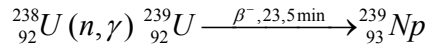


12) Die Chemie der Transuranelemente (1)

A periodic table showing the actinide series highlighted in blue. The elements are labeled with their symbols: Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr. The atomic numbers 89 through 103 are indicated above the elements.

Neptunium

- als erstes Transuranelement 1940 durch McMillan und Abelson entdeckt
- Beschuss von Uran mit thermischen Neutronen:



- Langlebigstes Isotop: ${}^{237}\text{Np}$, $T_{1/2} = 2,14 \times 10^6 \text{ a}$
- Verwendung für die Herstellung von ${}^{238}\text{Pu}$

Neptuniumchemie

- ähnlich wie Uran, aber mit der höchsten Oxidationsstufe +7
- stabile Oxidationsstufen „+3“, „+4“ und „+5“
- dominierende Spezies in wässriger Lösung: NpO_2^+
- Neptuniumhalogenide: NpF_3 (purpur), NpF_6 (orange-rot), NpCl_3 (farblos), NpCl_4 (rotbraun), NpBr_3 (grün), NpBr_4 (rotbraun) NpI_3 (braun)

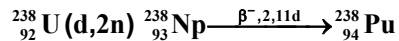
145

12) Die Chemie der Transuranelemente (2)

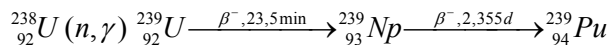
A periodic table showing the actinide series highlighted in blue. The elements are labeled with their symbols: Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr. The atomic numbers 89 through 103 are indicated above the elements.

Plutonium

- hochtoxisches und radiotoxisches Transuranelement
- 1940/41 durch Seaborg und Mitarbeiter durch Beschuss von ${}^{238}\text{U}$ mit Deuteronen entdeckt



- Verwendung von ${}^{238}\text{Pu}$ als Energiequelle (Herzschrittmacher, Raumfahrt)
- Verwendung von ${}^{239}\text{Pu}$ als Kernbrennstoff
- Herstellung aus ${}^{238}\text{U}$ in "Brutreaktoren"



Plutoniumchemie

- hochtoxisch
- bekannte Oxidationsstufen "+3", "+4", "+5", "+6" und "+7"
- stabilste Oxidationsstufe: „+4“
- Halogenide: PuF_3 (purpur), PuCl_3 (smaragdgrün), PuBr_3 (grün)

146

12) Die Chemie der Transuranelemente (3)

Sind Actinoide wirklich eine eigene Gruppe im Periodensystem?

Contra

- Die Chemie von Th und Pa ähnelt der der Elemente der Gruppen **4** und **5** stark
- U bildet Hexahalogenide, Oxyhalogenide und Oxokomplexe wie Mo und W
- Np-Chemie (soweit bekannt) ist der Re-Chemie ähnlich

Pro

- U(VI)-Verbindungen (Uranate) sind gelb (Farbintensität der Oxo-Ionen nimmt mit steigender Ordnungszahl ab: MnO_4^- (violett), TcO_4^- (fast farblos), ReO_4^- (farblos))
- Dichte (Cr 7.1 g/cm^3 , Mo 10.3 g/cm^3 , W 19.3 g/cm^3 , **U 19 g/cm^3**)
- Schmelzpunkt (Cr $1903 \text{ }^\circ\text{C}$, Mo $2620 \text{ }^\circ\text{C}$, W $3410 \text{ }^\circ\text{C}$, **U $1132 \text{ }^\circ\text{C}$**)
- innerhalb der Übergangsmetallgruppen nimmt die Stabilität der niedrigen Oxidationsstufen ab (aber U(III)- und U(IV)-Verbindungen sind stabil)
- Uran bildet ein Hydrid UH_3 (genau wie Lanthan)
- UO_2 kristallisiert (wie die Dioxide von Th, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk und Cf) im Fluorit-Gitter (MoO_2 und WO_2 kristallisieren im Rutil-Gitter)
- Uran kommt zusammen mit Th und Lanthanoiden vor (nicht mit Mo, W)
- es gibt keine stabilen Hexacarbonyle des Urans
- schwere Actinoide ähneln sich sehr, wichtige Oxidationsstufen „+3“, „+4“

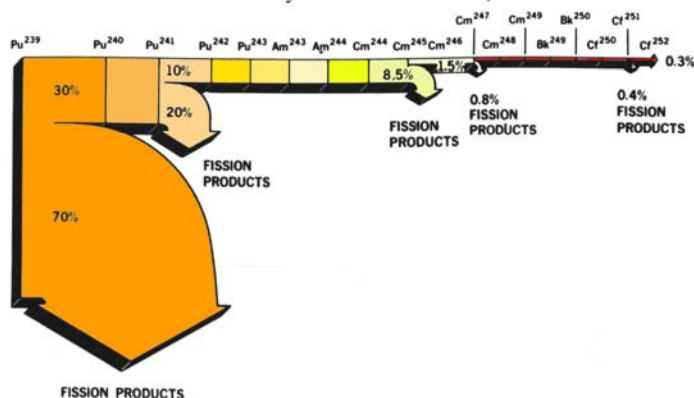
Also, Actinoide bilden eine eigene Gruppe von f-Block-Elementen !!

