

do ácido azotídrico, e estabelecer que esta decomposição, acelerada pelo azoto e pelo hidrogénio, é retardada pelo oxigénio.

Por outro lado, R. Audubert e Ch. Racz puderam verificar em 1940 que, ao dar-se a decomposição electrolítica de um soluto de azoto de sódio, decomposição acompanhada de emissão ultra-violeta, o azoto formado no anódio deve passar, antes de se tornar em azoto normal, por um estado intermédio chamado metaestável, isto é, pouco duradouro; chegaram a determinar a vida média desta forma de azoto.

Ch. Racz (1941) utilizou estes aparelhos para estabelecer uma teoria da cristaloluminescência. Mostrou que a cristaloluminescência que acompanha a precipitação química de certos sais como o cloreto de sódio e o cloreto de potássio se estende ao domínio ultra-violeta e é revelável pelos fotocontadores. Os efeitos mais intensos são obtidos precipitando o sal numa solução saturada pela adição do ácido correspondente. Utilizando diversos processos, Ch. Racz chegou à conclusão de que métodos diferentes de precipitação, tais como o arrefecimento brusco, a variação da solubilidade pela adição de ácido ou de álcool, dão lugar a fenómenos semelhantes, e por consequência o mecanismo da emissão da luz deve ser o mesmo em todos os casos.

Alguns metais como o alumínio, o silício, o tântalo, o magnésio, logo que funcionam como anódio em certas electrólises dão lugar a polarizações elevadas ligadas à formação de uma película de alta resistência. A passagem da corrente eléctrica através de tais condutores é acompanhada por efeitos luminosos visíveis que foram assinalados por numerosos autores mas nenhuma teoria aceitável tinha sido formulada a respeito desta luminosidade. R. Audubert fez sobre este assunto um profundo estudo por meio dos fotocontadores.

Enfim, Ch. Racz (1944) utilizou a emissão da radiação ultra-violeta produzida na combustão do carbono para aprofundar o mecanismo da oxidação do carbono, e provou quantitativamente, a altas temperaturas, a existência de transferência de energia por quantas, transferências que são o elemento essencial de propagação da reacção.

Todos estes resultados ligados à construção e aperfeiçoamento dos contadores de fotões mostram o interesse destes aparelhos que, capazes de registar a emissão de corpúsculos luminosos nos numerosos casos em que se produzem, permitem assim penetrar fenómenos físico-químicos obscuros aos quais está ligada esta emissão.

J. L. DESTOUCHES

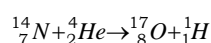
## 10. QUÍMICA

### *ELEMENTOS TRANSURANIANOS<sup>(1)</sup>*

A importância sempre crescente dos conhecimentos que se relacionam com a descoberta dos elementos transuranianos e o facto desses conhecimentos se encontrarem dispersos por várias revistas científicas, levou-nos a pensar que seria útil fazer uma síntese do que até hoje tem sido publicado sobre este assunto.

<sup>(1)</sup> Este artigo constituiu o assunto dum seminário, realizado, em 17 de Março de 1948, no Centro de Estudos de Física., anexo à Faculdade de Ciências de Lisboa.

A descoberta dos elementos transuranianos pode considerar-se como uma consequência da descoberta das transmutações artificiais. Foi Rutherford quem, em 1919, ao estudar o percurso das partículas  $\alpha$  emitidas por uma origem de rádio numa atmosfera de azoto, descobriu a primeira transmutação provocada, que pode ser interpretada pelo seguinte esquema:



isto é, do choque duma partícula  $\alpha$ , ou seja, dum núcleo de hélio, com um núcleo de azoto, resulta a fusão desses dois núcleos num único que, sendo instável, se decompõe imediatamente, com emissão dum protão e formação dum isótopo do oxigénio.

Descoberto o fenómeno, vários investigadores empreenderam o estudo das possibilidades de transmutação de outros elementos, por bombardeamento com partículas  $\alpha$ , tendo verificado que todos os elementos, de número atómico compreendido entre os do boro e do potássio, com excepção do carbono e do oxigénio, eram transmutados, por aquele processo, com emissão de protões.

