

zdolność do wiązania większej liczby prostych anionów fluorowcowych czy tlenkowych z utworzeniem złożonych podsieci anionowych, np.  $\text{CeF}_4^-$ ,  $\text{NdCl}_4^-$ ,  $\text{NdO}_2^-$ ,  $\text{TmO}_3^{3-}$ .

### 3.5.2. Ogólna charakterystyka pierwiastków II serii *fdsp*

Formalnie II seria pierwiastków bloku *fdsp* okresu VI rozpoczyna się od fransu i radu, które ze względu na małe ładunki rdzeni, omówione zostały w grupie pierwiastków pozbawionych cech blokowych. Do wykazujących cechy *fdsp* zaliczymy pierwiastki o wzrastających ładunkach rdzeni, rozpoczynając od trójładunkowego aktynu – przez tor, protaktyn, uran, neptun, pluton, ameryk, kiur, berkel, kaliforn, einstein, ferm, mendelejew i nobel z szesnastoladunkowym rdzeniem, kończący tę serię. Wszystkie pierwiastki tej serii nie mają stabilnych izotopów, a większość z nich została otrzymana w sztucznych przemianach jądrowych i ma bardzo krótkie okresy połowicznego rozpadu.

Najwcześniej zostały odkryte pierwsze cztery pierwiastki tej serii. Pierwszym pierwiastkiem, odkrytym w 1789 roku przez Klaprotha, był uran. Tor został odkryty w 1828 roku przez Berzeliusa, aktyn w 1899 przez Debierne'a, a protaktyn w 1913 roku przez Fajansa i Göhringa. Odkrycia dalszych pierwiastków następowały po 1939 roku, po odkryciu syntezy jądrowej przez Hahna i Strassmana. W 1940 roku odkryto neptun i pluton, powstające w wyniku napromieniowywania jąder uranu neutronami i deutronami. W 1944 roku, w wyniku fuzji jąder plutonu z neutronami i helionami, otrzymano ameryk i kiur, a w latach 1949–1950 z jąder ameryku i kiuru w fuzji z helionami dokonano syntezy berkelu i kalifornu. Tworzenie się einsteinu i fermu stwierdzono w 1952 roku w czasie pierwszych eksplozji termojądrowych, jako wynik wiązania neutronów przez jądra uranu. W wyniku dalszych eksperymentów, polegających na bombardowaniu jąder kiuru jądrami węgla, otrzymano w 1958 roku ostatni z tej serii, nobel, a w 1961 roku, z jąder kalifornu i boru – lorens, pierwiastek o liczbie atomowej 103, który jest strukturalnie wiodący dla czwartej serii *dsp* okresu VI. Przez ostatnich trzydzieści lat w podobnych eksperymentach zsyntezowano pierwiastki całej czwartej serii *dsp*, aż do ostatniego o liczbie atomowej 111, należącego do miedziowców, a na początku 1996 roku

otrzymano 112 strukturalnie wiodący pierwiastek bloku *sp*, VI okresu rdzeniowego, należący do berylówców.

Najstabilniejsze izotopy pierwiastków II serii *fdsp* wraz z okresami ich połowicznego rozpadu oraz typem rozpadu promieniotwórczego podano w tabl. 78. Charakterystyka rdzeni pierwiastków tej grupy jest podana w tabl. 79.

### 3.5.2.1. Fazy metaliczne i kationy pierwiastków II serii *fdsp*

Fazy metaliczne aktynowców, podobnie jak lantanowców, charakteryzują się znacznym polimorfizmem. W tablicy 80 zestawiono temperatury przejść fazowych I rodzaju, a w tabl. 81 charakterystykę krystalograficzną zbadanych faz metalicznych aktynowców.

Większość faz metalicznych, mimo większego niż u lantanowców polimorfizmu (pluton ma aż sześć odmian krystalicznych), ma typowe dla metali sieci regularne i heksagonalne najgęstsze upakowania. To większe zróżnicowanie struktur znajduje swoje odzwierciedlenie w większych promieniach metalicznych aktynowców w porównaniu z lantanowcami i w zmiennej liczbie elektronów biorących udział w wiązaniu metalicznym.

Aktynowce tworzą proste jednordzeniowe kationy na +2, +3 i +4 stopniu utlenienia. Charakterystyka tych kationów podana jest w tabl. 82.

