aarde moest zijn. Na de oorlog bracht Zachariasen⁶⁶⁾ 75) uitkomst door de stralen van de ionen te meten. In tabel I zijn de electronenconfiguraties en de stralen

van de driewaardige actiniden en vierwaardige thoriden in vergelijking met die van de elementen van de lanthaniden-serie gezet⁷³⁾.

Tabel I.
Ionen stralen

Aantal f electronen	Thoriden serie	Actiniden serie	Lanthaniden serie
0	Th ⁴⁺ 0.95 Å	Ac ³⁺ 1.11 Å	La ³⁺ 1.04 Å
1	Pa ⁴⁺ (0.91)	(Th ³⁺ 1.08)*	Ce ³⁺ 1.02
2	U ⁴⁺ 0.89	(Pa ³⁺ 1.06)*	Pr ³⁺ 1.00
3	Np ⁴⁺ 0.88	U ³⁺ 1.04	Nd ³⁺ 0.99
4	Pu ⁴⁺ 0.86	Np ³⁺ 1.02	Pm ³⁺ (0.98)
5	Am ⁴⁺ 0.85	Pu ³⁺ 1.01	Sm ³⁺ 0.97
6		Am ³⁺ 1.00	Eu ³⁺ 0.97

*) 3-waardige toestand niet bekend voor Th en Pa.

Aan de contractie die plaats vindt en die we de actinidencontractie noemen, is te zien dat bij Ac de 5f-baan opgevuld begint te worden, evenals de lanthaniadencontractie het opvullen van de 4f-baan aan geeft. In tabel II hebben we de waardigheden van de actiniden bij elkaar gezet. We zien duidelijk dat hier terdege sprake is van elementen der zeldzame aarden; Cm is alleen in zijn driewaardigheid bekend, hetgeen zeer opmerkelijk is: het staat onder Gd en heeft evenals dit element 7f electronen, en hiervoor bestaat een zekere stabiliteit, omdat dit de helft is van de 14f electronen die de volle baan vullen. Berkelium (Bk, 97) is hierna ook weer vierwaardig. De verwachte tweewaardigheid van Am is echter nog niet gevonden.

Tabel II.
Waardigheden der actiniden

Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98
3	3? 4	3 4 (5)*	3 4 5 6	3 4 5? 6	3 4 5 6	3 4 (5)* 6	3	3 4	

*) () niet bekend

PERIODIEK-SYSTEEM VAN DE ELEMENTEN																																		
1s ¹ H 1	1s ² He 2																																	
2s ¹ Li 3	2s ² Be 4																																	
3s ¹ Na 11	3s ² Mg 12																																	
4s ¹ K 19	4s ² Ca 20	3d ¹ Sc 21																																
5s ¹ Rb 37	5s ² Sr 38	4d ¹ Y 39																																
6s ¹ Cs 55	6s ² Ba 56	5d ¹ La 57	4f ¹ Ce 58	4f ² Pr 59	4f ³ Nd 60	4f ⁴ Pm 61	4f ⁵ Sm 62	4f ⁶ Eu 63	4f ⁷ Gd 64	4f ⁸ Tb 65	4f ⁹ Dy 66	4f ¹⁰ Ho 67	4f ¹¹ Er 68	4f ¹² Tu 69	4f ¹³ Yb 70	4f ¹⁴ Lu 71	5d ¹ Hf 72	5d ² Ta 73	5d ³ W 74	5d ⁴ Re 75	5d ⁵ Os 76	5d ⁶ Ir 77	5d ⁷ Pt 78	5d ⁸ Au 79	5d ⁹ Hg 80	6p ¹ Tl 81	6p ² Pb 82	6p ³ Bi 83	6p ⁴ Po 84	6p ⁵ At 85	6p ⁶ Em 86			
7s ¹ Fr 87	7s ² Ra 88	6d ¹ Ac 89	5f ¹ Th 90	5f ² Pa 91	5f ³ U 92	5f ⁴ Np 93	5f ⁵ Pu 94	5f ⁶ Am 95	5f ⁷ Cm 96	5f ⁸ Bk 97	5f ⁹ Cf 98	5f ¹⁰ 100																						

Fig. 1.

