

# QUÉ COÑECEMOS DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NOVÍSIMOS?

MANUEL R. BERMEJO

ANA M. GONZÁLEZ-NOYA

MARCELINO MANEIRO

*Departamento de Química Inorgánica  
Universidade de Santiago de Compostela*

## 1. INTRODUCCIÓN

Cantos alumnos e cantas alumnas estarían hoxe en condición de dar resposta ás seguintes simples preguntas: cantos elementos químicos integran o sistema periódico? Existen todos eles no noso planeta? Que son os elementos novísimos? Como se obteñen estes elementos químicos? Cantos deles son artificiais? Cal é o elemento químico de maior número atómico que se coñece na actualidade? Cal será o elemento químico de maior número atómico que se poida preparar?... etc. A resposta dalgunhas destas preguntas nin as sabe o alumnado de secundaria nin o da universidade e, probablemente, nin moito do profesorado de química. Para dar información de canto se coñece sobre este tema dos elementos novísimos escribimos este traballo.

Algúns de nós temos escrito moi diversos traballos sobre o sistema periódico con temas tan variados como: a importancia de coñecer o nome e o símbolo dos elementos químicos; a utilidade didáctica do sistema periódico; o aspecto lúdico na utilización do sistema periódico; as controversias da IUPAC na denominación dos elementos químicos novísimos; sobre o posible primeiro desembarco na Illa da estabilidade; sobre o coñecemento das Terras Raras; ...etc. En todos eles tentabamos dar luz sobre a importancia de coñecer o sistema periódico e a necesidade de transmitirlle ao noso alumnado a nosa paixón por ese coñecemento.

Fai quince anos, no XII Congreso de ENCIGA celebrado en Gondomar, un de nós e Ramón Cid, presentabamos unha comunicación titulada “Primeiro desembarco na Illa da Estabilidade”. Nela dabamos conta da posible preparación do elemento químico con  $Z=114$ . Este elemento debería estar na chamada “*Illa da Estabilidade*” por presentar duplo número máxico, por esta razón debería ser moi estable –tanto coma os elementos Ca, Sn, Pb, que tamén teñen duplo números máxicos– e debería abrir a porta a unha nova zona de estabilidade para os novos elementos químicos que se obtiveran. Que aconteceu nestes últimos quince anos?.

Neste traballo queremos retomar ese tema dos elementos novísimos, para insistir sobre os delicados e complicados métodos de obtención que se veñen utilizando para a síntese destes elementos artificiais. Os métodos de obtención destes elementos son tan modernos e novidosos como os propios elementos a preparar e moi particulares. Son tan especiais estes métodos de identificación que en moitos casos se está a falar da obtención de **1 único átomo!!!** por experimento. Esta situación leva a ter que afinar moito á hora de poder concluír como positivo o experimento da obtención dun novo elemento químico partindo da obtención dun único átomo. Debemos facer notar que nos últimos 30 anos se obtiveron pouco máis dunha ducia destes elementos químicos novísimos e, dalgúns deles, moi poucos átomos e cunha vida media de escasos milisegundos para identificalos.

Por todo o devandito o método de identificación que se segue para identificar estes elementos non pode ser o de "*Reproducibilidade dos Experimentos*", por non obterse cantidades mesurábeis e cómpre confiar na credibilidade de comités externos. **Évos o que hai!** E con elo teremos que continuar na busca e identificación destes novos elementos.

Pretendemos contarvos, neste traballo, as últimas novidades sobre estes elementos químicos, presentando e estudando os seguintes apartados: cales son estes elementos e a súa controvertida nomenclatura; como son os seus diversos métodos de obtención e algo breve sobre o que se sabe dalgúns destes elementos.

## 2. QUÉ SON OS ELEMENTOS NOVÍSIMOS

Como indica o seu nome son os elementos que se sintetizaron, e se están a sintetizar, nos tempos máis recentes: correspondendo máis ou menos, para nós, aos últimos 20 elementos químicos preparados do sistema periódico.

Logo da segunda guerra mundial, pero sobre todo despois das décadas dos anos 60-70 do pasado século, os laboratorios de Berkeley (E.E.U.U.) e Dubna (antiga U.R.R.S.), e tamén os de Orsay (Francia) e Darmstadt (Alemaña), foron descubrindo, dentro do crisol nuclear, a estes novos elementos -bombardeando átomos moi pesados (dende o *U* e o *Pu* ata o *Cm* e *Cf* e os seus isótopos fundamentalmente) con partículas e átomos lixeiros ( $^1n$ ,  $^1H$ ,  $^2D$ ,  $^4He$ ,  $^{12}C$ ,  $^{10}B$ ,  $^{14}N$ ,  $^{16}O$  e  $^{20}Ne$ )- fortemente acelerados nun ciclotrón. Este foi o procedemento utilizado para sintetizar os novísimos elementos comprendidos entre o *Pu* e ata chegar ao elemento con  $Z=106$ .

Nos últimos 20 anos foi o *Centro de Estudo de Ións Pesados* (GSI), sito na cidade de Darmstadt (Alemaña), os que obtiveron os elementos con maior número atómico por bombardeo de brancos de *Pb* e *Bi* con átomos metálicos de *Cr*, *Fe*, *Ni*, *Zn*, etc., superacelerados. Deste xeito chegouse a preparar e identificar, xa, algúns átomos do elemento con  $Z=116$  no ano 2000. En 2004 foron identificados os elementos con  $Z=113$  e  $Z=115$ ; tamén hai coñecemento dos átomos con  $Z=114$  e  $118$ . Debemos sinalar que, nos últimos tempos, son as colaboracións dos centros de Berkeley, de Dubna e de Darmstadt os que están a permitir a obtención destes novísimos elementos.

O centro de investigación de átomos pesados de Orsay, en Francia, utiliza un máis novidoso método consistente en bombardear dianas moi estables de  $Pb_{82}$  e  $Bi_{83}$  con proxeccións de núclidos moito máis pesados acelerados ( $Ge_{32}$ ,  $As_{33}$ ,  $Se_{34}$ ,  $Kr_{36}$ ). Polo momento non tiveron éxito nos seus experimentos.

Volveremos máis adiante a comentar con máis detemento os métodos de obtención destes elementos químicos.

### 3. A NOMENCLATURA DOS ELEMENTOS NOVÍSIMOS

O nome dos elementos novísimos estivo e aínda está sometido a unha forte controversia a pesares de que, a IUPAQ, por medio da súa comisión da CNQI (Comisión de Nomenclatura de Química Inorgánica), teña decidido dar un único nome a cada novo elemento químico descuberto e aceptado como válido. No pasado existiron varios nomes para un mesmo elemento; por exemplo o elemento con  $Z=104$  foi nomeado como: *rutherfordio*, *kurchatovio* e tamén *unnilquadio* -hoxe aínda coexiste a nomenclatura sistemática, da que logo escribiremos, a pesares da nova decisión da IUPAQ-. Como foi isto posible? A guerra polos nomes é unha consecuencia do pasado do que na historia foi chamada *guerra fría*, política derivada do enfrontamento dos dous grandes bloques: os E.E.U.U., cos seus aliados occidentais, e a antiga U.R.S.S., xunto cos seus países satélites.