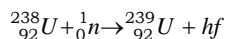
A impossibilidade de transmutar elementos de número atómico superior ao do potássio, por bombardeamento com partículas  $\alpha$ , foi explicada atendendo a que, tanto os núcleos atómicos como aquelas partículas, possuem cargas eléctricas positivas, devendo portanto repelir-se mutuamente, e a que essa acção de repulsão aumenta com o número atómico, por aumentar o número de protões nucleares. A descoberta dos processos artificiais de aceleração de partículas carregadas de electricidade e o emprego de protões e de deutões como partículas bombardeantes, permitiram no entanto ir mais além na escala dos elementos, por ordem crescente do seu número atómico.

Em todo o caso, foi só depois da descoberta do neutrão, em 1932, que o estudo das transmutações artificiais tomou um verdadeiro incremento. Com efeito, tornou-se evidente que, sendo o neutrão uma partícula de carga eléctrica nula, não podia sofrer qualquer acção de repulsão por parte dos núcleos atómicos e devia ser portanto o projectil ideal para provocar transmutações nucleares.

A experiência mostrou que, de facto, a maioria dos elementos conhecidos podia sofrer transmutação, por bombardeamento com neutrões, dando origem à formação de outros elementos estáveis ou radioactivos. As reacções nucleares, provocadas por neutrões, podem ser de vários tipos:  $(n, \alpha)$ ,  $(n, p)$ ,  $(n, 2n)$  e  $(n, \gamma)$ , isto é, um elemento, quando bom-

bardeado com neutrões, pode transmutar-se noutra, com emissão duma partícula  $\alpha$ , dum protão, de dois neutrões ou dum fotão.

Foi em 1934 que Fermi (1) tentou, pela primeira vez, transmutar o urânio por bombardeamento com neutrões. A análise da reacção nuclear provocada levou-o a concluir que se tratava duma reacção do tipo  $(n, \gamma)$ , isto é, que o núcleo do urânio captava um neutrão, formando-se portanto um isótopo daquele elemento, com libertação duma certa energia  $hf$ , sob a forma dum fotão



e o estudo das propriedades do produto da transmutação revelou uma actividade  $\beta$ , que levou Fermi a pensar que o produto da desintegração do isótopo formado devia ser um elemento de número atómico 93, isto é, um elemento transuraniano.

Repetindo as experiências e acompanhando-as com medidas mais precisas da radioactividade, Fermi verificou a formação de elementos radioactivos de 4 períodos diferentes: 10 segundos, 40 segundos, 13 minutos e 90 minutos, tendo então concluído que, pelo menos um destes períodos, devia pertencer a um elemento transuraniano.

Aplicando métodos de arrastamento, usuais em radioquímica, Fermi e outros investigadores conseguiram provar que os elementos radioactivos, formados a partir do urânio, tinham propriedades químicas diferentes das dos elementos de números atómicos compreendidos entre 86 e 92, o que favorecia a hipótese destes elementos estarem situados, na tabela de Mendelejeff, para além do urânio.

Estas experiências foram repetidas por Hahn, Meitner e Strassmann (2), que confirmaram os resultados anteriores e corrigiram o valor do período de 13 minutos para 23 minutos. Mas quando, em 1939, Hahn e Strassmann (3) descobriram o fenómeno da cisão nuclear, pensou-se que todos os períodos anteriormente determinados pertenciam a isótopos radioactivos de elementos leves, resultantes da cisão. Não foi, no entanto, possível identificar o elemento de período 23 minutos

com qualquer elemento de número atómico inferior ao do urânio e continuou, portanto, a atribuir-se esta actividade  $\beta$  ao isótopo do urânio de número de massa 239.

Ao estudar os produtos da cisão do urânio, McMillan (4) encontrou uma nova actividade, de 2,3 dias de período, não pertencente a nenhum produto de cisão, e que ele supôs portanto dever pertencer ao elemento descendente do isótopo  ${}_{92}^{239}\text{U}$ , isto é, a um elemento de número atómico 93. McMillan procurou identificar este elemento, mas não o conseguiu, em virtude da quantidade de substância formada ser muito pequena, e também porque, ao contrário do que era de prever, as propriedades do elemento 93 não são idênticas às dos elementos da mesma coluna da tabela periódica de Mendeleeff.