W roztworach wodnych znane są jedynie uwodnione dwudodatnie jony –  $\text{Md}^{2+}$  i  $\text{No}^{2+}$ . Trójdatnie kationy  $\text{An}^{3+}$ , o różnej stabilności, tworzy większość aktynowców z wyjątkiem toru i protaktynu. Czterodatnie kationy aktynowców  $\text{An}^{4+}$ , ze względu na ich silne oddziaływanie kwasowe, mogą istnieć w roztworach wodnych jedynie w silnie kwaśnym środowisku z nie tworzącymi kompleksów anionami, np. chloranowymi(VII). Poza tym występują one w roztworach w postaci kompleksów, np. fluorowcowych lub w postaci zhydrolizowanej – uwodnionych hydroksokationów. W fazie stałej kationy  $\text{An}^{2+}$ ,  $\text{An}^{3+}$  i  $\text{An}^{4+}$  tworzą najbardziej jonowe układy z anionami fluorkowymi  $\text{F}^-$  i tlenkowymi  $\text{O}^{2-}$ , tj. fluorki i tlenki.

Na +2 stopniu utlenienia nie są znane fluorki aktynowców, natomiast za jonowe tlenki należy uznać jedynie  $\text{NoO}$  i  $\text{MdO}$  (ze strukturami typu  $\text{NaCl}$ ), zaś pozostałe tlenki, otrzymane dla prawie wszystkich aktynowców, mimo iż mają ten sam typ struktury, wykazują właściwości metaliczne i należy je traktować jako fazy zawierające

Tablica 78  
Najstabilniejsze izotopy aktynowców

Pierwiastek	Izotop	Półokres rozpadu	Kanały rozpadu
89 Ac Aktyn	227	21,8 lat	$\beta^-$ , $\alpha$
	225	240 godz.	$\alpha$
90 Th Tor	232	$1,4 \cdot 10^{10}$ lat	$\alpha$
	230	$7,5 \cdot 10^4$ lat	$\alpha$
	229	7300 lat	$\alpha$
91 Pa Protaktyn	231	$3,28 \cdot 10^4$ lat	$\alpha$
92 U Uran	238	$4,47 \cdot 10^9$ lat	$\alpha$
	235	$7,04 \cdot 10^8$ lat	$\alpha$
	236	$2,34 \cdot 10^7$ lat	$\alpha$
	234	$2,45 \cdot 10^5$ lat	
	233	$1,59 \cdot 10^5$ lat	
93 Np Neptun	237	$2,14 \cdot 10^6$ lat	$\alpha$
	236	$1,1 \cdot 10^5$ lat	EC, $\beta^-$
94 Pu Pluton	244	$8,1 \cdot 10^7$ lat	$\alpha$
	242	$3,8 \cdot 10^5$ lat	$\alpha$
	239	$2,41 \cdot 10^4$ lat	$\alpha$
	240	6540 lat	$\alpha$
95 Am Ameryk	243	$7,4 \cdot 10^3$ lat	$\alpha$
	241	432 lata	$\alpha$
96 Cm Kiur	247	$1,56 \cdot 10^7$ lat	$\alpha$
	248	$3,4 \cdot 10^5$ lat	$\alpha$ , sf
	245	$8,5 \cdot 10^3$ lat	$\alpha$
	246	$4,7 \cdot 10^3$ lat	$\alpha$
97 Bk Berkel	247	1400 lat	$\alpha$
	249	320 dni	$\beta^-$ , $\alpha$
98 Cf Kaliforn	251	900 lat	$\alpha$
	249	351 lat	$\alpha$
	252	2,64 lat	$\alpha$ , sf
99 Es Einstein	252	472 dni	$\alpha$ , EC
	254	276 dni	$\alpha$
	255	40 dni	$\beta^-$ , $\alpha$ , sf
100 Fm Ferm	257	100 dni	$\alpha$ , sf
	253	3 dni	EC, $\alpha$
101 Md Mendelejew	258	55 dni	$\alpha$
	257	5,2 godz.	EC, $\alpha$
102 No Nobel	259	1 godz.	$\alpha$ , EC