Tabel III.
Neptuniumverbindingen

	Halogeniden I) II)			
	3 waardig	NpF ₃ (tysoniettype, hex ⁷³) zwart of donkerpaars ⁷⁴)	NpCl ₃ (UCl ₃ type, hex. ⁷⁵) ⁷⁶) wit ⁷⁴)	NpBr ₃ (UCl ₃ type ⁷⁶) groen ⁷⁴)
4 waardig	NpF ₄ (Ook isomorf met ThF ₄ ⁷⁴) lichtgroen ⁷⁴)	NpCl ₄ (Ook isomorf met ThCl ₄ ⁷⁴) geel ⁷⁴)	NpBr ₃ (PuBr ₃ struct. orthorhomb. ⁷⁶)	
5 waardig	NpF ₅ ? ⁷⁷)		NpBr ₄ (UBr ₄ type ⁷⁴)	
6 waardig	NpF ₆ (orthorhomb ⁷⁸) bruinwit, smpt. 53° ⁷⁴)			
Andere verbindingen II)				
3 waardig	NpOF (CaF ₂ struct. ⁶⁷) Np ₂ S ₃ (Sb ₂ S ₃ type ⁷³)	NpOCl ⁷⁷) (PbFCl struct. ⁶⁷)	NpOBr ⁷⁷) (PbFCl struct. ⁶⁷)	NpOJ ⁷⁷) (PbFCl struct. ⁶⁷)
4 waardig	NpO ₂ (CaF ₂ type ⁷³) Np-O = 2,35 Å ⁷²)	NpOCl ₂ ⁷⁴)	NpOSIII (PbFCl type ⁸⁰) zwart ⁷⁴)	KNp ₂ F ₉ (orthorhombisch ⁸¹)
Andere waardigheden	NpO (NaCl struct. ⁸³)	Np ₃ O ₈ ⁸⁴)		NpSi ₂ (ThSi ₂ struct. tetragonaal ⁸²)

I) Alle halogeniden en het sulfide zijn isomorf met de overeenkomstige uraniumverbindingen.

II) Hoe en door wie deze verbindingen gemaakt zijn is niet of onvolledig bekend ⁷⁴)

III) Lijkt dus op UOS in tegenstelling met Pu₂O₂S ⁷⁴)

In fig. 1 hebben we een periodiek systeem getekend waarin de elementen naar atoomnummer gerangschikt zijn en de op elkaar gelijkende elementen met uitzondering van He in verticale rijen staan, zonder dat de overzichtelijkheid geschaad wordt, en waarbij ook rekening is gehouden met de electronenstructuren. Zo staan de elementen met s-, p-, d- en f-electronen in vakken bij elkaar. Een ander voordeel is dat de zeldzame aarden nu niet meer in een hoekje gedrukt zijn, maar een plaats bezitten waar ze recht op hebben.

Neptunium (Np, 93).

In de natuur o.a. in pekblende meenden *Hulubei*

en *Cauchois* ⁶⁹) element 93 door middel van de spectroscopie waargenomen te hebben. Ze noemden het sequanium (Sq) ⁷⁰) „en hommage à la vaillante et généreuse civilisation qui a fleuri sur les bords de la Seine”.

