

C2062 – Anorganická chemie II

Skandium, yttrium, lanthanoidy a aktinoidy

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz


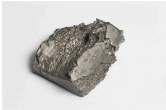

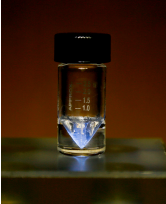
IUPAC Periodic Table of the Elements

Key: **atomic number**
Symbol
name
(element name usage identical where empty)

1 H Hydrogen [1.00784, 1.00826]																	18 He Helium [4.0026]	
3 Li Lithium [6.941, 6.957]	4 Be Beryllium [9.012182, 9.0122]															10 Ne Neon [19.99244, 19.9925]		
11 Na Sodium [22.98976928, 22.9898]	12 Mg Magnesium [24.304, 24.305]															16 S Sulfur [32.059, 32.076]	17 Cl Chlorine [35.446, 35.453]	18 Ar Argon [39.948, 39.951]
19 K Potassium [39.0983, 39.0986]	20 Ca Calcium [40.078, 40.078]	21 Sc Scandium [44.955912, 44.9559]	22 Ti Titanium [47.88, 47.88]	23 V Vanadium [50.9415, 50.942]	24 Cr Chromium [51.9961, 51.9962]	25 Mn Manganese [54.938, 54.938]	26 Fe Iron [55.845, 55.845]	27 Co Cobalt [58.933, 58.933]	28 Ni Nickel [58.6934, 58.6935]	29 Cu Copper [63.546, 63.546]	30 Zn Zinc [65.38, 65.38]	31 Ga Gallium [69.723, 69.723]	32 Ge Germanium [72.630, 72.630]	33 As Arsenic [74.9216, 74.9216]	34 Se Selenium [78.96, 78.96]	35 Br Bromine [79.904, 79.904]	36 Kr Krypton [83.799, 83.799]	
37 Rb Rubidium [85.4678, 85.468]	38 Sr Strontium [87.62, 87.62]	39 Y Yttrium [88.90584, 88.906]	40 Zr Zirconium [91.224, 91.224]	41 Nb Niobium [92.90638, 92.9064]	42 Mo Molybdenum [95.94, 95.94]	43 Tc Technetium [98.90625, 98.9063]	44 Ru Ruthenium [101.07, 101.07]	45 Rh Rhodium [102.9055, 102.9055]	46 Pd Palladium [106.42, 106.42]	47 Ag Silver [107.8682, 107.8682]	48 Cd Cadmium [112.411, 112.411]	49 In Indium [114.818, 114.818]	50 Sn Tin [118.710, 118.710]	51 Sb Antimony [121.757, 121.757]	52 Te Tellurium [127.603, 127.603]	53 I Iodine [126.905, 126.905]	54 Xe Xenon [131.29, 131.29]	
55 Cs Cesium [132.90545196, 132.90545]	56 Ba Barium [137.327, 137.327]	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium [178.49, 178.49]	73 Ta Tantalum [180.9479, 180.948]	74 W Tungsten [183.84, 183.84]	75 Re Rhenium [186.207, 186.207]	76 Os Osmium [190.23, 190.23]	77 Ir Iridium [192.222, 192.222]	78 Pt Platinum [195.084, 195.084]	79 Au Gold [196.966569, 196.96657]	80 Hg Mercury [200.59, 200.59]	81 Tl Thallium [204.38, 204.38]	82 Pb Lead [207.2, 207.2]	83 Bi Bismuth [208.9804, 208.9804]	84 Po Polonium [209, 209]	85 At Astatine [210, 210]	86 Rn Radon [222, 222]	
87 Fr Francium [223, 223]	88 Ra Radium [226, 226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [261, 261]	105 Db Dubnium [262, 262]	106 Sg Seaborgium [263, 263]	107 Bh Bohrium [264, 264]	108 Hs Hassium [265, 265]	109 Mt Meitnerium [266, 266]	110 Ds Darmstadtium [267, 267]	111 Rg Roentgenium [268, 268]	112 Cn Copernicium [269, 269]	113 Nh Nihonium [270, 270]	114 Fl Flerovium [271, 271]	115 Mc Moscovium [272, 272]	116 Lv Livermorium [273, 273]	117 Ts Tennessine [274, 274]	118 Og Oganesson [277, 277]	



57 La Lanthanum [138.90547, 138.9055]	58 Ce Cerium [140.12, 140.12]	59 Pr Praseodymium [140.90766, 140.9077]	60 Nd Neodymium [144.24, 144.24]	61 Pm Promethium [144.9126, 144.9127]	62 Sm Samarium [150.36, 150.36]	63 Eu Europium [151.964, 151.964]	64 Gd Gadolinium [157.25, 157.25]	65 Tb Terbium [158.925, 158.925]	66 Dy Dysprosium [162.5, 162.5]	67 Ho Holmium [164.9303, 164.9304]	68 Er Erbium [167.259, 167.259]	69 Tm Thulium [168.934, 168.934]	70 Yb Ytterbium [173.054, 173.054]	71 Lu Lutetium [174.967, 174.967]
89 Ac Actinium [227, 227]	90 Th Thorium [232.0377, 232.0377]	91 Pa Protactinium [231.03688, 231.03689]	92 U Uranium [238.02891, 238.02891]	93 Np Neptunium [237.04817, 237.04818]	94 Pu Plutonium [244.0642, 244.0642]	95 Am Americium [243.06138, 243.06139]	96 Cm Curium [247.0703, 247.0703]	97 Bk Berkelium [247.0703, 247.0703]	98 Cf Californium [251.079, 251.079]	99 Es Einsteinium [252.083, 252.083]	100 Fm Fermium [257.103, 257.103]	101 Md Mendelevium [258.103, 258.103]	102 No Nobelium [259.103, 259.103]	103 Lr Lawrencium [262.103, 262.103]

	<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 stříbrnobílou 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, rychlost 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

Skandium

- ▶ Roční produkce je okolo 20 tun, převážně oxidu skanditého. Poptávka je ale vyšší.
- ▶ Hlavním zdrojem jsou odpady vzniklé při zpracování uranových rud, příp. minerál *thortveitit* ($(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$).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

Yttrium, lanthan

- ▶ Oba prvky se získávají z nerostů.
- ▶ Dříve se produkty loužení minerálů v kyselině chlorovodíkové, sírové nebo hydroxidu sodném čistily frakční krystalizací. Tu ale bylo nutné mnohokrát opakovat.
- ▶ Dnes se využívají iontoměniče a speciální extrakční metody.
- ▶ Jednou z možností přípravy kovového yttria z oxidických rud je rozpuštění oxidu v kyselině sírové a následná frakcionace pomocí iontové chromatografie.
- ▶ Přídavkem kyseliny šťavelové lze získat sraženinu šťavelanu yttritěho, 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 yttritý, 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.

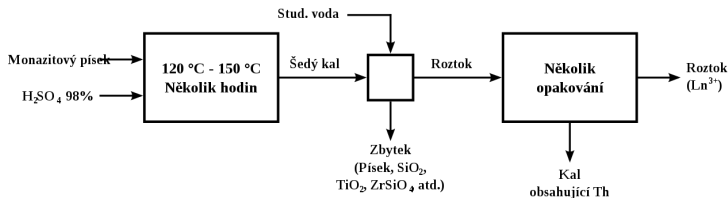
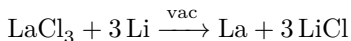
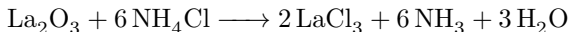


Schéma zpracování monazitových písků.¹³

- ▶ 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: $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$.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)

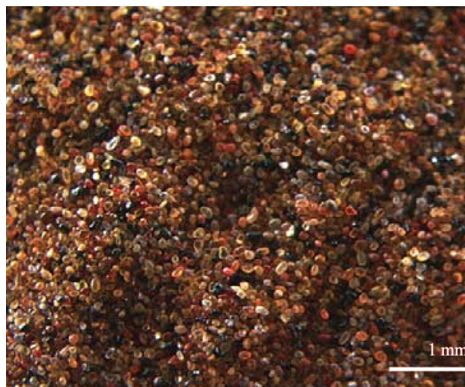
¹⁶Lanthanoidy

Výskyt a získávání prvků

Lanthanoidy



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: $(\text{Ce}, \text{La})\text{CO}_3\text{F}$
- ▶ Bastnezit-La: $(\text{La}, \text{Ce})\text{CO}_3\text{F}$
- ▶ Bastnezit-Y: $(\text{Y}, \text{Ce})\text{CO}_3\text{F}$