12) Die Chemie der Transuranelemente (4)

Schwere Actinoides

Americium, Curium, Berkelium, Californium, Einsteinium, Fermium, Mendeleevium, Lawrencium

- Darstellung durch schrittweisen Neutroneneinfang und β^- -Zerfall (leichte Elemente) oder Schwerionenreaktionen (schwerere Elemente)
- teilweise Synthese von nur wenigen Atomen

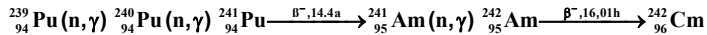


12) Die Chemie der Transuranelemente (5)

A partial periodic table showing the actinide series from Thorium (Th, 90) to Lawrencium (Lr, 103). The elements are arranged in two rows: Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr in the first row; and Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr in the second row. The element names are written in German: Thorium, Protactinium, Uran, Neptunium, Plutonium, Americium, Curium, Berkeleium, Californium, Einsteinium, Fermium, Mendelevium, Nobelium, Lawrencium.

Americium

- Herstellung durch mehrfachen Neutroneneinfang durch ^{239}Pu (Kernreaktor)
- typische Sequenz:



- 1944 entdeckt (Seaborg und Mitarbeiter)
- in wägbaren Mengen verfügbar
- langlebigstes Isotop ^{243}Am ($T_{1/2}$: 7370 a)
- α -Zerfall und Spontanspaltung
- Chemie: typische Oxidationsstufen „+3“ und „+4“

Curium

- Herstellung analog zu Am (Kernreaktor), siehe oben
- 1944 durch Seaborg und Mitarbeiter entdeckt
- in wägbaren Mengen verfügbar
- langlebigstes Isotop ^{247}Cm ($T_{1/2}$: 1.56×10^7 a)
- α -Zerfall und Spontanspaltung
- Chemie: typische Oxidationsstufen „+3“ und „+4“

149

12) Die Chemie der Transuranelemente (6)

A partial periodic table showing the actinide series from Thorium (Th, 90) to Lawrencium (Lr, 103). The elements are arranged in two rows: Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr in the first row; and Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr in the second row. The element names are written in German: Thorium, Protactinium, Uran, Neptunium, Plutonium, Americium, Curium, Berkeleium, Californium, Einsteinium, Fermium, Mendelevium, Nobelium, Lawrencium.

Berkelium und Californium

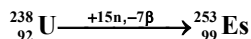
- Herstellung durch Beschuss von Am- oder Cm-Isotopen mit α -Teilchen in einem Cyclotron



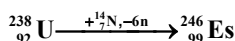
- starke α -Emitter, in wägbaren Mengen herstellbar
- langlebigste Isotope: ^{247}Bk ($T_{1/2}$: 1389 a) und ^{251}Cf (898 a)
- Chemie: typische Oxidationsstufen „+3“ und „+4“

Einsteinium und Fermium

- erstmals Nachweis in den Produkten der ersten thermonuklearen Explosion (mehrfacher Neutroneneinfang ausgehend von ^{238}U)



- alternative Synthese durch Beschuss von Uran mit schweren Kernen



- langlebigste Isotope ^{252}Es ($T_{1/2}$: 471 d) and ^{257}Fm (100 d)
- in makroskopischen Mengen **nicht** verfügbar

150

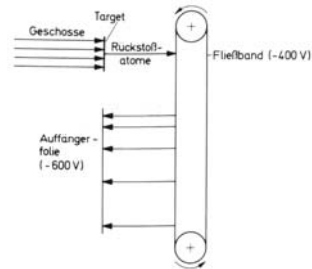
12) Die Chemie der Transuranelemente (7)

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
			Pm										
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Mendeleyevium, Nobelium, Lawrencium

- nicht mehr durch Neutroneneinfang im Kernreaktor herstellbar
- Beschuss schwerer Targets mit ^{14}N , ^{16}O oder $^{10,11}\text{B}$
- nur wenige Atome werden jeweils gebildet (Einzelatombiosynthese)
- Halbwertszeiten im Minutenbereich
- Probleme bei der Abtrennung von der Matrix
- Verwendung gekoppelter Synthese- und Nachweisapparaturen

Apparatur zur Online-Detektion kurzlebiger Nuklide, die in einem Teilchenbeschleuniger hergestellt wurden



151

12) Die Chemie der Transuranelemente (8)