McMillan en *Alberson* ⁵²) vonden dit element bij het bombardement van U met neutronen. Voor de halveringstijd van ⁹³239 werd 2.3 dagen gevonden. Op aanraden van eerstgenoemde onderzoeker werd dit element dat volgt op uranium neptunium (Np) genoemd, naar analogie van de planeten. In 1942 werd een stabielere isotoop ⁷¹) nl. Np²³⁷ gevonden. Deze, met een halveringstijd van 2.25 × 10⁶ jaar, was daarom des te belangrijker omdat men nu weeg-

Tabel IV.
Plutoniumverbindingen

	Halogeniden I) II)			
	3 waardig	PuF ₃ (tysoniettype, hex. ⁷³) paars ⁷⁴)	PuCl ₃ (UCl ₃ struct., hex. ⁷⁵) ⁷⁶) smpt. 760° ⁹³)	PuBr ₃ (orthorhomb. ⁷⁵) ⁷⁶) smpt 681° ⁹³)
4 waardig	PuF ₄ (ook isomorf met ThF ₄ ⁷⁴)			
6 waardig	PuF ₆ ? ⁷⁷)			
Andere verbindingen II)				
3 waardig	PuOF (CaF ₂ struct. ⁷⁸) Pu ₂ O ₃ ⁷⁷)	PuOCl ⁷⁷) (PbFCl struct. ⁹⁴) Pu ₂ O ₂ S ⁷⁴) (Ce ₂ O ₃ S struct. hex. ⁷⁶) ⁹⁶)	PuOBr ⁷⁷) (PbFCl struct. ⁹⁴) NaPuF ₄ (β ₂ Na ₂ ThF ₆ type hex. ⁷⁷)	PuOJ ⁷⁷) (PbFCl struct. ⁹⁴)
4 waardig	Pu ₂ S ₃ ⁷⁴) (Ce ₂ S ₃ struct. kub. ⁹⁵)	PuN ⁹⁷) (NaCl struct. ⁸⁰)	PuC (NaCl struct. ⁸⁰)	
	PuO ₂ (CaF ₂ type ⁷³) donkerbruin ⁹⁶)	Cs ₂ PuCl ₆ (K ₂ GeF ₆ type, trigonaal Pu-Cl=2,62Å ⁹⁹)	NaPuF ₅ (rhomboëdisch ⁸¹) KPuF ₅ (.. ⁸¹) RbPuF ₅ (.. ⁸¹) KPu ₂ F ₉ (orthorhomb. ⁸¹)	
	Pu(OH) ₄ (bleekgroen ⁹⁸) PuSi ₂ (ThSi ₂ structuur tetragonaal ⁸²)			

I) II) zie onder Tabel III

Tabel V.
Americium verbindingen.

3 waardig	AmF ₃ (tysoniet type hexagonaal ⁷³) Am ₂ S ₃ (Ce ₂ S ₃ struct. kubisch ⁹⁵)	AmCl ₃ (UCl ₃ struct. hexagonaal ⁷³ ⁷⁶) Am (OH) ₃ ¹⁰²	AmBr ₃ (PuBr ₃ struct. orthorhomb. ⁷⁶)	AmJ ₃ (PuBr ₃ struct. orthorhomb. ⁷⁶)
4 waardig	AmO ₂ (CaF ₂ type ⁷³ zwart)			
6 waardig	Na Am O ₂ (O ₂ C ₂ H ₃) ₃ ¹⁰³			

bare hoeveelheden kon maken. Grote hoeveelheden zijn o.a. gemaakt door *Magnusson* en *La Chapelle* ⁷²). De eerste neptuniumverbindingen die gemaakt werden waren NpO₂ en NaNpO₂(O₂C₂H₃)₃, natriumneptunylacetaat.

Tabel III geeft een overzicht van de meeste neptuniumverbindingen met enige eigenschappen en hun kristalstructuur voorzover die bekend zijn. Deze laatste zijn voornamelijk door *Zachariasen* bepaald.

Hieruit kunnen we concluderen dat neptunium in verbindingen in vaste toestand 3-, 4- en 6-waardig is, terwijl in oplossing de waardigheid 5 ook kan voorkomen ⁷⁴). Behalve genoemde verbindingen worden nog enkele complexe verbindingen beschreven ⁸⁵).

Plutonium (Pu, 94).

