

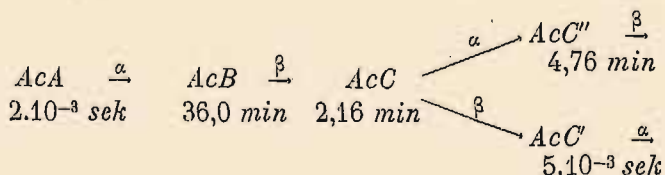
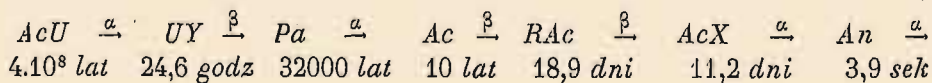
ROZDZIAŁ XXV

RODZINA AKTYNOWA

§ 131. Skład rodziny. Protaktyn. Aktyn.

Wkrótce po odkryciu aktynu nastąpiło odkrycie jego pochodnych, spośród których rozpoznano najpierw aktynon i jego osad aktywny, następnie aktyn X, wreszcie radioaktyn. Grupa tych ciał stanowi rodzinę, której związek z rodziną uranową był przedmiotem licznych rozważań i badań doświadczalnych, jak to wspominaliśmy już w rozdziale XXIII. Ponieważ aktyn posiada okres wynoszący około 10 lat, przeto obecność aktynu w starych minerałach może tłumaczyć się tylko tym, że jest on wytwarzany przez substancję macierzystą. Poszukiwanie tej substancji doprowadziło do odkrycia protaktynu. Tak więc aktyn nie stanowi pierwszego wyrazu w rodzinie, której pomimo to dajemy nadal jego nazwę. Przed aktynem znajduje się protaktyn, na wcześniejszym zaś jeszcze miejscu prawdopodobnie uran Y, o którym mniemamy, że pochodzi od izotopu uranowego AcU .

Podany schemat obejmuje wszystkie przemiany rodziny poczynawszy od protaktynu i zawiera dane o sposobach przemian i okresach.



Protaktyn jest to wyższy homolog tantalu i posiada liczbę atomową 91. Jego ciężar atomowy nie jest definitywnie ustalony; obecnie jest przyjęta wartość 231, wynikająca z analizy ołowiu z minerałów uranowych, dokonanej za pomocą spektrografu mas. Protaktyn został odkryty w toku badań dotyczących powstawania aktynu w produktach przeróbki minerałów uranowych (*O. Hahn i L. Meitner, F. Soddy i J. A. Cranston*). W późniejszych czasach udało się otrzymać czysty Pa .

w postaci tlenku, którego masa wynosiła około 40 mg (*A. Grosse*). Za pomocą tego preparatu zbadano widmo wielkiej częstości (seria *L*) i sprawdzono, że liczba atomowa *Z* wynosi 91, jak to przypuszczano już poprzednio na podstawie opisanych w rozdziale XXII metod klasyfikacji radiopierwiałków. Własności chemiczne protaktynu zostały opisane w § 39.

Protaktyn wysyła promienie α o zasięgu 3,67 cm w powietrzu w 15° pod ciśnieniem normalnym. Promieniowanie zawiera ponadto kilka wtórnych grup promieni β pochodzenia fotoelektrycznego, związanych z trzema grupami pierwotnych promieni γ (por. §§ 83 i 94). Przenikliwość tych promieni β ($\mu = 126 \text{ cm}^{-1}$ w *Al*) jest dostateczna, aby można było posługiwać się nimi dla oznaczania protaktynu w silnie skoncentrowanych preparatach.

