

C2062 – Anorganická chemie II

Skandium, yttrium, lanthanoidy a aktinoidy

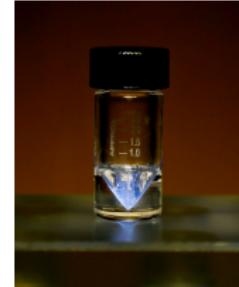
Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

IUPAC Periodic Table of the Elements																																																					
1	H	Hydrogen symbol: H atomic number: 1 mass: 1.0082	2																																																		
3	Li	Li lithium symbol: Li atomic number: 3 mass: 6.9407	4	Be	Be beryllium symbol: Be atomic number: 4 mass: 9.0123	5	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17																																		
11	Na	Na sodium symbol: Na atomic number: 11 mass: 22.9897	12	Mg	Mg magnesium symbol: Mg atomic number: 12 mass: 24.3021	21	Sc	Sc scandium symbol: Sc atomic number: 21 mass: 45.9615	22	Ti	Ti titanium symbol: Ti atomic number: 22 mass: 47.867	23	V	V vanadium symbol: V atomic number: 23 mass: 50.9421	24	Cr	Cr chromium symbol: Cr atomic number: 24 mass: 51.9961	25	Mn	Mn manganese symbol: Mn atomic number: 25 mass: 54.9380	26	Fe	Fe iron symbol: Fe atomic number: 26 mass: 55.8450	27	Co	Co cobalt symbol: Co atomic number: 27 mass: 58.9313	28	Ni	Ni nickel symbol: Ni atomic number: 28 mass: 58.6955	29	Cu	Cu copper symbol: Cu atomic number: 29 mass: 63.5463	30	Zn	Zn zinc symbol: Zn atomic number: 30 mass: 65.401	31	Ga	Ga gallium symbol: Ga atomic number: 31 mass: 69.723	32	Ge	Ge germanium symbol: Ge atomic number: 32 mass: 72.0321	33	As	As arsenic symbol: As atomic number: 33 mass: 74.9216	34	Se	Se selenium symbol: Se atomic number: 34 mass: 78.9602	35	Br	Br bromine symbol: Br atomic number: 35 mass: 80.9116	36	Kr	Kr krypton symbol: Kr atomic number: 36 mass: 83.7982
37	Rb	Rb rubidium symbol: Rb atomic number: 37 mass: 85.4648	38	Sr	Sr strontium symbol: Sr atomic number: 38 mass: 87.62	39	Zr	Zr zirconium symbol: Zr atomic number: 39 mass: 89.9065	40	Nb	Nb niobium symbol: Nb atomic number: 40 mass: 91.2242	41	Mo	Mo molybdenum symbol: Mo atomic number: 41 mass: 95.95	42	Tc	Tc technetium symbol: Tc atomic number: 42 mass: 97.9023	43	Ru	Ru ruthenium symbol: Ru atomic number: 43 mass: 101.07	44	Rh	Rh rhodium symbol: Rh atomic number: 44 mass: 102.9012	45	Pd	Pd palladium symbol: Pd atomic number: 45 mass: 106.40	46	Ag	Ag silver symbol: Ag atomic number: 46 mass: 107.87	47	Al	Al aluminum symbol: Al atomic number: 47 mass: 107.87	48	In	In indium symbol: In atomic number: 48 mass: 113.42	49	Ga	Ga gallium symbol: Ga atomic number: 49 mass: 114.82	50	Sn	Sn tin symbol: Sn atomic number: 50 mass: 115.00	51	Sb	Sb antimony symbol: Sb atomic number: 51 mass: 119.11	52	Te	Te tellurium symbol: Te atomic number: 52 mass: 127.66	53	I	I iodine symbol: I atomic number: 53 mass: 127.66	54	Xe	Xe xenon symbol: Xe atomic number: 54 mass: 131.39
55	Cs	Cs cesium symbol: Cs atomic number: 55 mass: 132.91	56	Ba	Ba barium symbol: Ba atomic number: 56 mass: 137.31	57-71	La	La lanthanum symbol: La atomic number: 57-71 mass: 138.91	72	Ts	Ts thulium symbol: Ts atomic number: 72 mass: 140.90	73	W	W tungsten symbol: W atomic number: 73 mass: 145.00	74	Re	Re rhenium symbol: Re atomic number: 74 mass: 146.94	75	Os	Os osmium symbol: Os atomic number: 75 mass: 147.90	76	Pt	Pt platinum symbol: Pt atomic number: 76 mass: 149.51	77	Ir	Ir iridium symbol: Ir atomic number: 77 mass: 150.90	78	Au	Au gold symbol: Au atomic number: 78 mass: 151.96	79	Hg	Hg mercury symbol: Hg atomic number: 79 mass: 154.90	80	Bi	Bi bismuth symbol: Bi atomic number: 80 mass: 157.90	81	Pb	Pb lead symbol: Pb atomic number: 81 mass: 158.90	82	Po	Po polonium symbol: Po atomic number: 82 mass: 158.90	83	At	At astatine symbol: At atomic number: 83 mass: 159.90	84	Rn	Rn radon symbol: Rn atomic number: 84 mass: 162.90						
85	Fr	Fr francium symbol: Fr atomic number: 85 mass: 168.93	86-103	Ra	Ra radioactive symbol: Ra atomic number: 86-103 mass: 169.93	104	Db	Db dubnium symbol: Db atomic number: 104 mass: 184.90	105	Rf	Rf roentgenium symbol: Rf atomic number: 105 mass: 185.90	106	Sg	Sg seaborgium symbol: Sg atomic number: 106 mass: 186.90	107	Bh	Bh bohrium symbol: Bh atomic number: 107 mass: 187.90	108	Hs	Hs hassium symbol: Hs atomic number: 108 mass: 188.90	109	Mt	Mt meitnerium symbol: Mt atomic number: 109 mass: 189.90	110	Ds	Ds darmstadtium symbol: Ds atomic number: 110 mass: 190.90	111	Rg	Rg roentgenium symbol: Rg atomic number: 111 mass: 191.90	112	Cn	Cn copernicium symbol: Cn atomic number: 112 mass: 192.90	113	Nh	Nh nihonium symbol: Nh atomic number: 113 mass: 194.90	114	Fl	Fl florium symbol: Fl atomic number: 114 mass: 195.90	115	Mc	Mc moscovium symbol: Mc atomic number: 115 mass: 196.90	116	Lv	Lv livinitium symbol: Lv atomic number: 116 mass: 197.90	117	Ts	Ts tennessine symbol: Ts atomic number: 117 mass: 198.90	118	Og	Og oganesson symbol: Og atomic number: 118 mass: 199.90			
INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY																																																					
57	La	La lanthanum symbol: La atomic number: 57 mass: 138.91	58	Ce	Ce cerium symbol: Ce atomic number: 58 mass: 140.91	59	Pr	Pr praseodymium symbol: Pr atomic number: 59 mass: 141.91	60	Nd	Nd neodymium symbol: Nd atomic number: 60 mass: 144.91	61	Pm	Pm promethium symbol: Pm atomic number: 61 mass: 147.91	62	Sm	Sm samarium symbol: Sm atomic number: 62 mass: 150.91	63	Eu	Eu europium symbol: Eu atomic number: 63 mass: 151.91	64	Gd	Gd gadolinium symbol: Gd atomic number: 64 mass: 157.91	65	Tb	Tb thulium symbol: Tb atomic number: 65 mass: 160.91	66	Dy	Dy dysprosium symbol: Dy atomic number: 66 mass: 162.91	67	Ho	Ho holmium symbol: Ho atomic number: 67 mass: 164.91	68	Er	Er erbium symbol: Er atomic number: 68 mass: 167.91	69	Tm	Tm thulium symbol: Tm atomic number: 69 mass: 173.91	70	Yb	Yb ytterbium symbol: Yb atomic number: 70 mass: 174.91	71	Lu	Lu lutetium symbol: Lu atomic number: 71 mass: 175.91									
82	Ac	Ac actinium symbol: Ac atomic number: 82 mass: 192.94	83	Th	Th thorium symbol: Th atomic number: 83 mass: 232.94	84	Pa	Pa protactinium symbol: Pa atomic number: 84 mass: 231.94	85	U	U uranium symbol: U atomic number: 85 mass: 238.00	86	Np	Np neptunium symbol: Np atomic number: 86 mass: 239.00	87	Pu	Pu plutonium symbol: Pu atomic number: 87 mass: 244.00	88	Am	Am americium symbol: Am atomic number: 88 mass: 243.00	89	Cm	Cm curium symbol: Cm atomic number: 89 mass: 247.00	90	Bk	Bk berkelium symbol: Bk atomic number: 90 mass: 249.00	91	Cf	Cf californium symbol: Cf atomic number: 91 mass: 251.00	92	Es	Es eserritium symbol: Es atomic number: 92 mass: 252.00	93	Fm	Fm fermium symbol: Fm atomic number: 93 mass: 253.00	94	Md	Md mendelevium symbol: Md atomic number: 94 mass: 254.00	95	No	No nobelium symbol: No atomic number: 95 mass: 255.00	96	Lr	Lr lawrencium symbol: Lr atomic number: 96 mass: 257.00									

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016.

Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Úvod

	<i>Skandium</i>	<i>Yttrium</i>	<i>Lanthan</i>	<i>Aktinium</i>
El. k.	$3d^1 4s^2$	$4d^1 5s^2$	$5d^1 6s^2$	$6d^1 7s^2$
T_v [°C]	1541	1526	920	1227
T_t [°C]	2836	2930	3464	3200
Objev	1879	1794	1838	1899
	stříbrnobílý ¹ 	stříbrnobílý ² 	stříbrnobílý ³ 	stříbrnobílý ⁴ 

¹Zdroj: Commons

²Zdroj: Jan Anskeit/Commons

³Zdroj: Jurii/Commons

⁴Zdroj: Oak Ridge National Laboratory/Commons

Chemické a fyzikální vlastnosti

- ▶ Skandium yttrium, lanthan a lanthanoidy se označují jako *kovy vzácných zemin*.
- ▶ Prvky mají lichá protonová čísla, proto vytvářejí více izotopů.
- ▶ Všechny mají stříbrobílou barvu.
- ▶ Všechny na vzduchu za vyšší teploty hoří za vzniku oxidů M_2O_3 .
- ▶ Za laboratorní teploty reagují s halogeny, za vyšší teploty také s většinou nekovů.
- ▶ S vodou reagují za vzniku vodíku, rychlosť je možné zvýšit vyšší teplotou nebo zmenšením velikosti částic.
- ▶ Prvky vytvářejí převážně iontové sloučeniny v oxidačním čísle III.
- ▶ Nejméně bazickým iontem je nejmenší Sc^{3+} . Chemicky je podobné hliníku.
- ▶ Lanthan a aktinium se svou zásaditostí blíží spíše vápníku.
- ▶ Všechny aktinoidy jsou radioaktivní prvky, nemají žádný stabilní izotop.

Výskyt a získávání prvků

- ▶ Kromě aktinia jde o poměrně rozšířené prvky.
- ▶ Aktinium je přítomno pouze ve stopovém množství v uranových rudách, kde vznikají radioaktivním rozpadem.
- ▶ Lanthanoidy jsou také poměrně rozšířené, je známo mnoho minerálů obsahujících tyto prvky.
- ▶ Jedinou výjimkou je *promethium*, které nemá stabilní izotop (^{147}Pm , $t_{\frac{1}{2}} = 2,6$ roku).

Prvek	[ppm]	Prvek	[ppm]
Ce	66,0	Tb	1,2
Pr	9,1	Dy	4,5
Nd	40,0	Ho	1,4
Pm	stopová množství	Er	3,5
Sm	7,0	Tm	0,5
Eu	2,1	Yb	3,1
Gd	6,1	Lu	0,8

Výskyt a získávání prvků

Skandium

Skandium

- ▶ Roční produkce je okolo 20 tun, převážně oxi-
du skanditého. Poptávka je ale vyšší.
- ▶ Hlavním zdrojem jsou odpady vzniklé při zpra-
cování uranových rud, příp. minerál *thortveitit*
 $((Sc, Y)_2Si_2O_7)$.⁵
- ▶ Poprvé byl nalezen roku 1903, pojmenován byl
roku 1911 po norském inženýrovi G.O. Olsenu
Thortveitovi.⁶
- ▶ V roce 2004 byl nalezen průhledný exemplář
v kvalitě odpovídající drahokamům.⁷



Krystal thortveititu
nalezený v Norsku.⁸

⁵A re-examination of thortveitite

⁶Thortveitite Mineral Data

⁷Thortveitite - a new gemstone

⁸Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

Výskyt a získávání prvků

Yttrium, lanthan

Yttrium, lanthan

- ▶ Oba prvky se získávají z nerostů.
- ▶ Dříve se produkty loužení minerálů v kyselině chlorovodíkové, sírové nebo hydroxidu sodného čistily frakční krystalizací. Tu ale bylo nutné mnohokrát opakovat.
- ▶ Dnes se využívají iontoměničné a speciální extrakční metody.
- ▶ Jednou z možností přípravy kovového yttria z oxidických rud je rozpuštění oxidu v kyselině sírové a následná frakcionace pomocí ionoxové chromatografie.
- ▶ Přídavkem kyseliny šťavelové lze získat sraženinu šťavelanu yttritého, který se zahříváním rozkládá na oxid.
- ▶ Vzniklý oxid můžeme pomocí kyseliny fluorovodíkové převést na fluorid.
- ▶ $\text{Y}_2\text{O}_3 + 6 \text{HF} \longrightarrow 2 \text{YF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Výskyt a získávání prvků

Yttrium, lanthan

- ▶ Xenotim je tetragonální minerál obsahující převážně fosforečnan yttrity, YPO_4 .⁹
- ▶ Obsahuje přibližně 60 % YPO_4 .
- ▶ Největší důl je v Číně, v oblasti *Bayan'obo Mining*.¹⁰



Xenotim z Norska.¹¹



Xenotim s rutilem.¹²

⁹Xenotim

¹⁰Xenotime-(Y)

¹¹Zdroj: Elke Wetzig Elya/Commons

¹²Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

Výskyt a získávání prvků

Yttrium, lanthan

- ▶ Lanthan je třetím nejzastoupenějším lanthanoidem.
- ▶ Získává se z monazitových písků.

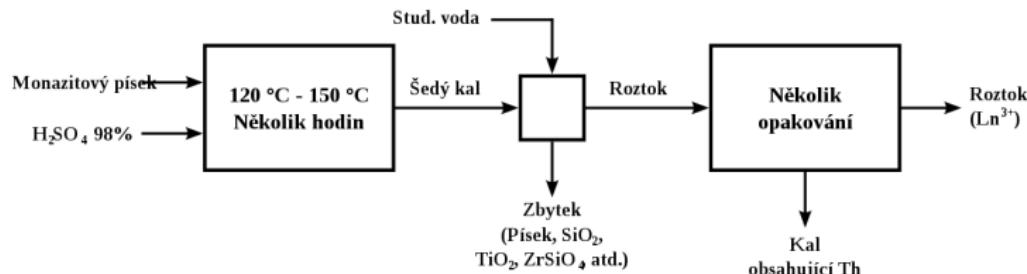
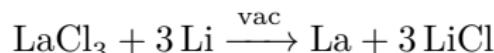
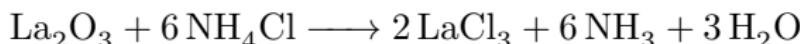


Schéma zpracování monazitových písků.¹³

- ▶ Kovový lanthan získáme z oxidu reakcí se salmiakem a následnou redukcí chloridu kovovým lithiem.



¹³Zdroj: Hydrargyrum/Commons

Výskyt a získávání prvků

Lanthanoidy

- ▶ S výjimkou promethia mají všechny lanthanoidy stabilní izotopy.
- ▶ V přírodě nejsou nijak vzácné.
- ▶ Nejvíce zastoupený je cer (46–60 mg/kg), nejméně pak lutecium (0,5–0,75 mg/kg).
- ▶ Známe více než 100 minerálů obsahujících lanthanoidy.
- ▶ *Monazit* označuje skupinu fosfátových minerálů lanthanoidů.
- ▶ Přibližný vzorec: $(Ce, La, Nd, Th)PO_4$.¹⁴
- ▶ Složení se mění podle lokality, název určuje majoritní prvek, např. monazit-Ce.¹⁵
- ▶ Jde o primární zdroj lanthanu a lanthanoidů.¹⁶

¹⁴Monazit

¹⁵Monazite-(Ce)

¹⁶Lanthanoidy

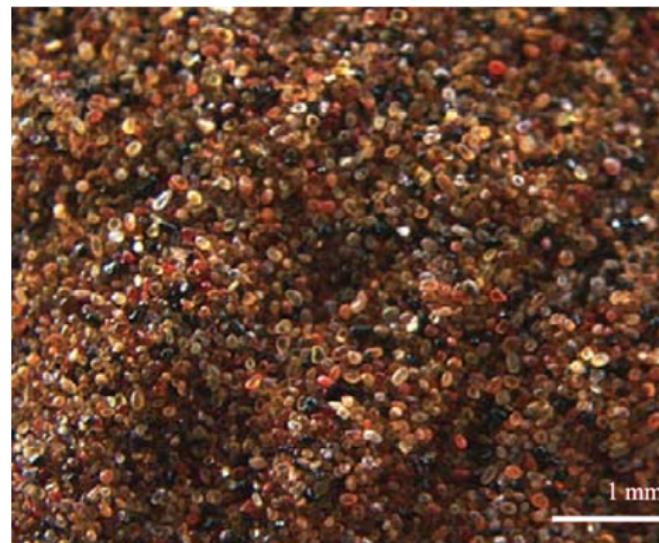
Výskyt a získávání prvků

Lanthanoidy



Copyright © 2008 Theodore W. Gray

Monazit.¹⁷



Monazitový písek.¹⁸

¹⁷Zdroj: Sooo20036/Commons

¹⁸Zdroj: D. Kemp, A. C. Cilliers/Commons

Výskyt a získávání prvků

Lanthanoidy

- ▶ Bastnezity jsou skupinou minerálů obsahujících fluorid-uhličitan.¹⁹
- ▶ Bastnezit-Ce: $(Ce, La)CO_3F$
- ▶ Bastnezit-La: $(La, Ce)CO_3F$
- ▶ Bastnezit-Y: $(Y, Ce)CO_3F$



Bastnäsite z Burundi.²⁰



Bastnäsite z Francie.²¹

¹⁹Bastnäsite-(Ce)

²⁰Zdroj: Kouame/Commons

²¹Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

Výskyt a získávání prvků

Lanthanoidy

- ▶ Zpracováním rud se získávají koncentráty s obsahem nad 90 % minerálů vzácných zemin.
- ▶ Ty se rozloží bud' pomocí kyselin nebo louthů a dále se zpracovávají.
- ▶ Konkrétní postup závisí na daném kovu, obecně je příprava čistých lanthanoidů velmi složitá a nákladná.
- ▶ Nejsnadněji lze izolovat cer, u něhož se využívá nižší bazicity ceričitých sloučenin oproti sloučeninám lanthanitým.
- ▶ Malá množství čistých prvků lze připravit pomocí iontoměničů, např. pomocí vytěšňovací chromatografie.