A controversia nos nomes iníciase co descubrimento dos elementos químicos de números atómicos 102 e 103 hai máis de 60 anos. Os estadounidenses e os occidentais chamáronlles *nobelio* e *laurencio*, pero os rusos, que os descubriran ao mesmo tempo, pretenderon chamalos *joliotio* e *unniltrio* (utilizando un nome con nomenclatura sistemática), respectivamente. Finalmente gañaron os occidentais, os rusos cederon, e *nobelio* e *laurencio* pasaron a ser universalmente aceptados dende as normas da CNQI (Comité de Nomenclatura de Química Inorgánica) do ano 1970.

Na seguinte táboa resumimos a polémica polos nomes dos elementos químicos novísimos

**Táboa 1.** A polémica dos elementos novísimos.

Z	Nome	Guerra Fría (1961-1975)	IUPAC (1976-1996)	IUPAC (>1996)
102	Nobelio	No	No	No
	Joliotio	Jl	-	-
103	Laurencio	Lr	Lr	Lr
	Unniltrio	Unt	-	-
104	Rutherfordio	Rf	-	Rf
	Kurchatovio	Ku	-	-
	Unnilquadio	-	Unq	-
105	Dubnio	-	-	Db
	Hahnio	Ha	-	-
	Nielsbohrio	Ns	-	-
	Unnilpentio	Unp	Unp	-
106	Seaborgio	Sg	-	Sg
	Dubnio	Db	-	-
	Unnilhexio	Unh	Unh	-
107	Bohrio	Bh	-	Bh
	Unnilseptio	Uns	Uns	-
108	Hassio	Hs	-	Hs
	Unniloctio	Uno	Uno	-
109	Meitnerio	-	-	Mt
	Unnilennio	Une	Une	-

110	Darmstadtio	-	-	Ds
	Ununnilio	Uun	Uun	-
111	Roentgenio	-	-	Rg
	Ununonio	Uuu	Uuu	-
112	Copernicio	-	-	Cn
	Ununbio	Uub	Uub	-
113	Ununtrio	Uut	Uut	Uut
114	Flerovio	-	-	Fl
	Ununquadio	Uuq	Uuq	-
115	Ununpentio	Uup	Uup	Uup
116	Livermorio	-	-	Lv
	Ununhexio	Uuh	Uuh	-
117	Ununseptio	Uus	Uus	Uus
118	Ununoctio	Uuo	Uuo	Uuo
119	Ununennio	Uue	Uue	Uue

Como se pode observar nesta táboa desde que se encozaron a descubrir estes novísimos elementos (décadas 50-70) sempre levaron dous nomes: o que lle daban os rusos ou os alemáns e o que lle querían dar os americanos ou os suecos. Para solucionar esta absurda polémica a IUPAC tomou a decisión de asumir unha nova nomenclatura no ano 1976: a Nomenclatura Sistemática.

A formulación Sistemática fora xa suxerida por distintos científicos dende a década de 1940, pero semella que, por aquel tempo, a comunidade científica non estaba o suficientemente madura para aceptala e rexeitouse. Así pois o CNQI, no ano 1976 decidiu utilizar dende o *laurencio*, que remataba o grupo dos actínidos, unha nova Nomenclatura Sistemática para cantos novos elementos se descubriaran no futuro. Nas súas palabras:

*“...en orde de evitar a confusión e para asegurar que todos os químicos están a falar do mesmo elemento”.*

En agosto do ano 1995, a IUPAC iniciou o camiño para revisar a súa decisión do ano 76 (os rusos ían perdendo peso político na esfera internacional) retomando a posibilidade da denominación dos novos elementos químicos, dedicándoos a celebridades da ciencia. Esta nova reformulación foi revisada e aceptada (30 de agosto de 1996) e feita pública no ano 1998, polo que os nomes destes novísimos elementos foron de novo trocados.

Na táboa 1 recolleemos o resultado desta absurda polémica sobre o nome dos elementos novísimos. Nótese particularmente o caos reinante no período 1956-1975, onde había varias formas de nomear un mesmo elemento químico.

A *Normativa Sistemática* da IUPAC (período 1975-1996) foi universalmente aceptada pola comunidade, era moi doada e clara, e non parecía abrir dúbidas cara ao futuro. A decisión de agosto de 1996 foi tomada por maioría na comisión CNQI, pero houbo severas diverxencias, e mesmo votos en contra, e non parece que sexa universalmente aceptada pola comunidade científica internacional. Aínda hai poucos anos (ver *Chemistry International*, 1998, vol. 20, páx. 38) a CNQI seguía solicitando das ONAs (Organizacións Nacionais Adheridas) que divulguen, logo de aceptalas, e fagan cumprir as recomendacións sobre a nomenclatura destes elementos. Semella que a

comunidade internacional pasa das recomendacións da IUPAC, ao considerar que foron tomadas máis por motivos políticos que científicos, e vai por libre no nomeamento destes elementos aínda que, probablemente rematará por aceptarse.

Na actualidade, por imposición e non por convencemento da comunidade científica, a CNQI fixou o nome dos elementos ata o  $Z=112$ , e dende xuño do ano 2011 e o 30 de maio do ano 2012 respectivamente, os correspondentes aos elementos con números atómicos 114 e 116; pero incongruentemente hai elementos que continúan a nomearse coa nomenclatura sistemática. As táboas periódicas de hoxe contemplan, aínda, esta caótica situación.

#### 4. NORMATIVA SISTEMÁTICA DA IUPAC PARA OS ELEMENTOS NOVÍSIMOS

Para que se comprenda a importancia que no seu tempo tivo a aceptación da Nomenclatura Sistemática, indicaremos seguidamente cal foron os principios e como se aplicaron estas normas na nomenclatura destes novos elementos

Principios xerais:

- 1°. O nome deberá ser corto, sistemático e, por suposto, relacionado co número atómico do elemento.
- 2°. O nome rematará en “*io*” se o elemento é metálico.
- 3°. O símbolo constará de tres letras para evitar a duplicidade dalgún dos símbolos xa usados noutros elementos.
- 4°. O símbolo derívase directamente do número atómico do elemento e estará relacionado, tanto como sexa posible, co seu nome.

Regras de nomenclatura:

- 1°. O nome derívase directamente do número atómico do elemento utilizando as seguintes raíces numéricas:

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
nil	un	bi	tri	quad	pen	hex	sept	oct	enn

- 2°. As raíces colócanse xuntas na orde dos díxitos que constitúen o número atómico e rematado en *io* para deletrear o nome. O “*i*” final de “*bi*” e “*tri*” elimínase cando vai diante de “*io*” e, de igual xeito, elimínase o “*n*” final de “*enn*” cando vai diante de “*nil*”.
- 3°. O símbolo do elemento está composto polas letras iniciais das raíces numéricas que constitúen o nome (a mestura de raíces gregas e latinas é precisa para evitar ambigüidades).