Protaktyn jest to ciało o długim okresie. Stała promieniotwórczości λ protaktynu została obliczona najpierw na podstawie zasięgu cząstek α . W późniejszych pracach posługiwano się szybkością narastania *Pa* w oczyszczonych związkach uranu oraz wzorem $\Delta = \lambda q_{\infty}$, gdzie Δ jest to ilość *Pa* powstająca w jednostce czasu, q_{∞} — ilość odpowiadająca równowadze z daną ilością uranu w starym mineralu. Niech będzie $\Delta' = \lambda' q'_{\infty}$ analogiczny związek dotyczący powstawania *Ra* z jonu pozostającego w równowadze z tą samą ilością uranu. Stosunek między ilościami *Pa* i *Ra* w mineralu, tj. w stanie równowagi promieniotwórczej jest następujący:

$$q_{\infty}/q'_{\infty} = \Delta\lambda'/\Delta'\lambda = \Delta T/\Delta' T'.$$

Stosunek między liczbami atomów utworzonych w jednostce czasu wynosi $\Delta\lambda'/\Delta'\lambda$, gdzie *A* i *A'* są to ciężary atomowe *Pa* i *Ra*. Jeżeli *Pa* i *Ra* pochodzą od tego samego izotopu uranu, to ten stosunek należy nazwać stosunkiem rozgałęzienia. Jeżeli jednak mamy do czynienia z dwoma różnymi izotopami, to liczba atomów każdego z nich, zanikających w jednostce czasu, równa się iloczynowi całkowitej liczby atomów przez stałą zaniku. Najnowsze wartości, niezbyt jeszcze dokładne, są następujące: $T = 32000 \text{ lat}$; $\Delta\lambda'/\Delta'\lambda = 0,04$; $q_{\infty}/q'_{\infty} = 0,8$. Z tego wynika, że w starym i niezmiennym mineralu uranowym powinniśmy mieć 0,8 g *Pa* na jeden gram *Ra*.

Wydobycie całkowitej ilości protaktynu z minerału uranowego narażać na duże trudności. Pierwiastek ten oddzielamy drogą indukowanego strącania za pomocą tantalu lub cyrkonu. Badania wykonane za pomocą tych dwóch metod prowadzą do wniosku, że stosunek *Pa/U* w minerałach jest stały. (*A. Grosse, Tchong da Tchang*). Powstawanie aktynu z protaktynu stało się przedmiotem bezpośrednich doświadczeń. Na podstawie wydzielania aktynonu stwierdzono, że aktyn powstaje w preparatach protaktynu początkowo nie zawierających żadnej domieszki promieniotwórczej.

Aktyń zajmuje miejsce oznaczone liczbą atomową 89 w trzeciej grupie i w ostatnim wierszu układu periodycznego; ciężar atomowy wynosi prawdopodobnie 227. Sposób przyrządzania i własności chemiczne aktynu zostały opisane w § 39.

Nie zdołano dotąd wykryć żadnego promieniowania aktynu, mamy jednak podstawy do przypuszczenia, że przemianie tego pierwiastka towarzyszy emisja bardzo powolnych jądrowych promieni β .

Okres życia aktynu jest dosyć długi, jego zanik został dostrzeżony drogą badania promieniowania β preparatów, przechowywanych w ciągu długiego czasu. To promieniowanie pochodzi od osadu aktywnego, którego równowaga z Ac ustala się za pośrednictwem Rac i AcX . Okres wyznaczony dotąd tylko w grubym przybliżeniu wynosi około 10 lat.

Powstawanie osadu aktywnego może być rozpatrywane jako zagadnienie trzech substancji kolejnych: aktynu, radioaktynu i aktynu X ; ten ostatni pierwiastek traktujemy jako całość razem z aktynonem i osadem aktywnym w równowadze promieniotwórczej. Zanedbując zanik aktynu w okresie kilkumiesięcznym znajdujemy, że równowaga AcX z Ac ustala się z dokładnością do 1% w ciągu 5 miesięcy; to samo stosuje się do AcC' , jeżeli utworzony w preparacie aktynon nie wydziela się na zewnątrz (rys. 164, II).

§ 132. Radioaktyń. Aktyń X .