Oxidy lantahnoidů.²²

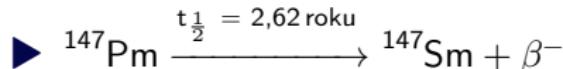
²²Zdroj: Peggy Greb, US department of agriculture/Commons

Výskyt a získávání prvků

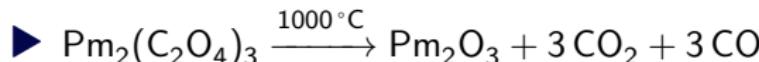
Lanthanoidy

► ^{147}Pm se získává štěpením ^{235}U a ^{239}Pu v reaktoru.²³

► Rozpadá se za uvolnění částice β^- .



► Promethium se sráží jako štavelan promethitý, který je rozložen na oxid:



► Tento izotop se dříve využíval v radioizotopových bateriích kardiotimulátorů, elektřina byla generována absorpcí β^- záření v křemíkovém PN přechodu.²⁴

► Baterie měly průměr 1,5–2,5 cm a výšku 1–2,5 cm, poskytovaly výkon 50–400 μW při napětí 1,5–4 V.

► Využívá se také pro kontinuální měření tloušťky plastů, pryže a papíru.

²³HÁLA, Jiří. *Radioaktivní izotopy*. Tišnov: Sursum, 2013. ISBN 978-80-7323-248-1.

²⁴The Betavoltaic Pacemaker Power Source

Výskyt a získávání prvků

Aktinium

- ▶ Aktinium se v přírodě vyskytuje pouze jako produkt rozpadu nestabilních jader.
- ▶ Uranové rudy obsahují přibližně 0,2 mg ^{227}Ac na tunu rudy:
- ▶ $^{235}\text{U} \xrightarrow{-\alpha} ^{231}\text{Th} \xrightarrow{-\beta^-} ^{231}\text{Pa} \xrightarrow{-\alpha} ^{227}\text{Ac}$
- ▶ Thoriové rudy obsahují přibližně 5 ng ^{228}Ac na tunu rudy:
- ▶ $^{232}\text{Th} \xrightarrow{-\alpha} ^{228}\text{Ra} \xrightarrow{-\beta^-} ^{228}\text{Ac}$
- ▶ Získávání aktinia z těchto rud je velmi obtížné, jak kvůli nízké koncentraci, tak i díky podobnosti s dalšími prvky. Proto se připravuje převážně uměle, ostřelováním jader radia neutrony:
- ▶ $^{226}\text{Ra} + {}_0^1\text{n} \longrightarrow ^{227}\text{Ra} \xrightarrow[2500\text{ s}]{\beta^-} ^{227}\text{Ac}$
- ▶ Informací k chemii aktinia je poměrně málo. V roce 2024 se podařilo připravit 5 mg krystal tvořený ^{227}Ac .²⁵

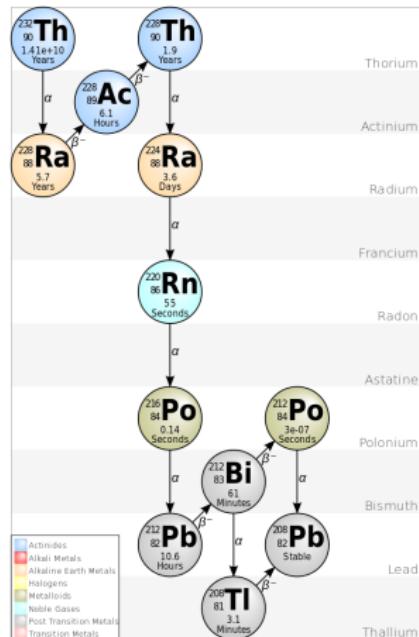
Výskyt a získávání prvků

Aktinoidy

- ▶ Všechny izotopy aktinoidů jsou nestabilní.
- ▶ Pouze čtyři izotopy mají dostatečně dlouhý poločas rozpadu, aby byly stále přítomny v přírodě.
- ▶ Tyto izotopy jsou součástí čtyř rozpadových řad:
 1. Thoriová řada – začíná ^{232}Th a končí ^{208}Pb
 2. Neptuniová řada – začíná ^{237}Np a končí ^{205}Tl
 3. Uranová řada – začíná ^{238}U a končí ^{206}Pb
 4. Aktiniová řada – začíná ^{235}U a končí ^{207}Pb

Výskyt a získávání prvků

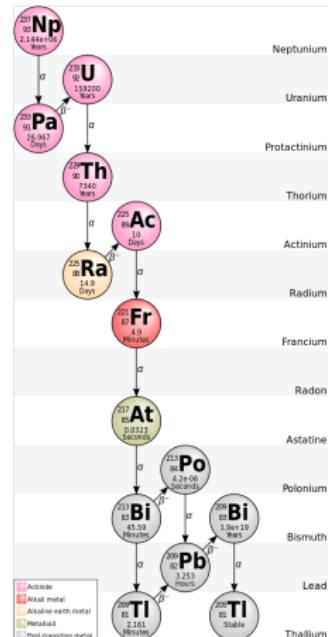
Aktinoidy



Thoriová rozpadová řada.²⁶

²⁶Zdroj: Tosaka/Commons

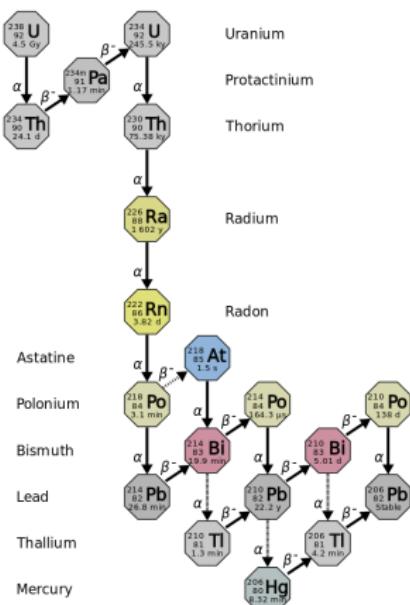
²⁷Zdroj: Tosaka/Commons



Neptuniová rozpadová řada.²⁷

Výskyt a získávání prvků

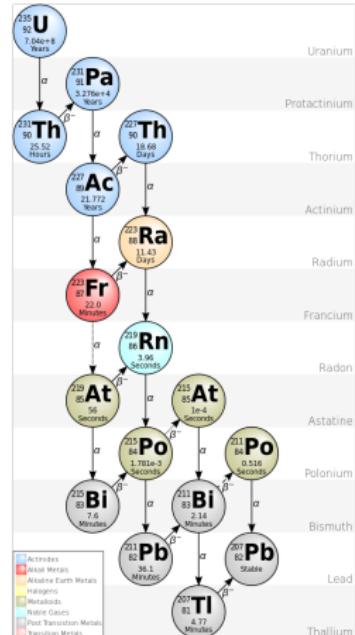
Aktinoidy



Uranová rozpadová řada.²⁸

²⁸Zdroj: Tosaka/Commons

²⁹Zdroj: Edgar Bonet/Commons



Aktiniová rozpadová řada.²⁹

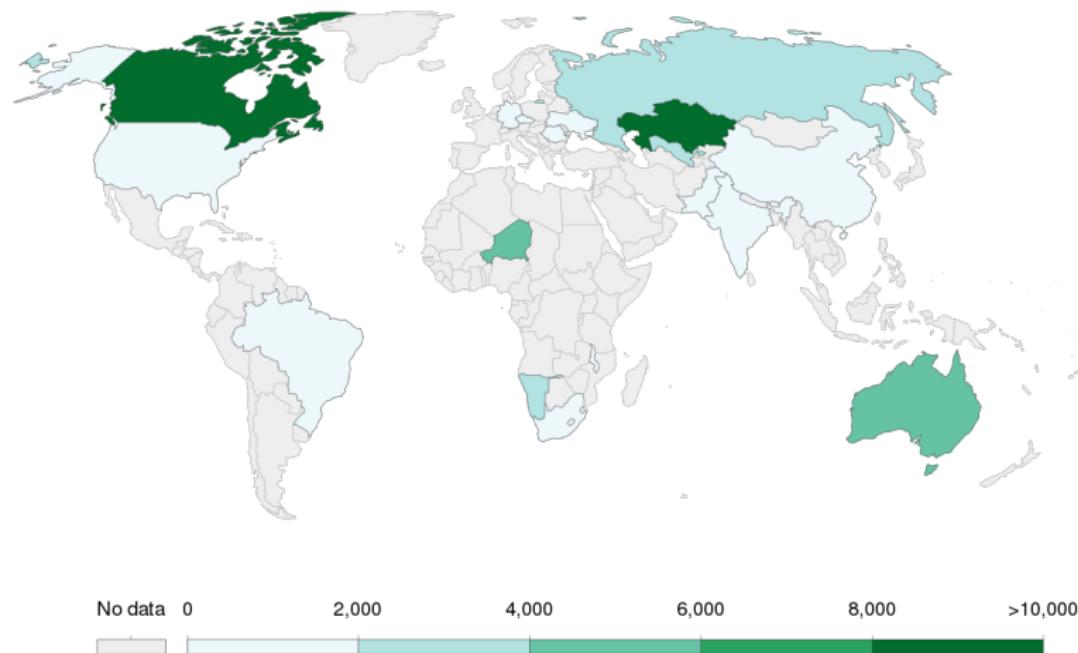
Výskyt a získávání prvků

Aktinoidy

- ▶ Nejvyšší zastoupení v přírodě mají uran (16 ppm) a thorium (4 ppm).
- ▶ Z uranové rudy se loužením v kyselině sírové připraví solí UO_2^{2+} , který je následně čištěn.
- ▶ Čistý $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ se termicky rozloží na UO_3 , který je redukován vodíkem.
- ▶ $\text{UO}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{700\text{ }^\circ\text{C}} \text{UO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Oxid uraničitý je převeden na fluorid, který se redukuje hořčíkem.
- ▶ $\text{UO}_2 + 4\text{HF} \xrightarrow{500\text{ }^\circ\text{C}} \text{UF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- ▶ $\text{UF}_4 + 2\text{Mg} \xrightarrow{700\text{ }^\circ\text{C}} \text{U} + 2\text{MgF}_2$

Výskyt a získávání prvků

Aktinioidy



Source: British Geological Survey (2016)

Světová produkce uranu v roce 2015.³⁰

³⁰Zdroj: Our World In Data/Commons

Výskyt a získávání prvků

Aktinoidy

- ▶ V Česku se uran těžil v Jáchymovských dolech v Krušných horách.
- ▶ Těžba uranu zde probíhala od roku 1853 až do roku 1964.³¹
- ▶ Další významnou oblastí byla Dolní Rožínka v okrese Žďár nad Sázavou.
- ▶ Zde probíhala hlubinná těžba od roku 1957 až do roku 2017.³²
- ▶ V posledních letech se těžba pohybovala v rekordní hloubce až 1100 metrů.
- ▶ V letech 1946 až 2009 bylo na našem území vyprodukované téměř 111 000 tun uranu.³³

³¹ Historie těžby uranu v Krušných horách

³² Uranové doly GEAM Dolní Rožínka

³³ Těžba uranu na našem území po roce 1945

Výskyt a získávání prvků

Aktinoidy



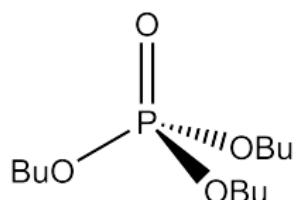
Uranový důl v Dolní Rožínce.³⁴

³⁴Zdroj: Ben Skála, Benfoto/Commons

Výskyt a získávání prvků

Aktinoidy

- ▶ Thorium se získává loužením monazitového písku v 73% NaOH při teplotě 140 °C.
- ▶ Suspenze hydratovaných oxidů je poté okyselena pomocí HCl až na pH 3,5.
- ▶ Sraženina ThO_2 je pak rozpuštěna v kyselině dusičné a extrahována pomocí tributylfosfátu do petroleje.
- ▶ Kovové thorium se získává redukcí vápníkem nebo hořčíkem v argonové atmosféře.



³⁵Zdroj: Nationalmuseum/Commons



Thór, bůh hromu, deště, nebe
a plodnosti země.³⁵

Výskyt a získávání prvků

Aktinoidy

- ▶ Plutonium bylo poprvé připraveno bombardováním ^{238}U jádry deuteria v cyklotronu.³⁶
- ▶ $^{238}\text{U} + ^2\text{H} \longrightarrow ^{238}\text{Np} + 2\text{n}$
- ▶ $^{238}\text{Np} \longrightarrow ^{237}\text{Np} + \beta^-$
- ▶ Nejvýznamnějším izotopem je štěpitelný ^{239}Pu , ten se připravuje dlouhodobým ozářováním uranu neutrony v reaktoru.
- ▶ $^{238}\text{U} + \text{n} \longrightarrow ^{239}\text{U} + \gamma$
- ▶ $^{239}\text{U} \longrightarrow ^{239}\text{Pu} + \beta^-$
- ▶ Izolace plutonia z vyhořelého paliva probíhá proces PUREX.



Plutonium.³⁷

³⁶Atomic number 94

³⁷Zdroj: U.S. Department of Energy/Commons

Využití prvků

Skandium

- ▶ Skandium nemá příliš velké využití.
- ▶ Asi hlavní aplikací je slitina skandia s hliníkem využívaná při konstrukci některých dílů letadel.³⁸
- ▶ Slitina $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ má hustotu $3,91 \text{ g.cm}^{-3}$ a velmi výhodné mechanické vlastnosti, srovnatelné s titanem.³⁹
- ▶ Izotop ^{46}Sc se rozpadá β^- mechanismem s poločasem rozpadu 83,8 dní. To je velmi výhodné pro geologické účely, využívá se pro mapování pohybu písku, jílu a sedimentů na dně řek. Připravuje se ozařováním oxidu skanditého neutrony v reaktoru.⁴⁰
- ▶ $^{45}\text{Sc} + \text{n} \longrightarrow {}^{46}\text{Sc} + \gamma$

³⁸The properties and application of scandium-reinforced aluminum

³⁹A Novel Low-Density, High-Hardness, High-entropy Alloy with Close-packed Single-phase Nanocrystalline Structures

⁴⁰HÁLA, Jiří. Radioaktivní izotopy. Tišnov: Sursum, 2013. ISBN 978-80-7823-248-1.

Využití prvků

Yttrium

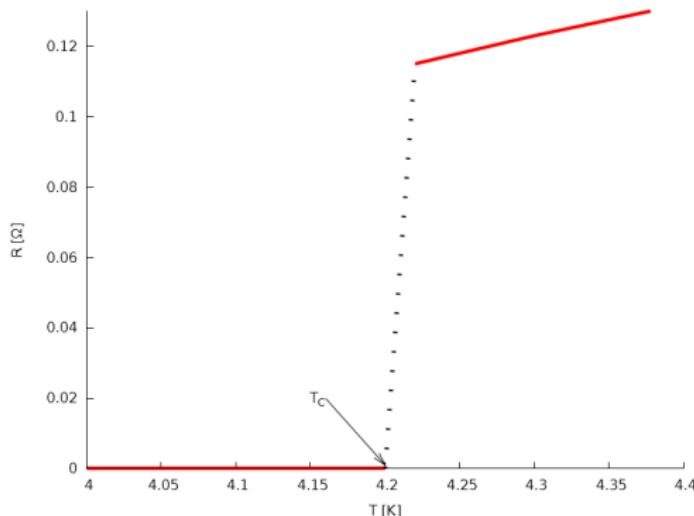
► Supravodiče

- Kovy jsou dobrými vodiči elektrického proudu, jejich měrný odpor je při pokojové teplotě řádově $10^{-5} \Omega.cm$.
- Vodivost je převrácenou hodnotou odporu:
- $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$ [$S = m^{-2}kg^{-1}s^3A^2 = \Omega^{-1}$]
- Odpor vodiče lze vypočítat z hodnoty měrného odporu: $R = \rho \frac{l}{S}$
- Ohmův zákon: $R = \frac{U}{I}$ [$\Omega = m^2.kg.s^{-3}.A^{-2}$]
 - Vodič má odpor jeden ohm, jestliže po přiložení jednoho voltu napětí jím protéká proud jeden ampér.
- Odpor vůči průtoku elektrického proudu je zpravidla nežádoucí vlastností materiálu.
- Elektrický odpor závisí na teplotě podle vztahu: $R = R_0(1 + \alpha\Delta t)$, kde α je teplotní součinitel elektrického odporu.
- V blízkosti absolutní nuly (0 K = $-273,15^\circ C$) klesá odpor některých kovů a slitin na nulu, tyto se označují jako *supravodiče*.