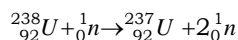
Foi só em 1940, que McMillan e Abelson (5), bombardeando quantidades importantes de urânio com neutrões produzidos no ciclotrão da Universidade de Berkeley, conseguiram obter quantidades identificáveis do elemento  ${}_{92}^{239}\text{U}$ , emissor  $\beta$  de 23 minutos de período, e do seu descendente, o elemento de número atómico 93 e número de massa 239, para o qual eles propuseram o nome «neptúnio» (símbolo  $Np$ ), por analogia com o sistema solar, no qual o planeta Neptuno se segue ao planeta Urano.

Obtido o neptúnio em quantidade susceptível de ser submetido a uma análise microquímica, verificou-se que as suas propriedades químicas eram mais próximas das propriedades do urânio do que das do rénio ou de qualquer outro elemento da mesma coluna da tabela periódica. Esta semelhança com o urânio levou McMillan e Abelson a sugerir a hipótese de que tanto o urânio como o neptúnio pertencessem a uma nova série de elementos, todos com propriedades análogas, e semelhante à série bem conhecida das terras raras.

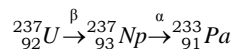
Estudando as propriedades radioactivas do neptúnio, estes autores verificaram que ele era também um emissor  $\beta$ , de período 2,3 dias, e concluíram portanto que o seu elemento descendente devia ter o número ato-

mico 94. Embora não conseguissem identificar este elemento, propuseram que lhe fosse dado o nome de «plutónio», (símbolo  $Pu$ ), de acordo com a mesma convenção adoptada para a denominação do neptúnio, visto ser o Plutão o planeta que se segue ao Neptuno no sistema solar.

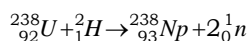
Wahl e Seaborg, em 1942, bombardeando urânio com neutrões muito rápidos, conseguiram um outro tipo de transmutação nuclear, uma transmutação ( $n, 2n$ ), em que, à captura dum neutrão pelo núcleo do urânio, se segue a emissão de dois neutrões, formando-se portanto um outro isótopo do urânio, de número de massa 237:



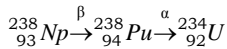
Este isótopo, é também um emissor  $\beta$ , de período 7 dias, que tem portanto, como elemento descendente, um isótopo do neptúnio, de número de massa 237. A descoberta deste isótopo do neptúnio teve muita importância porque, sendo ele muito mais estável do que o isótopo 239, foi possível acumulá-lo em quantidade apreciável, o que permitiu um estudo completo das suas propriedades químicas. O isótopo  ${}_{93}^{237}\text{Np}$  é um emissor  $\alpha$ , de período  $2,25 \times 10^6$  anos, cujo elemento descendente é um isótopo conhecido do protactínio



Como já atrás dissemos, a formação de plutónio a partir do isótopo 239 do neptúnio foi prevista por McMillan e Abelson, embora estes investigadores não o tivessem conseguido identificar. Este facto levou Seaborg, McMillan, Wahl e Kennedy (6), ainda em 1940, a tentar um outro tipo de reacção nuclear, na esperança de obter um outro isótopo do plutónio, para o que experimentaram bombardear o urânio com deutões acelerados num ciclotrão. As suas tentativas foram coroadas de êxito, pois o urânio 238, captando um deutão, emite dois neutrões, dando assim origem à formação do isótopo 238 do neptúnio



e este isótopo, desintegrando-se por via  $\beta$ , com o período de 2 dias, origina a formação do isótopo 238 do plutônio, que é emissor  $\alpha$ , com um período de 50 anos, tendo portanto como elemento descendente o isótopo 234 do urânio, bem conhecido



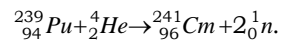
Em 1941, Kennedy, Seaborg, Segré e Wahl (7), trabalhando com quantidades um pouco maiores do isótopo  ${}_{93}^{239}\text{Np}$ , conseguiram finalmente identificar o seu descendente, o isótopo  ${}_{94}^{239}\text{Pu}$ , que é também emissor  $\alpha$ , de período 24000 anos, tendo como elemento descendente o urânio 235. Este isótopo do plutônio tem uma grande importância por apresentar, tal como o urânio 235, a propriedade de sofrer cisão nuclear, quando bombardeado com neutrões lentos.