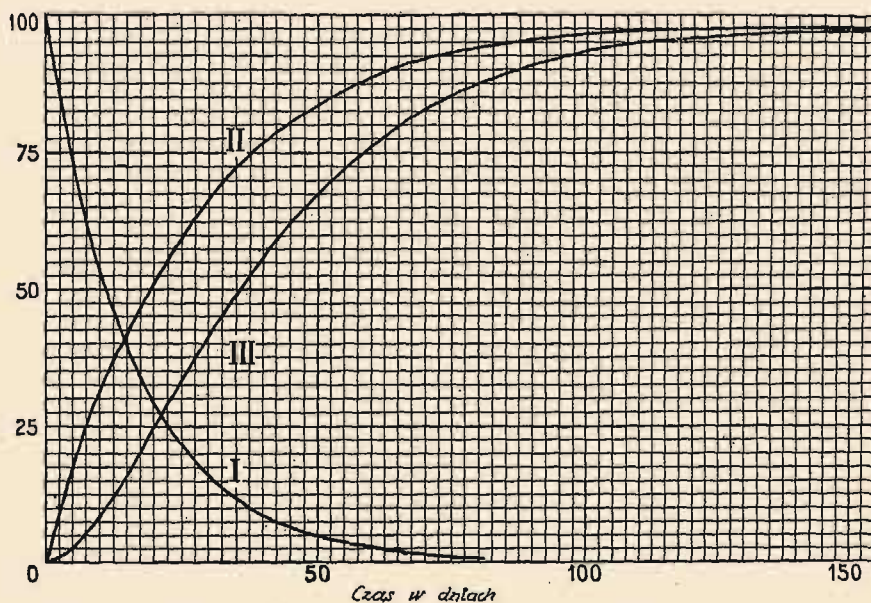
a) Radioaktyń jest to pierwszy pochodny pierwiastek aktynu. Ponieważ jest to izotop toru ($Z=90$), przeto można go oddzielić od aktynu metodami służącymi do oddzielania toru i lantanu (np. strącanie w obojętnym roztworze podsiarczynem sodowym, strącanie wodą utlenioną w obecności minimalnej ilości porywacza). Przemianie radioaktynu towarzyszy emisja promieni α (widmo posiadające strukturę subtelną), składających się w przybliżeniu z dwóch grup o zasięgu 4,68 cm i 4,34 cm w powietrzu w 15° i pod ciśnieniem normalnym (§ 69). Ponadto przypisujemy radioaktynowi jądrowe promieniowanie γ , złożone z 10 jednorodnych grup (między 30 i 300 *ekw*, § 93) i promieniowanie β wtórnej natury, zawierające liczne grupy fotoelektronów powstających w wewnętrznej konwersji jądrowych promieni γ (§§ 83 i 93).

Z radioaktynu powstaje aktyń X i w następstwie pochodne tego pierwiastka. Możemy rozpatrywać tę ewolucję jako zagadnienie dwóch substancji: z jednej strony radioaktynu, z drugiej zaś strony aktynu X w równowadze z pierwiastkami pochodnymi. Jeżeli w chwili początkowej Rac nie zawierał AcX , to liczba atomów tego ostatniego najpierw wzrasta, później przechodzi przez maximum i wreszcie zanika zgodnie z prawem, które w granicy jest identyczne z prawem zaniku Rac . Ewolucja promieniowania α lub β preparatu Rac odbywa się według

podobnego prawa, przybierającego w granicy tę samą postać. Można przeto wyznaczyć okres R_{Ac} na podstawie pomiarów promieniowania. W ten sposób znaleziono, że ten okres, wynoszący 18,9 dni (rys. 164, I), jest większy od okresu wynikającego z prawa *Geigera-Nuttalla*.

b) Aktyn X jest to bezpośredni pochodny pierwiastek radioaktywny. Można go oddzielić od radioaktywnu i aktynu drogą wytrącenia tych ostatnich amoniakiem; aktyn X pozostaje w roztworze. Stwierdzono, że jest to izotop radu, tj. że należy mu przypisać liczbę atomową 88. Można również otrzymać aktyn X z preparatu radioaktywnu za pomocą odskoku towarzyszącego emisji promieni α .