Využití prvků

Yttrium

- ▶ Supravodivost byla poprvé pozorována v roce 1911, Heike Kamerling-Onnes prováděl měření odporu rtuti za nízkých teplot.
- ▶ Při teplotě 4,2 K pozoroval vymizení elektrického odporu.
- ▶ K chlazení rtuti využíval kapalné helium.

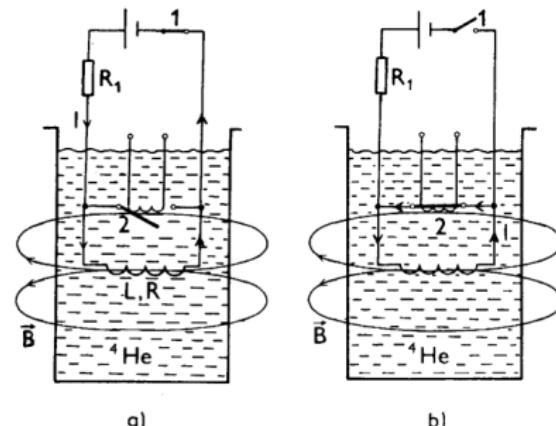


Závislost elektrického odporu rtuti na teplotě.

Využití prvků

Yttrium

- ▶ Jelikož nebylo možné měřit tak nízký odpor, využil pro jeho stanovení metodu měření magnetické indukce cívky ze supravodivého materiálu.
- ▶ $B(t) = B(t_0)e^{-\frac{tR}{L}}$
- ▶ Supravodivou cívku postupně vybudil proudem z vnějšího zdroje a potom ji uzavřel supravodivým drátem, tím vytvořil uzavřený obvod ze supravodivého materiálu a měřil pokles indukčnosti cívky.
- ▶ Stejná metoda se i dnes využívá pro buzení supravodivých cívek.



Využití prvků

Yttrium

- ▶ Supravodiče 1. typu – kovy a polokovy, které jsou za laboratorní teploty vodivé.⁴¹
- ▶ Jejich supravodivost lze vysvětlit pomocí BCS teorie, ta tento jev vysvětluje vznikem *Cooperových párů*. To jsou dvojice elektronů, které se chovají jako bosony a nikoliv jako leptony.

Kov	T_C [K]	Kov	T_C [K]
Pb	7,196	U	0,20
La	4,88	Hf	0,128
Ta	4,47	Ir	0,1125
Hg	4,15	Be	0,023
Sn	3,72	W	0,0154
In	3,41	Pt	0,0019
Tl	2,38	Rh	0,000325

⁴¹The Physics of superconductors – video popisující základní princip supravodivosti

Využití prvků

Yttrium

- ▶ Supravodiče 2. typu – kovy, slitiny, oxidické materiály.
- ▶ Přechod do supravodivého stavu probíhá přes přechodový stav.
- ▶ Mají vyšší kritickou teplotu než supravodiče 1. typu.

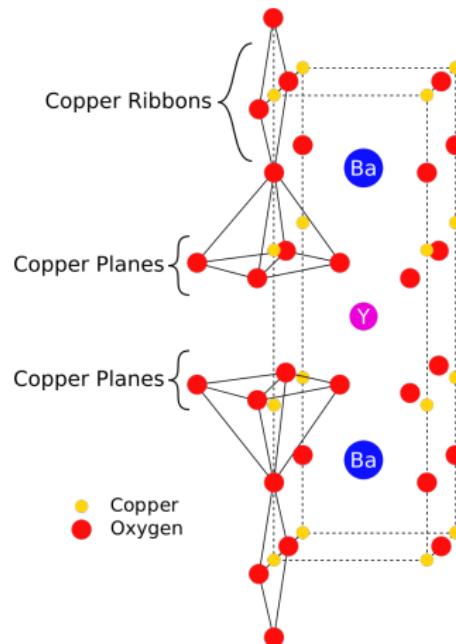
Kov	T_C [K]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	95
$\text{C}_{60}\text{Cs}_2\text{Rb}$	33
Nb_3Al	18
Nb_3Ge	23,3
Nb_3Sn	18,3
NbTi	10

- ▶ Supravodiče typu 1,5 – vykazují znaky obou předchozích typů supravodičů.
- ▶ Tento typ supravodivosti byl poprvé pozorován u MgB_2 v roce 2009.
- ▶ Chovají se, jako by byly složeny ze dvou supravodivých tekutin, které spolu interagují

Využití prvků

Yttrium

- ▶ **YBCO** – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
- ▶ Skupina sloučenin vykazujících vysokoteplotní supravodivost, T_c nad 77 K, tzn. nad teplotu varu kapalného dusíku.
- ▶ Mechanismus supravodivosti je složitější než u kovových supravodičů a dosud není zcela objasněn.
- ▶ Krystaluje v defektní perovskitové struktuře. Struktura se skládá z tetraedrů CuO_4 propojených jednotkami CuO_2 . Může tvořit i nestechiometrické fáze s nižším obsahem kyslíku.



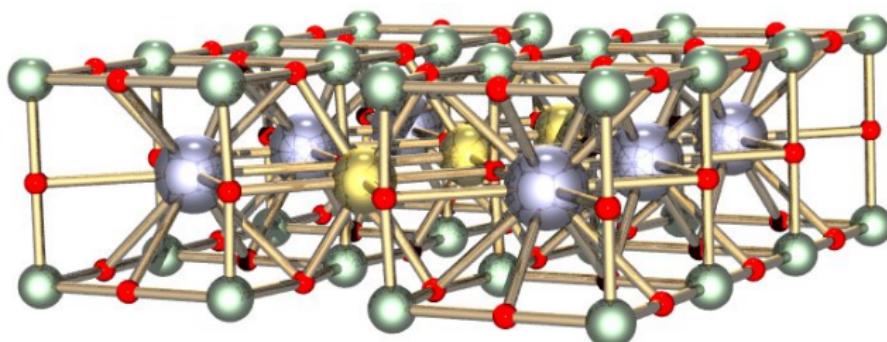
Struktura YBCO.⁴²

⁴²Zdroj: Rswarbrick/Commons

Využití prvků

Yttrium

- ▶ Lze je připravit poměrně jednoduchou syntézou:⁴³
- ▶ $8 \text{BaCO}_3 + 2 \text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 + 12 \text{CuCO}_3 + 1-x \text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + 26 \text{CO}_2$
- ▶ Výchozí látky se smísí v práškovém stavu a poté se kalcinují v atmosféře kyslíku.



Struktura YBCO.⁴⁴

⁴³Superconductor Synthesis—An Improvement

⁴⁴Zdroj: Cadmium/Commons

Využití prvků

Yttrium

- ▶ **ReBCO** – $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Re = Rare-Earth, Sm, Nd a Gd)
- ▶ Yttrium je nahrazeno některým z prvků vzácných zemin.⁴⁵
- ▶ Tyto supravodiče mají vysokou hodnotu kritické teploty i kritického pole, proto jsou to velmi perspektivní materiály pro vývoj reaktorů na jadernou fúzi.
- ▶ Lze z něj vyrábět jak dráty, tak i tenké filmy.



Ukázka supravodivých drátů.⁴⁶

⁴⁵ New superconductors raise hope for fast development of compact fusion reactor

⁴⁶ Zdroj: Materialscientist/Commons

Využití prvků

Yttrium

► Supravodivost za pokojové teploty

- Zvyšování kritické teploty je velmi důležité pro aplikační možnosti supravodičů.
- Vyšších T_c se zatím daří dosáhnout pouze za velmi vysokých tlaků.⁴⁷
- Jedním z možných materiálů je hydrid lanthanu LaH_{10} nebo LaXH ($X = \text{Sc}, \text{Y}$).⁴⁸

⁴⁷ Phonon-Induced Superconducting State: From Metallic Hydrogen to LaH_{10}

⁴⁸ From LaH_{10} to room-temperature superconductors

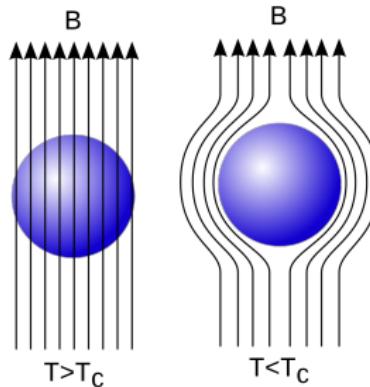
Využití prvků

Yttrium

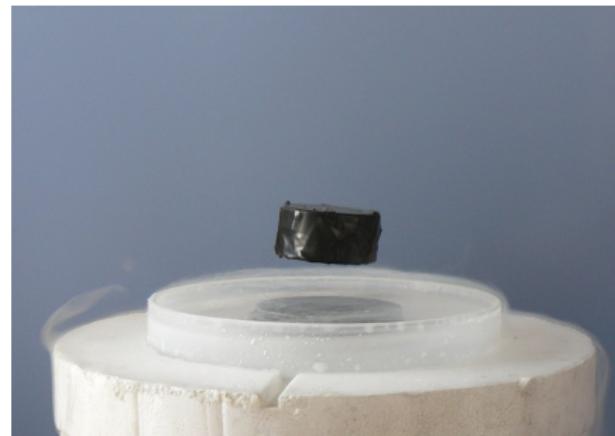
- ▶ V roce 1933 studovali němečtí fyzici Walther Meissner a Robert Ochsenfeld rozložení magnetického pole v okolí cínu a olova v supravodivém stavu.
- ▶ Zjistili, že supravodiče se chovají jako ideální diamagnetika, tzn. že ze svého objemu vypuzují magnetické pole.
- ▶ To umožňuje supravodičům odpuzovat magnety a chovat se jako magnetický štít s velmi velkou účinností.
- ▶ Tento jev označujeme jako *Meissnerův-Ochsenfeldův efekt*.
- ▶ Můžeme ho popsat Londonovými rovnicemi:
 - ▶ $\frac{\partial \mathbf{j}_s}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E}$
 - ▶ $\nabla \times \mathbf{j}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \mathbf{B}$

Využití prvků

Yttrium



Interakce magnetického pole se supra-vodičem.⁴⁹



Meissnerův efekt.⁵⁰

⁴⁹Zdroj: Piotr Jaworski/Commons

⁵⁰Zdroj: Mai-Linh Doan/Commons

Využití prvků

Yttrium

- ▶ *NMR - Nukleární Magnetická Rezonance.*
- ▶ Sledujeme absorpci radiofrekvenčního záření vzorkem, který je umístěn v magnetickém poli.
- ▶ Vzorek je nejčastěji kapalný, ale lze měřit i pevné látky a plyny.
- ▶ Jde o důležitou metodu v chemické a strukturní analýze.
- ▶ Vyžaduje silné magnetické pole, proto se nejčastěji využívá supravodivých magnetů.

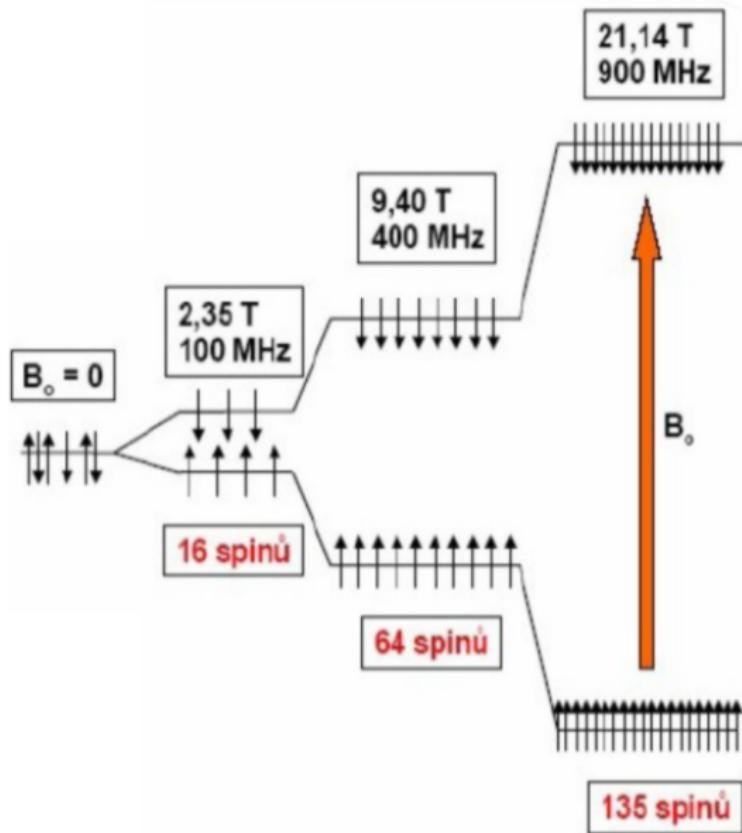
Využití prvků

Yttrium

- ▶ Atomové jádro se skládá z protonů a neutronů.
- ▶ Obě částice mají spin $\pm \frac{1}{2}$.
- ▶ Jaderný spin je roven součtu spinů všech nukleonů.
- ▶ V NMR jsou aktivní pouze jádra s *nenulovým jaderným spinem*.
- ▶ Nejčastěji se využívají jádra se spinem $\frac{1}{2}$, např. ^1H , ^{13}C , ^{19}F nebo ^{31}P .
- ▶ Bez vlivu vnějšího magnetického pole mají všechny orientace jaderného spinu stejnou energii.
- ▶ Pokud ale vložíme jádro do magnetického pole, získáme systém hladin o různých energiích.
- ▶ Pokud na tento systém působíme radiofrekvenčním zářením, může dojít k absorpci energie a excitaci spinu na vyšší energetickou hladinu.
- ▶ Poté pozorujeme návrat spinu a původní hladinu a emisi absorbované energie, kterou následně snímáme.

Využití prvků

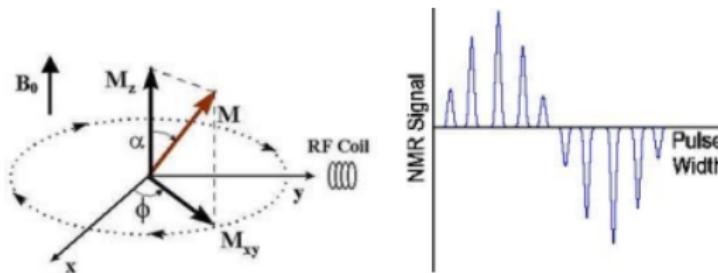
Yttrium



Využití prvků

Yttrium

- ▶ FT-NMR využívá k excitaci jaderných spinů radiofrekvenční pulsy.
- ▶ Ty excitují všechna měřená jádra, např. protony, najednou.
- ▶ Pulsy sklápí vektor magnetizace a způsobují jeho precesi.
- ▶ Délka pulsů se pohybuje v řádu μs .
- ▶ Čím je puls delší, tím je větší i sklápěcí úhel.⁵¹



⁵¹ ^1H 90 degree pulse width calibration

Využití prvků

Yttrium

- ▶ Izolovaná jádra stejného izotopu budou v magnetickém poli rezonovat při stejně frekvenci.
- ▶ Pokud uvažujeme molekuly, je každé jádro ovlivněno také lokálními magnetickými poli, které jsou generovány vazebními elektronami. Tím dochází ke změně rezonanční frekvence daného jádra.
- ▶ Změna je dána tzv. chemickým okolím pozorovaného jádra a nazývá se *chemický posun*. Označuje se δ a je dán vztahem:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{TMS}}{\nu}$$

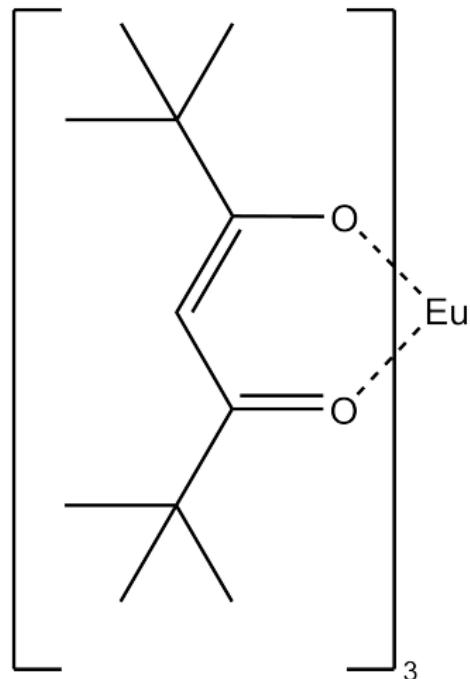
- ▶ ν_{TMS} je rezonanční frekvence standardu, ν je rezonanční frekvence signálu.
- ▶ Chemický posun je bezrozměrný, jelikož se jedná o velmi malé hodnoty, udává se v ppm.
- ▶ Chemický posun je, na rozdíl od rezonanční frekvence, nezávislý na hodnotě vnějšího magnetického pole.

