

11) Die Chemie der künstlichen und radioaktiven Elemente (1)

Radioaktive Elemente im Periodensystem

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

130

11) Die Chemie der künstlichen und radioaktiven Elemente (2)

Technetium (Kernladungszahl 43)

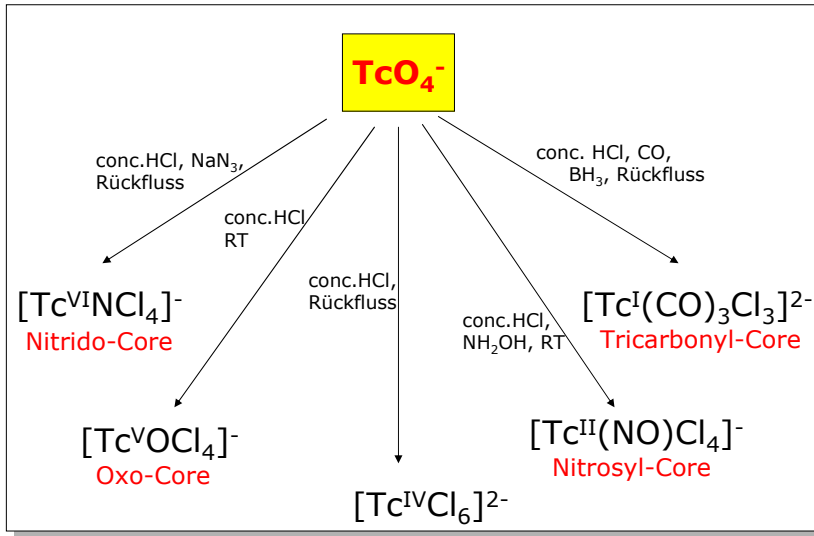
- erstes künstliches Element
- 1939 nach Deuteronenbeschuss von Molybdänblech entdeckt
 $^{94}\text{Mo} (d,n) ^{95m}\text{Tc}$, $t_{1/2} = 61\text{d}$ $^{96}\text{Mo} (d,n) ^{97m}\text{Tc}$!!!!!! $t_{1/2} = 91\text{d}$
- 1947 nach "technetos" (Griechisch, „Das Künstliche“) benannt
- nahezu keine natürliche Vorkommen (nur Ultraspurenmengen durch spontane Spaltung von ^{238}U (1 Atom Technetium pro 10^{12} Uranatomen in Uranmineralien))
- aber eines der Hauptprodukte der Kernspaltung von Uran!!
- in kg-Mengen verfügbar (Preis: 1 g \approx 100 \$)

Technetiumchemie

- Typisches Übergangsmetall
- Oxidationsstufen von „0“ bis „+7“
- stabilste Oxidationsstufen +4 und +7, stabilste Verbindungen TcO_2 , TcO_4^-
- reichhaltige Koordinationschemie (Stabilisierung der einzelnen Ox.-stufen hängt vom Reduktionsmittel, den Reaktionsbedingungen und den verwendeten Liganden ab)
- reichhaltige Clusterchemie

11) Die Chemie der künstlichen und radioaktiven Elemente (3)