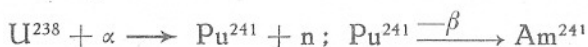
Voordat dit element geïdentificeerd was stelde *McMillan* de naam plutonium al voor ⁸⁶), tegelijk met neptunium voor element 93. Het isotoop ⁹⁴239 werd in begin 1941 gevonden bij de beschieting van U met deuteronen ⁸⁷). Het Pu²³⁸ met een halveringstijd van 50 jaar was al eerder gevonden ⁷¹). Deze en andere onderzoeken over de transuranen werden wel in 1941 op schrift gesteld doch pas na de oorlog gepubliceerd. Met bewondering ontvingen we het bericht ⁸⁸) dat men in Frankrijk er ook reeds in geslaagd is, zij het dan maar één milligram, te maken. De halveringstijd van ⁹⁴239 werd bepaald op 24 300 jaar ⁸⁹). Isotoop ⁹⁴238 is nu ook bekend ⁹⁰). In de natuur komt isotoop 239 voor in pekblende ⁹¹) en carnotiet (een kalium-uraanvanadaat) ⁹²), doch de concentratie is zeer gering (1:10¹⁴). Ook van dit element geven we een overzicht van zijn verbindingen (Tabel IV). Enige complexe verbindingen ⁸⁵) zijn niet vermeld.

De waardigheden zijn dezelfde als bij neptunium. In vaste toestand komt het voor als 3-, 4- en 6-waardig, terwijl in oplossing nog de valentie 5 zal bestaan.

Als curiositeit kunnen we nog vermelden dat de naam plutonium door *Edward Daniël Clark* (1769—1822) gegeven werd aan een element dat ontstond bij de reductie van bariumoxyde ¹⁰⁰).

Americium (Am, 95).

Het derde transuranium element werd in 1945 gemaakt door *Seaborg, James* en *Morgan*. Het werd verkregen door beschieting van uranium met heliumkernen ⁷¹)



Deze isotoop heeft een halveringstijd van 500 jaar. De onderzoekers geven het de naam americium

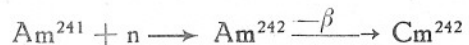
(Am) ¹⁰¹) naar analogie van europium. Evenals de voorgaande twee elementen komen van americium de valentietrappen 3, 4 en 6 in vaste toestand voor. De zouten, die bekend zijn, zijn vermeld in Tabel V.

Curium (Cm, 96).

Curium, zo genoemd naar het echtpaar *Curie* ¹⁰¹) door de ontdekkers *Seaborg, James* en *Ghiorso*, naar analogie van gadolinium, dat naar de onderzoeker over de zeldzame aarden *Gadolin* is genoemd, is reeds in 1944 afgezonderd ⁸⁶). Er ontstonden door bombardering van de plutoniumisotoop met atoomgewicht 239, met α -deeltjes twee isotopen met een halveringstijd van resp. één maand en vijf maanden



Een andere methode ⁷¹) om deze laatste isotoop te verkrijgen is de beschieting van americium met neutronen



Curium komt alleen 3-waardig voor en wel in de verbindingen ¹⁰⁴) Cm(OH)₃ en CmF₃.

Berkelium (Bk, 97).

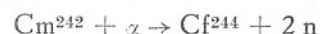
Reeds in 1948 werd voor het element met atoomnummer 97 de naam berkelium bedacht ¹⁰⁵). *Seaborg* ¹⁰⁶) verwachtte dat van dit en het volgende element de stabiele isotopen een atoomgewicht 247, 248 of hoger zouden hebben. In ons vorig artikel ¹⁰⁷) zagen we dat de ontdekking in Januari van dit jaar plaats vond volgens de reactie ¹⁰⁸)



Deze isotoop was instabiel met een halveringstijd van 4.5 uur. Met waardigheden van 3 en 4 past het zeer goed in de actinide-reeks.

Californium (Cf, 98).

Van dit element is alleen bekend dat een isotoop ontstaat door Cm²⁴² met α -deeltjes te beschieten en dat het een halveringstijd van slechts 45 minuten heeft ¹⁰⁹), ¹¹⁰). De reactie zal als volgt verlopen



Element 99 en Centurium (100).