Tablica 79

Charakterystyka rdzeni aktywnych

Pierwiastek	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
Właściwości														
Liczba atomowa	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
Najstabilniejsze izotopy [%]	227	232	231	238	237	244	243	247	247	251	252	257	258	259
Masa atomowa [j.m.a.]	227,0278	232,0381	231,0359	238,0289	237,0482	244,0642	243,0614	247,0703	247,0703	251,0796	252,0828	257,0951	258,0828	259,1009
Struktura rdzeni	$K^2 L^8 M^{18} N^{32} O^{18} P^8$													
Energie wiązania ostatnich elektronów przez rdzenie [eV]	–	29,38												
	20,0	20			22,0	23,9	21	20,8	21,6	22,1	22,5	23,1		
	11,05	11,5		14,7	11,7	10,9	11,9	12,4	12,5	12,6	12,5	12,0		
	6,89	6,95	5,9	6,0	5,9	5,5	6,1	6,7	6,7	6,8	6,7	6,4	5,8	
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]		8,1		2,3										
Promień atomowy [pm]	203	179	163	156	155	159	173	174	170	186	186			

aniony tlenkowe oraz aktynowce  $An^{3+}$  z elektronami w pasmach przewodnictwa, tj. fazy –  $[(An^{3+} \cdot e)^{2-} \cdot O^{2-}]$ , podobnie jest w siarczках  $AnS$ . W strukturach tlenków  $AnO$  i siarczków  $AnS$  odległości  $An-T$  i  $An-An$  wynoszą odpowiednio: 248 i 351 pm w  $PaO$ , 246 i 348 pm w  $UO$ , 250,5 i 354 pm w  $NpO$ , 248 i 351 pm w  $PuO$ , 248 i 351 pm w  $AmO$ , 284 i 402 pm w  $ThS$ , 274 i 388 pm w  $US$ , 277 i 391 pm w  $PuS$ .

Tablica 80  
Przejścia fazowe metalicznych aktynowców

An	Temperatury przemian fazowych I rodzaju pod normalnym ciśnieniem [K]	$t_f$
Ac		
Th	$\alpha \rightarrow \beta$ 1638	2023
Pa	$\alpha \rightarrow \beta$	1833
U	$\alpha \rightarrow \beta$ 941; $\beta \rightarrow \gamma$ 1048	1407
Np	$\alpha \rightarrow \beta$ 554; $\beta \rightarrow \gamma$ 850	910
Pu	$\alpha \rightarrow \beta$ 394; $\beta \rightarrow \gamma$ 478; $\gamma \rightarrow \delta$ 588; $\delta \rightarrow \delta'$ 741; $\delta' \rightarrow \epsilon$ 754	913
Am	$\alpha \rightarrow \beta$ 923; $\beta \rightarrow \gamma$ 1350	1449

W związkach na +2 stopniu utlenienia z anionami chlorkowymi, bromkowymi i jodkowymi pojawiają się również struktury o właściwościach metalicznych, świadczące o tworzeniu się wiązań metalicznych pomiędzy rdzeniami aktynowców, analogicznie do odpowiednich związków lantanowców. Za jonowe można uznać jedynie związki z typowymi kationami  $An^{2+}$ , tj.  $Am^{2+}$ ,  $Md^{2+}$  i  $No^{2+}$ .

Kationy  $An^{3+}$  we fluorkach i w pozostałych fluorowcowych związkach  $AnX_3$  mają otoczenie koordynacyjne podobne do otoczenia kationów lantanowców  $Ln^{3+}$  w ich odpowiednich związkach, z tym, że wzrost promieni kationów  $An^{3+}$  w porównaniu z promieniami  $Ln^{3+}$ , powoduje zwiększenie liczby związków z  $lk = 9$  i 8. Wszystkie kationy  $An^{3+}$  w  $AnF_3$  i w większości  $AnCl_3$  mają koordynację 9 w postaci pryzmy trygonalnej trójsięcienne nakrytej, w pozostałych zaś związkach  $AnX_3$ , kationy mają  $lk = 8$  w postaci antypryzmy kwadratowej. W tlenkach  $An_2O_3$ , które krystalizują rów-

niez w trzech typach A, B i C, podobnie jak tlenki lantanowców, kationy mają zróżnicowane otoczenie koordynacyjne – ośmiościenne ( $lk = 6$ ) lub w postaci pryzmy trygonalnej jednościennie nakrytej ( $lk = 7$ ).