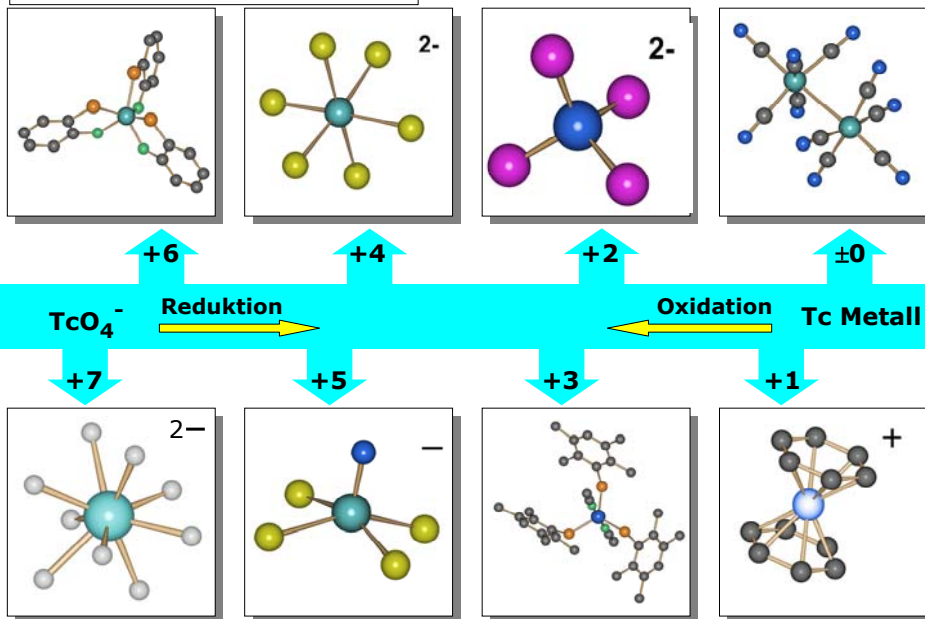
Technetium-Koordinationschemie mit Halogeniden (ein Beispiel):



132

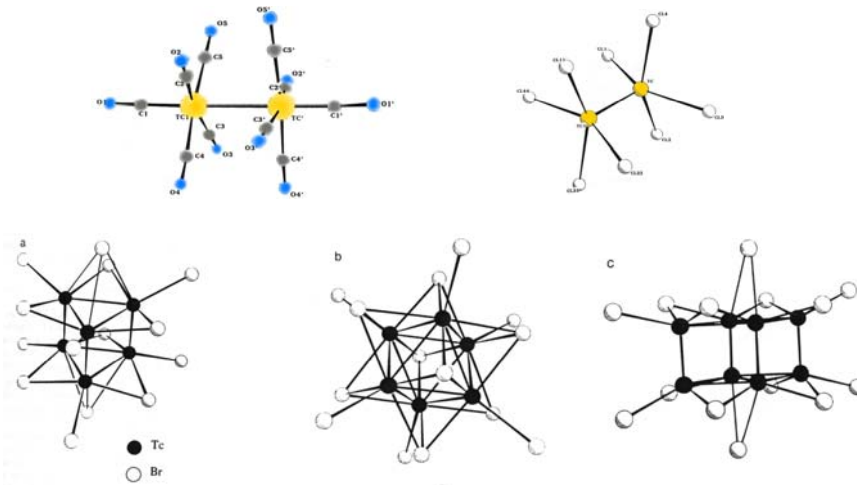
11) Die Chemie der künstlichen und radioaktiven Elemente (4)

Technetium-Koordinationschemie



11) Die Chemie der künstlichen und radioaktiven Elemente (5)

Technetium-Clusterchemie



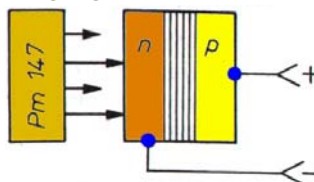
134

11) Die Chemie der künstlichen und radioaktiven Elemente (6)

Promethiumchemie

- Entdeckung 1947 (letzte Lücke im Periodensystem wurde geschlossen)
- Isotope zwischen ^{136}Pm und ^{154}Pm , langlebigstes Isotop ^{140}Pm : 17.7 a
- typisches Lanthanoid
- Chemie ist mit denen seiner Nachbarn Nd und Sm verwandt
- Kommerzielle Anwendung ^{147}Pm -Batterie: direkter photoelektrischer Wandler !!!
Energiedichte von Pm_2O_3 : 0,333 W/g

p-n-Übergang eines Halbleiters



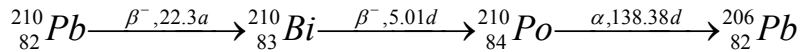
Radiovoltaischer Wandler

135

11) Die Chemie der künstlichen und radioaktiven Elemente (7)

Polonium

- schwerstes Element der VI. Hauptgruppe
- ^{210}Po ist als Glied der Uran-Zerfallsserie das einzige natürliche Poloniumisotop (Pechblende: ca. 0.1 mg pro Tonne, 10^{-4} ppm)