Como aplicación desta normativa contémplese, na táboa 1, os nomes correspondentes aos elementos desde  $Z= 102$  ata  $Z= 119$ .

#### 5. A OBTENCIÓN DOS ELEMENTOS NOVÍSIMOS

A química que se coñece destes elementos novísimos é moi precaria, dado que se prepara tan pouca cantidade destes elementos químicos, que falamos do número de átomos que se obtén para cada un destes elementos preparados en cada reacción nuclear. Abonda con dicir que do elemento 112 (o Copernicio, Cn), descuberto o 9 de febreiro do ano 1996, obtívose **un só átomo!!!**, que se identificou soamente porque se conseguiu seguir o seu decaemento ata outro elemento metálico ben coñecido: o Fm.

Para cada novo elemento químico sintetizado pódese chegar a coñecer: a súa vía de obtención (bombardeo de átomos pesados con outros átomos ou núclidos máis lixeiros); o número de átomos que se puideron obter; o isótopo ou isótopos máis estables, a súa vida media; o grupo do sistema periódico ao que pertence; algunhas propiedades, ... e moi poucas cousas máis. As propiedades químicas son deducidas da súa configuración electrónica. Como xa comentamos o método de identificación non pode ser o clásico da “*Reproducibilidade dos Experimentos*” e cómpre asistirse dun comité externo que avalíe os resultados obtidos, dándolles a validez.

Os métodos xerais de obtención destes elementos químicos –como se pode ver na figura 1- son tres: a fusión fría, a fusión quente e o decaemento de átomos máis pesados en átomos máis lixeiros.

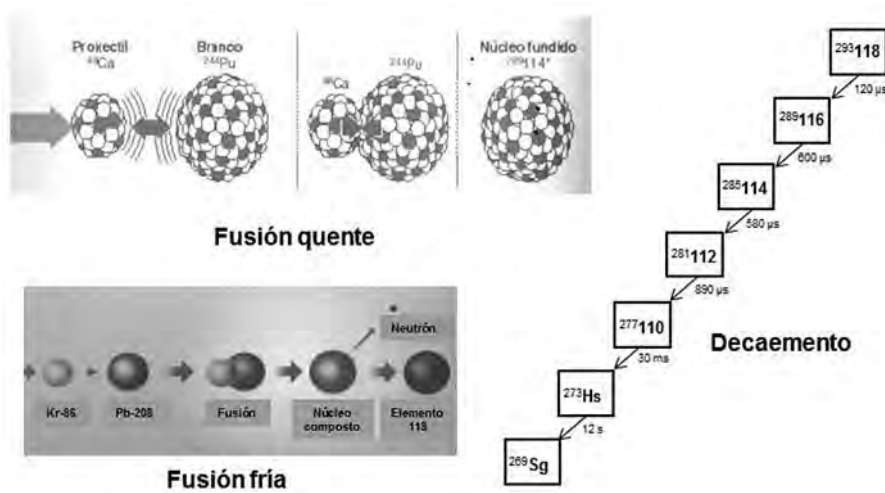


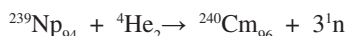
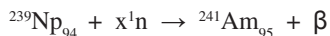
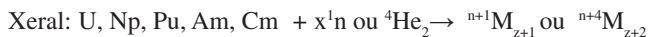
Figura 1. Métodos xerais de obtención dos elementos novísimos.

Estes tres métodos pódense explicitar en 5 vías de obtención experimentais –todos por bombardeo de dianas de átomos pesados moi estables con proyectís de núclidos máis lixeiros–; xunto co método de decaemento.

Polo momento as cinco vías de obtención que permitiron ir obtendo estes elementos novísimos, que son todos eles artificiais, son:

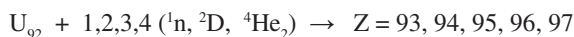
- A vía máis antiga, e que permitiu obter os elementos químicos dende o neptunio ata o fermio, foi postulada por Enrico Fermi e posta en práctica por Igor Kurchatov e Georgi Flerov, cos seus equipos (en Dubna, Rusia), e por Glenn T. Seaborg e Albert Ghiorso, cos seus equipos (en Berkeley, E.E.U.U.). Ámbolos dous grupos de investigación iniciaron a busca sistemática dos novos elementos químicos, chamados novísimos, aproveitando o funcionamento dos reactores nucleares desa época. Neste procedemento xéranse enormes fluxos neutrónicos, nos reactores nucleares e quéimase uranio, neptunio ou plutonio fundamentalmente, como produto de partida (ver figura 2). O uranio pódese transformar no neptunio e no plutonio ou, se pasa moitos meses no reactor acumulando neutróns, en átomos máis pesados (Cm, Cf, Bk, Fm, Es).

O que se facía e fai é bombardear brancos de metais pesados con partículas moi lixeiras ( $^1n$ ,  $^2D$ ,  $^4He$ ), aceleradas nos aceleradores de partículas de fai 60 ou 70 anos. Exemplos típicos son:



Estes novos elementos pódense illar e obter en cantidades macroscópicas case todos eles e estudar, e mesmo deixalos decaer noutros átomos máis pesados por emisión de partículas  $\beta$ .

1° Elementos actínidos:  $U_{92} + n$  baixos



2° Elementos actínidos pesados:  $Pu_{94}, Am_{95}, Cm_{96}, \dots + n$  baixos

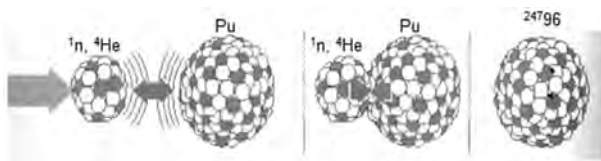
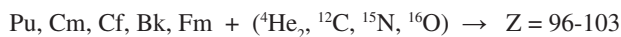
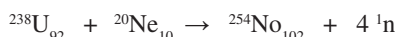
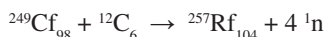
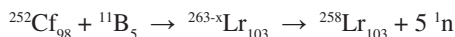
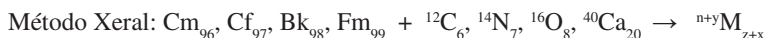


Figura 2. Método de obtención usado polos americanos.

b) O seguinte paso, coma novo método de obtención destes novísimos elementos, foi usar novos brancos ou dianas (no lugar do uranio, neptunio ou plutonio); así utilizáronse brancos máis pesados de einstenio, fermio, etc. Como proxectís buscáronse partículas máis pesadas que o neutrón ( $^4He$ ,  $^{12}C$ ,  $^{15}N$ ,  $^{20}Ne_{10}$ ), que cumpría aceleralas moito máis; cumpría pois deseñar unha nova tecnoloxía con aceleradores moito máis potentes. Deste xeito fóronse bombardeando brancos de curio, californio, einstenio ou fermio, tamén de uranio, con partículas  $\alpha$ , núclidos de carbono, nitróxeno ou osíxeno, tamén de neon e logo de calcio, que cumpría aceleralos moito máis que as partículas máis lixeiras (ver figura 3). Esta tecnoloxía permitiu a obtención dos elementos con  $Z$  comprendida entre 102-106. Exemplos son:



Nas figuras 2 e 3, se indican os procedementos de obtención seguidos polos americanos e os rusos dacordo con estas dúas vías.