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 buď pomocí kyselin nebo louhů 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 lanthanoidů.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^- .
- ▶ $^{147}\text{Pm} \xrightarrow{t_{\frac{1}{2}} = 2,62 \text{ roku}} ^{147}\text{Sm} + \beta^-$
- ▶ Promethium se sráží jako šťavelan promethitý, který je rozložen na oxid:
- ▶ $\text{Pm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \text{Pm}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2 + 3\text{CO}$
- ▶ Tento izotop se dříve využíval v radioizotopových bateriích kardiostimulátorů, 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:
- ▶ $^{226}\text{Ra} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow ^{227}\text{Ra} \xrightarrow[2500\text{s}]{\beta^-} ^{227}\text{Ac}$

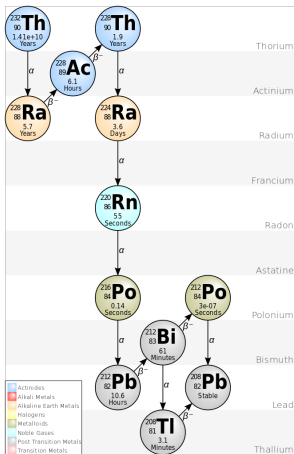
Výskyt a získávání prvků

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

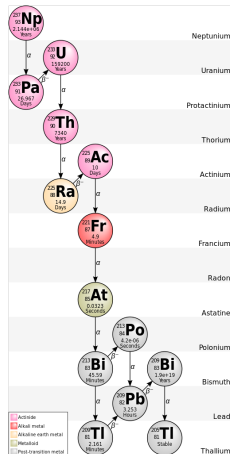
Aktinoidy



Thoriová rozpadová řada.²⁵

²⁵Zdroj: Tosaka/Commons

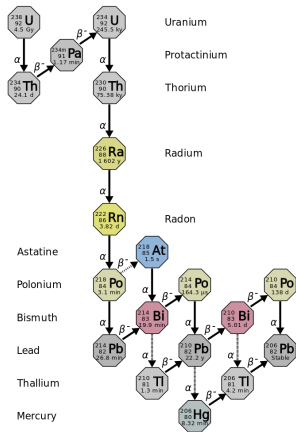
²⁶Zdroj: Tosaka/Commons



Neptuniová rozpadová řada.²⁶

Výskyt a získávání prvků

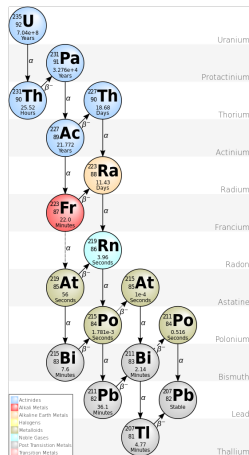
Aktinoidy



Uranová rozpadová řada.²⁷

²⁷Zdroj: Tosaka/Commons

²⁸Zdroj: Edgar Bonet/Commons



Aktiniová rozpadová řada.²⁸

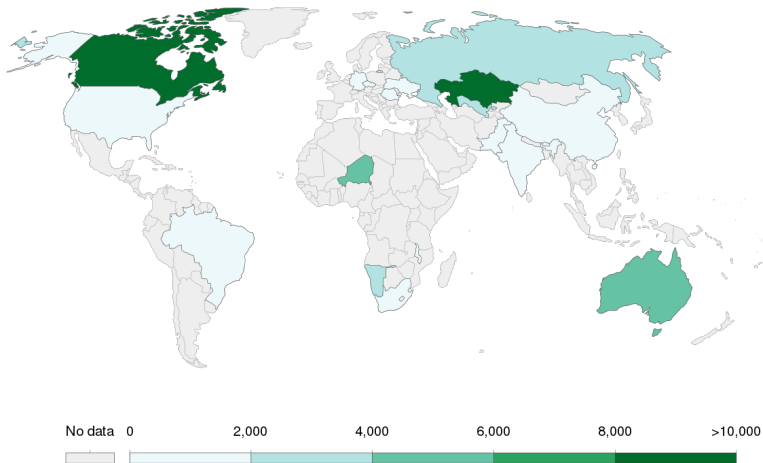
Výskyt a získávání prvků

Aktinoidy

- ▶ Nejvyšší zastoupení v přírodě mají uran (16 ppm) a thorium (4 ppm).
- ▶ Z uranové rudy se loužením v kyselině sírové připraví soli 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.
- ▶
$$\text{UO}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{700^\circ\text{C}} \text{UO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- ▶ Oxid uraničitý je převeden na fluorid, který se redukuje hořčíkem.
- ▶
$$\text{UO}_2 + 4 \text{HF} \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{UF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- ▶
$$\text{UF}_4 + 2 \text{Mg} \xrightarrow{700^\circ\text{C}} \text{U} + 2 \text{MgF}_2$$

Výskyt a získávání prvků

Aktinoidy



Source: British Geological Survey (2016)

Světová produkce uranu v roce 2015.²⁹

²⁹Zdroj: 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 1964.³⁰
- ▶ Další významnou oblastí byla Dolní Rožínka v okrese Žďár nad Sázavou.
- ▶ Zde probíhala hlubinná těžba od roku 1957 až do roku 2017.³¹
- ▶ V posledních letech se těžba pohybovala v rekordní hloubce až 1100 metrů.

³⁰Historie těžby uranu v Krušných horách

³¹Uranové doly GEAM Dolní Rožínka

Výskyt a získávání prvků

Aktinoidy



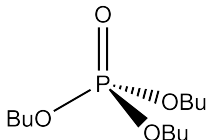
Uranový důl v Dolní Rožínce.³²

³²Zdroj: 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 ThO₂ je pak rozpuštěna v kyselině dusičné a extrahována pomocí tributylfosfátu do petroleje.
- ▶ Kovové thorium se získává redukcí vápníkem nebo hořčíkem v argonové atmosféře.



³³Zdroj: Nationalmuseum/ Commons



Thór, bůh hromu, deště, nebe a plodnosti země.³³

Výskyt a získávání prvků

Aktinoidy

- ▶ Plutonium bylo poprvé připraveno bombardováním ^{238}U jádry deuteria v cyklotronu.³⁴
- ▶ $^{238}\text{U} + ^2\text{H} \longrightarrow ^{238}\text{Np} + 2\text{n}$
- ▶ $^{238}\text{Np} \longrightarrow ^{237}\text{Np} + \beta^-$
- ▶ 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.³⁵

³⁴Atomic number 94

³⁵Zdroj: U.S. Department of Energy/Commons

- ▶ Skandium nemá příliš velké využití.
- ▶ Asi hlavní aplikací je slitina skandia s hliníkem využívaná při konstrukci některých dílů letadel.³⁶
- ▶ Slitina $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ má hustotu $3,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a velmi výhodné mechanické vlastnosti, srovnatelné s titanem.³⁷
- ▶ 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.³⁸
- ▶ $^{45}\text{Sc} + n \longrightarrow ^{46}\text{Sc} + \gamma$

³⁶The properties and application of scandium-reinforced aluminum

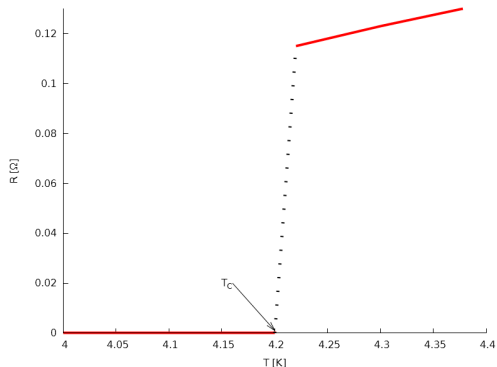
³⁷A Novel Low-Density, High-Hardness, High-entropy Alloy with Close-packed Single-phase Nanocrystalline Structures

³⁸HÁLA, Jiří. *Radioaktivní izotopy*. Tišnov: Sursum, 2013. ISBN 978-80-7323-248-1. ◀ ≡ ▶ ≡

► Supravodiče

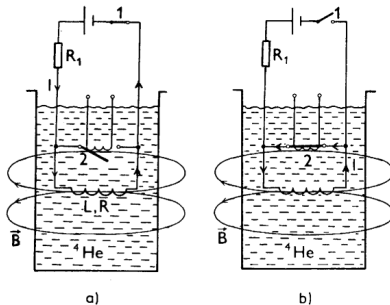
- Kovy jsou dobrými vodiči elektrického proudu, jejich měrný odpor je při pokojové teplotě řádově $10^{-5} \Omega.cm$.
- Vodivost je převrácenou hodnotou odporu:
- $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$ [$S = m^{-2}kg^{-1}s^3A^2 = \Omega^{-1}$]
- Odpor vodiče lze vypočítat z hodnoty měrného odporu: $R = \rho \frac{l}{S}$
- 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 ($0 K = -273,15 \text{ } ^\circ C$) klesá odpor některých kovů a slitin na nulu, tyto se označují jako *supravodiče*.