Van deze elementen weten we slechts uit een courantenbericht dat het in Californië verkregen is door bombardementen met koolstofatomen.

's-Gravenhage, October 1950.

- 1) Noddack, W., Tacke, I., *Naturwissenschaften* **13**, 567 (1925).
- 2) Druce, J. G. F., *Chemistry & Industry* **19**, 729 (1941).
- 3) Hermann, R., *J. prakt. Chem.* **38**, 91 (1846).
- 4) Kern, S., *Chem. News* **36**, 4 (1877).
- 5) Barrière, M. P., *Chem. News* **74**, 159, 212 (1896).
- 6) Ogawa, M. J., *Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo* **25**, art. 15, 1 (1908).
- 7) Perrier, C., Segrè, E., *J. Chem. Phys.* **5**, 712 (1937); *Atti reale accad. nazl. Lincei* **25**, 723 (1937).
- 8) Motta, E. F., Boyd, G. E., Brosi, A. R., *Phys. Rev.* **71**, 210 (1947).
- 9) Edwards, J. E., Pool, M. L., *Phys. Rev.* **72**, 384 (1947).
- 10) Perrier, C., Segrè, E., *J. Chem. Phys.* **7**, 155 (1939); *Atti reale accad. nazl. Lincei* **25**, 723 (1937).
- 11) Sullivan, W. H., Sleight, N. R., Gladorow, E. M., *Phys. Rev.* **70**, 778 (1946).
- 12) Helmholtz, A. C., *Phys. Rev.* **60**, 415 (1941).
- 13) Segrè, E., Seaborg, G. T., *Phys. Rev.* **54**, 772 (1938).
- 14) Motta, E. F., Boyd, G. E., Larson, Q. V., *Phys. Rev.* **72**, 1270 (1947).
- 15) Segrè, E., Wu, C. S., *Phys. Rev.* **57**, 552 (1940).
- 16) Lincoln, D. E., Sullivan, W. H., *Rev. Modern Phys.* **18**, 513 (1946).
- 17) Paneth, F., *Nature* **159**, 8 (1947).
- 18) *Chem. Eng. News* **28**, 2052 (1948).
- 19) Mooney, R. C. L., *Acta Cryst.* **1**, 161 (1948); *Phys. Rev.* **72**, 1269 (1947).
- 20) Gould, R. F., *Chem. Eng. News* **25**, 2555 (1947).
- 21) *Ind. Eng. Chem. News Ed.* **4**, 20 Maart, p. 5 (1926).
- 22) Law, H. B., Pool, M. L., Kurbatov, J. D., Quill, L. L., *Phys. Rev.* **59**, 936 (1941).
- 23) Kurbatov, J. D., MacDonald, D. C., Pool, M. L., *Phys. Rev.* **61**, 106 (1942).
- 24) Kurbatov, J. D., Pool, M. L., *Phys. Rev.* **63**, 463 (1943).
- 25) *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2434 (1946).
- 26) Ballou, N. E., *Phys. Rev.* **73**, 630 (1948).
- 27) Marinsky, J. A., Glendenin, L. E., Coryell, C. D., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2781 (1947).
- 28) Marinsky, J. A., Glendenin, L. E., *Chem. Eng. News* **26**, 2346 (1948).
- 29) Allison, F., Murphy, E. J., Bishop, E. R., Sommer, A. L., *Phys. Rev.* **37**, 1178 (1931).
- 30) Corson, D. R., Mackenzie, K. R., Segrè, E., *Phys. Rev.* **57**, 1087 (1940); **58**, 672 (1940).
- 31) Karlik, B., Bernert, T., *Naturwissenschaften* **31**, 298 (1943).
- 32) Minder, W., *Helv. Phys. Acta* **13**, 144 (1940).
- 33) Hulubei, H., Cauchois, Y., *Compt. rend.* **210**, 696 (1940).
- 34) Leigh-Smith, A., Minder, W., *Nature* **150**, 767 (1942).
- 35) Karlik, B., *Monatsh.* **77**, 348 (1947).