3° Elementos 4ª Serie de transición:  $Pb_{82}, Bi_{83} + N > 20$



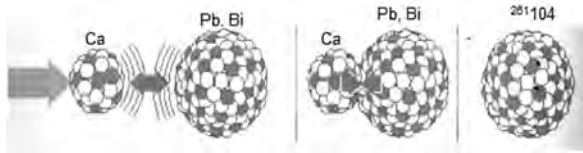
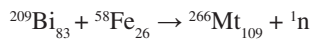
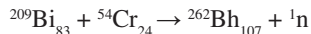
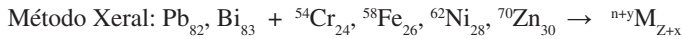


Figura 3. Método de obtención seguido polos rusos en Dubna.

- c) A terceira etapa, ou novo método de obtención, consistiu en, usando novos aceleradores potentísimos, dirixir como proxeccións ións máis pesados, coma Ca, Cr, Fe, Ni, Zn contra brancos ou dianas de metais moi estables, ben coñecidos e abundosos coma o chumbo (Pb-82) ou o bismuto (Bi-83). Así se prepararon os elementos con números atómicos entre 107-112.



- d) Un novo procedemento, ou a máis moderna e eficaz vía seguida ata hoxe (ver figura 4), consistiu en usar átomos de peso medio como proxeccións (por exemplo o calcio) para incrustalo en brancos de plutonio, americio, curio, etc. Esta técnica permitiu obter os átomos con número atómico máis elevados, 113-118, preparados ata hoxe. Como exemplos:

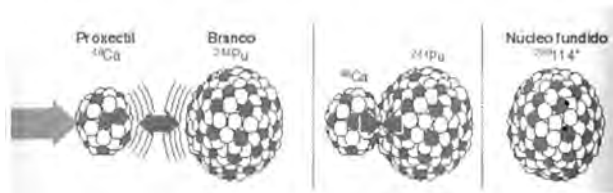
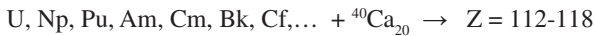
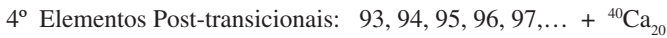
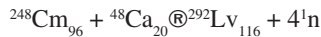
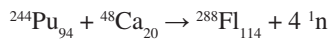
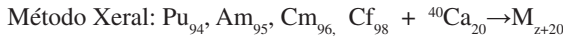
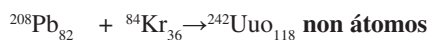
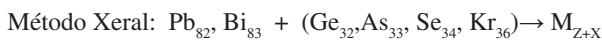


Figura 4. Método de obtención seguido polos alemáns e os rusos, en colaboración cos americanos.

- e) Hai un quinto método seguido polo equipo francés, chamado da fusión fría, que consiste en bombardear átomos moi estables de  $\text{Pb}_{82}$  e  $\text{Bi}_{83}$  con átomos pesados de  $\text{Ge}_{32}$ ,  $\text{As}_{33}$ ,  $\text{Se}_{34}$  e  $\text{Kr}_{36}$  (ver Fig.5); a modo de exemplos:



Este método poderá ter futuro, pero ata o momento non foi capaz de producir un só átomo destes novísimos elementos químicos.



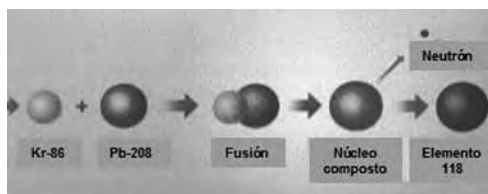


Figura 5. Método de obtención por fusión fría dos franceses.

Seguidamente indicaremos a pequena historia do descubrimento dalgúns destes novísimos elementos químicos, así como tamén cal é a orixe dos seus nomes e símbolos. Cómpre sinalar a enorme dificultade técnica atopada para sintetizar algúns destes novísimos elementos, así como o reducido número de átomos que se preparan en cada novo procedemento de obtención.

## 6. INFORMACIÓN DALGÚNS DESTES ELEMENTOS NOVÍSIMOS

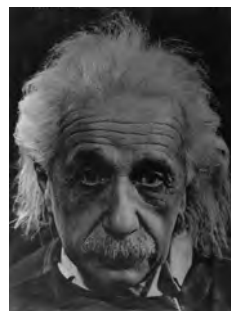
### *Algúns Elementos Transuránidos Novísimos*

Os elementos Transuránidos son os elementos químicos con número atómico superior a 92 e, coma o seu nome indica, atópanse máis aló do Uranio. Comprenden aos elementos dende o Neptunio ata o Laurencio e pertencen ao grupo dos metais actínidos con configuración electrónica  $5f^6d^7s^2$ . Estudaremos ao Einstenio e ao Mendelevio, por seren ben máis descoñecidos que o resto.

### EINSTENIO $^{253}\text{Es}_{99}$

O elemento químico con  $Z=99$  descubriuse, de xeito accidental, en novembro do ano 1952 como consecuencia da explosión termonuclear (primeira bomba de Hidróxeno) provocada no Atolón Enewetak no océano Pacífico (explosión coñecida como “*evento Mike*”). Nos gases resultantes desta explosión detectouse este, ata o momento, descoñecido elemento químico, que se chamaría Einstenio, e tamén outro elemento químico que sería chamado Fermio. Logo destes descubrimentos accidentais procedeu á obtención destes novos elementos químicos no laboratorio, por un procedemento sintético.

O Einstenio foi illado artificialmente no ano 1953, por un grupo moi amplo de científicos: o equipo de Seaborg (no laboratorio Berkeley de California); o equipo do laboratorio nacional de Argonne (no laboratorio de Chicago) e o equipo que traballaba no proxecto Manhattan, no laboratorio científico de Los Álamos (Nuevo México). O método que seguiron foi a irradiación prolongada do uranio-238 con neutróns moi acelerados. O nome dado a este elemento foi o de Einstenio, en loubanza de Albert Einstein.



Esta denominación abriu unha forte controversia no mundo da química, produto do que sucedía na guerra fría –entre 1950 e 1975– na comunidade internacional entre o mundo occidental e o bloque comunista. Esta controversia, referida a este elemento, pero que se ha reflectir nalgúns dos seguintes elementos, resúmese así:

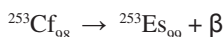
- 1º Cal era a contribución de Einstein ao sistema periódico?, podíase comparar ás de Berzelius, Mendeleev, Lavoisier, Joliot-Curie,...?.
- 2º Por que incumprir, de novo, a Norma da Nomenclatura da química de non darlle o nome dos novos elementos químicos a un personaxe científico?.