- ▶ 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.

- ▶ 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.



- ▶ Supravodiče 1. typu – kovy a polokovy, které jsou za laboratorní teploty vodivé.³⁹
- ▶ 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

³⁹The Physics of superconductors – video popisující základní princip supravodivosti

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

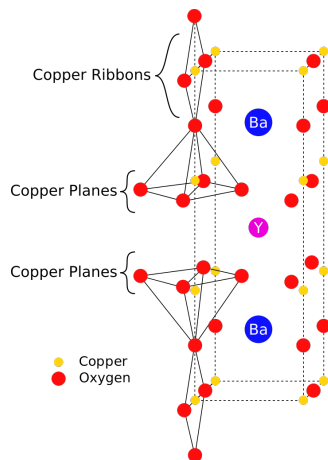
Kov	T_C [K]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	95
$\text{C}_{60}\text{Cs}_2\text{Rb}$	33
Nb_3Al	18
Nb_3Ge	23,3
Nb_3Sn	18,3
NbTi	10

- ▶ 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

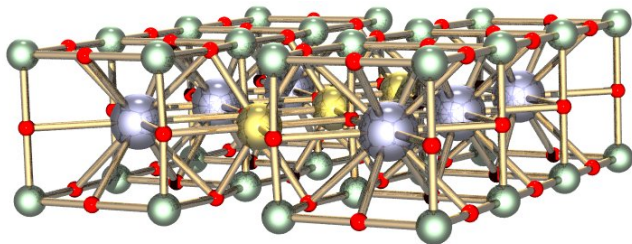
- ▶ **YBCO** – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
- ▶ Skupina sloučenin vykazujících vysokoteplotní supravodivost, T_c nad 77 K, tzn. nad teplotu varu kapalného dusíku.
- ▶ Mechanismus supravodivosti je složitější než u kovových supravodičů a dosud není zcela objasněn.
- ▶ Krystaluje v defektní perovskitové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



Struktura YBCO.⁴⁰

⁴⁰Zdroj: Rswarbrick/Commons

- ▶ Lze je připravit poměrně jednoduchou syntézou:⁴¹
- ▶ $8 \text{BaCO}_3 + 2 \text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 + 12 \text{CuCO}_3 + 1-x \text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + 26 \text{CO}_2$
- ▶ Výchozí látky se smísí v práškovém stavu a poté se kalcinují v atmosféře kyslíku.



Struktura YBCO.⁴²

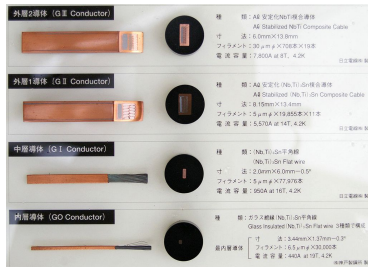
⁴¹Superconductor Synthesis—An Improvement

⁴²Zdroj: 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.⁴³
- ▶ 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.⁴⁴

⁴³New superconductors raise hope for fast development of compact fusion reactor

⁴⁴Zdroj: MaterialsScientist/Commons

- ▶ **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.⁴⁵
- ▶ Jedním z možných materiálů je hydrid lanthanu LaH_{10} nebo LaXH ($X = \text{Sc}, \text{Y}$).⁴⁶

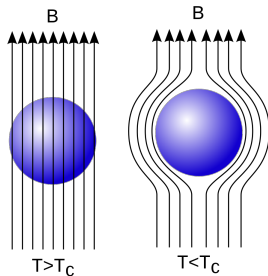
⁴⁵Phonon-Induced Superconducting State: From Metallic Hydrogen to LaH_{10}

⁴⁶From LaH_{10} to room-temperature superconductors

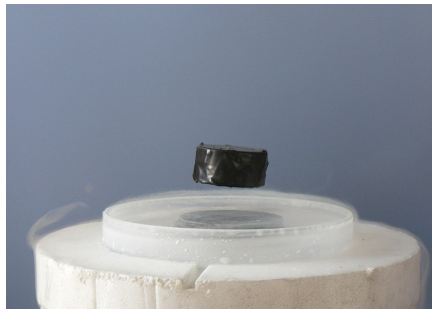
- ▶ V roce 1933 studovali němečtí fyzici Walther Meissner a Robert Ochsenfeld rozložení magnetického pole v okolí cínu a olova v supravodivém stavu.
- ▶ Zjistili, že supravodiče se chovají jako ideální diamagnetika, tzn. že ze svého objemu vypuzují magnetické pole.
- ▶ To umožňuje supravodičům odpuzovat 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.⁴⁷



Meissnerův efekt.⁴⁸

⁴⁷Zdroj: Piotr Jaworski/Commons

⁴⁸Zdroj: Mai-Linh Doan/Commons

- ▶ *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.

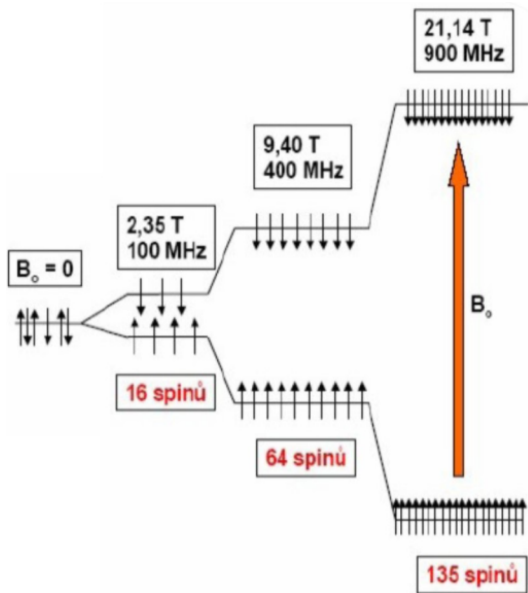
Využití prvků

Yttrium

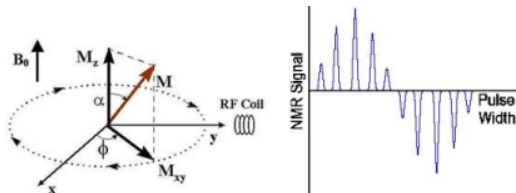
- ▶ Atomové jádro se skládá z protonů a neutronů.
- ▶ Obě částice mají spin $\pm \frac{1}{2}$.
- ▶ Jaderný spin je roven součtu spinů všech nukleonů.
- ▶ V NMR jsou aktivní pouze jádra s *nenulovým jaderným spinem*.
- ▶ Nejčastěji se využívají jádra se spinem $\frac{1}{2}$, např. ^1H , ^{13}C , ^{19}F 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



- ▶ 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.⁴⁹



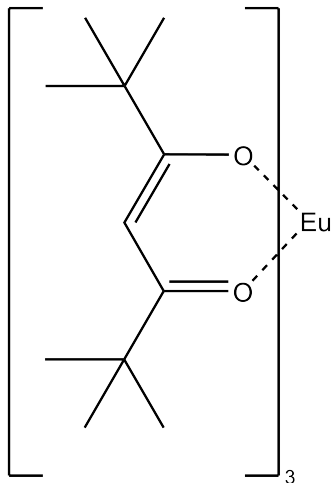
- ▶ Izolovaná jádra stejného izotopu budou v magnetickém poli rezonovat při stejné frekvenci.
- ▶ Pokud uvažujeme molekuly, je každé jádro ovlivněno také lokálními magnetickými poli, které jsou generovány vazebnými elektrony. Tím dochází ke změně rezonanční frekvence daného jádra.
- ▶ Změna je dána tzv. 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.

Lanthanoidová posuvová činidla

- ▶ Problémem ^1H NMR je malý interval chemických posunů (-2 – 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.⁵⁰
- ▶ Ionty lanthanoidů se chovají jako Lewi-sovy kyseliny a interagují s bazickými centry v molekule vzorku. Tím dochází ke změně chemického posunu daného signálu.