Rodzina aktynowa charakteryzuje się stosunkowo szybkim powstawaniem krótkotrwałych pierwiastków pochodnych, aktynonu i osadu aktywnego, osiągających stan równowagi w ciągu kilku godzin i wysy-



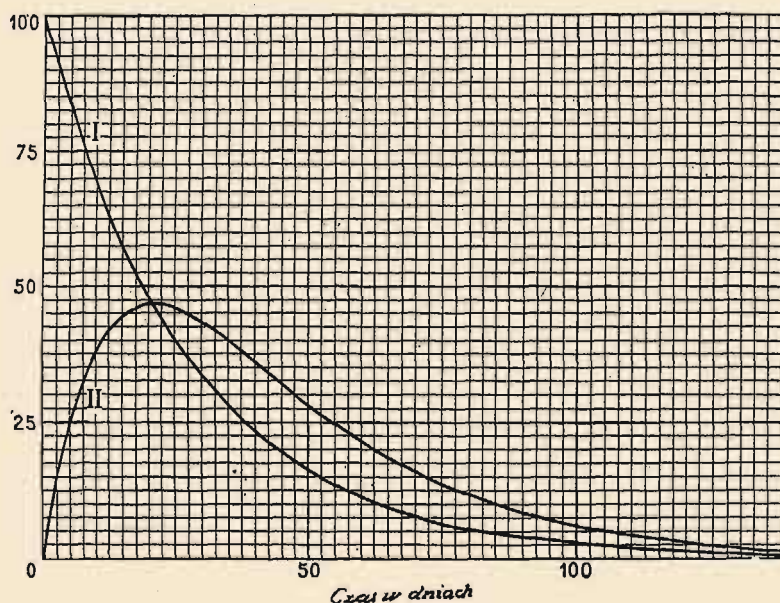
Rys. 164. I — zanik AcX . II — powstawanie R_{Ac} z Ac . III — powstawanie AcX z Ac . Krzywa I — liczba atomów zanikających w jednostce czasu, w procentach liczby początkowej. Krzywe II i III — liczby atomów R_{Ac} i AcX zanikających w jednostce czasu, w założeniu, że w chwili $t=0$ liczba atomów Ac zanikających w jednostce czasu jest równa 100.

łających promienie α , β i γ . Promieniowanie tej grupy, badane po osiągnięciu maximum, zanika zgodnie z prawem wykładniczym aktynu X , co pozwala wyznaczyć okres tego pierwiastka. Pomiary powinny być wykonane w warunkach, w których aktynon nie może wydzielać się na zewnątrz. Obecnie przyjęta wartość okresu AcX wynosi 11,2 dni (rys. 164, I).

Własne promieniowanie aktynu X składa się z grupy promieni α , których zasięg w powietrzu w 15° pod ciśnieniem normalnym wynosi 4,37 cm.

Mamy tu również, do czynienia z odstępstwem od prawa *Geigera-Nuttalla*, podobnie jak w przypadku *RAc*, lecz w mniejszym stopniu. Istnieją również inne grupy promieni α (struktura subtelna, § 69). Oprócz promieni α aktyn *X* wysyła jądrowe promieniowanie γ , składające się z 5 jednorodnych grup o energiach zawartych między 140 i 270 *ekw*, oraz licznych grup wtórnych promieni β , powstających wskutek konwersji wewnętrznej (§ 83).

W preparacie *RAc*, nie zawierającym początkowo innych radiopierwiastków, aktyn *X* powstaje stopniowo w ten sposób, że ilość *AcX* przechodzi przez maximum w chwili $t = 20,8$ dni i że po upływie 100 dni mamy do czynienia z zanikiem promieniowania, zachodzącym



Rys. 165. I — zanik *RAc*. II — powstawanie *AcX* z *RAc*. Krzywa I — liczba atomów zanikających w jednostce czasu, w procentach liczby początkowej. Krzywa II — liczba atomów *AcX* zanikających w jednostce czasu w założeniu, że w chwili $t = 0$ liczba atomów *RAc* zanikających w jednostce czasu jest równa 100.

nieomal dokładnie według prawa charakteryzującego *RAc* (rys. 165, II). Promieniowanie preparatu daje się przedstawić wzorem $I = K\lambda N + K'\lambda'N'$, gdzie λN i $\lambda'N'$ są to liczby atomów *RAc* i *AcX* ulegających przemianie w jednostce czasu, K zaś i K' są to współczynniki aktywności każdej z tych substancji w warunkach doświadczenia. Współczynnik K' obejmuje nie tylko efekt jonizacyjny promieni *AcX*, lecz również promieni wysyłanych przez aktynon i przez osad aktywny w równowadze z *AcX*. Po 6 miesiącach pozostaje jeszcze nieco więcej niż 1/1000 pierwotnej ilości *RAc*.