3º Como e por que poñerlle o nome do elemento a un científico vivo?, certo que se puxera e se aceptara o nome dos Curie para o elemento químico con  $Z=96$ , pero xa estaban mortos os Curie!.

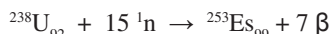
A mesma CNQI da IUPAC non aceptou, inicialmente, esta nomenclatura do Einstenio dada polos americanos, e soamente chegou a ser aceptada logo da súa morte.

A polémica estaba servida e, durante 50 anos, os nomes dos novos elementos químicos que se irían descubrindo serían obxecto de fortes discusións.

O Einstenio é un elemento artificial, nunca atopado na cortiza terrestre, que pertence ao grupo dos actínidos e que se atopou como xa se indicou no chamado “*evento Mike*”, sendo o seu isótopo máis abundoso o  $^{253}\text{Es}$ ; este isótopo obtense en cantidades apreciábeis por decaemento natural  $\beta$ , a partir do moi inestable isótopo  $^{253}\text{Cf}$ , no proceso:



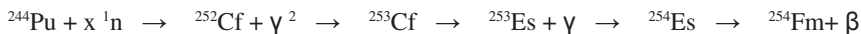
Outro proceso de transmutación artificial que permitiu a obtención do Einstenio foi o bombardeo intenso de uranio con moitos neutróns, seguindo a reacción:



Tamén se preparan os isótopos Es-254 e Fm-254 por bombardeo do U-238 con nitróxeno, seguindo o proceso xeral:



Outro método de obtención, utilizado para obter Es e Fm, consiste en irradiar fortemente o plutonio con neutróns, transformándoo primeiramente en californio que, seguidamente, se vai transmutando ata chegar a einstenio ou fermio seguindo o proceso:



O Einstenio obtense en reactores nucleares de alta potencia, en cantidades de **1mg por ano**, sendo o elemento químico máis pesado que se pode obter e manipular no laboratorio en cantidades macroscópicas, podéndose facer con el todo tipo de estudos físicos e químicos.

Os dous isótopos máis coñecidos do Einstenio son: o  $^{253}\text{Es}$  ( $t_{1/2} = 20.47$  días) e o  $^{252}\text{Es}$  ( $t_{1/2} = 471.7$  días), o segundo é o máis estable pero é moi difícil de obter e, de momento, sábese moi pouco del.

O Einstenio é un metal con cor e brillo característicos con altos puntos de fusión e de ebulición ( $P_f = 860^\circ\text{C}$ ,  $P_e = 996^\circ\text{C}$ ), con alta densidade ( $\rho = 8.84\text{g/cm}^3$ ), máis baixa ca do californio, pero da orde da do holmio. Trátase dun metal paramagnético, con estados de oxidación +2 e +3 estables; as dificultades do seu estudo derivan da súa alta radioactividade e de que se converte, por decaemento  $\alpha$ , en Bk e Cf a unha velocidade do 3% cada día.

As súas aplicacións industriais son practicamente inexistentes polo momento e o seu interese é tan só académico. No ano 1955 utilizouse para a obtención dos **17 átomos!!!** de Mendelevio (comentarase máis adiante). Tamén debemos indicar que, no ano 1985, foi utilizado Es-254 como diana para o intento de obtención do átomo superpesado, **Uue** (Ununennio  $Z=119$ ): a diana dun miligramo de Einstenio foi bombardeada con núclidos de  $^{48}\text{Ca}_{20}$  nunha reacción nuclear realizada no acelerador linear superHILAC de Berkeley, máis ningún átomo se obtivo no experimento esquematizado como:



Coma todos os elementos transuránidos sintetizados, o Einstenio é altamente radioactivo, tanto el coma os seus compostos coñecidos, sendo perigosa a súa enxeita e a súa inhalación.

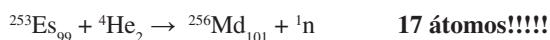
## MENDELEVIO $^{256}\text{Md}_{101}$

O Mendelevio, elemento químico con  $Z=101$ , foi obtido artificialmente por vez primeira, no ano 1955, na cantidade de **17 átomos!!!**; por bombardeo de átomos de einstenio con ións de helio, polos investigadores Albert Ghiorso, Bernard G. Harvey, Gregory R. Choppin, Stanley G. Thompson e Glenn T. Seaborg no laboratorio de Berkeley. No experimento utilizáronse, como diana, tan só **109 átomos!!!** de Einstenio e bombardeáronse con feixes de ións helio superace-lerados.

De novo a orixe do nome deste elemento químico é controvertido, como xa comentamos, pero tentábase inmortalizar a un dos grandes químicos da Historia. Ao elemento con  $Z=101$  chamóuselle Mendele- vio para loubar ao químico ruso Dimitri Mendeleev. Lembremos que Mendeleev non é só o pai da Táboa Periódica, ao ser o pioneiro que aportou unha razón de ordenamento coherente (o incremento dos seus números atómicos), senón que mesmo chegou a predicir teoricamen- te a existencia dalgúns elementos aínda por descubrir no seu tempo, como por exemplo o eka-boro (Sc), o eka-aluminio (Ga), o eka-silicio (Ge), o Eka-manganeso (Tc),... e algúns máis. O símbolo do elemento Mendelevio é **Md**.



Os primeiros experimentos de obtención do Mendelevio consistiron no bombardeo dunha diana integrada por **109 átomos** de Einstenio-253, que se depositaron electroliticamente sobre unha fina lámina de ouro, con feixes de partículas  $\alpha$  (ións helio), aceleradas no ciclotrón de 152 cm da universidade de Berkeley. O equipo descubridor era o de Seaborg, e conseguiron preparar o isótopo  $^{256}\text{Md}$  con ( $t_{1/2} = 87$  m.). A reacción foi:



E tan só se prepararon **17 átomos!!!** Este elemento químico é o único producido e identificado polo bombardeo dunha diana cun tan reducido número de átomos; polo que cómpre atopar algún outro método de obtención que permita a preparación de cantidades máis elevadas de átomos deste elemento capaces de permitir explorar as súas propiedades físicas e químicas.

Coñécense na actualidade 16 isótopos deste metal, sendo o máis estable o  $^{258}\text{Md}$  ( $t_{1/2} = 55$  días); o isótopo que se obtén máis facilmente e en máis cantidade é o  $^{256}\text{Md}$  ( $t_{1/2} = 87$ m). O comportamen- to deste elemento químico é tipicamente metálico asemellándose ao tulio, o seu homólogo da se- rie Lantánida. As súas aplicacións industriais son descoñecidas e ten tan só interese académico.

Por ser radioactivo é un emisor moi activo de partículas diversas e é moi tóxico, polo que se debe considerar como moi perigoso e soamente será manipulado por persoal moi especializado.