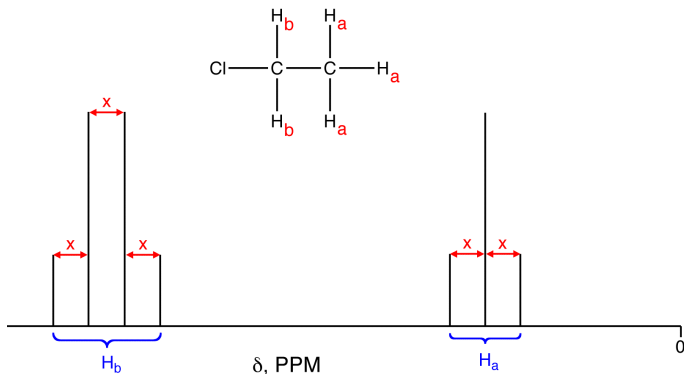


⁵⁰Lanthanide shift reagents for nuclear magnetic resonance spectroscopy

Využití prvků

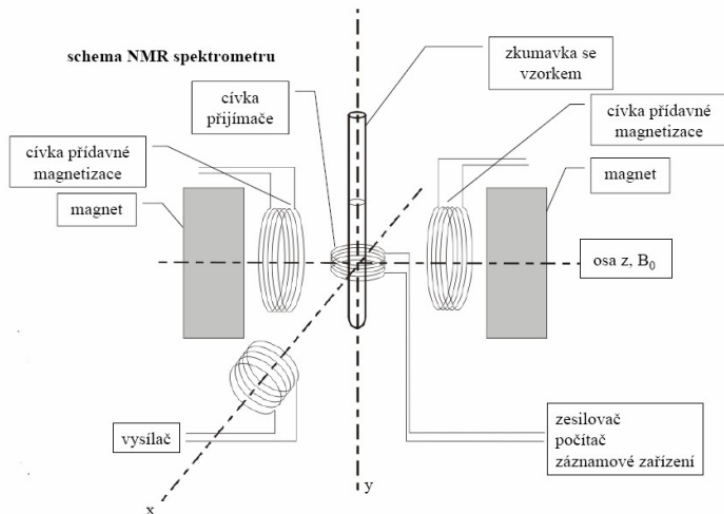
Yttrium

- ▶ 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

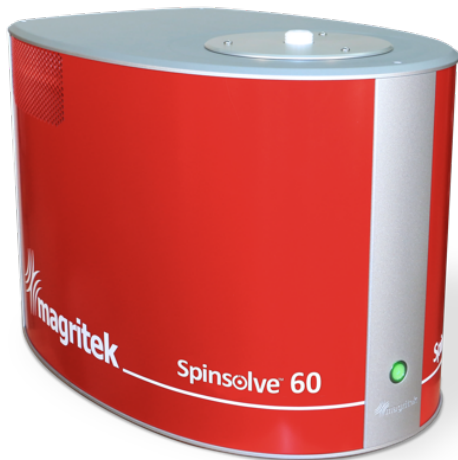
Yttrium



Využití prvků

Yttrium

- ▶ Permanentní magnety (Halbachovy) - do 100 MHz



Využití prvků

Yttrium

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



- ▶ Supravodivé magnety - nejběžnější v NMR
 - ▶ Chlazené kapalným heliem (4-2,2 K)
 - ▶ Magnetické pole až 28,2 T (1200 MHz)⁵¹



NMR magnet 900 MHz.⁵²

⁵¹Bruker installs world's first 1.2 GHz

⁵²Zdroj: MartinSaunders/Commons

Využití prvků

Yttrium



Řez NMR magnetem.⁵³

⁵³Zdroj: Z22/Commons

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.⁵⁴



Snímek z MRI.⁵⁵

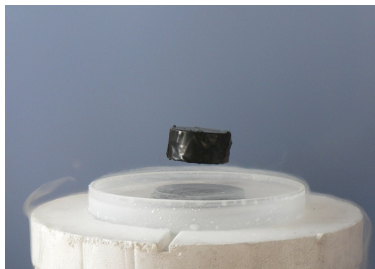
⁵⁴Zdroj: Jan Ainali/Commons

⁵⁵Zdroj: Ptrump16/Commons

Využití prvků

Yttrium

- ▶ *MAGLEV* – vlak pohybující se na vzduchovém polštáři.
- ▶ Využívá principu *MAG*netické *LEV*itace, 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.⁵⁶



Maglev.⁵⁷

⁵⁶Zdroj: Mai-Linh Doan/Commons

⁵⁷Zdroj: JakeLM/Commons

Energetika

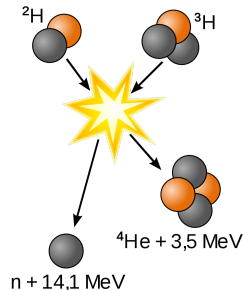
Země	Spotřeba [TWh]	Spotřeba na hlavu [MWh]
Čína	4 830	3,56
USA	4 070	12,96
Indie	940	0,76
Německo	585	7,14
Svět	20 900	2,97

- ▶ 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:
- ▶ $P_Z = UI = R.I.I = RI^2$
- ▶ 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.
- ▶ Nejvýhodnější je využití izotopů vodíku, které se slučují za vzniku jader helia a uvolnění energie.
 - ▶ ${}^2_1\text{H} + {}^3_1\text{H} \longrightarrow {}^4_2\text{He} + {}^1_0\text{n}$
- ▶ Aby ke slučování mohlo dojít, je nutné v místě reakce vytvořit plasma o teplotě 100 miliónů °C.⁵⁸
- ▶ Gram směsi deuteria s tritiem by měl být schopen generovat výkon 500 MW po dobu asi jedné minuty.



Jaderná fúze deuteria s tritiem.⁵⁹

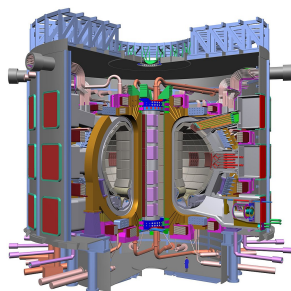
⁵⁸Zapálíme Slunce na Zemi?

⁵⁹Zdroj: Wykis/Commons

Využití prvků

Yttrium

- ▶ *ITER* – International Thermonuclear Experimental Reactor.⁶⁰
- ▶ 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 dostatečně silné magnetické pole. To bude zabraňovat kontaktu plazmatu s povrchem reaktoru.
- ▶ Očekávaný termín spuštění je v roce 2025, plného výkonu by měl dosáhnout o deset let později.



Model reaktoru ITERu.⁶¹

⁶⁰ITER

⁶¹Zdroj: U.S. Department of Energy/Commons

Využití prvků

Yttrium



Pohled na stavenišť ITERu v roce 2018.⁶²

⁶²Zdroj: ITER Site/Commons

- ▶ *Větrné elektrárny*
- ▶ Vrtule roztáčená větrem pohání elektrický generátor.
- ▶ V listopadu 2018 byla zprovozněna první větrná turbína s vysokoteplotním supravodivým magnetem.⁶³
- ▶ Instalována byla v Dánsku, její výkon je 3,6 MW, což je zhruba dvojnásobek běžné turbíny.



Větrné elektrárny v Belgii.⁶⁴

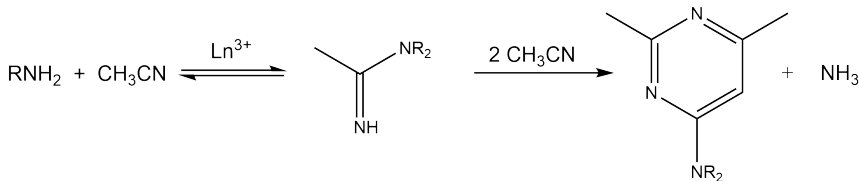
⁶³Wind turbine swap in Denmark turns focus on superconductors

⁶⁴Zdroj: Hans Hillewaert/Commons

Využití prvků

Lanthanoidy

- ▶ Největší využití lanthanoidů je v katalýze.⁶⁵
- ▶ 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.⁶⁶
- ▶ Jako katalyzátory mohou vystupovat přímo kovové lanthanoidy, jejich oxidy nebo složitější soli.



⁶⁵The role of the lanthanides in applied catalysis

⁶⁶Tracking Petroleum Refinery Emission Events Using Lanthanum and Lanthanides as Elemental Markers for PM2.5

- ▶ Zajímavou a důležitou sloučeninou je *oxid ceričitý*, CeO_2 .
- ▶ Cer se běžně vyskytuje v oxidačním stavech +III a +IV, této redoxní rovnováhy využívá metoda odměrné analýzy *cerimetrie*, kde je odměrným roztokem síran ceričitý.⁶⁸
- ▶ Oxid ceričitý je žlutá pevná látka, která se využívá v automobilových katalyzátorech ke snižování emisí oxidů dusíku a oxidu uhelnatého.⁶⁹
- ▶ 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.⁷⁰

⁶⁸Cerimetrie

⁶⁹Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations

⁷⁰Oxid 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 tvořeny slitinou $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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.⁷¹



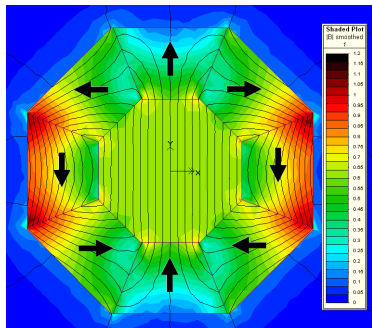
Neodymový magnet z pevného disku.⁷²

⁷¹Co je Halbachovo pole či magnetické gripperý?