Využití prvků

Yttrium

Lanthanoidová posuvová činidla

- ▶ Problémem ^1H NMR je malý interval chemických posunů ($-2\text{--}20$ ppm), proto často dochází k překryvu signálů.
- ▶ Jednou možností, jak překryv řešit je použití silnějšího NMR magnetu, to je ale ekonomicky nákladné.
- ▶ Další možností je využít komplexy lanthanoidů ke změně hodnoty chemického posunu některých signálů.⁵²
- ▶ Ionty lanthanoidů se chovají jako Lewisovy kyseliny a interagují s bazickými centry v molekule vzorku. Tím dochází ke změně chemického posunu daného signálu.

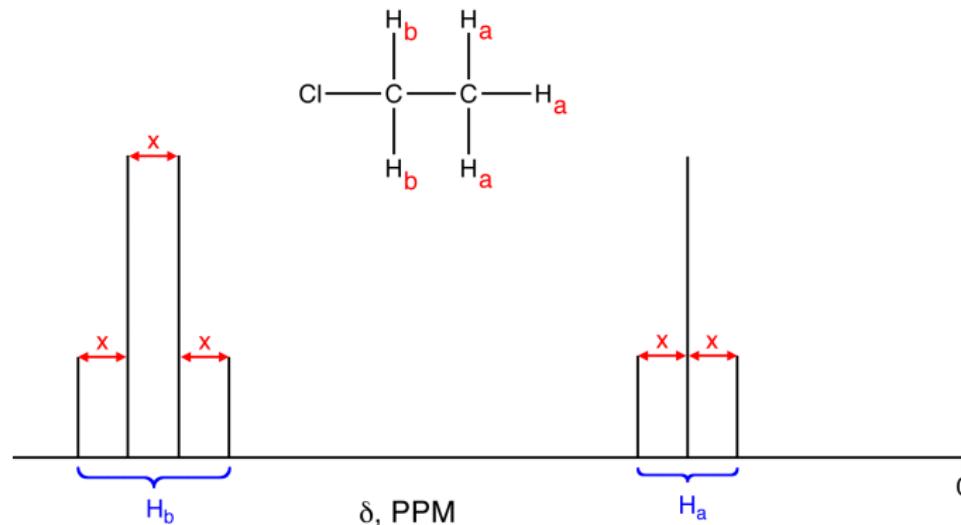


⁵²Lanthanide shift reagents for nuclear magnetic resonance spectroscopy

Využití prvků

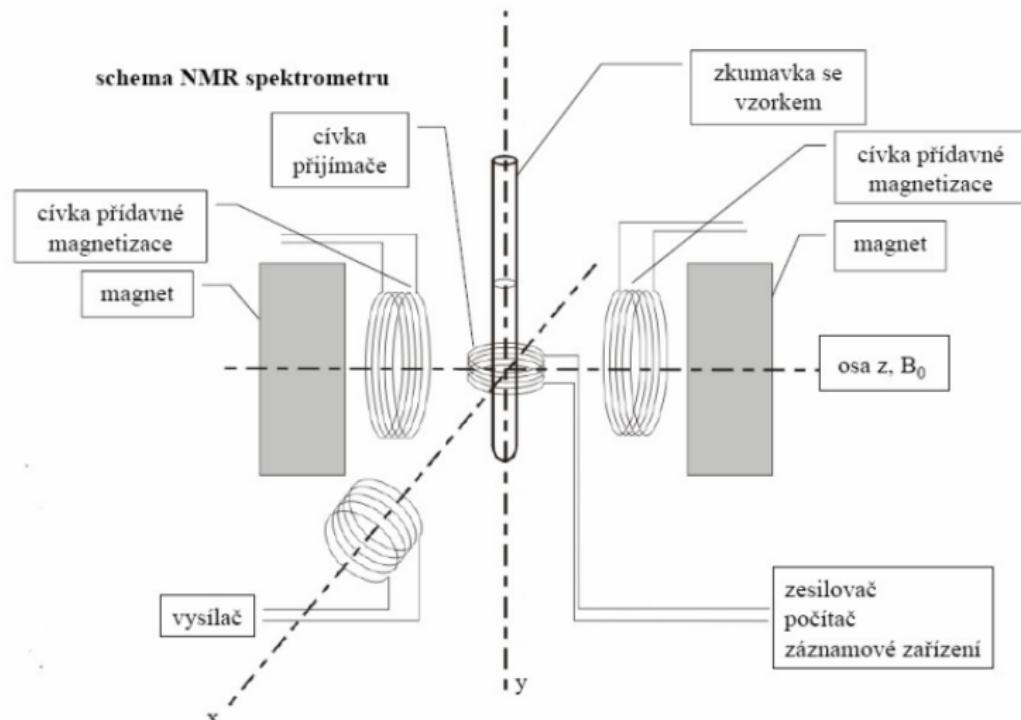
Yttrium

- ▶ Pokud je v molekule více NMR aktivních jader, může docházet k jejich vzájemné interakci. Síla této interakce je dána hlavně počtem vazeb, které jádra oddělují.
- ▶ Velikost interakční konstanty je nezávislá na intenzitě magnetického pole.



Využití prvků

Yttrium



Využití prvků

Yttrium

- ▶ Permanentní magnety (Halbachovy) - do 100 MHz



Využití prvků

Yttrium

- ▶ Cryogen-free magnety - 100-300 MHz - levný provoz



Využití prvků

Yttrium

- ▶ Supravodivé magnety - nejběžnější v NMR
 - ▶ Chlazené kapalným heliem (4-2,2 K)
 - ▶ Magnetické pole až 28,2 T (1200 MHz)⁵³



NMR magnet 900 MHz.⁵⁴

⁵³Bruker installs world's first 1.2 GHz

⁵⁴Zdroj: MartinSaunders/Commons

Využití prvků

Yttrium



Řez NMR magnetem.⁵⁵

Využití prvků

Yttrium

B_0 [T]	1H [MHz]	^{13}C [MHz]
1,41	60	15,1
2,35	100	25,15
7,05	300	75,4
11,74	500	125,7
14,09	600	150,9
16,44	700	176,05
19,97	850	213,78
22,32	950	238,94
28,2	1200	301,89



Využití prvků

Yttrium

- ▶ *MRI* - Magnetic Resonance Imaging
- ▶ Technika využívaná ke zobrazení vnitřních orgánů.
- ▶ Na rozdíl od NMR neměříme chemický posun, ale rozdílné relaxační časy vodíkových jader v organismu.



MRI přístroj.⁵⁶



Snímek z MRI.⁵⁷

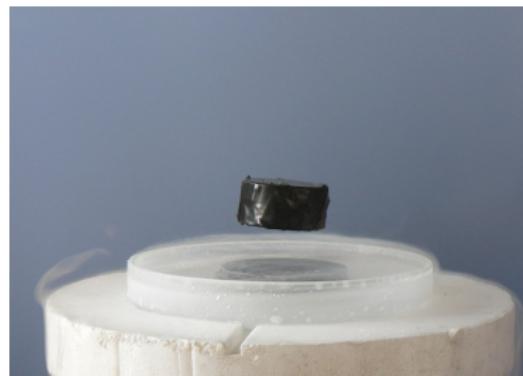
⁵⁶Zdroj: Jan Ainali/Commons

⁵⁷Zdroj: Ptrump16/Commons

Využití prvků

Yttrium

- ▶ MAGLEV —vlak pohybující se na vzduchovém polštáři.
- ▶ Využívá principu MAGnetické LEVitace, které je dosahováno pomocí supravodivých cívek.
- ▶ Příkladem může být pozemní dráha v Šanghaji o délce asi 40 km.
Vlaky na ní dosahují rychlosti až 431 km/h.



Levitace magnetu nad supravodičem.⁵⁸



Maglev.⁵⁹

⁵⁸Zdroj: Mai-Linh Doan/Commons

⁵⁹Zdroj: JakeLM/Commons

Využití prvků

Yttrium

Energetika

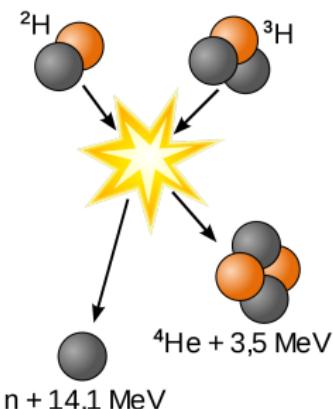
Země	Spotřeba [TWh]	Spotřeba na hlavu [MWh]
Čína	4 830	3,56
USA	4 070	12,96
Indie	940	0,76
Německo	585	7,14
Svět	20 900	2,97

- ▶ Očekávaná spotřeba v roce 2040 činí 40 000 TWh.
- ▶ K výrazným ztrátám dochází při transportu energie, důvodem je odpor kovů tvořících vedení.
- ▶ Ztrátový výkon můžeme vypočítat pomocí vztahu pro výkon a Ohmova zákona:
- ▶ $P_Z = UI = R \cdot I \cdot I = RI^2$
- ▶ Minimalizovat ztráty lze zmenšením odporu vedení nebo proudu.
- ▶ V současnosti se pro přenos na velké vzdálenosti využívá vedení VVN, tj. 110 kV.
- ▶ Zcela eliminovat ztráty by bylo možné s využitím supravodivých vodičů.

Využití prvků

Yttrium

- ▶ Jaderná fúze
- ▶ Místo štěpení těžkých jader, dochází ke slučování lehkých jader.
- ▶ Nejvhodnější je využití izotopů vodíku, které se slučují za vzniku jader helia a uvolnění energie.
 - ▶ ${}_1^2\text{H} + {}_1^3\text{H} \longrightarrow {}_2^4\text{He} + {}_0^1\text{n}$
- ▶ Aby ke slučování mohlo dojít, je nutné v místě reakce vytvořit plasma o teplotě 100 miliónů °C.⁶⁰
- ▶ Gram směsi deuteria s tritem by měl být schopen generovat výkon 500 MW po dobu asi jedné minuty.



Jaderná fúze deuteria s tritem.⁶¹

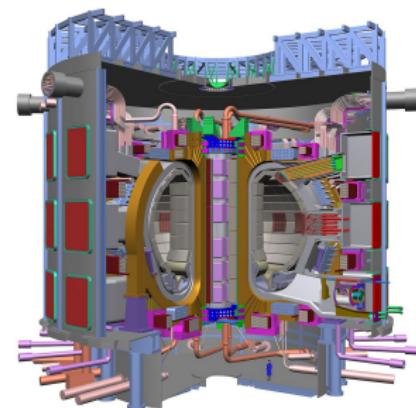
⁶⁰Zapálíme Slunce na Zemi?

⁶¹Zdroj: Wykis/Commons

Využití prvků

Yttrium

- ▶ *ITER* – International Thermonuclear Experimental Reactor.⁶²
- ▶ Stavba probíhá na francouzském území, začala v roce 2007.
- ▶ Mezinárodní projekt, jehož cílem je konstrukce reaktoru, který bude schopen vyrábět elektřinu pomocí jaderné fúze.
- ▶ Aby bylo možné vodíkové plazma udržet uvnitř reaktoru je nutné využít supravodivé magnety, které jsou schopné generovat dostačně silné magnetické pole. To bude zabráňovat kontaktu plazmatu s povrchem reaktoru.
- ▶ Očekávaný termín spuštění je v roce 2025, plného výkonu by měl dosáhnout o deset let později.



Model reaktoru ITERu.⁶³

⁶²ITER

⁶³Zdroj: U.S. Department of Energy/Commons

Využití prvků

Yttrium



Pohled na staveniště ITERu v roce 2018.⁶⁴

⁶⁴Zdroj: ITER Site/Commons

Využití prvků

Yttrium

- ▶ *Větrné elektrárny*
- ▶ Vrtule roztáčená větrem pohání elektrický generátor.
- ▶ V listopadu 2018 byla zprovozněna první větrná turbína s vysokoteplotním supravodivým magnetem.⁶⁵
- ▶ Instalována byla v Dánsku, její výkon je 3,6 MW, což je zhruba dvojnásobek běžné turbíny.



Větrné elektrárny v Belgii.⁶⁶

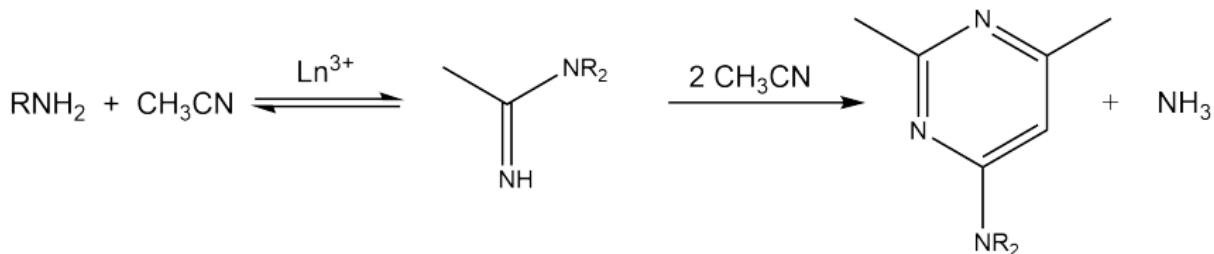
⁶⁵ Wind turbine swap in Denmark turns focus on superconductors

⁶⁶ Zdroj: Hans Hillewaert/Commons

Využití prvků

Lanthanoidy

- ▶ Největší využití lanthanoidů je v katalýze.⁶⁷
- ▶ Více než 80 % produkce lanthanoidů slouží pro přípravu katalyzátorů.
- ▶ Velká část se spotřebuje při rafinaci ropy.
- ▶ Využívají se také při zpracování syntetického plynu a přípravě složitějších organických sloučenin.⁶⁸
- ▶ Jako katalyzátory mohou vystupovat přímo kovové lanthanoidy, jejich oxidy nebo složitější soli.



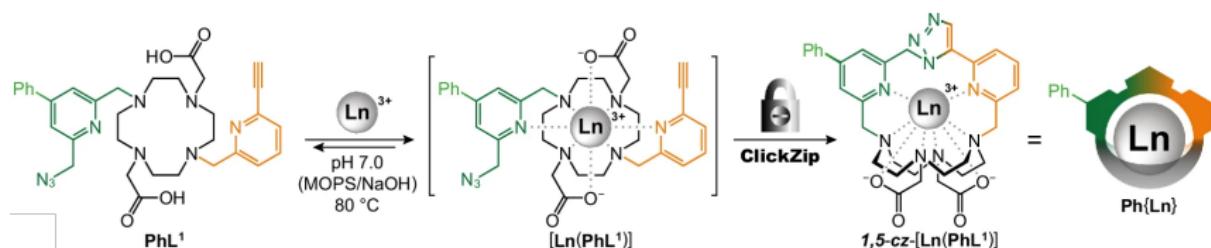
⁶⁷ The role of the lanthanides in applied catalysis

⁶⁸ Tracking Petroleum Refinery Emission Events Using Lanthanum and Lanthanides as Elemental Markers for PM2.5

Využití prvků

Lanthanoidy

- ▶ Sloučeniny lanthanoidů, hlavně gadolinia, lze využít i jako kontrastní látky pro MRI^{69, 70}
- ▶ Protože jsou lanthanoidy toxické, je nezbytné, aby byl ion kovu velmi pevně uzavřen ve sloučenině. Proto se využívají *chelátové komplexy* s vysokou stabilitou.⁷¹



Syntéza vysoce stabilních chelátů lanthanoidů.⁷²

⁶⁹ MRI – Magnetic Resonance Imaging

⁷⁰ Lanthanides in magnetic resonance imaging

⁷¹ Ultra-inert lanthanide chelates as mass tags for multiplexed bioanalysis

⁷² Zdroj: Nature Communications

Využití prvků

Lanthanoidy

- ▶ Slitina ceru, lanthanu, neodymu a dalších lanthanoidů se označuje jako *Mischmetall*.
- ▶ Složení je přibližně 55 % Ce, 25 % La, 15–18 % Nd a 5 % Fe.
- ▶ Připravuje se elektrolýzou taveniny bezvodých chloridů.
- ▶ Je pyroforická.
- ▶ Využívá se jako kamínek do zapalovačů.