### *A Cuarta Serie de Transición*

Os elementos que imos presentar seguidamente son os comprendidos dende  $Z=104$  ata  $Z=110$ , que pertencen á chamada cuarta serie de transición; así o elemento 104 (Rf) situaríase no grupo do Ti, xunto co Zr e o Hf, e o elemento 110 (Ds) no grupo do Ni, con Pd e Pt.

Presentaremos seguidamente algúns destes elementos da Cuarta serie de Transición.

## RUTHERFORDIO



O elemento químico con  $Z=104$ , chamado Rutherfordio na actualidade, foi o primeiro elemento en denominarse de forma sistemática, como **Unq** (Unnilquadio), pero dende hai uns anos xa é admitido por todos polo nome indicado de Rutherfordio. Trátase doutro elemento químico sintético que foi só preparado no laboratorio, non se atopou na natureza sendo, ademais, radioactivo.

Este elemento químico foi sintetizado no ano 1964 polo equipo soviético do JINR (Joint Institute of Nuclear Research na cidade rusa de Dubna), bombardeando dianas de Plutonio-242 con ións acelerados de Ne-22 e separándoo como Rf-259. No ano 1969 o equipo americano de Berkeley publicou a súa preparación ao obter Nobelio, como fillo do decaemento dun átomo de Rf-257, procedente da reacción nuclear xurdida do bombardeo de dianas de Cf-259 con proxeccións de C-12.

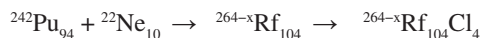
O nome dado a este elemento polos americanos, Rutherfordio, deriva do interese por lembrar a figura de Ernest Rutherford (ver na fotografía), físico e químico brillante de principios do século XX. As súas contribucións foron moi importantes nos campos da ciencia, pero o seu nome foi elixido, de xeito particular, pola súa contribución ao descubrimento da estrutura nuclear do átomo, que lle valeu o Premio Nobel de Química do ano 1908. O símbolo dado a este elemento foi **Rf**.



Os rusos nomearon ao elemento por eles preparado con  $Z=104$  como o Kurchatovio, e déronlle como símbolo **Ku**. Pretendían, con este nome, lembrar a Igor Kurchatov (ver na fotografía), pai dos aceleradores de partículas na antiga URSS como o fora Lawrence nos EEUU e pai da bomba atómica rusa. Este nome foi aceptado, en primeira instancia, pola IUPAQ aínda que logo se botaron atrás, pero utilizouse moito nos libros e na literatura científica tanto na URSS coma nos seus países satélites e na península Escandinavia por algúns anos.

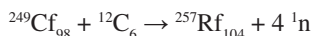
A IUPAC suxire hoxe, e así foi aceptado internacionalmente, chamalo Rutherfordio, con símbolo Rf.

A obtención deste elemento químico realizouse seguindo os dous métodos que existían na década dos sesenta do pasado século. Os rusos usaron como diana un elemento estable e ben coñecido, o plutonio-242, e bombardeárono con núclidos de neón, seguindo a reacción:



O novo elemento metálico obtíñase coma un composto haloxenado que lembraba as propiedades dos haluros de hafnio, aínda que as súas propiedades estaban afectadas por efectos relativísticos.

O equipo americano de California utilizou o seu método que consistía en bombardear dianas de átomos superpesados (curio, berquelio e californio) con núclidos de C-12, de acordo coa reacción:



Os equipos externos de avaliación deron por boa a síntese deste novo elemento ao chegar a obter e identificar o isótopo  $^{253}\text{No}_{102}$  como consecuencia do decaemento  $\alpha$  do  $^{257}\text{Rf}$ . Esta síntese foi aceptada, tamén, como correcta, para o equipo americano, no ano 1973 tras sucesivas comprobacións.



Ao longo do pasado século preparáronse moi pequenas cantidades do isótopo máis estable do Rutherfordio -o  $^{267}\text{Rf}_{104}$ -, en Dubna, e mínimas cantidades de outros isótopos polo equipo de Berkeley.

O Rutherfordio é un elemento metálico da cuarta serie de transición, pertence ao grupo 4 do sistema periódico e está colocado no sétimo período. A pouca química que del se coñece evidencia que se comporta coma o seu homólogo, o hafnio.

O Rutherfordio non ten isótopos que aparezan na natureza, son todos artificiais e, dos 15 que se coñecen, todos teñen masas atómicas entre 253-268. Os isótopos máis lixeiros, preparados coa tecnoloxía americana, teñen vida media máis curta (sobre 10ms), os de masa media (entre 1-1.5s) e os de masa máis alta, preparados polo método dos rusos, son os máis estables con ( $t_{1/2}$  sobre 1,3h a 10h). O isótopo primeiro, preparado polo equipo ruso, tivo unha  $t_{1/2} = 1.3$  h.

### MEITNERIO $^{278}\text{Mt}_{109}$

Os elementos químicos obtidos en Darmstadt, polo grupo de científicos dirixidos por Armbruster, foron saíndo do crisol nuclear variando os brancos (Pb e Bi) a utilizar e acelerando núclidos de átomos cada vez máis pesados (Cr, Fe, Ni e Zn) para utilizar como proxeccións. Os experimentos iniciáronse no ano 1982 e, aos poucos, foron sintetizándose os átomos con  $Z= 106, 107, 108, 109, 110, \dots$  ata o elemento 113.

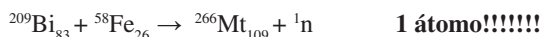
Na obtención do elemento con  $Z=109$  bombardeouse unha diana de bismuto con ferro acelerado: obtívose tan só **1 átomo!!!** do elemento 109 e a vida media deste novo elemento foi de 7,6 milisegundos. Os experimentos de que estamos a falar –formación dun único átomo por experimento- non pode seguir, como xa indicamos, a regra histórica da “*Reproducibilidade dos Experimentos*”. Por algún tempo, neste campo da ciencia, é o que temos. Cómpre acostumarnos a que así será e que deberá ser un comité externo de investigadores o que avalíe e certifique a veracidade dos experimentos.

O nome dado ao elemento con  $Z=109$ , no momento en que se sintetizou, foi o de Unnilennio seguindo as normas da nomenclatura sistemática e o seu símbolo era: **Uue**.

Na actualidade o seu nome é o de Meitnerio, e o seu símbolo será: **Mt**. Na reunión da IUPAC, de agosto de 1997, o Comité de Nomenclatura de Química Inorgánica decidiu cambiarlle o nome oficial e chamar a este elemento químico como Meitnerio, en loubanza de Lise Meitner (na fotografía), colaboradora de Otto Hahn, con quen descubriu o Pa. Traballou sempre sobre a comprensión da estrutura dos átomos: clarou as relacións entre as radiacións  $\beta$  e  $\gamma$  e explicou o proceso da fisión nuclear, utilizando o modelo de gota líquida de Bohr, proceso que abriu as portas da bomba atómica e tamén do bombardeo de dianas de átomos pesados con partículas aceleradas para obter outros elementos con números atómicos máis grandes.