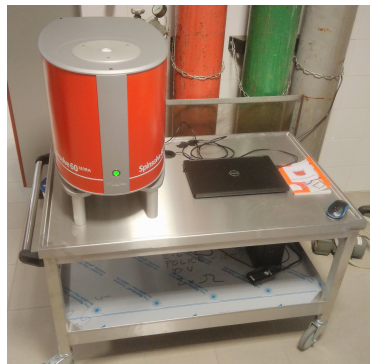
⁷²Zdroj: Spypredator/Commons

Využití prvků

Lanthanoidy



Magnetické pole uvnitř Halbachova magnetu.⁷³

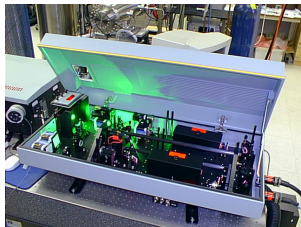


Stolní NMR spektrometr s Halbachovým magnetem.

⁷³Zdroj: Zureks/Commons

Optoelektrické aplikace

- ▶ Lanthanoidy jsou součástí pevnolátkových LASERů, zpravidla založených na granátu yttrito-hlinitém (**YAG**, $Y_3Al_5O_{12}$).⁷⁴
- ▶ Ve struktuře granátu jsou nahrazeny yttrití ionty za ionty lanthanoidů.
- ▶ Jeden z nejpoužívanějších je Nd:YAG LASER, který poskytuje záření o vlnové délce 1064 nm.⁷⁵



Nd:YAG laser.⁷⁶

⁷⁴Princip pevnolátkových Nd:YAG laserů

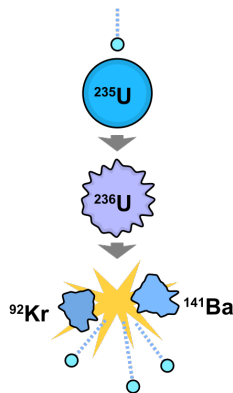
⁷⁵Nd:YAG Laser

⁷⁶Zdroj: Kkmurray/Commons

Využití prvků

Aktinoidy

- ▶ S aktinoidy se setkáváme v **jaderné energetice** a také u jaderných zbraní.
- ▶ 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 řídicích a regulačních tyčí k snižování počtu neutronů v aktivní zóně.



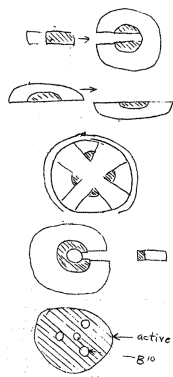
Jaderné štěpení.⁷⁷

⁷⁷Zdroj: Fastfission/Commons

- 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

Projekt Manhattan

- ▶ Manhattan Engineering District – vývoj atomové bomby během 2. světové války.
- ▶ Přímo se na něm podílelo asi 225 000 lidí, nepřímá více než půl milionu.
- ▶ Jedna část projektu probíhala v nově 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.⁷⁸

⁷⁸Zdroj: Robert Serber/Commons

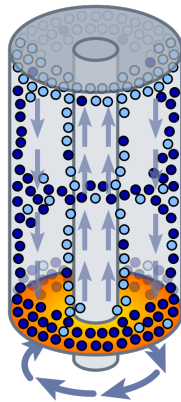
Obohacený uran

- ▶ 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 rozdílů 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 izotopologů⁷⁹ 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

⁷⁹Izotopology – látky, které se liší izotopickým složením

Centrifuga

- ▶ Využívá se soustava velkého počtu válcových centrifug.⁸⁰
- ▶ 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.



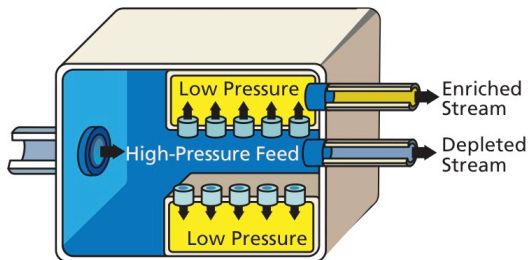
Centrifuga určená na obohacování uranu.⁸¹

⁸⁰How a Centrifuge Works

⁸¹Zdroj: Fastfission/Commons

Plynová difuze

- ▶ Plynný UF_6 prochází přes polopropustnou membránu.⁸³
- ▶ 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 – rychlost efuze přes membránu



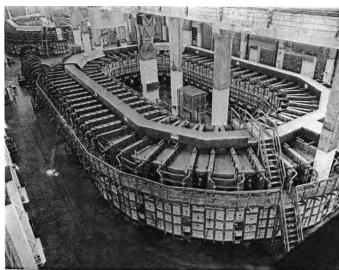
Plynová difuze.⁸⁴

⁸³Gaseous Diffusion

⁸⁴Zdroj: Nuclear Regulatory Commission/Commons

Elektromagnetická separace – kalutron

- ▶ Jde o hmotnostní spektrometr ve větším měřítku.⁸⁵
- ▶ Plyn se ionizuje a dráha letících iontů je zakřivována působením magnetického pole.
- ▶ Poloměr zakřivení je úměrný poměru hmotnosti iontu a jeho náboje:
$$\frac{m}{z}$$



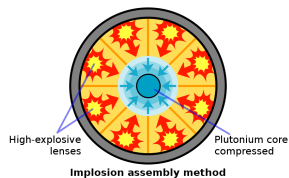
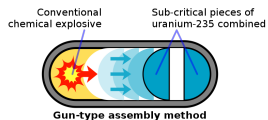
Kalutron.⁸⁶

⁸⁵Preparative Scale Mass Spectrometry: A Brief History of the Calutron

⁸⁶Zdroj: Leslie R. Groves/Commons

První jaderná bomba – Trinity

- ▶ Jednalo se o plutoniovou bombu o síle 19 kilotun 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.⁸⁷

⁸⁷Zdroj: Fastfission/Commons

Využití prvků

Jaderná energetika

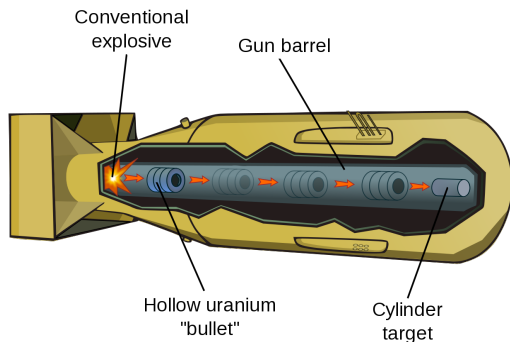


Výbuch Trinity, 16. 7. 1945.⁸⁸

⁸⁸Zdroj: Jack W. Aeby/Commons

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





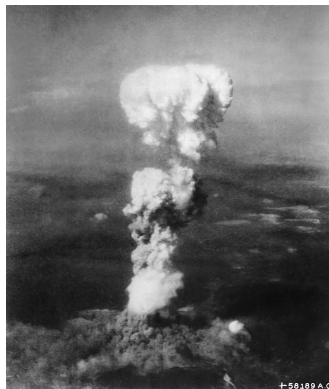
Nagasaki před a po bombardování.⁹²

⁹²Zdroj: U.S. National Archives/Commons

- ▶ 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.⁹³



Atomový hřib nad Hirošimou.⁹⁴

⁹³Zdroj: Michael Reeve/Commons

⁹⁴Zdroj: George R. Caron/Commons

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.⁹⁵
- ▶ Podstatně více uranu je uloženo v mořské vodě, odhaduje se až 10^{10} tun, ale koncentrace je velmi nízká, zhruba 10^{-7} – 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.

⁹⁵Bude dost surovin pro jadernou energetiku?

Využití prvků

Jaderná energetika

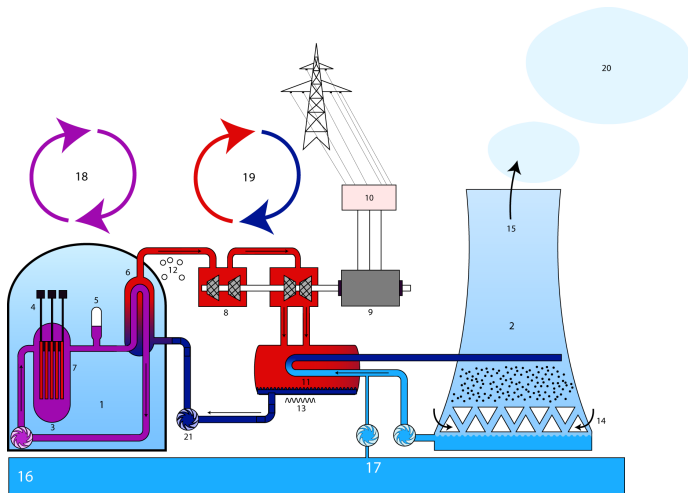


Schéma jaderné elektrárny.⁹⁶

⁹⁶Zdroj: Steffen Kuntzoff/Commons

- ▶ 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 spouštěna byla v roce 1985-1987.⁹⁷
- ▶ Je umístěna 30 km od Třebíče.
- ▶ V současnosti generuje 14 TWh ročně.
- ▶ Má čtyři tlakovodní reaktory VVER 440/213, palivem je uran obohacený 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.