Kousky mischmetallu.⁷³

⁷³Zdroj: Spypredator/Commons

Využití prvků

Lanthanoidy

- ▶ Zajímavou a důležitou sloučeninou je *oxid ceričitý*, CeO₂.
- ▶ Cer se běžně vyskytuje v oxidačním stavech +III a +IV, této redoxní rovnováhy využívá metoda odměrné analýzy *cerimetrie*, kde je odměrným roztokem síran ceričitý.⁷⁴
- ▶ Oxid ceričitý je žlutá pevná látka, která se využívá v automobilových katalyzátorech ke snižování emisí oxidů dusíku a oxidu uhelnatého.⁷⁵
- ▶ Jeho katalytická aktivita je vysoká, má schopnost štěpit i pesticidy a další látky.
- ▶ To jej činí, i vzhledem k jeho dobré dostupnosti, velmi perspektivní sloučeninou pro průmysl.⁷⁶

⁷⁴Cerimetrie

⁷⁵Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations

⁷⁶Oxid ceričitý štěpí pesticidy, ATP i DNA

Využití prvků

Lanthanoidy

- ▶ Lanthanoidy se také využívají ke konstrukci permanentních magnetů.
- ▶ Ty jsou silnější než běžné permanentní magnety.
- ▶ Nejběžnější jsou neodymové magnety, ty jsou tvořen slitinou $Nd_2Fe_{14}B$ a samariové magnety $SmCo_5$.
- ▶ Vyrábějí se metodami práškové metalurgie.
- ▶ Využívají se např. v pevných discích, větrných turbínách, magnetických ložiscích.
- ▶ Halbachovy magnety – přesně uspořádané pole magnetů, generuje silné pole na jedné straně a nulové pole na druhé.⁷⁷



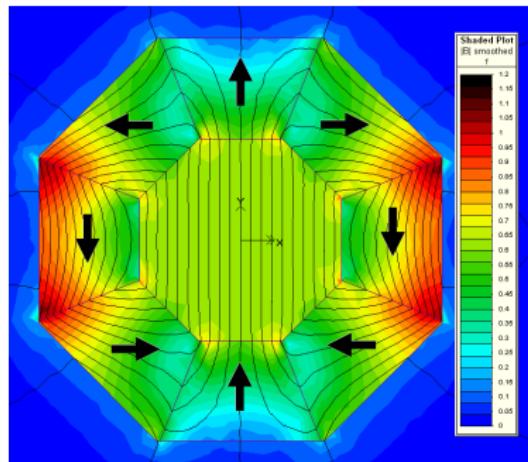
Neodymový magnet z pevného disku.⁷⁸

⁷⁷Co je Halbachovo pole či magnetické grippy?

⁷⁸Zdroj: Spypredator/Commons

Využití prvků

Lanthanoidy



Magnetické pole uvnitř Halbachova magnetu.⁷⁹



Stolní NMR spektrometr s Halbachovým magnetem.

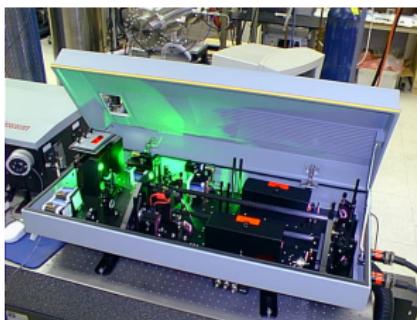
⁷⁹Zdroj: Zureks/Commons

Využití prvků

Lanthanoidy

Optoelektrické aplikace

- ▶ Lanthanoidy jsou součástí pevnolátkových LASERů, zpravidla založených na granátu yttrito-hlinitém (**YAG**, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).⁸⁰
- ▶ Ve struktuře granátu jsou nahrazeny yttrité ionty za ionty lanthanoidů.
- ▶ Jeden z nejpoužívanějších je Nd:YAG LASER, který poskytuje záření o vlnové délce 1064 nm.⁸¹



Nd:YAG laser.⁸²

⁸⁰Princip pevnolátkových Nd:YAG laserů

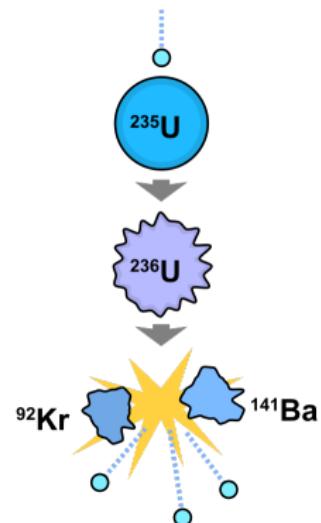
⁸¹Nd:YAG Laser

⁸²Zdroj: Kkmurray/Commons

Využití prvků

Aktinoidy

- ▶ S aktinoidy se setkáváme v **jaderné energetice** a také u jaderných zbraní.⁸³
- ▶ Palivem pro současné jaderné reaktory je izotop ^{235}U , jediný izotop uranu schopný štěpení.
- ▶ Pokud je jádro zasaženo neutronem o vhodné energii dojde k rozpadu na dvě lehčí jádra a uvolní se tři neutrony.
- ▶ Rozpad jednoho jádra ^{235}U uvolní 202,5 MeV, to odpovídá $19,54 \text{ TJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- ▶ Pokud bychom nechali reakci neřízenou, dojde k řetězovému průběhu, který povede až k jadernému výbuchu.
- ▶ V jaderných reaktorech se využívá řídících a regulačních tyčí k snižování počtu neutronů v aktivní zóně.



Jaderné štěpení.⁸⁴

⁸³Jaderná energie a demokracie

⁸⁴Zdroj: Fastfission/Commons

Využití prvků

Jaderná energetika

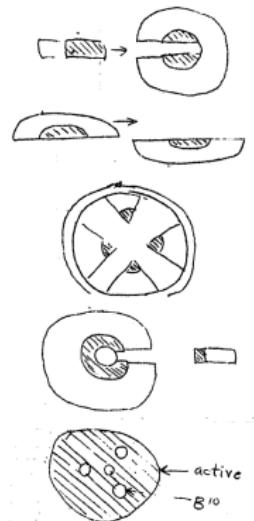
- 1895** Wilhel Conrad Röntgen objevil paprsky X
- 1896** Antoine Henri Becquerel objevil přírodní radioaktivitu studiem uranových solí
- 1898** Marie a Pierre Curieovi objevili polonium a radium
- 1905** Speciální teorie relativity, vztah mezi hmotou a energií: $E = mc^2$
- 1926** Geiger a Müller zkonstruovali detektor ionizujícího záření
- 1932** James Chadwick objevil neutron
- 1934** Irena a Frederic Joliot-Curieovi objevili umělou radioaktivitu
- 1938** Otto Hahn se spolupracovníky rozštěpil jádro uranu
- 1942** Projekt Manhattan; první jaderný reaktor
- 1945** Svržení atomových bomb na Hirošimu a Nagasaki
- 1954** První jaderná elektrárna (Obninsk, blízko Moskvy)
- 1985** Spuštěna jaderná elektrárna v Dukovanech
- 1986** Havárie v Černobylu
- 2002** Spuštěna jaderná elektrárna Temelín
- 2011** Fukušimská havárie

Využití prvků

Jaderná energetika

Projekt Manhattan

- ▶ Manhattan Engineering District – vývoj atomové bomby během 2. světové války.
- ▶ Přímo se na něm podílelo asi 225 000 lidí, nepřímo více než půl milionu.
- ▶ Jedna část projektu probíhala v nové zbudovaném městečku Oak Ridge v Tennessee, zde byl připravován uran obohacený izotopem ^{235}U .
- ▶ V Los Alamos v Novém Mexiku byla vyvinuta atomová bomba.
- ▶ V Hanfordu ve Washingtonu byla optimalizována výroba plutonia.
- ▶ První atomová bomba byla testována v poušti v Novém Mexiku nedaleko města Alamogordo.



Různé možnosti dosažení nadkritického množství štěpného materiálu v jaderné bombě.⁸⁵

⁸⁵Zdroj: Robert Serber/Commons

Obohacený uran

- ▶ Jako obohacený se označuje uran, který má vyšší koncentraci izotopu ^{235}U než odpovídá přírodnímu uranu (0,71 %).
- ▶ Separace izotopů ^{235}U a ^{238}U je obtížná, protože mají velmi podobné vlastnosti, využívá se rozdílu v jejich hmotnosti.
- ▶ Pro obohacení se využívá hlavně *fluorid uranový*, UF_6 , který snadno sublimuje.
- ▶ $\text{U} + 2 \text{ClF}_3 \longrightarrow \text{UF}_6 + \text{Cl}_2$
- ▶ Fluorid lze poté hydrolyzovat na oxidy uranu.
- ▶ Fluor je monoizotopický, tím se zbavíme nutnosti řešit vyšší počet izotopologů⁸⁶ UF_6 , skládá se pouze ze dvou: $^{235}\text{UF}_6$ a $^{238}\text{UF}_6$.
- ▶ Metod obohacování je více, komerčně se využívají dvě:
 1. Centrifugace
 2. Plynová difuze
 3. Elektromagnetická separace

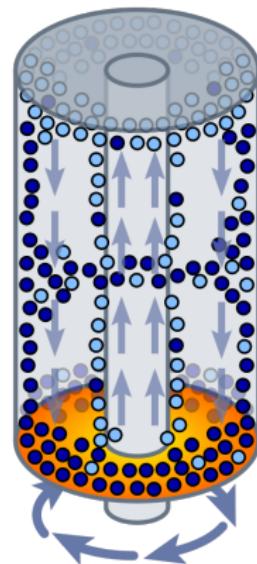
⁸⁶Izotopology – látky, které se liší izotopickým složením

Využití prvků

Jaderná energetika

Centrifuga

- ▶ Využívá se soustava velkého počtu válcových centrifug.⁸⁷
- ▶ Plyn se v rotujícím válci dělí podle hmotnosti, těžší částice jsou odstředivou silou tlačeny k vnější straně, lehčí se koncentrují uprostřed.
- ▶ Centrifugy mohou dosahovat až 50 000 otáček za sekundu.
- ▶ Zlepšení separačního poměru lze dosáhnout vytvořením teplotního gradientu v centrifuze.



Centrifuga určená na obohacování uranu.⁸⁸

⁸⁷ How a Centrifuge Works

⁸⁸ Zdroj: Fastfission/Commons

Využití prvků

Jaderná energetika



Soustava plynových centrifug.⁸⁹

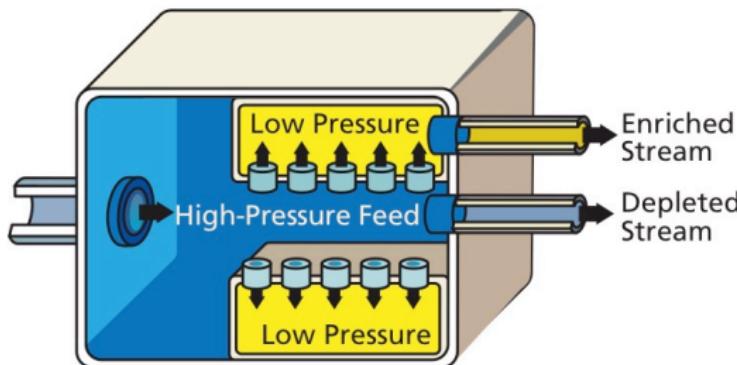
⁸⁹Zdroj: U.S. Department of Energy/Commons

Využití prvků

Jaderná energetika

Plynová difuze

- ▶ Plynný UF_6 prochází přes polopropustnou membránu.⁹⁰
- ▶ Těžší částice procházejí pomaleji než lehčí.
- ▶
$$\frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{352,041206}{349,0343448}} = 1,004298$$
- ▶ R_1, R_2 – rychlosť efuze přes membránu



Plynová difuze.⁹¹

⁹⁰Gaseous Diffusion

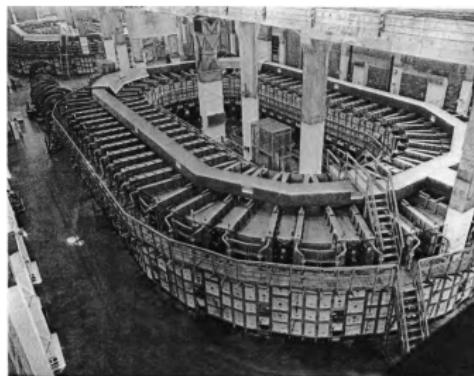
⁹¹Zdroj: Nuclear Regulatory Commission/Commons

Využití prvků

Jaderná energetika

Elektromagnetická separace – kalutron

- ▶ Jde o hmotnostní spektrometr ve větším měřítku.⁹²
- ▶ Plyn se ionizuje a dráha letících iontů je zakřivována působením magnetického pole.
- ▶ Poloměr zakřivení je úměrný poměru hmotnosti iontu a jeho náboje:
 $\frac{m}{z}$.



Kalutron.⁹³

⁹²Preparative Scale Mass Spectrometry: A Brief History of the Calutron

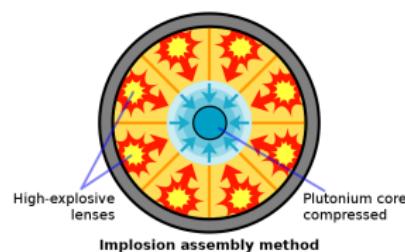
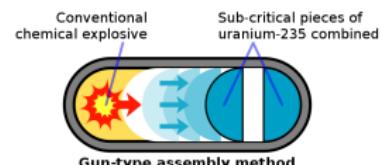
⁹³Zdroj: Leslie R. Groves/Commons

Využití prvků

Jaderná energetika

První jaderná bomba – Trinity

- ▶ Jednalo se o plutoniovou bombu o síle 19 kiloton TNT.
- ▶ V době vývoje byl problém se získáním čistého plutonia, proto nebylo možné využít puškový model jaderné bomby.
- ▶ Místo toho byla bomba založena na implozním modelu, kde je kulové jádro tvořené plutoniem stlačeno *současným* výbuchem nejaderných náloží.
- ▶ Tlak na jádro musí být ze všech stran stejný, aby došlo k dostatečnému zvýšení hustoty a tím k překročení tzv. *kritického množství plutonia* – minimální množství nutné k iniciaci řetězové reakce.
- ▶ Odpálena byla 16. července 1945 v poušti v Novém Mexiku.



Puškový a implozní typ jaderné bomby.⁹⁴

⁹⁴Zdroj: Fastfission/Commons

Využití prvků

Jaderná energetika



Výbuch Trinity, 16. 7. 1945.⁹⁵

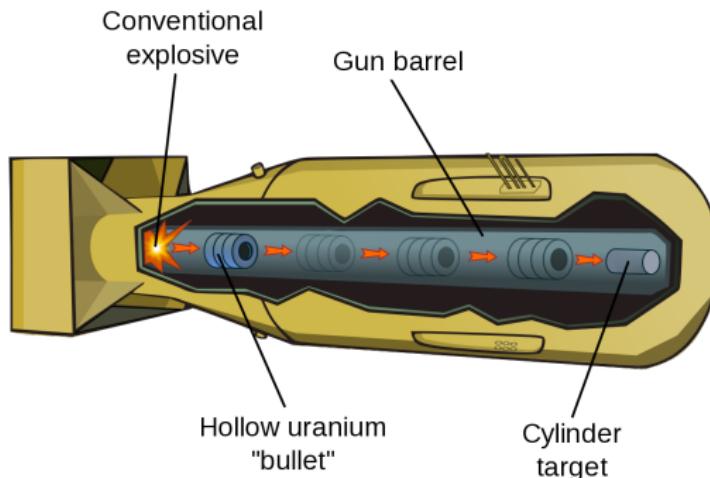
⁹⁵Zdroj: Jack W. Aeby/Commons

Využití prvků

Jaderná energetika

Nagasaki a Hirošima

- ▶ 6. srpna 1945 byla svržena uranová jaderná bomba *Little Boy* na japonské město Hirošima. Na výrobu této bomby byl použit veškerý dostupný ^{235}U .
- ▶ 9. srpna 1945 byla svržena plutoniová jaderná bomba *Fat Man* na japonské město Nagasaki. Šlo o implozní typ bomby



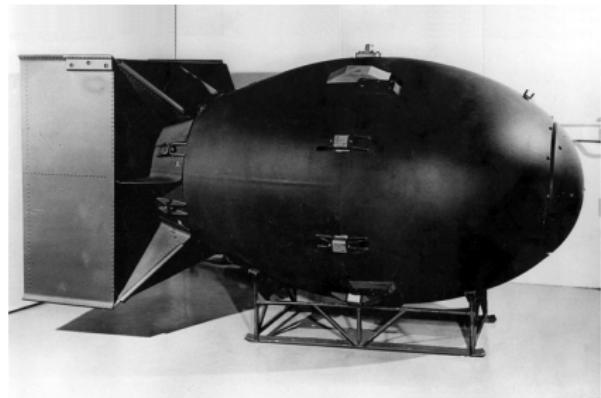
Řez bombou Little Boy.

Využití prvků

Jaderná energetika



Little Boy.⁹⁷



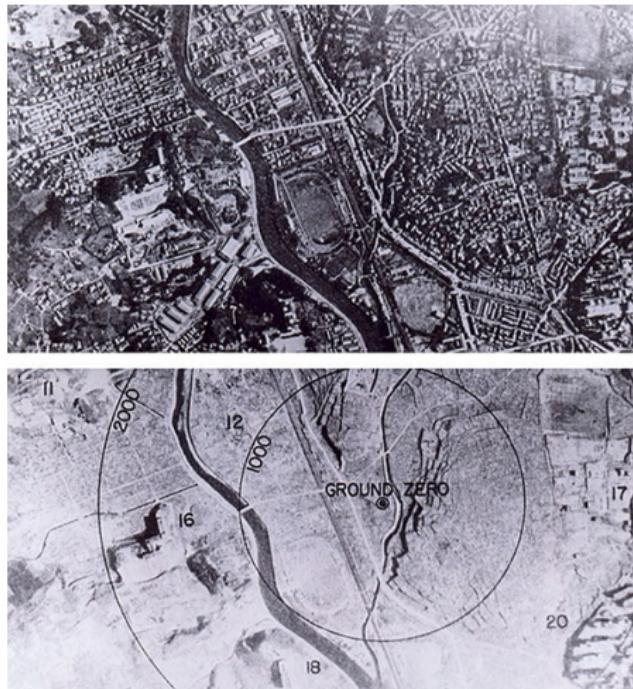
Fat man.⁹⁸

⁹⁷ Zdroj: U.S. National Archives/Commons

⁹⁸ Zdroj: U.S. Department of Defense/Commons

Využití prvků

Jaderná energetika



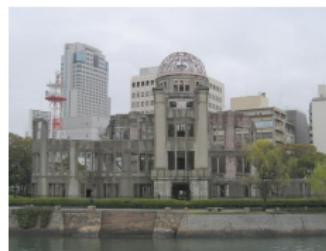
Nagasaki před a po bombardování.⁹⁹

⁹⁹Zdroj: U.S. National Archives/Commons

Využití prvků

Jaderná energetika

- ▶ Podle odhadů zemřelo bezprostředně po bombardování v Hirošimě přibližně 150 000 lidí a v Nagasaki téměř 80 000 lidí.
- ▶ Bombardování vedlo ke kapitulaci Japonska. USA měly připravené další čtyři jaderné bomby, které už ale nebyly použity.