Na obtención deste novo elemento químico, con  $Z=109$ , o Meitnerio, utilizouse o método de bombardear dianas de  $^{209}\text{Bi}$  con ións  $^{58}\text{Fe}$  superacelerados; o experimento realizouse o 29 de agosto de 1982 e a reacción foi a seguinte:



Coñécense oito diferentes isótopos do metal Meitnerio, con masas atómicas entre 266-278, e todos eles son extraordinariamente radioactivos e con vidas medias moi curtas, sufrindo fisión espontánea e decaendo noutros isótopos de inferior número atómico.

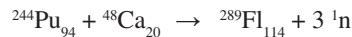
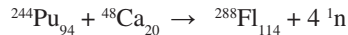
Na táboa periódica sitúase entre os elementos metálicos de transición da cuarta serie e no sétimo período. Pertence ao grupo 9 e semella comportarse de xeito similar ao seu homólogo do grupo, o Iridio.

### *Os Elementos Postransicionais novísimos*

Estes elementos químicos son os comprendidos entre aqueles elementos con  $Z=111$  e o de  $Z=118$ ; é dicir dende o Roentgenio (**Rg**) que pertence aos chamados metais de acuñar (Cu, Ag, e Au), con configuración electrónica  $6d^{10}7s^1$  e o **Uuo** (Ununoctio) que pertencente ao grupo dos gases nobres –chamaríasele Eka-radón- e presenta configuración electrónica  $7s^27p^6$ . Seguidamente daremos conta dalgúns destes elementos recentemente preparados.

### FLEROVIO $^{289}\text{Fl}_{114}$

Os traballos conxuntos dos rusos e dos americanos (os equipos do Laboratorio Nacional Lawrence de Livermore e os de Dubna) propuxéronse a síntese dos elementos químicos con  $Z=114$  e 116. Logo de moitos esforzos conseguiron **un so átomo!!!** do elemento 114 no ano 1999 pola reacción derivada do bombardeo de plutonio-244 con núclidos de calcio-48 superacelerados. Este novísimo elemento químico, o actual Flerovio, foi primeiro identificado en Dubna e, nos últimos anos, foi posible repetir o experimento tanto en Dubna como en Berkeley, preparando diversos e numerosos experimentos, pero conseguindo poucos, átomos. As reaccións de obtención dos isótopos do Flerovio foron dúas semellantes, pero conducentes a isótopos distintos en función do tempo de bombardeo:

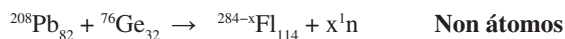


Este novo elemento químico sintético ten unha vida media relativamente alta: o seu isótopo  $^{288}\text{Fl}$  vive 2 segundos e o seu isótopo  $^{289}\text{Fl}$  vive 30 segundos, -Elo terá que ver coa predición de estabilidade deste elemento que ten número atómico dobremente máxico?????. Ámbolos dous isótopos sintetizados decaen no elemento Copernicio por emisión dunha partícula  $\alpha$ .

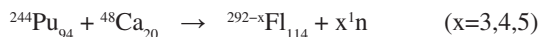
Este elemento foi nomeado pola IUPAC seguindo as regras de Nomenclatura Sistemática como Ununquadio e o seu símbolo foi durante un tempo: **Uuq**. En xuño do ano 2011, a IUPAC aceptou oficialmente que o elemento 114 era o elemento máis pesado sintetizado polo momento. O nome dado a ese elemento con  $Z=114$  foi o de Flerovio. O nome de Flerovio (con símbolo atómico **Fl**) foi elixido en honor do Laboratorio de Reaccións Nucleares Flerov, onde foron sintetizados moitos dos elementos superpesados: Georgiy N. Flerov foi un físico ruso (ver foto) que descubriu a fisión espontánea do uranio e, tamén, un pioneiro no estudo da física dos ións pesados; sendo o fundador do Instituto Mixto de Investigación Nuclear de Dubna que, no ano 1991 recibiría o seu nome.



Os procedementos de obtención do Flerovio son os xa indicados máis arriba. O primeiro ensaio de “fusión fría” foi realizado no ano 2003 polos franceses no seu gran acelerador de ións pesados de Ganil, pero desafortunadamente non tiveron éxito e non detectaron ningún átomo. A reacción que realizaron foi:

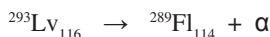


O equipo de investigadores de Dubna viña traballando dende o ano 1998 na realización de múltiples experimentos seguindo a reacción:

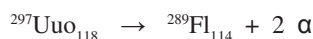


Desde esa época realizáronse múltiples experimentos e obtivéronse multitude de átomos que xustificaron a formación deste novo elemento químico. Na colaboración conxunta de rusos e americanos obtívose máis información e datos da existencia deste elemento químico pesado; máis en cada reacción soamente se obtén unha presa de átomos.

En reaccións de decaemento (tanto dende o Livermorio coma dende o Uuo), tamén se ten atopado evidencia probada da formación de diversos isótopos deste elemento químico, seguindo os decaementos:



ou



Coñécense, ata hoxe, 5 isótopos confirmados do Flerovio: o isótopo máis estable é o  $^{289}\text{Fl}$  con vida media de 2.6s. Tense atopado, nunha reacción de decaemento, a presenza dun isótopo do Flerovio con  $t_{1/2}=2.7$  minutos.

O Flerovio é un elemento químico do grupo 14 do sistema periódico (o grupo do carbono) e pertence ao sétimo período, debéndose comportar coma o seu homólogo o chumbo, poderíase dicir “*eka-chumbo*”.

### LIVERMORIO $^{293}\text{Lv}_{116}$

O primeiro ensaio para tratar de obter este elemento químico con,  $Z=116$ , tivo lugar en E.E.U.U. no ano 1977, por un grupo liderado por Hulet; pero nese experimento os americanos foron incapaces de obter ningún átomo identificable. No ano 1978, o grupo de Yuri Oganessian, en Dubna, intentouno de novo e fracasou. En 1985 un traballo conxunto dos grupos de Berkeley e o de Armbruster, en Alemaña, fracasou igualmente. Como os resultados destes experimentos non eran nada satisfactorios, iniciouse unha colaboración conxunta entre os grupos americanos, os alemáns e os rusos para conseguir a súa síntese. Esta colaboración conxunta foi esencial para conseguir preparar os elemento químicos con  $Z>112$ , como xa levamos indicado.

En decembro do ano 2000, catro grupos de investigación (tres rusos e un americano) deron conta da obtención e caracterización dalgúns átomos do elemento químico con  $Z=116$ . A reacción utilizada consistía no bombardeo de brancos de metais superpesados,  $^{-248}\text{Cm}$  electrodepositado sobre unha laminiña de ouro-, con proxeccións de ións Calcio-48 superacelerados seguindo a reacción:



Conseguiron obter **1 único átomo!!!** Os átomos que se ían obtendo, poucos, foron altamente inestables e decaeron no Flerovio, por aquel entón aínda **Uuq**, emitindo unha partícula  $\alpha$ .