⁹⁷ Jaderná elektrárna Dukovany je v provozu od roku 1985

Využití prvků

Jaderná energetika



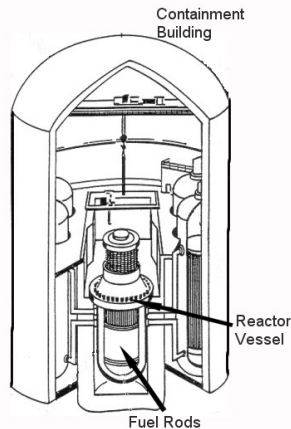
Jaderná elektrárna Dukovany.⁹⁸

⁹⁸Zdroj: 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. Kontejnment má výšku 38 m, průměr 45 m a tloušťku stěn 1,2 m. Kontejnmenty 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.⁹⁹

⁹⁹Zdroj: NRC/ Commons

Využití prvků

Jaderná energetika



Jaderná elektrárna Temelín.¹⁰⁰

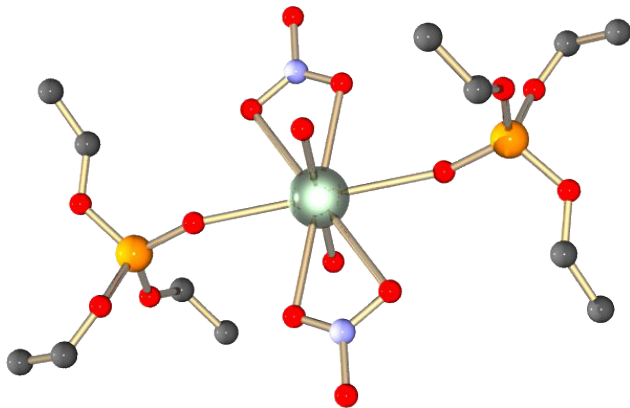
¹⁰⁰Zdroj: Japo/Commons

PUREX – Plutonium Uranium Reduction Extraction

- ▶ Technologický proces vyvinutý během projektu Manhattan k získávání plutonia a uranu z vyhořelého jaderného paliva.¹⁰¹
- ▶ 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 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$.¹⁰²
- ▶ Přídavkem dusitanu dojde k oxidaci neptunia na NpO_2^{2+} a všechny tři ionty jsou extrahovány pomocí roztoku tributylfosfátu v kerosinu.

¹⁰¹An Introduction to the Purex Process

¹⁰²HÁLA, Jiří. *Radioaktivní izotopy*. Tišnov: Sursum, 2013. ISBN 978-80-7323-248-1.



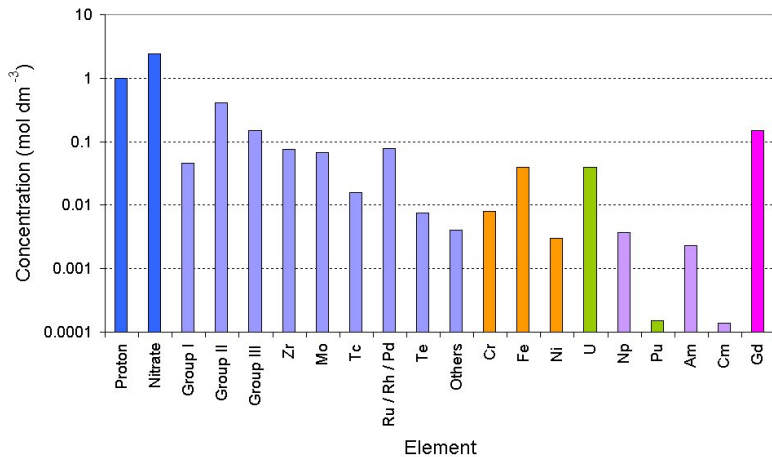
Struktura komplexu uranu v extraktu.¹⁰³

- ▶ 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 plutonitě 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.

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
Pyrometalurgické zpracování	U, Pu
Pyrochemické zpracování	U, Pu
Fluoridový proces	U, Pu

Významné separační technologie.¹⁰⁴

¹⁰⁴Processing of Used Nuclear Fuel



Zastoupení prvků v extraktu.¹⁰⁵

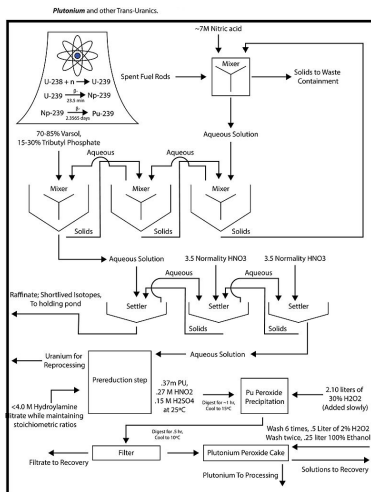


Schéma procesu PUREX.¹⁰⁶

¹⁰⁶Zdroj: Koonzybear/Commons

Přírodní reaktory

- ▶ Přírodní jaderný reaktor v Oklo, ve státě Gabon na západním pobřeží Afriky.¹⁰⁷
- ▶ 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 nashromáždilo nadkritické množství.
- ▶ V té době bylo také vyšší zastoupení izotopu ^{235}U – okolo 3 %.

¹⁰⁷Meet Oklo, the Earth's Two-billion-year-old only Known Natural Nuclear Reactor

Využití prvků

Jaderná energetika

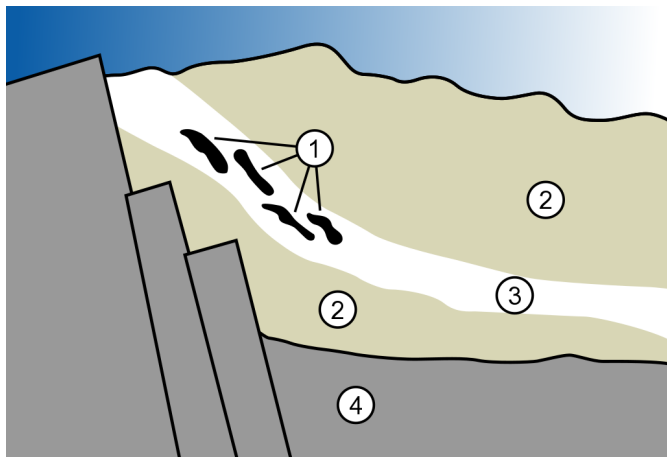


Schéma přírodního reaktoru v Oklo. 1 - jaderný reaktor; 2 - pískovec; 3 - uranová ruda; 4 - žula¹⁰⁸

¹⁰⁸Zdroj: MesserWoland/Commons

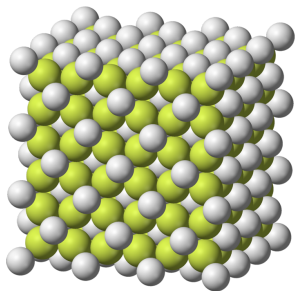
- ▶ Jako moderátor neutronů sloužila voda v jílových horninách. Fluktace množství vody daná teplem jaderné reakce způsobovala pulzních chod reaktoru.¹⁰⁹
 - ▶ Zvýšením teploty dochází k přeměně vody na páru, která hůře zpomaluje neutrony.
 - ▶ Tím dojde ke zpomalení jaderné reakce a následnému snížení 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.

¹⁰⁹Oklo – jaderné reaktory z pravěku

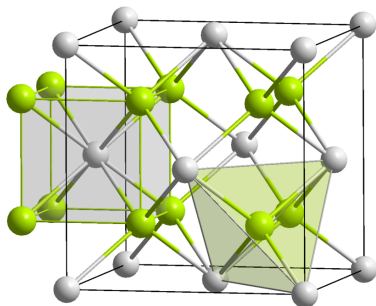
- ▶ Reakcí lanthanoidů s vodíkem za teploty nad 300 °C vznikají černé hydridy LnH_2 .¹¹⁰
- ▶ Mají fluoritovou strukturu a kubickou, plošně centrovanou mřížku.¹¹¹
- ▶ Za vyššího tlaku se obsah vodíku zvyšuje, vodík se dostává do intersticiálních poloh v krystalové mřížce.
- ▶ Zvyšováním tlaku se lze dostat až k limitní stechiometrii LnH_3 .
- ▶ Výjimkou jsou Eu a Yb, které preferují složení LnH_2 .