Hiroshima.¹⁰⁰

¹⁰⁰Zdroj: Michael Reeve/Commons

¹⁰¹Zdroj: George R. Caron/Commons



Atomový hřib nad Hirošimou.¹⁰¹

Jaderné elektrárny

- ▶ Elektrárna využívající vazebnou energii atomových jader k výrobě elektrické energie.
- ▶ Jako palivo se zpravidla využívá obohacený uran, který obsahuje 2–5 % izotopu ^{235}U .
- ▶ Podzemní zásoby uranu jsou dostatečné na více než 250 let.¹⁰²
- ▶ Podstatně více uranu je uloženo v mořské vodě, odhaduje se až 10^{10} tun, ale koncentrace je velmi nízká, zhruba $10^{-7}\text{--}10^{-9}$ g.l⁻¹
- ▶ Jaderná elektrárna je v principu parní elektrárna.
- ▶ Jaderný reaktor generuje teplo pro ohřev vody na páru a ta pohání turbíny, které generují elektrický proud.
- ▶ Na rozdíl od bomb je nutné se vyvarovat řetězovému průběhu jaderné reakce, proto reaktory obsahují prvky, které snižují počet volných neutronů.

¹⁰²Bude dost surovin pro jadernou energetiku?

Využití prvků

Jaderná energetika

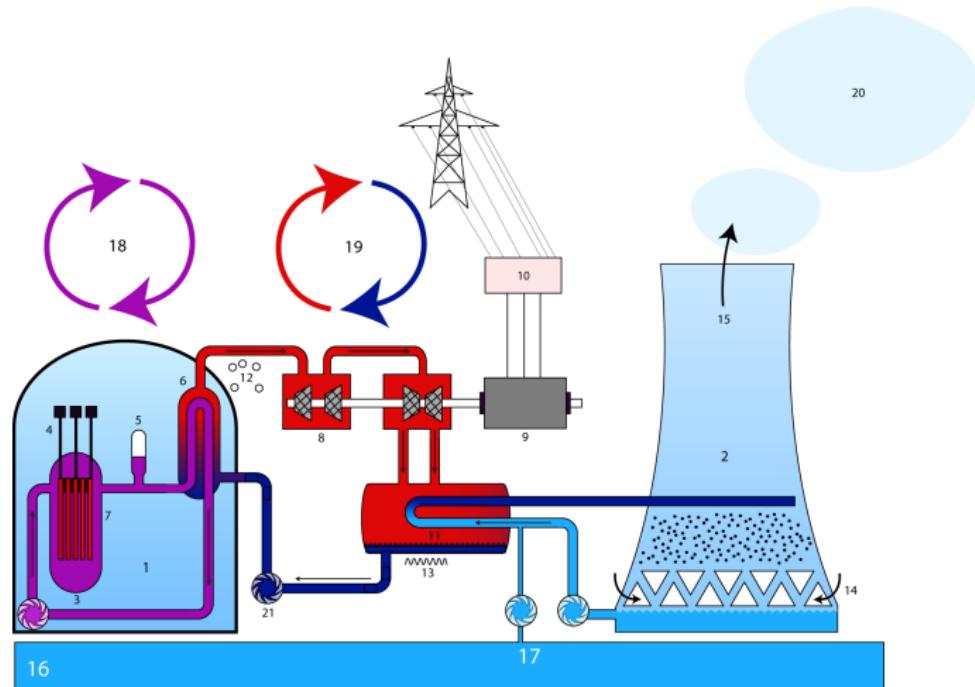


Schéma jaderné elektrárny.¹⁰³

¹⁰³Zdroj: Steffen Kuntzoff/Commons

Využití prvků

Jaderná energetika

- ▶ Existuje mnoho typů jaderných reaktorů.
- ▶ *Pomalé reaktory* vyžadují moderátor (grafit nebo vodu) pro zpomalení neutronů. Jako palivo využívají tyče z uranu nebo UO_2 .
- ▶ *Rychlé reaktory* moderátor nevyžadují. Jako palivo využívají $^{239}\text{PuO}_2$.
- ▶ V České republice jsou v provozu dvě jaderné elektrárny.
- ▶ JE Dukovany se začala budovat v roce 1978 a spuštěna byla v roce 1985-1987.¹⁰⁴
- ▶ Je umístěna 30 km od Třebíče.
- ▶ V současnosti generuje 14 TWh ročně.
- ▶ Má čtyři tlakovodní reaktory VVER 440/213, palivem je uran obalený na 4,25 % ^{235}U . V reaktoru je 42 tun paliva.
- ▶ Reaktory jsou uloženy v kontejnmentu, který v případě havárie zajistí ochlazení páry a snížení tlaku.

¹⁰⁴ Jaderná elektrárna Dukovany je v provozu od roku 1985

Využití prvků

Jaderná energetika



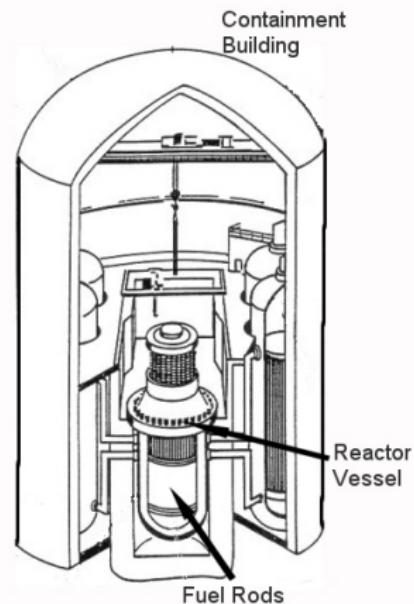
Jaderná elektrárna Dukovany.¹⁰⁵

¹⁰⁵Zdroj: Petr Adamek/Commons

Využití prvků

Jaderná energetika

- ▶ JE Temelín se začala stavět v roce 1987 v Jihočeském kraji, 25 km od Českých Budějovic.
- ▶ Spuštěna byla 10. června 2002. Ročně produkuje více než 15 TWh.
- ▶ Z původně plánovaných čtyř bloků byly postaveny jen dva, každý je osazen tlakovodním reaktorem VVER 1000/V-320.
- ▶ Reaktory jsou také uloženy v kontejnmentu. Kontejnement má výšku 38 m, průměr 45 m a tloušťku stěn 1,2 m. Kontejnenty jsou podtlakované, aby se zabránilo úniku radioaktivity ven.
- ▶ Palivem je UO_2 obohacený na 4,25 % ^{235}U . V každém reaktoru je 92 tun paliva.



Kontejnment.¹⁰⁶

¹⁰⁶Zdroj: NRC/Commons

Využití prvků

Jaderná energetika



Jaderná elektrárna Temelín.¹⁰⁷

¹⁰⁷Zdroj: Japo/Commons

PUREX – Plutonium Uranium Reduction Extraction

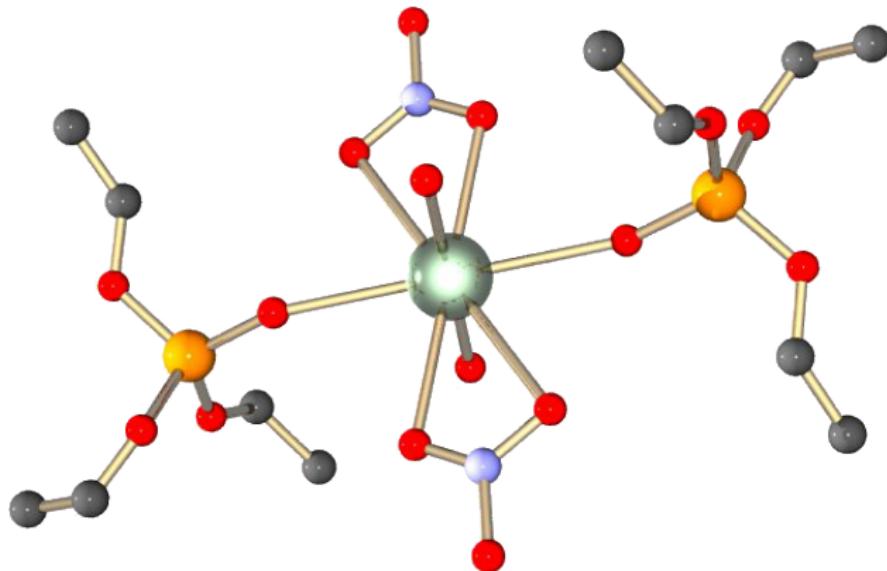
- ▶ Technologický proces vyvinutý během projektu Manhattan k získávání plutonia a uranu z vyhořelého jaderného paliva.¹⁰⁸
- ▶ Je založen na rozdílných redoxních vlastnostech uranu, neptunia a plutonia a rozdílu v extrakci sloučenin těchto kovů do roztoku TBP v kerosenu.
- ▶ Materiál se rozpustí v kyselině dusičné, čímž získáme směs iontů UO_2^{2+} , NpO_2^+ a $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$.¹⁰⁹
- ▶ Přídavkem dusitanu dojde k oxidaci neptunia na NpO_2^{2+} a všechny tři ionty jsou extrahovány pomocí roztoku tributylfosfátu v kerosinu.

¹⁰⁸ An Introduction to the Purex Process

¹⁰⁹ HÁLA, Jiří. *Radioaktivní izotopy*. Tišnov: Sursum, 2013. ISBN 978-80-7323-248-1.

Využití prvků

Jaderná energetika



Struktura komplexu uranu v extraktu.¹¹⁰

¹¹⁰Zdroj: Cadmium/Commons

Využití prvků

Jaderná energetika

- ▶ Přídavkem dusitanu dojde k oxidaci neptunia na NpO_2^{2+} a všechny tři ionty jsou extrahovány pomocí roztoku tributylfosfátu v kerosinu.
- ▶ Extrakt obsahuje pouze ionty uranu, neptunia a plutonia. Železnatou solí se zredukuje plutonium a neptunium na Pu^{3+} a Np^{4+} . V tomto kroku dojde k přechodu plutonité soli do vodného prostředí a je dále zpracováváno, zatímco uran a neptunium zůstávají v organické fázi.
- ▶ Dalším krokem je převedením zbylých iontů do vodného roztoku a extrakce 1–2 M kyselinou dusičnou, čímž se oddělí uran od neptunia.
- ▶ V současnosti se tato metoda využívá ve Francii, Velké Británii, Japonsku a Rusku k přepracování jaderného paliva.
- ▶ Lze jej použít i k přípravě tzv. *MOX paliva* (*Mixed OXide fuel*: PuO_2 a UO_2), které je dnes už možné využívat v reaktorech. Tím se separace zjednoduší.

Využití prvků

Jaderná energetika

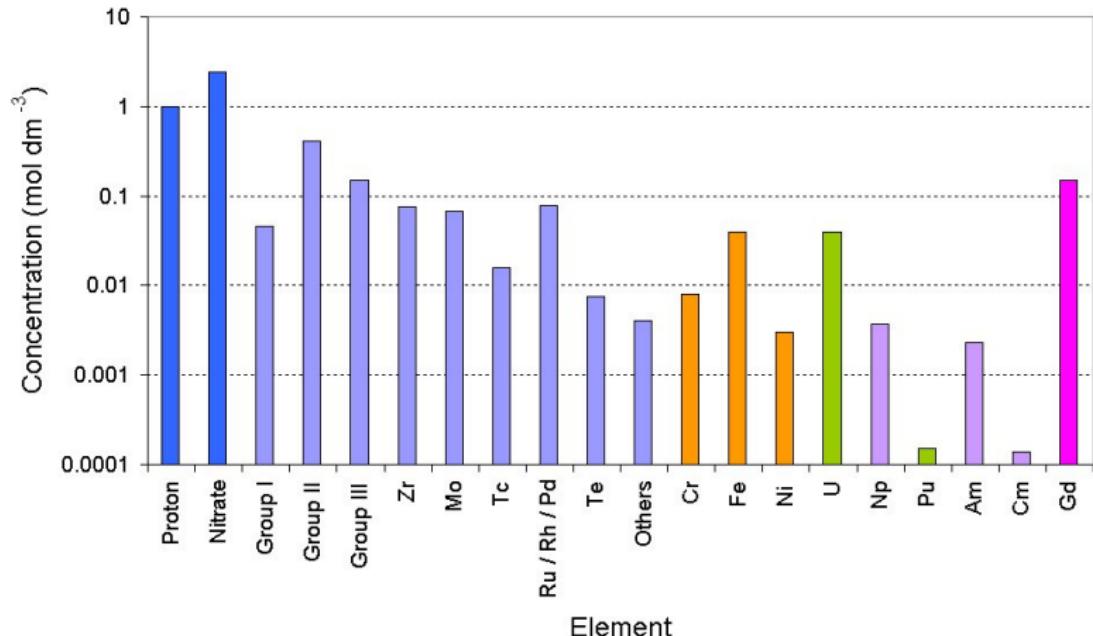
Název procesu	Separované kovy
BiPO ₄ proces	Pu
Fluorido-acetátový	Pu
REDOX	U, Pu
TRIGLY	U, Pu
BUTEX	U, Pu
PUREX	U, Np, Pu
THOREX	Th, U
Pyrometallurgické zpracování	U, Pu
Pyrochemické zpracování	U, Pu
Fluoridový proces	U, Pu

Významné separační technologie.¹¹¹

¹¹¹Processing of Used Nuclear Fuel

Využití prvků

Jaderná energetika



Zastoupení prvků v extraktu.¹¹²

Využití prvků

Jaderná energetika

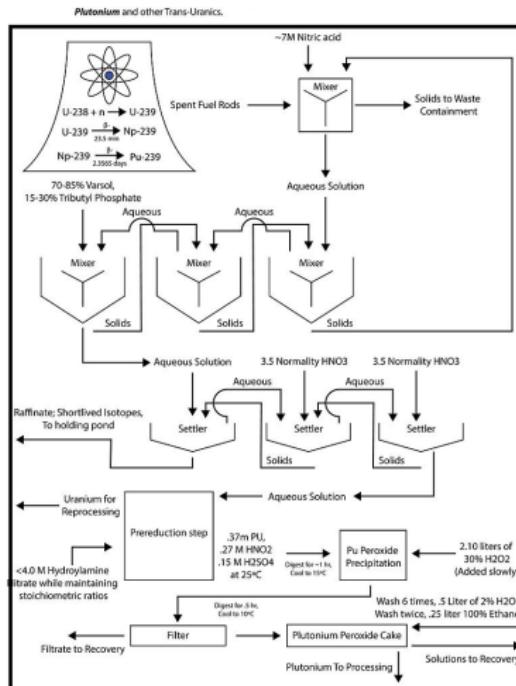


Schéma procesu PUREX.¹¹³

Přírodní reaktory

- ▶ Přírodní jaderný reaktor v Oklo, ve státě Gabon na západním pobřeží Afriky.¹¹⁴
- ▶ Reaktor byl objeven analýzou izotopického složení uranových rud.
- ▶ Přírodní uran dnes obsahuje 0,7202 % izotopu ^{235}U , díky dlouhému poločasu rozpadu je toto složení stabilní.
- ▶ Uranová ruda z oblasti Oklo, ale ukázala zastoupení izotopu ^{235}U jen 0,7171 %, což je velmi významný rozdíl.
- ▶ Další zkoumání oblasti ukázalo, že došlo k samovolné iniciaci jaderné reakce, díky povětrnostním vlivům se nashromázdilo nadkritické množství.
- ▶ V té době bylo také vyšší zastoupení izotopu ^{235}U – okolo 3 %.