- 36) Grégoire, R., *Rev. gén. élec.* **57**, 147 (1948).
- 37) Segrè, E., Mackenzie, K. R., Corson, D. R., *Phys. Rev.* **57**, 1087 (1940).
- 38) Johnson, G. L., Leininger, R. F., Segrè, E., *J. Chem. Phys.* **17**, 1 (1949).
- 39) Dobrodosserdow, D., *Ukrain. Khim. Zhur.* **8**, 491 (1925). *Chem. Zentr.* **1926 II**, 162.
- 40) Loring, F. H., *Chem. News* **140**, 178, 242 (1930).
- 41) Allison, F., Bishop, E. R., Sommer, A. L., Christensen, J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 613 (1932).
- 42) Perey, Mlle M., *J. chim. phys.* **43**, 155 (1946).
- 43) Hulubei, H., *Compt. rend.* **202**, 1927 (1936); **205**, 854 (1937).
- 44) Perey, Mlle M., *J. chim. phys.* **43**, 262 (1946).
- 45) Hahn, O., *Ber.* **69A**, 217 (1936).
- 46) Hahn, O., Meitner, L., Strassman, F., *Naturwissenschaften* **27**, 451 (1939).
- 47) Hahn, O., Strassmann, F., *Naturwissenschaften* **27**, 451 (1939).
- 48) Joliot, F., *J. phys. radium* [7], **10**, 159 (1939).
- 49) Andersen, H. L., Booth, E. T., Dunning, J. R., Fermi, E., Glasoe, G. N., Slack, F. G., *Phys. Rev.* **55**, 511 (1939).
- 50) McMillan, E. M., *Phys. Rev.* **55**, 510 (1939).
- 51) Segrè, E., *Phys. Rev.* **55**, 1104 (1939).
- 52) McMillan, E. M., Abelson, P. H., *Phys. Rev.* **57**, 1185 (1940).
- 53) Starke, K., *Naturwissenschaften* **30**, 107, 577 (1942).
- 54) Strassmann, F., Hahn, O., *Naturwissenschaften* **30**, 256 (1942).
- 55) Hahn, O., *Experientia* **4**, 369 (1948).
- 56) Bohr, N., Coster, D., *Z. Physik* **12**, 342 (1922).
- 57) Swinne, R., *Z. tech. Physik* **7**, 166, 205 (1926).
- 58) Goldschmidt, V. M., *Fortschr. Mineral. Krist. Petro.* **15**, 93 (1931).
- 59) Ephraïm, F., Mezener, M., *Helv. Chim. Acta* **16**, 1257 (1933).
- 60) Sugiuri, Y., Urey, H. C., *Kgl. Danske Videnskab. Selskabs Skrifter* **7**, nr 13, 16 (1926).
- 61) Wu, F. Y., Goudsmit, S., *Phys. Rev.* **43**, 496 (1933). **44**, 727 (1933).
- 62) Goepfert-Mayer, M., *Phys. Rev.* **60**, 184 (1941).
- 63) Bedreag, C. G., *Compt. rend.* **215**, 537 (1942); *Naturwissenschaften* **31**, 490 (1943).
- 64) Hahn, O., Meitner, L., Strassmann, F., *Ber.* **70B**, 1374 (1937).
- 65) Strassmann, F., Hahn, O., *Naturwissenschaften* **30**, 256 (1942).
- 66) Zachariasen, W. H., *Phys. Rev.* **70**, 116 (1946).
- 67) Brewer, L., Bromley, L., in *Transuranium Elements* p. 1111.
- 68) Corson, D. R., Mackenzie, K. R., Segrè, E., *Nature* **159**, 24 (1947).
- 69) Hulubei, H., Cauchois, Y., *Compt. rend.* **207**, 333 (1938).
- 70) Hulubei, H., Cauchois, Y., *Compt. rend.* **209**, 476 (1939).
- 71) Wahl, A. C., Seaborg, G. F., *Chem. Eng. News* **23**, 2190 (1945).
- 72) Magnusson, L. B., Chapelle, T. J. Ia, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3534 (1948).
- 73) Zachariasen, W. H., *Phys. Rev.* **73**, 1104 (1948).