Kationy  $An^{4+}$  we fluorkach i tlenkach mają wysokie liczby koordynacyjne, wynoszące 8. We fluorkach otoczenie kationów  $An^{4+}$  ma postać antypryzmy kwadratowej, w tlenkach zaś jest ono sześciennie (struktury typu  $CaF_2$ ) z odległościami An-O wynoszącymi odpowiednio: 242 pm w  $ThO_2$ , 238 pm w  $PaO_2$ , 236 pm w  $UO_2$ , 235 pm w  $NpO_2$ , 234 pm w  $PuO_2$  i 233 pm w  $AmO_2$ .

Fazy metaliczne aktynowców są reaktywne i wykazują właściwości redukujące (red) oraz redukujące ze zmiennym oddziaływaniem kwasowym (red-ac). Charakterystyka fizykochemiczna faz metalicznych niektórych pierwiastków tej grupy, możliwych do otrzymania w ilościach makroskopowych, podana jest w tabl. 83.

Potencjały normalne aktynowców mają ujemne wartości, więc są one utleniane przez kationy wodorowe w roztworach wodnych. Szczególnie łatwo reagują te aktynowce, które tworzą stabilne w roztworach, uwodnione kationy  $An^{2+}$  i  $An^{3+}$  – aktyn i dalsze aktynowce za amerykiem. Kwasy utleniające, np. stężony  $HNO_3$ , pasywują część metali, szczególnie Th, U i Pu, roztworzają się one jednak szybko po dodaniu do układu jonów fluorkowych  $F^-$ , pełniących rolę zasady i przeprowadzających aktynowce w postaci jonów kompleksowych do roztworu.

Fazy metaliczne aktynowców reagują jako reduktory lub reduktory i kwasy ze wszystkimi fazami bardziej elektroujemnych pierwiastków, tworząc albo jonowe związki dwupierwiastkowe z kationami aktynowców, albo związki kowalencyjne na wyższych stopniach utlenienia. Związki kowalencyjne na wyższych stopniach utlenienia tworzą fazy metaliczne lżejszych aktynowców w bezpośrednich reakcjach z reagentami oxbas, np. w reakcjach z  $F_2$ :  $ThF_4$ ,  $PaF_5$ ,  $UF_6$ ,  $NpF_6$ ,  $PuF_6$ . Cięższe aktynowce tworzą tylko  $AnF_4$ . W reakcjach z  $Cl_2$ ,  $Br_2$  i  $I_2$  tworzą się związki na niższych stopniach utlenienia, dzięki wzrostowi właściwości redukujących anionów  $X^-$ , np. w reakcjach z  $Cl_2$  powstają:  $ThCl_4$ ,  $PaCl_5$ ,  $UCl_6$ ,  $NpCl_4$ ,  $PuCl_4$ , dalsze tworzą związki typu  $AnCl_3$ . W reakcjach z dwutlenem kolejne aktynowce tworzą tlenki, głównie na +4 stopniu utlenienia  $AnO_2$ , jedynie aktyn tworzy  $Ac_2O_3$ , a uran  $U_3O_8$ . Specyficznym

Tabela 81

Charakterystyka krystalograficzna metalicznych aktywności

Fazy lanthanowców	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Krawędzie i kąty komórek elementarnych [pm]				Z
				a	b	c	$\alpha, \beta, \gamma$	
Ac	295 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	<i>Fm3m</i>	531,1				
$\alpha$ -Th, Th II	297,5 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	<i>Fm3m</i>	508,4				4
$\beta$ -Th, Th I	1698 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	<i>Im3m</i>	411,5				2
Pa	295 K	tetragonalny		392,9		324,1		
$\alpha$ -U, U III	297,6 K, $p_{\text{norm.}}$	rombowy	<i>Cmcm</i>	285,36	586,98	495,55,2		4
$\beta$ -U, U II	993 K, $p_{\text{norm.}}$	tetragonalny	<i>P4<sub>2</sub>/mm</i>	1075,9		565,6		30
$\gamma$ -U, U I	1078 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	<i>Im3m</i>	352,4				2
$\alpha$ -Np, Np III	293 K, $p_{\text{norm.}}$	rombowy	<i>Pmcn</i>	472,3	488,7	666,3		8
$\beta$ -Np, Np II	586 K, $p_{\text{norm.}}$	tetragonalny	<i>P4<sub>2</sub>,2</i>	489,7		338,8		4
$\gamma$ -Np, Np I	873 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	<i>Im3m</i>	351,8				2
$\alpha$ -Pu, Pu IV	294 K, $p_{\text{norm.}}$	jednoskośny	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	618,3	482,2	1096,3	$\beta = 101,79^\circ$	16
$\beta$ -Pu, Pu V	463 K, $p_{\text{norm.}}$	jednoskośny	<i>I2/m</i>	928,4	1046,3	785,9	$\alpha = 92,54$	34
$\gamma$ -Pu, Pu IV	508 K, $p_{\text{norm.}}$	rombowy	<i>Fddd</i>	315,9	576,9	1016,2		8
$\delta$ -Pu, Pu III	593 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	<i>Fm3m</i>	463,7				4
$\delta$ -Pu, Pu II	750 K, $p_{\text{norm.}}$	tetragonalny	<i>I4/mmm</i>	333,9		448,9		2
$\epsilon$ -Pu, Pu I	773 K, $p_{\text{norm.}}$	regularny	<i>Im3m</i>	363,8				2