¹¹⁴Meet Oklo, the Earth's Two-billion-year-old only Known Natural Nuclear Reactor

Využití prvků

Jaderná energetika

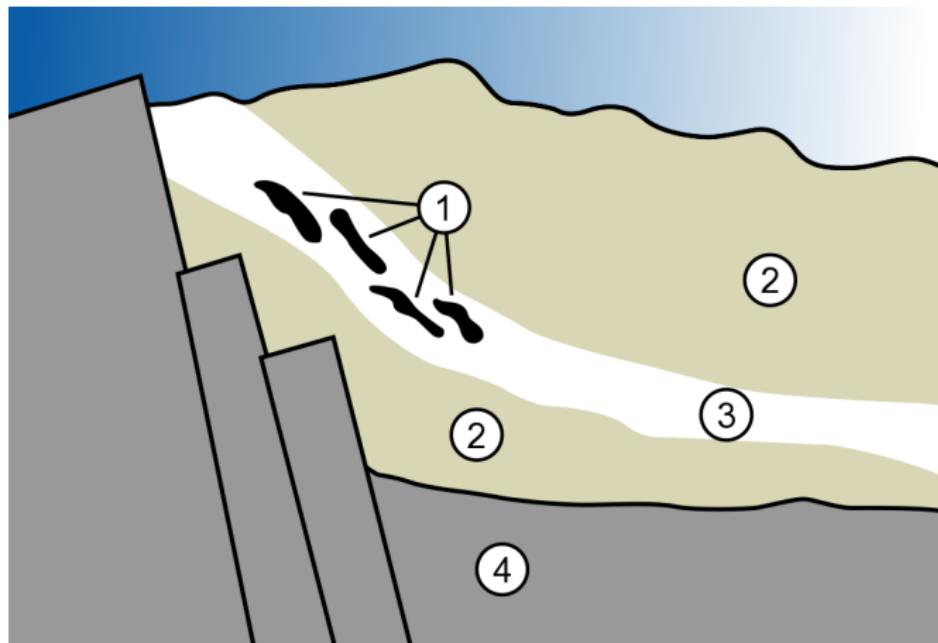


Schéma přírodního reaktoru v Oklo. 1 - jaderný reaktor; 2 - pískovec; 3 - uranová ruda; 4 - žula¹¹⁵

¹¹⁵Zdroj: MesserWoland/Commons

Využití prvků

Jaderná energetika

- ▶ Jako moderátor neutronů sloužila voda v jílových horninách. Fluktuace množství vody daná teplem jaderné reakce způsobovala pulzních chod reaktoru.¹¹⁶
 - ▶ Zvýšením teploty dochází k přeměně vody na páru, která hůře zpomaluje neutrony.
 - ▶ Tím dojde ke zpomalení jaderné reakce a následnému snížení teploty.
 - ▶ To umožní opětovné zaplavení aktivní zóny reaktoru vodou.
- ▶ Velký vliv také měly horniny obsahující bór a prvky vzácných zemin, které dokáží absorbovat neutrony.
- ▶ Analýzou oblasti bylo prokázáno, že byl reaktor v provozu před dvěma miliardami let, doba provozu je odhadována na 150 tisíc let při výkonu asi 100 kW na zónu. Nalezeno bylo 16 reaktorových zón.
- ▶ Dnes už jaderná reakce v oblasti neprobíhá a ani nelze očekávat, že by došlo k dalšímu samovolnému spuštění. Důvodem je snížení přirozené koncentrace izotopu ^{235}U radioaktivním rozpadem.

¹¹⁶Oklo – jaderné reaktory z pravěku

Sloučeniny

Hydridy

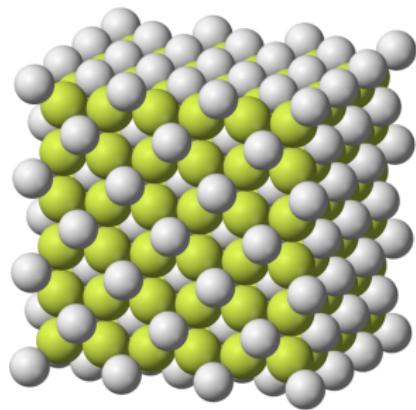
- ▶ Reakcí lanthanoidů s vodíkem za teploty nad 300 °C vznikají černé hydridy LnH_2 .¹¹⁷
- ▶ Mají fluoritovou strukturu a kubickou, plošně centrovou mřížku.¹¹⁸
- ▶ Za vyššího tlaku se obsah vodíku zvyšuje, vodík se dostává do intersticiálních poloh v krystalové mřížce.
- ▶ Zvyšováním tlaku se lze dostat až k limitní stechiometrii LnH_3 .
- ▶ Výjimkou jsou Eu a Yb, které preferují složení LnH_2 .

¹¹⁷Lanthanide Hydrides

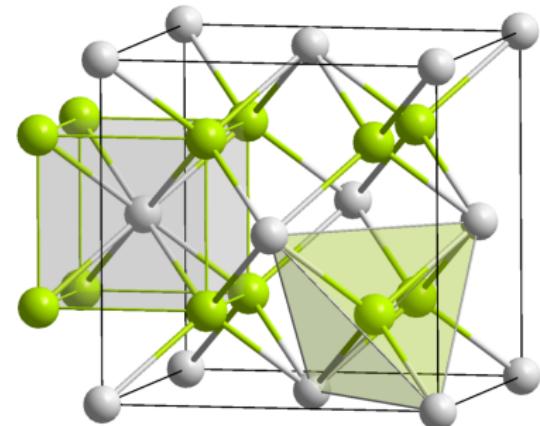
¹¹⁸Crystal structures of some lanthanide hydrides

Sloučeniny

Hydridy



Struktura fluoritu.¹¹⁹



Koordinační polydry ve fluoritové struktuře.¹²⁰

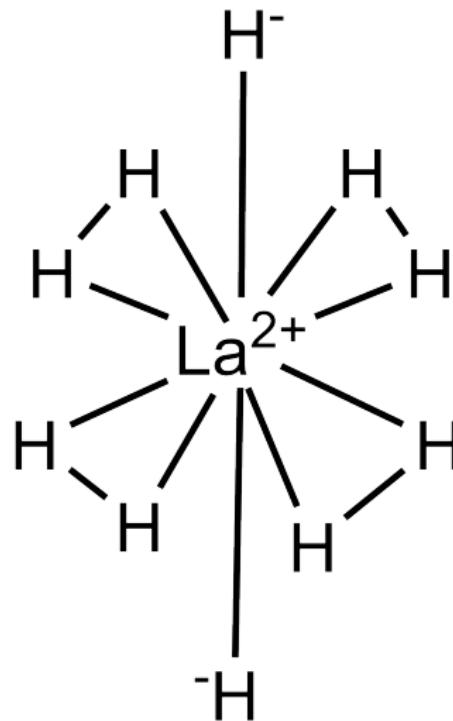
¹¹⁹Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

¹²⁰Zdroj: Solid State/Commons

Sloučeniny

Hydridy

- ▶ Dekahydrid lanthanu, LaH_{10} .¹²¹
- ▶ Lze jej připravit stlačením lanthanu a vodíku na tlak 200 GPa v diamantové kovadlině.¹²²
- ▶ Je to supravodič s rekordní kritickou teplotou $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$, bohužel je supravodivý jen za extrémně vysokých tlaků.¹²³



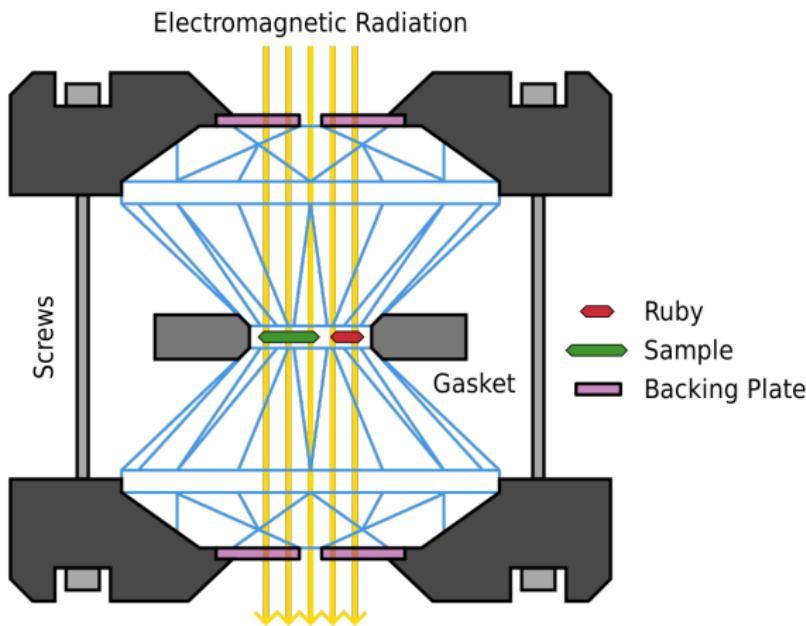
¹²¹Lanthanum decahydride

¹²²Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures

¹²³Superconductivity of LaH_{10} and LaH_{16} polyhydrides

Sloučeniny

Hydridy



Řez diamantovou kovadlinou.¹²⁴

¹²⁴Zdroj: Tobias1984/Commons

Sloučeniny

Oxidy a hydroxydy

- ▶ Oxidy Sc_2O_3 a Y_2O_3 krystalují v kubické soustavě, kovy mají koordinační číslo šest.
- ▶ La_2O_3 má stejnou strukturu, ale až za vyšší teploty. Za laboratorní teploty má lanthan koordinační číslo sedm.
- ▶ La_2O_3 reaguje prudce s vodou.
- ▶ $\text{La}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{La(OH)}_3$
- ▶ Hydroxid skanditý je spíše hydratovaný oxid, v nadbytku NaOH se rozpouští:
- ▶ $\text{Sc(OH)}_3 + 3 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_3[\text{Sc(OH)}_6]$
- ▶ Oxidy Ln_2O_3 jsou všechny dobře charakterizované a silně bazické. Bazicitou jsou podobné oxidům 2. skupiny.
- ▶ Ve vodě se nerozpouštějí, ale hydratují se za vzniku příslušných hydroxidů.
- ▶ V kyselinách se rozpouštějí za tvorby aqua komplexů.

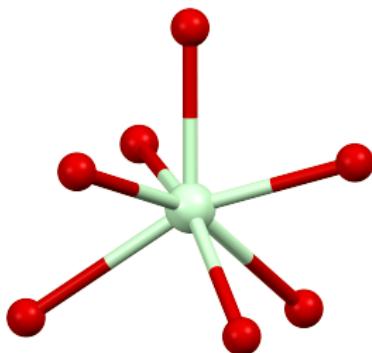
Sloučeniny

Oxidy a hydroxidy

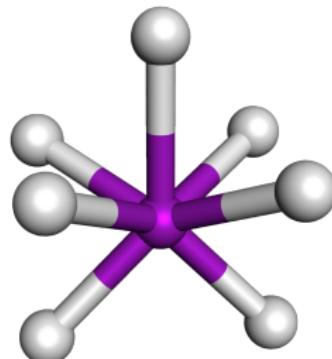
- ▶ U oxidů Ln_2O_3 známe tři strukturní typy:
- ▶ *Typ A* - skládá se z jednotek LnO_7 , ty jsou tvořeny oktaedrem se sedmým atomem kyslíku nad jednou z jeho stran. Jde především o oxidy lehčích lanthanoidů.
- ▶ *Typ B* - také se skládá z jednotek LnO_7 , ale geometrii trigonálního prizmatu doplněného o jeden vrchol. Tento strukturní typ preferují lanthanoidy střední hmotnosti.
- ▶ *Typ C* - můžeme odvodit ze struktury fluoritu odstraněním čtvrtiny aniontů. Koordinační číslo tak klesne na 6. Tento strukturní typ preferují lanthanoidy střední a vyšší hmotnosti.

Sloučeniny

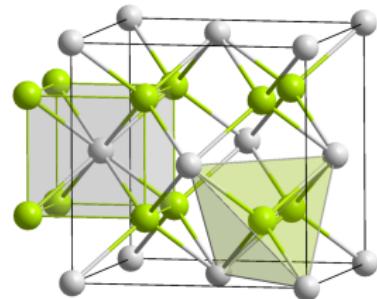
Oxidy a hydroxidy



Oktaedr doplněný o jeden
vrchol.¹²⁵



Trigonální prisma doplněné
o jeden vrchol.¹²⁶



Struktura fluoritu.¹²⁷

¹²⁵Zdroj: Ben Mills/Commons

¹²⁶Zdroj: J3D3/Commons

¹²⁷Zdroj: Solid State/Commons

Sloučeniny

Oxidy a hydroxydy

- ▶ Oxidy aktinoidů jsou vysoko tepelně odolné.
- ▶ Oxid uranový, UO_3 , lze připravit jako oranžovou modifikaci $\gamma\text{-UO}_3$ tepelným rozkladem dusičnanu uranylu, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- ▶ Redukcí vodíkem získáme UO_2 .
- ▶ Nejstabilnějším oxidem uranu je zelený až černý U_3O_8 , který je možné připravit zahříváním jiných oxidů uranu na teplotu 800–900 °C.
- ▶ U_3O_8 můžeme popsat jako oxid uraničito-diuranový $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$.
- ▶ Jeho struktura sestává z pentagonálních bipyramid UO_7 .

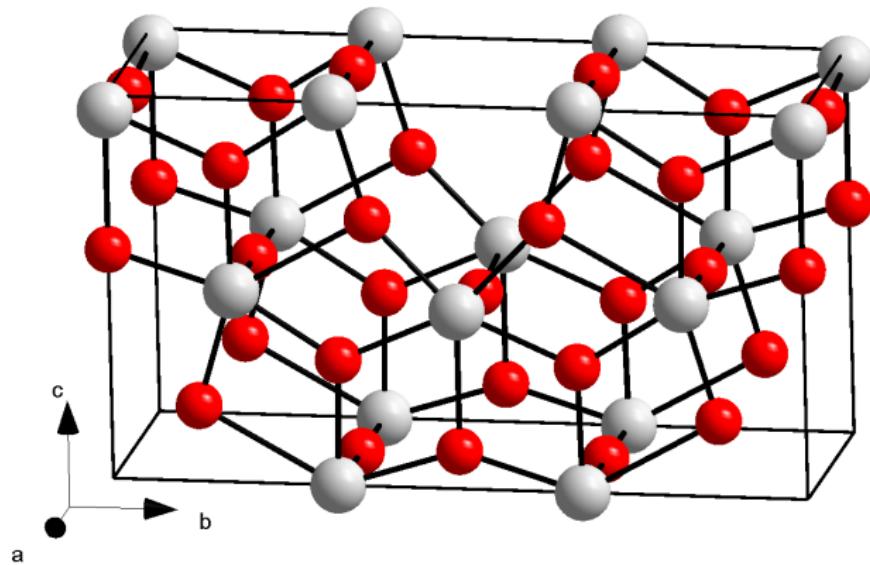


$\text{U}_3\text{O}_8.^{128}$

¹²⁸Zdroj: Leiem/Commons

Sloučeniny

Oxidy a hydroxydy

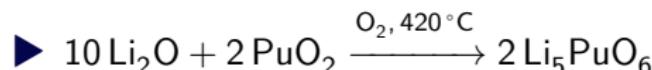


Struktura U_3O_8 .¹²⁹

Sloučeniny

Oxidy a hydroxidy

- ▶ Kalcinací s oxidy alkalických kovů vznikají směsné oxidy:



- ▶ Podle poměru výchozích látek lze připravit mnoho různých stehiometrií:

- ▶ $\text{M}_2\text{U}_2\text{O}_7$ – diuranany
- ▶ M_2UO_4 , M_4UO_5 , M_6UO_6 – uranany
- ▶ MAnO_3
- ▶ M_3AnO_4
- ▶ M_5AnO_5

- ▶ Tyto sloučeniny obsahují oktaedrický ion AnO_6 .
- ▶ Směsné oxidy uranu v oxidačním čísle V obsahují skutečně U^V , nikoliv směs U^{IV} a U^{VI} .
- ▶ Oxidy $\text{BaAn}^{IV}\text{O}_3$ ($\text{An} = \text{Th–Am}$) se připravují z AnO_2 , v případě Pa a U v inertní atmosféře, v případě Am v atmosféře kyslíku.