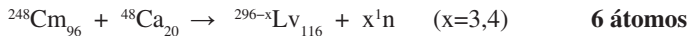
Nos sucesivos anos 2001, 2004, ..., fóronse obtendo sucesivos átomos, de diferentes isótopos deste novísimo elemento químico **Uuh**, que permitiron confirmar a súa obtención. Esta colaboración científica ía permitir que, xa no ano 2009, se puideran conseguir, nun único experimento, **6 átomos!!!** do elemento chamado Ununhexium (**Uuh**). No último experimento conxunto, realizado en Darmstadt, entre xuño-xullo do ano 2010, detectáronse **6 novos átomos!!!** (2 do isótopo  $^{293}\text{Lv}$  e 4 do isótopo  $^{292}\text{Lv}$ ); igualmente, estes equipos de científicos, foron quen de identificar o decaemento  $\alpha$  dalgúns destes isótopos aos coñecidos elementos Flerovio e Copernicio.

Este novísimo elemento químico foi nomeado pola IUPAC seguindo as regras da nomenclatura sistemática: Ununhexio e o seu símbolo foi, **Uuh**. En xuño do ano 2011, a IUPAC aceptou oficialmente a existencia do novo elemento químico con  $Z=116$  como elemento auténtico. Deuselle o nome de Livermorio –o día 30 de maio do ano 2012- en loubanza do Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) na cidade de Livermore en California (ver foto): “*pola contribución deste laboratorio na preparación artificial dos elementos 114 e do 116, os máis pesados sintetizados ata ese momento*”. O símbolo dado a este elemento químico foi: **Lv**.

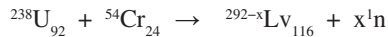
O Livermorio obtívose ou identificouse por varios procedementos: por fusión quente de átomos moi pesados, polo decaemento dos seus isótopos de vida media moi baixa ata estes elementos xa identificados -Flerovio, Copernicio, Darmstadtio, ...etc-, con emisión das correspondentes partículas  $\alpha$ ; e por decaemento  $\alpha$  do **Uuo**.



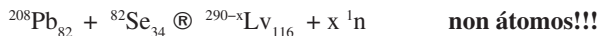
A reacción de síntese máis aceptada foi o experimento conxunto realizado no ano 2009 polo equipo americano do Oak Ridge Laboratory (en Tennesse, E.E.U.U.) e os rusos do Joint Institut for Nuclear Research (JINR) en Dubna, Rusia. Os americanos sintetizaron 22mg de Bk-249, por irradiación de Plutonio con neutróns, durante 250 días, e, logo, purificárono durante outros 90 días. Esta mostra foi empregada como diana –electrodepositada sobre unha laminiña de ouro-, colocada no ciclotrón U-400 de Dubna, e bombardeada con ións  $^{48}\text{Ca}$  acelerados ao máximo: o resultado foi a obtención de **6 átomos!!!** do novo isótopo  $^{293}\text{Lv}$ .



Como outro exemplo dunha reacción de fusión quente sería exemplo:



Un exemplo de reacción de fusión fría sería a realizada conxuntamente polo grupo do GSI alemán en colaboración cos franceses de Ganil, no ano 1998, que non foi positiva, polos experimentos realizados ata o momento:



O Livermorio preparouse, tamén, por decaemento do elemento Uuo ( $Z=118$ ): en outubro do ano 2006 anunciouse a preparación de **3 átomos de Uuo!!!**, polo procedemento de bombardear  $^{249}\text{Cf}$  con ións  $^{48}\text{Ca}$ . Estes novos átomos decaeron no Livermorio. Este isótopo  $^{290}\text{Lv}$  probou a formación sintética do último e máis pesado elemento químico sintetizado: o  $^{294}\text{Uuo}_{118}$ .



O Livermorio é un elemento químico artificial que non ten isótopos estables. Hoxe coñécense 4 isótopos artificiais e radioactivos con masas atómicas entre 290-293. O isótopo con máis longa vida coñecido é o  $^{293}\text{Lv}$  con  $t_{1/2} = 53\text{ms}$ .

O Livermorio é un elemento químico do grupo 16 do sistema periódico, colocado no sétimo período e que se comportará, probablemente, de modo semellante a como o fai o polonio, o máis pesado elemento do grupo do osíxeno; poderíasele chamar: Eka-Polonio.

## E AGORA QUE?

Cantos elementos máis se descubrirán? Chegaremos á “*Illa da Estabilidade*”? Estamos, xa, nela?. O futuro será feito por aqueles alumnos e alumnas e xente moi nova que hoxe len estas páxinas. Eles serán capaces de deseñar os novos sistemas de preparación, inventarán novos detectores e atoparán novos elementos no noso ou noutros planetas das distintas galaxias.

Queremos finalizar este traballo deixando a porta aberta para que, axiña, entren novos elementos químicos na Táboa Periódica. Non dubidamos de que novos elementos químicos se sintetizarán e aparecerán nos Sistema Periódico. Desde que presentamos a nosa comunicación en ENCIGA, do ano 1998, identificáronse e nomeáronse 6 destes novísimos elementos químicos. Cando se descubrirá o próximo? Será o inexistente, e resistente a ser obtido, **Uus**? Cantos elementos se identificarán no próximo decenio?. Cumprirá unha nova tecnoloxía para a súa obtención?.

O que si cumprirá serán novas e moitas vocacións, moita dedicación e gran ambición nos equipos de investigación. Que nos, os autores, volo podamos contar e vos o poidades ler.

## BIBLIOGRAFÍA

1. M.R. Bermejo e A. González Noya, “ O nome e o símbolo dos elementos químicos”. XVIII Congreso de ENCIGA, páx. 73, Ribadeo, 2005.
2. M.R. Bermejo et al., “A utilización didáctica do sistema periódico”. XIX Congreso de ENCIGA, páx.101, Póvoa de Varzim, 2006.
3. M.R. Bermejo et al., “Xogando co sistema periódico dos elementos”. XX Congreso de ENCIGA, páx. 35, Sanxenxo, 2007.
4. M.R. Bermejo et al., “Os multiusos do sistema periódico”. XX Congreso de ENCIGA, páx.79, Sanxenxo, 2007.
5. M.R. Bermejo e R. Cid, “Sobre a IUPAC, os nomes dos elementos químicos e outras cousas”. X Congreso de ENCIGA, páx. 29, Santiago de Compostela, 1998.
6. M.R. Bermejo e R. Cid, “Primeiro desembarco na *Illa da Estabilidade* (a táboa periódica segue a medrar)”. XI Congreso de ENCIGA, páx.77, O Barco de Valdeorras, 1999.
7. M.R. Bermejo e R. Cid, “Son tan raras as Terras Raras”. XIII Congreso de ENCIGA, páx.94, Noia, 2000.
8. *Chemistry International*, vol. 20, n° 2, 1998.