§ 133. Aktynon i osad aktywny aktynu.

Aktynon, czyli emanacja aktynu jest to gaz promieniotwórczy, należący do grupy gazów szlachetnych ($Z=86$), wysyłający cząstki α , których zasięg w powietrzu w 15° pod ciśnieniem normalnym wynosi $5,79\text{ cm}$. Wykryto również inną grupę, o nieco mniejszym zasięgu (§ 69). Obecnie przyjęta wartość okresu wynosi $3,92\text{ sek}$ (§ 44).

Aktynon powstaje bezpośrednio z AcX , a ponieważ jest to pierwiastek bardzo krótkotrwały, przeto jego równowaga promieniotwórcza z AcX ustala się w ciągu czasu krótszego od minuty. Można posługiwać się pomiarami wydzielanego aktynonu w celu oznaczania ilości aktynu X , a nawet w ten sposób można oznaczać drogą pośrednią również radioaktyn i aktyn. Dokładność tej metody jest jednak mniejsza niż w przypadku radonu, ponieważ wszelkiego rodzaju czynności wykonywane z aktynonem są utrudnione wskutek krótkiego życia tego pierwiastka. W tych pomiarach używa się często niektórych substancji stałych, wydzielających obficie aktynon; są to np. tlenki, wodorotlenki lub fluorki lantanu, używane niekiedy do oddzielania aktynu.

Jak to widzieliśmy w rozdziale X, osad aktywny aktynonu składa się z kilku substancji noszących nazwy AcA , AcB , AcC , AcC' , AcC'' . Pierwiastek bezpośrednio pochodzący od aktynonu jest bardzo krótkotrwały ($T=0,002\text{ sek}$) i wysyła promienie α o zasięgu $6,58\text{ cm}$ w powietrzu w 15° pod ciśnieniem normalnym. Chociaż nie zdołano zbadać własności chemicznych tego pierwiastka, wiemy na podstawie analogii z RaA , że jest to izotop polonu ($Z=84$).

Aktyn A zanika wytwarzając aktyn B , z którego z kolei powstają pochodne o znacznie krótszym okresie, osiągające równowagę przejściową w ciągu mniej niż pół godziny. Okres aktynu B , $T=36,0\text{ min}$ został wyznaczony na podstawie szybkości zanikania osadu, badanej po osiągnięciu równowagi. Aktyn B jest to izotop ołowiu ($Z=82$); można go otrzymać w czystym stanie w roztworze, z którego AcC został usunięty, drogą elektrolizy lub osadzania na niklu. Przemianie aktynu B towarzyszy emisja powolnych jądrowych promieni β oraz mało przenikliwych promieni γ (§§ 83 i 89).

Aktyn C pochodzący bezpośrednio od AcB wysyła promienie α składające się z dwóch grup o zbliżonych do siebie zasięgach, wynoszących $5,51\text{ cm}$ i $5,09\text{ cm}$ w powietrzu w 15° pod ciśnieniem normalnym. AcC jest to izotop bizmutu ($Z=83$). Można go wydzielić z aktywnego roztworu drogą osadzania na niklu. Okres wyznaczony na podstawie szybkości zaniku wynosi $T=2,16\text{ min}$. Aktyn C ulega przemianie typu rozgałęzienia: nieomal wszystkie atomy ulegają przemianie α i dają substancję zwaną AcC'' , którą można otrzymać za pomocą odskoku; bardzo mały ułamek, około 0,2% liczby atomów, ulega przemianie β i daje niezmiernie krótkotrwały pierwiastek zwany AcC' ($Z=84$), wysyłający

promienie α o zasięgu 6,5 cm. Na podstawie tego zasięgu oceniamy, że okres wynosi około $5 \cdot 10^{-3}$ sek.

Aktyn C'' jest to izotop talu ($Z = 81$). AcC'' wysyła promienie β , tworzące najbardziej przenikliwą grupę promieni β w rodzinie aktynowej i używane zazwyczaj dla oznaczania aktynu. W przypadku preparatów bardzo aktywnych można posługiwać się w tym celu dosyć przenikliwymi promieniami γ , które są również wysyłane przez AcC'' .