Verfügbarkeit der schweren Actinoide

Nuklid	$t_{1/2}$	Zerfall	Verfügbare Mengen	Spezifische Aktivität (Bq/g)
^{237}Np	$2.14 \cdot 10^6$ y	α , SF ($10^{-10}\%$)	kg	$2.61 \cdot 10^7$
^{238}Pu	87.7 y	α , SF ($10^{-7}\%$)	kg	$6.33 \cdot 10^{11}$
^{239}Pu	$2.41 \cdot 10^4$ y	α , SF ($10^{-4}\%$)	kg	$2.30 \cdot 10^9$
^{240}Pu	$6.56 \cdot 10^3$ y	α , SF ($10^{-6}\%$)	kg	$8.40 \cdot 10^{10}$
^{241}Pu	14.4 y	β, α ($10^{-3}\%$)	1-10 g	$3.82 \cdot 10^{12}$
^{242}Pu	$3.76 \cdot 10^5$ y	α , SF ($10^{-3}\%$)	100 g	$1.46 \cdot 10^8$
^{244}Pu	$8.00 \cdot 10^7$ y	α , SF ($10^{-1}\%$)	10-100 mg	$6.52 \cdot 10^5$
^{241}Am	433 y	α , SF ($10^{-10}\%$)	kg	$1.27 \cdot 10^{11}$
^{243}Am	$7.38 \cdot 10^3$ y	α , SF ($10^{-8}\%$)	10-100 g	$7.33 \cdot 10^9$
^{242}Cm	162.9 d	α , SF ($10^{-5}\%$)	100 g	$1.23 \cdot 10^{14}$
^{243}Cm	28.5 y	α , ϵ (0.2%)	10-100 mg	$1.92 \cdot 10^{12}$
^{244}Cm	18.1 y	α , SF ($10^{-4}\%$)	10-100 g	$3.00 \cdot 10^{12}$
^{248}Cm	$3.40 \cdot 10^5$ y	α , SF (8.3%)	10-100 mg	$1.57 \cdot 10^8$
^{249}Bk	320 d	β, α ($10^{-3}\%$), SF ($10^{-8}\%$)	10-50 mg	$6.00 \cdot 10^{10}$
^{249}Cf	350.6 y	α , SF ($10^{-7}\%$)	1-10 mg	$1.52 \cdot 10^{11}$
^{250}Cf	13.1 y	α , SF (0.08%)	10 mg	$4.00 \cdot 10^{12}$
^{252}Cf	2.6 y	α , SF (3.1%)	10-1000 mg	$2.00 \cdot 10^{13}$
^{254}Cf	60.5 d	α , SF (0.3%)	μg	$3.17 \cdot 10^{14}$
^{253}Es	20.4 d	α , SF ($10^{-5}\%$)	1-10 mg	$9.33 \cdot 10^{14}$
^{254}Es	276 d	α	1-5 μg	$6.83 \cdot 10^{13}$
^{257}Fm	100.5 d	α , SF (0.2%)	1 pg	$1.83 \cdot 10^{14}$

152

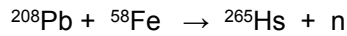
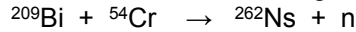
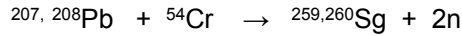
12) Die Chemie der Transuranelemente (9)

	72	73	74	75	76	77	78	
a	104	105	106	107	108	109	110	111
	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	Ds	Rg
c	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	Ds	Rg
	Rutherfordium	Seaborgium	Hassium	Darmstadtium				
		Hahnium	Nielsborium	Meitnerium	Roentgenium			

Transactinidenelemente

- Darstellung durch Beschuss schwerer, neutronenreicher Kerne mit Schwerionen

- typische Reaktionen:



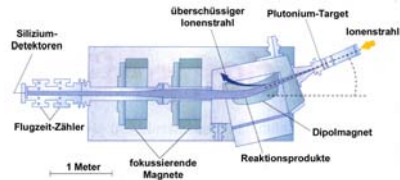
- typisches Forschungsgerät: Schwerionenbeschleuniger

- typische „Ausbeuten“:

Ns (38 Atome),

Hs (3 Atome),

Mt (3 Atome)



153

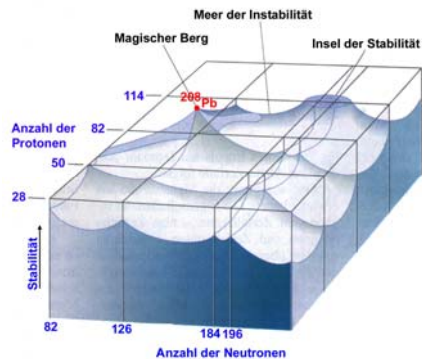
12) Die Chemie der Transuranelemente (10)

Transactinidenelemente – „Die Insel der Stabilität“

- Atomkerne mit „magischer Zahl“ von Protonen und Neutronen (z.B. ${}^{298}114$)

- Hauptproblem: **Zahl der benötigten Neutronen zur Stabilisierung?**

	72	73	74	75	76	77	78	
a	104	105	106	107	108	109	110	111
	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	Ds	Rg
c	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	Ds	Rg
	Rutherfordium	Seaborgium	Hassium	Darmstadtium				
		Hahnium	Nielsborium	Meitnerium	Roentgenium			



- Nuklide von Elementen mit bis zu 118 Protonen wurden nachgewiesen

- relativ „stabile“ Isotope des Elements 114: 173 Neutronen $\rightarrow T_{1/2} = 5 \text{ s}$

175 Neutronen $\rightarrow T_{1/2} = 30 \text{ s}$

154