Tablica 81

Charakterystyka krystalograficzna metalicznych aktywności (cd.)

Fazy lantanowców	Warunki pomiaru	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Krawędzie i kąty komórek elementarnych [pm]				Z
				a	b	c	$\alpha, \beta, \gamma$	
$\alpha$ -Am, Am III	293 K, $p_{\text{atm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	346,81		1124,1		4
$\beta$ -Am, Am II	294 K, $p_{\text{atm.}}$	regularny	$Fm\bar{3}m$	489,4				2
$\gamma$ -Am, Am I	1350 K, $p_{\text{atm.}}$	regularny	$Im\bar{3}m$					
$\alpha$ -Cm	293 K, $p_{\text{atm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	349,6		1133,1		
$\beta$ -Cm	293 K, $p_{\text{atm.}}$	regularny	$Fm\bar{3}m$	438,2				
$\alpha$ -Bk	293 K, $p_{\text{atm.}}$	heksagonalny	$P6_3/mmc$	341,6		1106,9		
$\beta$ -Bk	293 K, $p_{\text{atm.}}$	regularny	$Fm\bar{3}m$	499,7				
$\alpha$ -Cf		heksagonalny	$P6_3/mmc$	399		689		
$\beta$ -Cf		regularny	$Fm\bar{3}m$	574				



Tabela 82

Charakterystyka kationów aktywności

An	Kationy $An^{n+}$ <i>f</i> – liczba elektr. <i>f</i>			Standardowe promienie jonowe dla <i>f</i> = 6 [pm]	Barwa jonów	$-\log K_{\text{hydrofz}}$	Entalpie hydratacji jonów [kJ/mol]	
	$An^{2+}$	$An^{3+}$	$An^{4+}$				$An^{3+}$	$An^{4+}$
Ac		$Ac_0^{3+}$		118	bezbarny		3385	
Th		$(Th_1^{4+})$	$Th_0^{4+}$	94 <sub>4+</sub>	bezbarny	2,36		6420
Pa		$(Pa_2^{3+})$	$Pa_1^{4+}$	104 <sub>3+</sub> , 90 <sub>4+</sub>	bezbarny	0,14 <sub>4+</sub>		6550
U		$U_3^{3+}$	$U_2^{4+}$	102,5 <sub>3+</sub> , 89 <sub>4+</sub>	claret <sub>3+</sub>	7,0 <sub>3+</sub> , 1,52 <sub>4+</sub>	3415	6670
Np		$Np_4^{3+}$	$Np_3^{4+}$	101 <sub>3+</sub> , 87 <sub>4+</sub>	niebieski <sub>3+</sub> , żółtozielony <sub>4+</sub>	7,63 <sub>3+</sub> , 2,30 <sub>4+</sub>	3420	6720
Pu		$Pu_5^{3+}$	$Pu_4^{4+}$	100 <sub>3+</sub> , 86 <sub>4+</sub>	fioletowy <sub>3+</sub> , brązowy <sub>4+</sub>	6,95 <sub>3+</sub> , 1,51 <sub>4+</sub>	3435	6820
Am	$(Am_7^{2+})$	$Am_6^{3+}$	$Am_5^{4+}$	97,5 <sub>3+</sub> , 85 <sub>4+</sub>	różowy <sub>3+</sub> , <sub>4+</sub>	5,92 <sub>3+</sub>	3480	6840
Cm		$Cm_7^{3+}$	$Cm_6^{4+}$	97 <sub>3+</sub> , 85 <sub>4+</sub>	bezbarny <sub>3+</sub> , jasnożółty <sub>4+</sub>	5,92 <sub>3+</sub>	3495	6880
Bk		$Bk_8^{3+}$	$Bk_7^{4+}$	96 <sub>3+</sub> , 83 <sub>4+</sub>		5,66 <sub>3+</sub>	3525	6920
Cf	$(Cf_{10}^{2+})$	$Cf_9^{3+}$	$(Cf_8^{4+})$	95 <sub>3+</sub> , 82 <sub>4+</sub>		5,62 <sub>3+</sub>	3540	
Es	$(Es_{11}^{2+})$	$Es_{10}^{3+}$				5,14	3555	
Fm	$Fm_{12}^{2+}$	$Fm_{11}^{3+}$				3,80	3565	
Md	$Md_{13}^{2+}$	$Md_{12}^{3+}$					3575	
No	$No_{14}^{2+}$	$No_{13}^{3+}$					3575	