Okres AcC'' wyznaczony na podstawie szybkości zaniku wynosi 4,76 min. Ponieważ ten okres nie jest znikomo mały w porównaniu z okresem AcB , przeto stosunek AcC''/AcC badany podczas zanikania osadu aktywnego różni się od stosunku obserwowanego w stanie równowagi z aktynem lub nawet z radioaktywnym lub aktynem X. Jeżeli stosunek I'_α/I'_β prądów jonowych, wytworzonych przez promienie α AcC (pochłonięte całkowicie w powietrzu) i promienie β AcC' (wykorzystane w danej komorze), został wyznaczony doświadczalnie w przypadku osadu aktywnego, to można wyliczyć stosunek I_α/I_β , odpowiadający równym liczbom przemian AcC i AcC'' w jednostce czasu mnożąc stosunek I'_α/I'_β , przez $c''/(c'' - b) = 1,15$, gdzie b jest to stała zaniku AcB , c'' zaś stała AcC'' .

Powstawanie AcC w osadzie składającym się z AcB , AcC i AcC'' (zaniedbujemy AcC' , którego ilość jest bardzo mała) możemy traktować jako zagadnienie dwóch substancji; powstawanie zaś AcC'' — jako zagadnienie trzech substancji. Dane służące do obliczeń tego rodzaju znajdują się na tablicy 15 Przypisów.

§ 134. Ewolucja rodziny aktynowej.

Przebieg tej ewolucji jest dobrze znany dopiero począwszy od protaktynu traktowanego jako substancja macierzysta, której czas życia jest znacznie dłuższy od czasu życia pierwiastków pochodnych. Ponieważ okres aktynu jest znacznie dłuższy od okresu następnych pochodnych, przeto ta ewolucja może być traktowana jako zagadnienie dwóch substancji, mianowicie protaktynu oraz grupy składającej się z aktynu i z jego pochodnych. Ilość aktynu przechodzi przez maximum po upływie około 50 lat i następnie zmniejsza się proporcjonalnie do ilości protaktynu.

Przechodząc z kolei do substancji macierzystej protaktynu, którą nazywamy $UIII$ lub AcU , stwierdzamy, że ta substancja musi posiadać bardzo długi czas życia, skoro znajdujemy ją jeszcze w chwili obecnej w minerałach. Oceniamy, że okres AcU jest zawarty pomiędzy 10^8 i 10^9 lat. Ponieważ na ogół mieszaniny izotopowe różnego pochodzenia charakteryzują się stałością stosunków między składnikami, przeto jest rzeczą prawdopodobną, że w epoce, w której powstawał uran, stosunek AcU/UI był jednakowy we wszystkich częściach kuli ziemskiej. Jeżeli stałe zaniku pozostawały zawsze niezmiennie, to wspomniany stosunek powinien był zmniejszać się z czasem we wszystkich starych niezmiennych

minerałach w jednakowy sposób, a zatem zachować do chwili obecnej wartość wszędzie jednakową. To samo powinno stosować się do stosunków Pa/U i Ac/U . Doświadczenie potwierdza te wnioski, chociaż pomiędzy wynikami doświadczalnymi istnieją jeszcze rozbieżności.

Jeżeli domniemany rodzic Pa , tj. $UIII$, czyli AcU (za pośrednictwem $UY?$), posiada ciężar atomowy 235 oraz okres krótszy od okresu UI , to zanikanie rodziny aktynu w minerałach powinno odbywać się szybciej niż zanikanie rodziny radowej. Jeżeli jednak istnieje jeszcze inna substancja macierzysta, o większym ciężarze atomowym, wynoszącym 239, to nie można o tej sprawie powiedzieć nic pewnego.

Tak czy inaczej ewolucja w całej rodzinie zaczynając od AcU mogłaby być rozpatrywana w przybliżeniu jako zagadnienie dwóch substancji, mianowicie AcU oraz Pa traktowanego jako jeden pierwiastek razem ze wszystkimi pochodnymi. Równowaga między AcU i Pa powinna była nastąpić po upływie 200000 lat, tj. czasu znikomo małego wobec wieku większości minerałów.