Para estudar as propriedades químicas do plutônio, foi necessário recorrer a métodos, até então desconhecidos na química, e que foram denominados métodos ultramicroquímicos, por terem uma sensibilidade que vai até  $10^{-8}$  do grama. Estes métodos, que foram introduzidos por Cunningham e Werner, utilizam um material apropriado (microcones, microburetas, microbalanças, etc.) e as operações são efectuadas no campo dum microscópio. A química dos compostos de plutônio está já estudada, mas, infelizmente, a maioria dos resultados continuam por divulgar. Do pouco que, no entanto, tem sido publicado, conclui-se que a hipótese da existência dum novo grupo de elementos, todos com propriedades análogas, semelhante ao grupo das terras raras, está perfeitamente confirmada. Neste grupo de elementos «ultrararas», que começa com o actínio ou com o tório, conforme se considera o grupo das terras raras, começando com o lantânio ou com o cério, o urânio é homólogo do neodímio, o neptúnio homólogo do elemento 61 (ilínio ?) e o plutônio homólogo do samário.

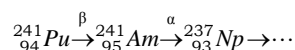
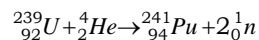
Esta hipótese foi por outro lado confirmada com a descoberta dos elementos 95 e 96, que são quimicamente análogos aos elementos 63

e 64, respectivamente, európio e gadolínio. Esta analogia fez com que os investigadores que descobriram aqueles elementos, propusessem: o nome «amerício» (símbolo *Am*) para o elemento 95, por ele ter sido descoberto na América e o seu homólogo ter recebido o nome de európio, em homenagem à Europa; e o nome «cúrio» (símbolo *Cm*) para o elemento 96, em homenagem a Pierre e Marie Curie, pela sua contribuição no estudo da radioactividade, por analogia com a designação de gadolínio, dada ao elemento 64, em homenagem a Gadolin, grande investigador das terras raras.

Foi em 1945 que Seaborg, James e Ghiorso, bombardeando uma quantidade apreciável do plutônio 239, com heliões de 40 MeV, obtiveram três isótopos do elemento 96, de números de massa 240, 241 e 242, formados por reacções nucleares dos tipos  $(\alpha, n)$ ,  $(\alpha, 2n)$  e  $(\alpha, 3n)$ . Assim, por exemplo:



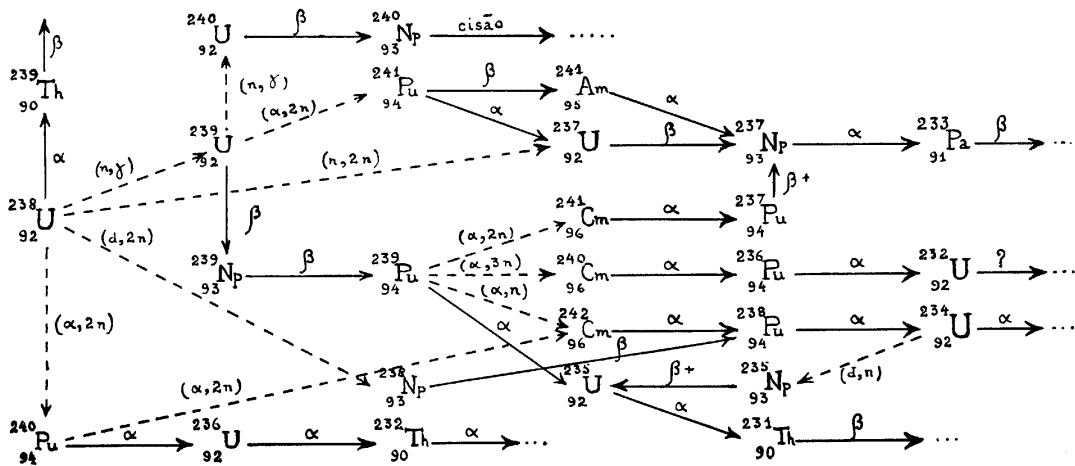
Estes três isótopos são todos emissores  $\alpha$ , de períodos respectivamente iguais a 150, 250 e 30 dias, dando portanto, por desintegração, isótopos do plutônio, de números de massa 236, 237 e 238. Um pouco mais tarde, mas ainda em 1945, Seaborg, James e Morgan identificaram um isótopo do elemento 95, com o número de massa 241. Este isótopo, que é emissor  $\alpha$  com o período de 500 anos, é o produto da desintegração, por via  $\beta$ , dum isótopo do plutônio, também de número de massa 241, que se obtém por transmutação do urânio 239 com heliões de 40 MeV