- 74) Fried, S., Davidson, N., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3539 (1948).
- 75) Zachariasen, W. H., *J. Chem. Phys.* **16**, 254 (1948).
- 76) Zachariasen, W. H., *Acta Cryst.* **1**, 265 (1948).
- 77) Fried, S., Davidson, N. R. in Seaborg, G. T., Katz, J. J., Manning, W. M., *The Transuranium Elements* dln I en II, p. 1093, New York, 1949.
- 78) Zachariasen, W. H. in *Transuranium Elements* p. 1462.
- 79) Zachariasen, W. H., *Acta Cryst.* **2**, 57 (1949).
- 80) Zachariasen, W. H. in *Transuranium Elements* p. 1448.
- 81) Zachariasen, W. H., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2147 (1948).
- 82) Zachariasen, W. H., *Acta Cryst.* **2**, 94 (1949).
- 83) Zachariasen, W. H. in *Transuranium Elements* p. 1489.
- 84) Katz, J. J., Gruen, D. M., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2106 (1949).
- 85) Seaborg, G. T., Katz, J. J., Manning, W. M., *The Transuranium Elements* dln I en II, New York, 1949.
- 86) Seaborg, G. T., Segrè, E., *Nature* **159**, 863 (1947).
- 87) Seaborg, G. T., McMillan, E. M., Kennedy, J. W., Wahl, A. C., *Phys. Rev.* **69**, 366 (1946).
- 88) Bakker, C. J., *Atoom* **4**, 48 (1950).
- 89) Kennedy, J. W., Wahl, A. C., *Phys. Rev.* **69**, 367 (1946).
- 90) Seaborg, G. T., Wahl, A. C., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1128 (1948).
- 91) Seaborg, G. T., Perlman, M. L., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1571 (1948).
- 92) Garner, C. S., Bonner, N. A., Seaborg, G. T., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3453 (1948).
- 93) Robinson, H. P. in *Transuranium Elements* p. 952.
- 94) Zachariasen, W. H. in *Transuranium Elements* p. 1473.
- 95) Zachariasen, W. H., *Acta Cryst.* **2**, 57 (1949).
- 96) Zachariasen, W. H., *Acta Cryst.* **2**, 60 (1949).
- 97) Abraham, B. M., Davidson, N. R., Westrum Jr., E. F. in *Transuranium Elements* p. 945.
- 98) Harvey, B. G., Heal, H. G., Maddock, A. G., Rowley, Miss E. L., *J. Chem. Soc.* **1947**, 1010.
- 99) Zachariasen, W. H., *Acta Cryst.* **1**, 268 (1948).
- 100) Webb, K. R., *Nature* **160**, 164 (1947).
- 101) Seaborg, G. T., *Chem. Eng. News* **24**, 1192 (1946).
- 102) *Chem. Eng. News* **24**, 1192 (1946).
- 103) Asprey, L. B., Stephanou, S. E., Penneman, R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1425 (1950).
- 104) Werner, L. B., Perlman, I. in *Transuranium Elements* p. 1586.
- 105) Grégoire, R., *Rev. gén. élec.* **57**, 147 (1948).
- 106) Seaborg, G. T., *Science in Progress* **37**, 80 (1949).
- 107) Spronsen, J. W. van, *Chem. V. kblad* **46**, 667 (1950).
- 108) Zie ook *Nucleonics* **6**, nr. 3, 74 (1950).
- 109) *Nucleonics* **6**, nr. 4, 79 (1950).
- 110) Thompson, S. G., Street Jr., K., Ghiorso, A., Seaborg, G. T., *Chem. Eng. News* **28**, 1030 (1950).