¹¹⁰Lanthanide Hydrides

¹¹¹Crystal structures of some lanthanide hydrides



Struktura fluoritu.¹¹²

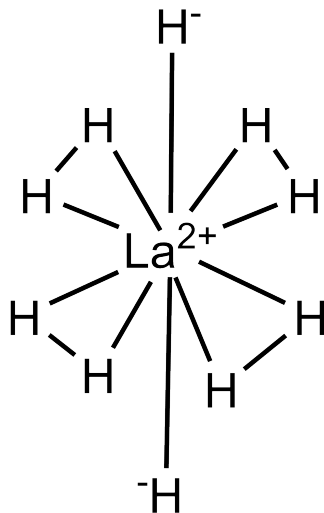


Koordinální polyedry ve fluoritové struktuře.¹¹³

¹¹²Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

¹¹³Zdroj: Solid State/Commons

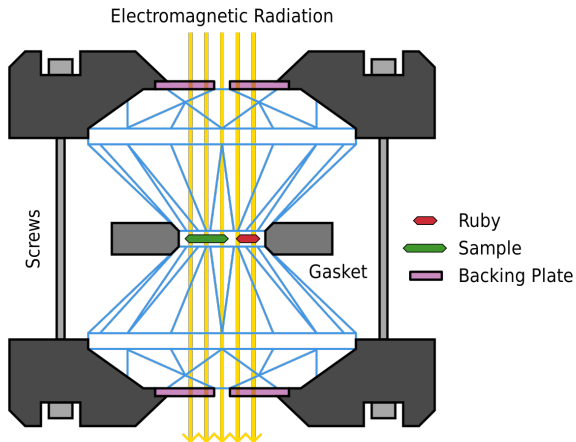
- ▶ Dekahydrid lanthanu, LaH_{10} .¹¹⁴
- ▶ Lze jej připravit stlačením lanthanu a vodíku na tlak 200 GPa v diamantové kovadlině.¹¹⁵
- ▶ Je to supravodič s rekordní kritickou teplotou $-13\text{ }^\circ\text{C}$, bohužel je supravodivý jen za extrémně vysokých tlaků.¹¹⁶



¹¹⁴Lanthanum decahydride

¹¹⁵Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures

¹¹⁶Superconductivity of LaH_{10} and LaH_{16} polyhydrides



Řez diamantovou kovadlinou.¹¹⁷

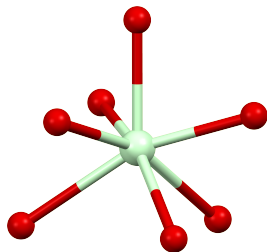
¹¹⁷Zdroj: Tobias1984/Commons

- ▶ 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.
- ▶ $\text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{La}(\text{OH})_3$
- ▶ Hydroxid skanditý je spíše hydratovaný oxid, v nadbytku NaOH se rozpouští:
- ▶ $\text{Sc}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$
- ▶ 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.

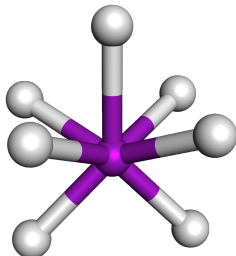
- ▶ U oxidů Ln_2O_3 známe tři strukturní typy:
- ▶ *Typ A* - skládá se z jednotek LnO_7 , ty jsou tvořeny oktaedrem se sedmým atomem kyslíku nad jednou z jeho stran. Jde především o oxidy lehčích lanthanoidů.
- ▶ *Typ B* - také se skládá z jednotek LnO_7 , ale geometrii trigonálního prizmatu doplněného 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

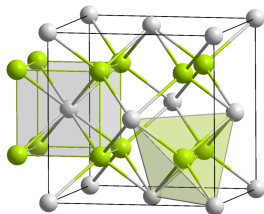
Oxidy a hydroxidy



Oktaedr doplněný o jeden vrchol.¹¹⁸



Trigonální prisma doplněné o jeden vrchol.¹¹⁹



Struktura fluoritu.¹²⁰

¹¹⁸Zdroj: Ben Mills/Commons

¹¹⁹Zdroj: J3D3/Commons

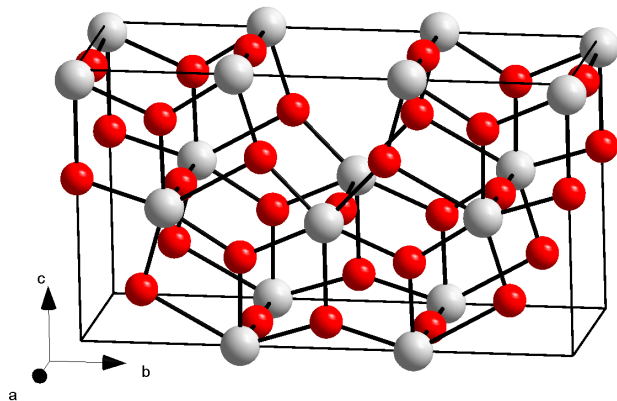
¹²⁰Zdroj: Solid State/Commons

Sloučeniny

Oxidy a hydroxidy

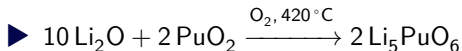
- ▶ Oxidy aktinoidů jsou vysoce tepelně odolné.
- ▶ Oxid uranový, UO_3 , lze připravit jako oranžovou modifikaci $\gamma\text{-UO}_3$ tepelným rozkladem dusičnanu uranylu, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- ▶ Redukcí vodíkem získáme UO_2 .
- ▶ Nejstabilnějším oxidem uranu je zelený až černý U_3O_8 , který je možné připravit zahříváním jiných oxidů uranu na teplotu $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$.
- ▶ 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 .





Struktura U_3O_8 .¹²²

- ▶ Kalcinací s oxidy alkalických kovů vznikají směsné oxidy:



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

- ▶ $\text{M}_2\text{U}_2\text{O}_7$ – 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 $\text{BaAn}^{\text{IV}}\text{O}_3$ ($\text{An} = \text{Th} - \text{Am}$) 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 $(\text{UO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$ ¹²³ nebo metastudtit $(\text{UO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$ ¹²⁴.
- ▶ Jedná se o jediné minerály obsahující peroxidový anion.¹²⁵



Peroxid uranylu.¹²⁶

¹²³Studtite Mineral Data

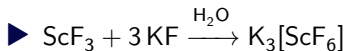
¹²⁴Metastudtite Mineral Data

¹²⁵Stability of Peroxide-Containing Uranyl Minerals

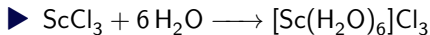
¹²⁶Zdroj: Chemolunatic/Commons

▶ Skandium

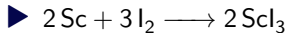
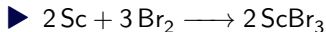
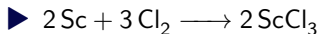
▶ *Fluorid skanditý* je málo rozpustný ve vodě, ale rozpouští se v přítomnosti fluoridů za tvorby oktaedrických aniontů ScF_6^{3-} .¹²⁷



▶ *Chlorid skanditý* a další halogenidy jsou dobře rozpustné ve vodě:



▶ Připravují se přímou reakcí kovu s halogenem.

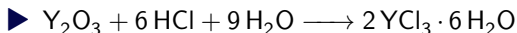


▶ **Yttrium**

▶ *Fluorid yttritý*, YF_3 , můžeme připravit reakcí yttria nebo hydroxidu yttritého s kyselinou fluorovodíkovou.

▶ V přírodě se vyskytuje jako minerál waimirit-(Y).¹²⁸

▶ *Chlorid yttritý*, YCl_3 , vytváří při přípravě z roztoku HCl hexahydrát.

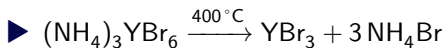
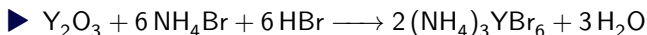


▶ Hydrát nelze termicky vysušit, dochází ke vzniku oxidu-chloridu YOCl .

▶ Struktura je tvořena oktaedry YCl_6 propojenými vrcholy.

▶ *Bromid yttritý*, YBr_3 , je bezbarvá, hygroskopická látka.