Sloučeniny

Oxidy a hydroxidy

- ▶ Peroxid uranylu, UO_4 , $(\text{UO}_2)\text{O}_2$, je žlutá pevná látka.
- ▶ Je jedním z meziproduktů při obohacování uranu.
- ▶ V přírodě se vyskytuje jako minerál studtit $(\text{UO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O})^{130}$ nebo metastudtit $(\text{UO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})^{131}$.
- ▶ Jedná se o jediné minerály obsahující peroxydový anion.¹³²



Peroxid uranylu.¹³³

¹³⁰ Studtite Mineral Data

¹³¹ Metastudtite Mineral Data

¹³² Stability of Peroxide-Containing Uranyl Minerals

¹³³ Zdroj: Chemolunatic/Commons

Sloučeniny

Halogenidy

► Skandium

- *Fluorid skanditý* je málo rozpustný ve vodě, ale rozpouští se v přítomnosti fluoridů za tvorby oktaedrických aniontů ScF_6^{3-} .¹³⁴
- $\text{ScF}_3 + 3 \text{KF} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{K}_3[\text{ScF}_6]$
- *Chlorid skanditý* a další halogenidy jsou dobře rozpustné ve vodě:
- $\text{ScCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$
- Připravují se přímou reakcí kovu s halogenem.
- $2 \text{Sc} + 3 \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{ScCl}_3$
- $2 \text{Sc} + 3 \text{Br}_2 \longrightarrow 2 \text{ScBr}_3$
- $2 \text{Sc} + 3 \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{ScI}_3$

¹³⁴Preparation and examination of the properties of complex scandium fluorides

Sloučeniny

Halogenidy

► Yttrium

- *Fluorid yttrity*, YF_3 , můžeme připravit reakcí yttria nebo hydroxidu yttritého s kyselinou fluorovodíkovou.
- V přírodě se vyskytuje jako minerál waimirit-(Y).¹³⁵
- *Chlorid yttrity*, YCl_3 , vytváří při přípravě z roztoku HCl hexahydrát.
- $\text{Y}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} + 9 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{YCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- Hydrát nelze termicky vysušit, dochází ke vzniku oxidu-chloridu YOCl .
- Struktura je tvořena oktaedry YCl_6 propojenými vrcholy.
- *Bromid yttrity*, YBr_3 , je bezbarvá, hygroskopická látka.
- Bezdodávky lze připravit reakcí oxidu s bromidem amonným.¹³⁶
- $\text{Y}_2\text{O}_3 + 6 \text{NH}_4\text{Br} + 6 \text{HBr} \longrightarrow 2(\text{NH}_4)_3\text{YBr}_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- $(\text{NH}_4)_3\text{YBr}_6 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \text{YBr}_3 + 3 \text{NH}_4\text{Br}$

¹³⁵Waimirite-(Y)

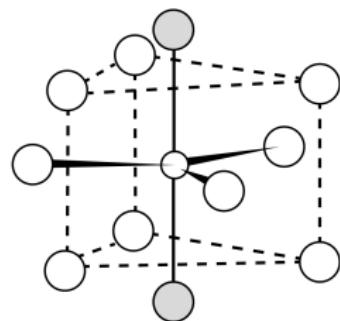
¹³⁶The ammonium-bromide route to anhydrous rare earth bromides MBr_3

Sloučeniny

Halogeny

► Lanthan

- Fluorid lanthanitý, LaF_3 , je bílá pevná látka.
- Můžeme jej připravit reakcí yttria nebo hydroxidu yttritého s kyselinou fluorovodíkovou.
- Má strukturu trigonálního prizmatu doplněného o dva vrcholy (*Bicapped Trigonal Prisma*).
- Koordinační číslo La^{3+} je 11.
- V přírodě se vyskytuje jako velmi vzácný minerál fluocerit-(La).¹³⁷



Struktura LaF_3 .¹³⁸

¹³⁷Fluocerite-(La)

¹³⁸Zdroj: Begoon/Commons

Sloučeniny

Halogenidy

- ▶ *Chlorid lanthanity*, LaCl_3 , je bílá pevná látka.
- ▶ Lze jej připravit přímou reakcí z prvků, ale běžnější je reakce oxidu se salmiakem:
- ▶ $\text{La}_2\text{O}_3 + 6 \text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{250^\circ\text{C}} 2 \text{LaCl}_3 + 6 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Má vlastnosti Lewisovy kyseliny, čehož se využívá v katalýze.¹³⁹
- ▶ *Bromid lanthanity*, LaBr_3 , je bílá, silně hygroskopická pevná látka.
- ▶ Vytváří několik hydrátů.
- ▶ Krystaly dopované cerem, $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$, se využívají pro konstrukci scintilačních detektorů.¹⁴⁰

¹³⁹ Lanthanum trichloride: an efficient Lewis acid catalyst for chemo and regioselective enamination of β -dicarbonyl compounds

¹⁴⁰ High-energy-resolution scintillator: Ce^{3+} activated LaBr_3

► Lanthanoidy

- Lanthanoidy vytvářejí tři řady halogenidů: LnX_4 , LnX_3 a LnX_2 a také nižší halogenidy LnCl_x ($x = 1\text{--}1,714$).
- LnF_4 známe jen od Ce a Pr. Ostatní jsou termicky nestabilní.
- LnX_3 jsou známy všechny.
- Dihalogenidy se získávají redukcí LnX_3 kovovým lanthanoidem:
- $2 \text{LnX}_3 + \text{Ln} \longrightarrow 3 \text{LnX}_2$
- Dijodidy lze připravit reakcí kovu s 1,2-dijodethanem:
- $\text{Ln} + \text{ICH}_2\text{CH}_2\text{I} \longrightarrow \text{LnI}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$

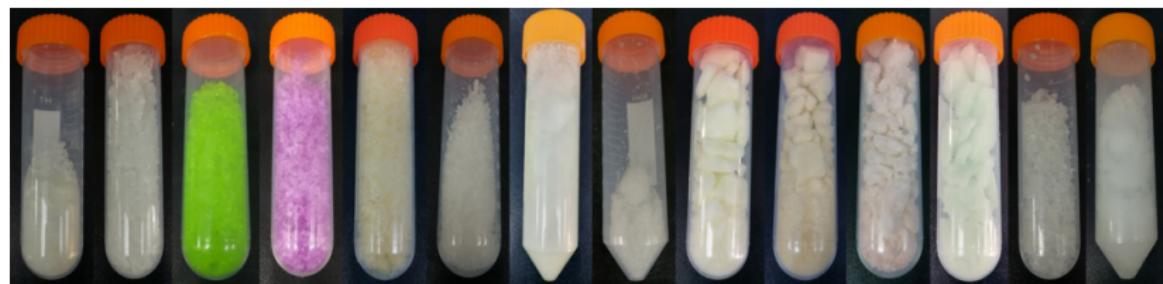
► Aktinoidy

- Hexahalogenidy a pentahalogenidy aktinoidů jsou známé pouze od U, Np a Pu.
- Hexafluoridy se chovají podobně jako anhydrydy, reakcí s vodou vzniká AnO_2F_2 .
- Tetrafluoridy známe až po CfF_4 , všechny jsou nerozpustné ve vodě.
- Tetrachloridy se připravují chlorací oxidů AnO_2 pomocí CCl_4 , jsou dobře rozpustné ve vodě, stejně jako tetrabromidy a tetrajodidy.

Sloučeniny

Dusičnany

- Dusičnany lanthanoidů, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, jsou bílé pevné látky, mimo zeleného $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ a fialového $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$.



Dusičnany $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.¹⁴¹

¹⁴¹Zdroj: Leiem/Commons

Sloučeniny

Komplexní sloučeniny

► Sc, Y, La

- Komplexní sloučeniny těchto prvků mají nejčastěji koordinační číslo šest: $[ScF_6]^{3-}$, $[Sc(\text{bipy})_3]^{3+}$.
- Vyššího koordinačního čísla (až 12) dosahují pouze komplexy s malými chelátovými ligandy – SO_4^{2-} a NO_3^- .
- Např. v nonahydrátu síranu lanthanitého jsou dva neekvivalentní lanthanité ionty, jeden má koordinační číslo 12 (dvacet kyslíků ze síranů) a druhý 9 (šest vod a tři kyslíky ze síranů).

► Ac

- Koordinační chemie aktinia není příliš prozkoumána, některé komplexy jsou zajímavé z hlediska využití v lékařství.
- Vzhledem k velkému iontovému průměru Ac^{3+} se dají očekávat vysoká koordinační čísla.¹⁴²

¹⁴²Synthesis and Characterization of the Actinium Aquo Ion

Sloučeniny

Organokovové sloučeniny

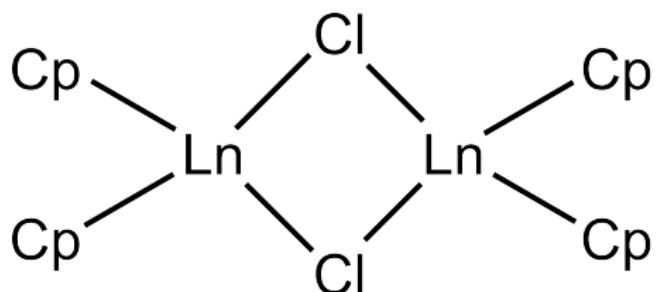
- ▶ **Organokovové sloučeniny Sc, Y a La**
- ▶ Většina sloučenin obsahuje cyklopentadienylový anion.
- ▶ Nejlépe jsou charakterizovány sloučeniny MCp_3 :
- ▶ $ScCl_3 + 3 NaCp \xrightarrow{THF} ScCp_3 + 3 NaCl$
- ▶ Monochloridy, MCp_2X , vytvářejí dimerní struktury, kde halogenidy vystupují jako můstkové ligandy.
- ▶ Pokud cyklopentadienid nahradíme stericky náročnějším ligandem, např. 1,2,3,4,5-pentamethylcyklopentadienidem, získáme monomerní strukturu.

Sloučeniny

Organokovové sloučeniny

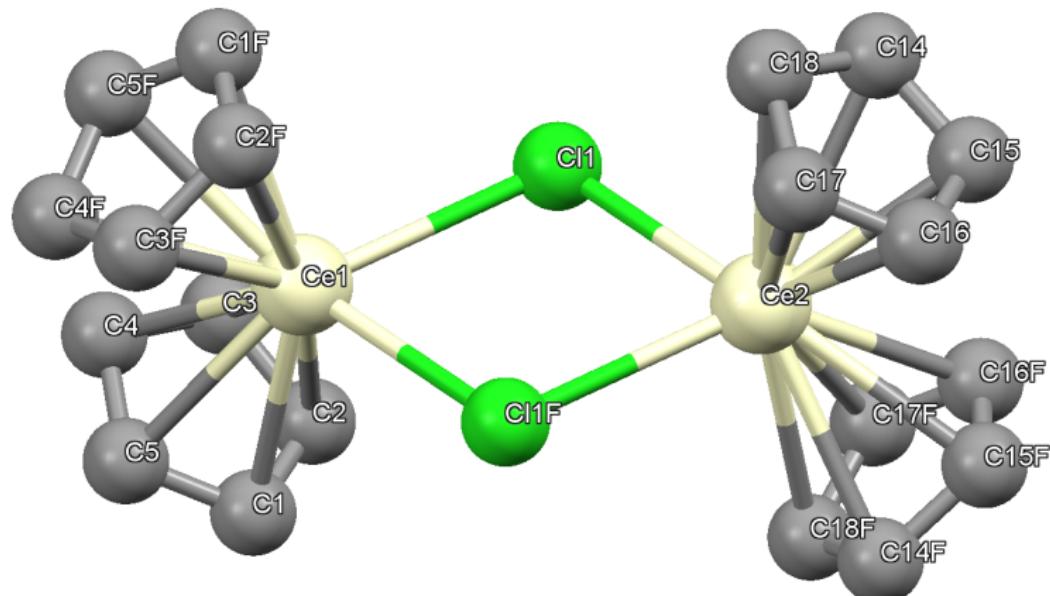
► Lanthanoidy

- Také tvoří velké množství sloučenin s cyklopentadienidovým aniontem.
- Tyto sloučeniny se využívají jako katalyzátory v organických reakcích.
- LnCp_3 , LnCp_2Cl a LnCpCl_2 .
- Připravují se reakcí chloridu s cyklopentadienidem.
- $\text{LnCl}_3 + 3 \text{NaCp} \xrightarrow{\text{THF}} \text{LnCp}_3 + 3 \text{NaCl}$
- Sloučeniny LnCp_2Cl vytvářejí dimery.



Sloučeniny

Organokovové sloučeniny



Sloučeniny

Organokovové sloučeniny

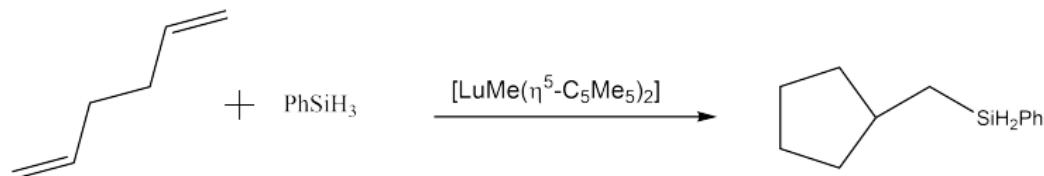
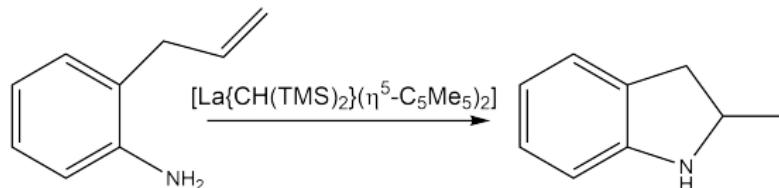
- ▶ Alkylové a arylové sloučeniny lze připravit reakcí s lithnými reagenty:
- ▶ $\text{LnCl}_3 + 3 \text{LiR} \xrightarrow{\text{THF}} \text{LnR}_3 + 3 \text{LiCl}$
- ▶ $\text{LnCl}_3 + 4 \text{LiR} \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} \text{LiLnR}_4 + 3 \text{LiCl}$
- ▶ Jsou citlivé na vlhkost a kyslík.
- ▶ Reakcí s difenylrtutí získáme oktaedrické komplexy:
- ▶ $2 \text{Ln} + 3 \text{Ph}_2\text{Hg} + 6 \text{THF} \longrightarrow 2 \text{LnPh}_3(\text{THF})_3 + 3 \text{Hg}$

Sloučeniny

Organokovové sloučeniny

► Organokovové sloučeniny lanthanoidů jsou katalyzátory mnoha organických reakcí:¹⁴³

- Hydrosilylace
- Cyklizační reakce
- Hydroaminace



¹⁴³Organolanthanide mediated catalytic cycles: a computational perspective

Sloučeniny

Organokovové sloučeniny

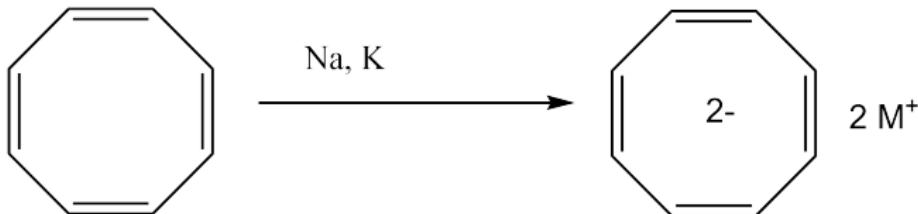
► Aktinoidy

- Organokovové sloučeniny známe od všech nižších aktinoidů, ale nejvíce informací je k sloučeninám Th a U.
- Stejně jako u lanthanoidů jsou běžné deriváty obsahující cyklopentadeinylové kruhy.
- Komplexy ferrocenového typu nejsou známy.
- Bílý $[Th(\eta^5-\text{Cp})_4]$ a červený $[U(\eta^5-\text{Cp})_4]$ jsou monomerní, mají pseudo-tetraedrickou strukturu, podobnou strukturu mají i jejich deriváty $[M(\eta^5-\text{Cp})_3X]$.
- $[M(\eta^5-\text{Cp})_3\text{Cl}]$ jsou důležitou výchozí látkou pro přípravu jiných organokovových sloučenin.

Sloučeniny

Organokovové sloučeniny

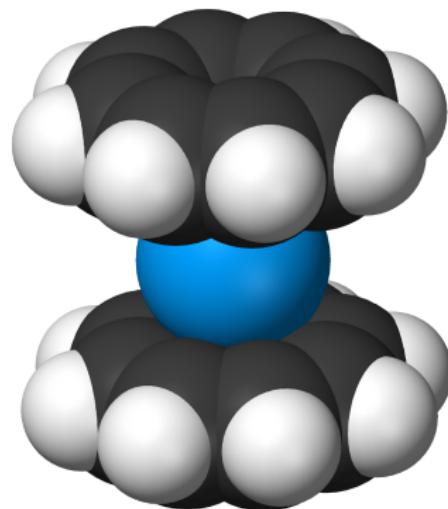
- ▶ S většími aromatickými systémy, např. s $C_8H_8^{2-}$ vytváří sendvičové komplexy.
- ▶ Reakce cyklopentadienidů alkalických kovů s chloridy uraničitým nebo thoričitým získáme sendvičové komplexy.
- ▶ $[U(\eta^8-C_8H_8)_2]$, uranocen má zelenou barvu a thorocen, $[Th(\eta^8-C_8H_8)_2]$, má žlutou barvu.



Sloučeniny

Organokovové sloučeniny

Vzorec	Barva
$[\text{Th}(\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)_2]$	žlutá
$[\text{Pa}(\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)_2]$	nažloutlá
$[\text{U}(\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)_2]$	zelená
$[\text{Np}(\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)_2]$	žlutohnědá
$[\text{Pu}(\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)_2]$	červená



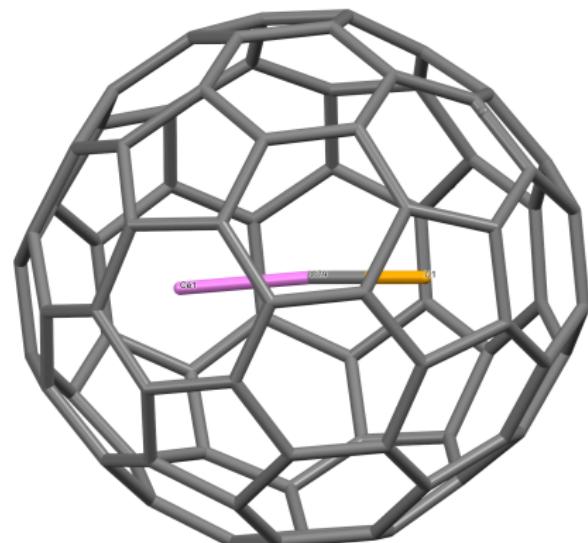
Kalotový model uranocenu.¹⁴⁴

¹⁴⁴Zdroj: Benjah-bmm27/ Commons

Sloučeniny

Organokovové sloučeniny

- ▶ V roce 2023 byla publikována příprava endohedrálních derivátů fullerenu s jednotkou $[U \equiv C - Ce]$.¹⁴⁵
- ▶ Deriváty byly připraveny pomocí obloukového výboje, do vyvrтанé grafitové tyče byla nasypána směs práškového grafitu, U_3O_8 a CeO_2 (molární poměr C:U:Ce = 24:1:1). Působením obloukového výboje na tuto směs vznikly samozřejmě saze, ty byly extrahovány pomocí sirouhlíku (CS_2) a poté rozděleny na jednotlivé složky pomocí HPLC.



Struktura produktu $[UCCe]^{6+} @ [C_{72}]^{6-}$.
Uvnitř klece je jednotka $[U \equiv C - Ce]$.

¹⁴⁵Synthesis and Characterization of $[U \equiv C]$ Triple Bonds in Fullerene Compounds

Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

hugo@chemi.muni.cz

<https://is.muni.cz/www/moravec/>