rodzajem reakcji, w których uzewnętrzniają się właściwości redukujące faz metalicznych aktynowców są ich reakcje synproporcjonacji ze związkami na wysokich stopniach utlenienia, prowadzące do otrzymania połączeń na pośrednich stopniach utlenienia, np.:

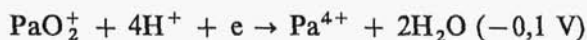


Właściwości redukujące i utleniające jonów  $\text{An}^{2+}$ ,  $\text{An}^{3+}$  i  $\text{An}^{4+}$  dobrze oddają ich potencjały normalne w reakcjach utleniania i redukcji. Ujemne wartości potencjałów normalnych podane w tabl. 83, określające możliwości redukcji kationów  $\text{An}^{3+}$  i  $\text{An}^{4+}$  do faz metalicznych w roztworach wodnych – świadczą o ich słabych właściwościach utleniających. Wartości potencjałów normalnych jonów  $\text{An}^{3+}$  przy ich redukcji do  $\text{An}^{2+}$ , wynoszące dla kolejnych aktynowców: Am  $-2,9$  V, Cm  $-2,5$  V, Cf  $-1,9$  V, Es  $-1,57$  V, Fm  $-1,3$  V, Md  $-0,12$  V, No  $+1,48$  V, świadczą, iż jony  $\text{No}^{2+}$  są stabilne w roztworze wodnym i wykazują słabe właściwości redukujące, zaś jony  $\text{Md}^{2+}$  o umiarkowanej stabilności będą wykazywały silniejsze właściwości redukujące i będą utleniane przez kationy wodorowe do  $\text{Md}^{3+}$ . Pozostałe związki aktynowców na  $+2$  stopniu utlenienia, które w fazie stałej będą zawierały kationy  $\text{An}^{2+}$  (co się postuluje dla związków ameryku), lub fazy związków z udziałem wiązania metalicznego ( $\text{AnO}$ ,  $\text{AnCl}_2$ ,  $\text{AnI}_2$ ) są w roztworach wodnych silnymi reduktorami.

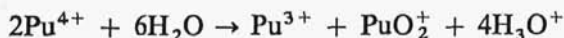
Większość kationów  $\text{An}^{3+}$  jest stabilna w roztworach wodnych, silne właściwości utleniające wykazuje jedynie  $\text{No}^{3+}$  i słabsze  $\text{Md}^{3+}$ , oba te kationy mogą być zredukowane elektrolitycznie lub metalicznym cynkiem do  $\text{An}^{2+}$ . Potencjały normalne reakcji połówkowych wiążących kationy  $\text{An}^{4+}$  i  $\text{An}^{3+}$ , które dla kolejnych aktynowców wynoszą: Th  $-1,9$  V, U  $-0,59$  V, Np  $+0,19$  V, Pu  $+1,02$  V, Am  $+2,38$  V, Cm  $+3,28$  V, Bk  $+1,68$  V, Cf  $> +1,64$  V, wskazują na brak możliwości istnienia w roztworze wodnym jonów  $\text{Th}^{3+}$ , jony  $\text{U}^{3+}$  utleniają się powoli w roztworze w obecności kationów wodorowych, szybko zaś w obecności dwutlenu do  $\text{UO}_2^{2+}$ , wykazując oprócz właściwości redukujących również silne właściwości kwasowe. Kationy  $\text{Np}^{3+}$  są stabilne wobec kationów wodorowych, utleniają się jednak w obecności dwutlenu do  $\text{NpO}_2^+$ . Pozostałe kationy  $\text{An}^{3+}$  są stabilne w roztworach wodnych, a ich właściwości reduk-

jące są słabe, niektóre z nich mogą być utlenione do +4 stopnia utlenienia przez silne utleniacze w obecności zasad, a np. jon  $\text{Pu}^{3+}$  utlenia do  $\text{Pu}^{4+}$  jego własne promieniowanie  $\alpha$ .