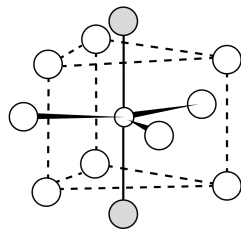
▶ Bezvodý lze připravit reakcí oxidu s bromidem amonným.¹²⁹



¹²⁸Waimirite-(Y)

¹²⁹The ammonium-bromide route to anhydrous rare earth bromides MBr_3

- ▶ **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).¹³⁰



Struktura LaF_3 .¹³¹

¹³⁰Fluocerite-(La)

¹³¹Zdroj: Begoon/Commons

- ▶ *Chlorid lanthanitý*, 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.¹³²
- ▶ *Bromid lanthanitý*, 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.¹³³

¹³²Lanthanum trichloride: an efficient Lewis acid catalyst for chemo and regioselective enamination of β -dicarbonyl compounds

¹³³High-energy-resolution scintillator: Ce^{3+} activated LaBr_3

▶ **Lanthanoidy**

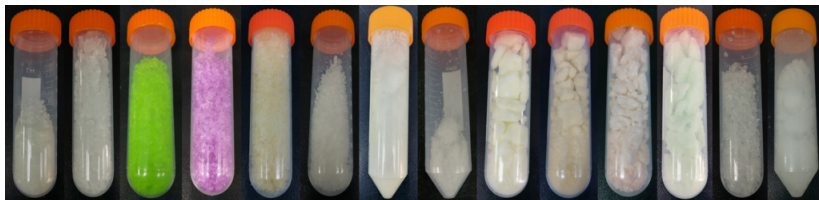
- ▶ Lanthanoidy vytvářejí tři řady halogenidů: LnX_4 , LnX_3 a LnX_2 a také nižší halogenidy LnCl_x ($x = 1-1,714$).
- ▶ LnF_4 známe jen od Ce a Pr. Ostatní jsou termicky nestabilní.
- ▶ LnX_3 jsou známy všechny.
- ▶ Dihalogenidy se získávají redukcí LnX_3 kovovým lanthanoidem:
- ▶ $2 \text{LnX}_3 + \text{Ln} \longrightarrow 3 \text{LnX}_2$
- ▶ 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 anhydridy, 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.¹³⁴

¹³⁴Zdroj: Leiem/Commons

► Sc, Y, La

- Komplexní sloučeniny těchto prvků mají nejčastěji koordinační číslo šest: $[\text{ScF}_6]^{3-}$, $[\text{Sc}(\text{bipy})_3]^{3+}$.
- Vyššího koordinačního čísla (až 12) dosahují pouze komplexy s malými chelátovými ligandy – SO_4^{2-} a NO_3^- .
- Např. v nonahdrátu síranu lanthanitého jsou dva neekvivalentní lanthanité ionty, jeden má koordinační číslo 12 (dvanáct 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.¹³⁵

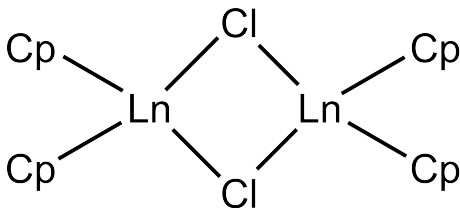
- ▶ **Organokovové sloučeniny Sc, Y a La**
- ▶ Většina sloučenin obsahuje cyklopentadienylový anion.
- ▶ Nejlépe jsou charakterizovány sloučeniny MCp_3 :
- ▶ $\text{ScCl}_3 + 3 \text{NaCp} \xrightarrow{\text{THF}} \text{ScCp}_3 + 3 \text{NaCl}$
- ▶ Monochloridy, MCp_2X , vytvářejí dimerní struktury, 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

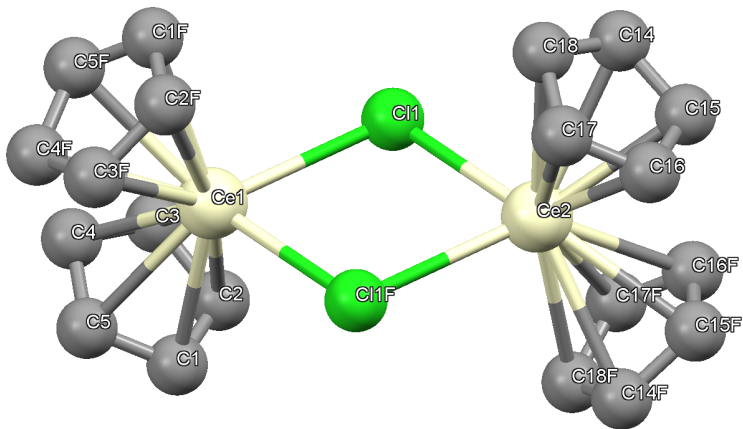
▶ Lanthanoidy

- ▶ 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

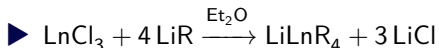
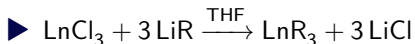
Organokovové sloučeniny



Sloučeniny

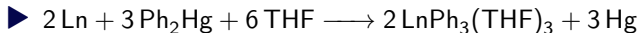
Organokovové sloučeniny

▶ Alkylové a arylové sloučeniny lze připravit reakcí s lithnými reagenty:



▶ Jsou citlivé na vlhkost a kyslík.

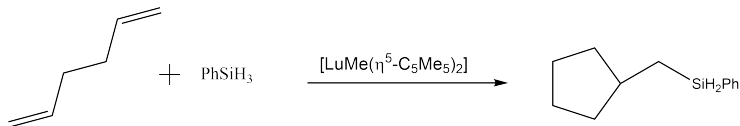
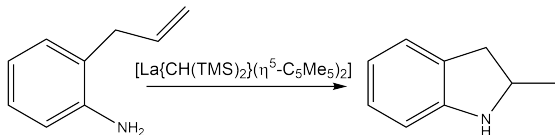
▶ Reakcí s difenylrtuť získáme oktaedrické komplexy:



Sloučeniny

Organokovové sloučeniny

- ▶ Organokovové sloučeniny lanthanoidů jsou katalyzátory mnoha organických reakcí:¹³⁶
 - ▶ Hydrosilylace
 - ▶ Cyklizační reakce
 - ▶ Hydroaminace



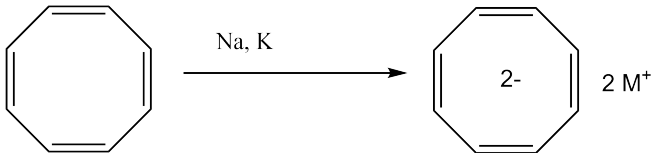
¹³⁶ Organolanthanide mediated catalytic cycles: a computational perspective

- ▶ **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 $[\text{Th}(\eta^5\text{-Cp})_4]$ a červený $[\text{U}(\eta^5\text{-Cp})_4]$ jsou monomerní, mají pseudo-tetraedrickou strukturu, podobnou strukturu mají i jejich deriváty $[\text{M}(\eta^5\text{-Cp})_3\text{X}]$.
- ▶ $[\text{M}(\eta^5\text{-Cp})_3\text{Cl}]$ jsou důležitou výchozí látkou pro přípravu jiných organokovových sloučenin.

Sloučeniny

Organokovové sloučeniny

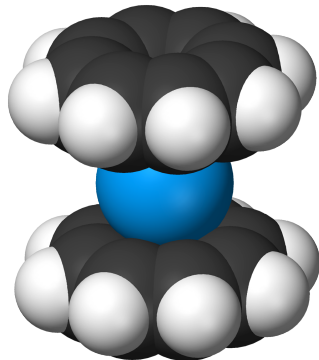
- ▶ S většími aromatickými systémy, např. s $C_8H_8^{2-}$ vytváří sendvičové komplexy.
- ▶ Reakce cyklopentadienidů alkalických kovů s chloridy uranickým nebo thoričtým získáme sendvičové komplexy.
- ▶ $[U(\eta^8-C_8H_8)_2]$, uranocen má zelenou barvu a thorocen, $[Th(\eta^8-C_8H_8)_2]$, má žlutou barvu.



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



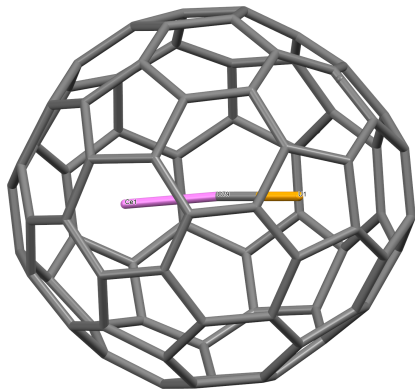
Kalotový model uranocenu.¹³⁷

¹³⁷Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

Sloučeniny

Organokovové sloučeniny

- ▶ V roce 2023 byla publikována příprava endohedrálních derivátů fullerenu s jednotkou $[U\equiv C-Ce]$.¹³⁸
- ▶ Deriváty byly připraveny pomocí obloukového výboje, do vyvrtané 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 $[UCe]^{6+}@[C_{72}]^{6-}$.
Uvnitř klece je jednotka $[U\equiv C-Ce]$.

Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

`hugo@chemi.muni.cz`

`https://is.muni.cz/www/moravec/`