O amerício já foi isolado por processos ultramicroquímicos e as suas propriedades completamente estudadas (8). Do cúrio ainda não foi possível obter quantidades que permitissem o seu isolamento, mas a sua manipulação, ainda que em pequenas quantidades, será difícil e perigosa, porque a actividade  $\alpha$  deste elemento é muito intensa (1g de *Cm* tem uma actividade equivalente à de 15 kg de *Ra*).

No quadro seguinte estão resumidas todas as reacções nucleares descobertas na região dos elementos transuranianos, indicando-se por uma seta a cheio as transmutações na-

bardeamento com neutrões, provenientes da radiação cósmica; de cisões espontâneas; de desintegrações de outros elementos, por neutrões; ou de qualquer outra origem.



turais e por uma seta a tracejado as transmutações artificiais.

O simples exame deste quadro basta para mostrar o muito que se pode fazer para o progresso da Ciência, quando aos cientistas são dados os meios de trabalho necessários.

Conhecidas as propriedades químicas dos elementos transuranianos, era natural investigar a sua existência nos minérios radioactivos naturais. Neste campo, conhecem-se já alguns trabalhos, nos quais os autores demonstram a existência de plutónio na pechblenda natural, embora apenas sob a forma de vestígios (1 parte de plutónio para 10<sup>14</sup> partes de minério). A presença do plutónio na natureza pode explicar-se, admitindo a sua formação a partir: do urânio 238, por bom-

BIBLIOGRAFIA

- (1) FERMI — *Nature*, **133**, 757 e 898, (1934)
- (2) HAHN, MEITNER e STRASSMANN — *Ber. deutsch. chem. Ges.*, **69**, 905, (1936)
- (3) HAHN e STRASSMANN — *Naturwiss.*, **27**, 11, 89 e 163, (1939)
- (4) MCMILLAN — *Phys. Rev.*, **55**, 510, (1939)
- (5) MCMILLAN e ABELSON — *Phys. Rev.*, **57**, 1185, (1940)
- (6) SEABORG, MCMILLAN, WAHL e KENNEDY — *Phys. Rev.*, **69**, 366, (1946)
- (7) KENNEDY, SEABORG, SEGRÉ e WAHL *Phys. Rev.*, **70**, 555, (1946)
- (8) SEABORG — *Nature*, **157**, 307, (1946).

MARIETA DA SILVEIRA

1.º ASSISTENTE DA FAC. DE CIÊNCIAS DE LISBOA

PROBLEMAS DE EXAMES UNIVERSITÁRIOS

**F. C. L. — Curso Geral de Química e Curso de Química F. Q. N. —** Julho e Outubro de 1947.

**68** — O p<sub>H</sub> do butirato de sódio 0,1 N é 8,91. Calcular a constante de dissociação do ácido butírico, a 23° (hidrólise fraca). R: O valor de p<sub>H</sub> permite o cálculo de [OH<sup>-</sup>], que, por sua vez, substituído na expressão h = [OH<sup>-</sup>]/n, dá o grau de hidrólise. As expressões

K<sub>h</sub>=h<sup>2</sup>n e K<sub>a</sub>=K<sub>w</sub>/K<sub>h</sub>, conduzem finalmente ao valor pedido: K<sub>a</sub>=1,5×10<sup>-5</sup>.

**69** — 5 cm<sup>3</sup> de uma urina foram diluídos para 100 cm<sup>3</sup>. Realizada a fermentação de 5 cm<sup>3</sup> do soluto diluído, obteve-se amoníaco que correspondeu a 16,8 cm<sup>3</sup> de CIH N/100. Calcule a concentração da urina em ureia, exprimindo-a em g/l. Diga como