Stabilność uwodnionych kationów  $\text{An}^{4+}$  w roztworach wodnych oraz ich reaktywność jest bardzo zróżnicowana. Kation rdzeń  $\text{Th}^{4+}$  nie wykazuje ani właściwości redukujących, ani utleniających. Pozostałe kationy  $\text{An}^{4+}$ , jak wynika z przedstawionych wcześniej wartości potencjałów normalnych, poczynając od  $\text{Np}^{4+}$  wykazują wzrastające właściwości utleniające, redukując się do  $\text{An}^{3+}$ . Właściwości redukujące i jednocześnie kwasowe wykazują kationy  $\text{Pa}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Np}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  i  $\text{Am}^{4+}$ , utleniając się do drobin na wyższych stopniach utlenienia. Kationy  $\text{Pa}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Np}^{4+}$  utleniane są w roztworze przez  $\text{O}_2$  do  $\text{PaO}_2^+$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  i  $\text{NpO}_2^+$ . W przedstawionym szeregu właściwości te maleją, co wynika z wartości potencjałów normalnych reakcji

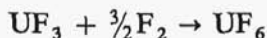
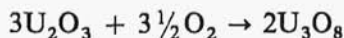
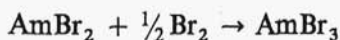
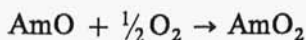


Niektóre kationy  $\text{An}^{4+}$ , stabilne jedynie w postaci kompleksów fluorkowych, przy zmniejszeniu kwasowości roztworów ulegają reakcjom dysproporcjonacji, np.  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Am}^{4+}$  i  $\text{Cm}^{4+}$



w przypadku ameryku i kiuru tworzące się jony  $\text{AmO}_2^+$  i  $\text{CmO}_2^+$  ulegają szybkiej samoredukacji do  $\text{An}^{3+}$  przez własne promieniowanie  $\alpha$ .

Kationy  $\text{An}^{2+}$  w stałych połączeniach jonowych lub dwupierwiastkowe fazy metaliczne z formalnym +2 stopniem utlenienia aktynowców oraz część kationów  $\text{An}^{3+}$  wykazuje w podwyższonych temperaturach silne właściwości redukujące, utleniając się do  $\text{An}^{3+}$  i  $\text{An}^{4+}$  lub redukujące i kwasowe, co wiąże się z otrzymaniem związków na wyższych stopniach utlenienia z wiązaniami kowalencyjnymi



Wzrost właściwości redukujących kationów w środowisku zasadowym umożliwia otrzymanie, w podwyższonych temperaturach, np. z tlenków  $\text{An}_2\text{O}_3$  i  $\text{AO}_2$ , w obecności tlenków silnie zasadowych, soli zawierających podsieci anionowe aktynowców na wysokich stopniach utlenienia:  $\text{ThO}_6^{8-}$ ,  $\text{PaO}_3^-$ ,  $\text{UO}_4^{3-}$ ,  $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{NpO}_6^{5-}$ ,  $\text{PuO}_4^{3-}$ ,  $\text{PuO}_6^{5-}$ ,  $\text{AmO}_6^{6-}$ .

Kationy  $\text{An}^{3+}$ , a szczególnie  $\text{An}^{4+}$ , wykazują silne właściwości kwasowe, ulegając w roztworach wodnych hydrolizie, w fazie stałej zaś tworząc złożone aniony w wyniku wiązania większej liczby prostych anionów, np. fluorkowych  $\text{AnF}_5^-$ ,  $\text{AnF}_6^{2-}$ ,  $\text{AnF}_7^{3-}$  czy  $\text{AnF}_8^{4-}$ . Wartości wykładników stałych hydrolizy tych kationów oraz ich entalpii hydratacji zestawiono w tabl. 79.