- 1898 von Marie Curie entdeckt (auf der Grundlage seiner Radioaktivität)
- Verwendung als α -Strahler in Neutronenquellen

Chemie

- merklicher Metallcharakter (ähnlich wie Bismut)
- häufigste Oxidationsstufen +2 und +4
- Typische Verbindungen: PoCl_2 (rubinrot), PoCl_4 (gelb), PoO_2
- basischer als seine Homologen: $\text{Po}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ sind stabil
- keine Verbindungen mit organischen Substanzen bekannt (starke α -Strahlung würde die organischen Bestandteile zerstören)

136

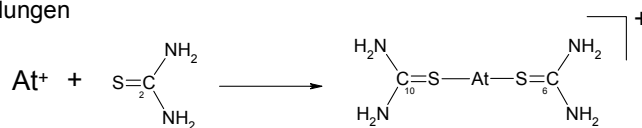
11) Die Chemie der künstlichen und radioaktiven Elemente (8)

Astat

- schwerstes Element der VII. Hauptgruppe
- praktisch keine natürliche Vorkommen (At-Isotope in den natürlichen Zerfallsreihen: Halbwertszeiten < 10 sec)
- 1940 von Corson, Mackenzie und Segre entdeckt
- künstliche Synthese durch Beschuss von ^{209}Bi mit α -Teilchen
- langlebigstes Isotop ^{210}At : 8.1 h

Chemie

- Ähnlichkeit zu Iod, aber Bevorzugung kationischer Spezies
- Oxidationsstufen: -1, 0, +1, +3, +5, +7
- At^+ -Kationen bilden Komplexe mit Thioharnstoff und „Interhalogen“-Verbindungen

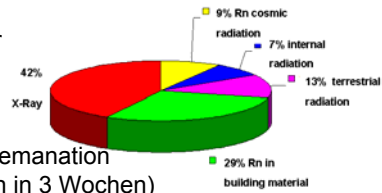


137

11) Die Chemie der künstlichen und radioaktiven Elemente (9)

Radon

- schwerstes Edelgas ohne stabile Isotope
- kommt in allen natürlichen Zerfallsreihen vor
- Hauptquelle natürlicher Radioaktivität
- Isotope von ^{200}Rn bis ^{226}Rn
- langlebigstes Isotop ^{222}Rn : 3.8 Tage
- Synonyme: Triton, Thoron, Actinon, Radiumemanation
- Hauptquelle: ^{226}Ra (1g Ra ergibt $0,64\text{cm}^3$ Rn in 3 Wochen)



Radonchemie

- schwerstes Edelgas → beste Polarisierbarkeit
- sollte noch reaktiver als Xenon sein

Franzium

- schwerstes Alkalimetall ohne stabile Isotope
- Entdeckung 1939 (Marguerite Perey)
- Vorkommen in der natürlichen Actinium-Zerfallsreihe
- Gesamtvorkommen in der Erdkruste: ca. 15 g
- Isotope von ^{201}Fr bis ^{229}Fr (langlebigstes Isotop ^{212}Fr : 24 min)

138

11) Die Chemie der künstlichen und radioaktiven Elemente (10)

Radium

- schwerstes Erdalkalimetall, Schlüsselement bei der Entwicklung der Radiochemie
- 1898 von Pierre und Marie Curie entdeckt (Isolation von 1g RaCl_2 aus einigen Tonnen Pechblende (Uranmineral))
- kommt zusammen mit Uran vor (Zerfallsprodukt): 1 mg Ra pro 3 kg U
- Isotope: ^{206}Ra bis ^{230}Ra
- langlebigstes Isotop: ^{226}Ra (1600a)

Actinium

- Element der 3. Nebengruppe ohne stabile Isotope
- 1899 von A. Debierne in Uranmineralien entdeckt
- natürliches Ac (^{227}Ac) ist ein β^- -Strahler (Halbwertszeit: 21.77 a) mit stark γ -radioaktiven Zerfallsprodukten (schwer handhabbar)
- reines Ac-Metall leuchtet im Dunklen

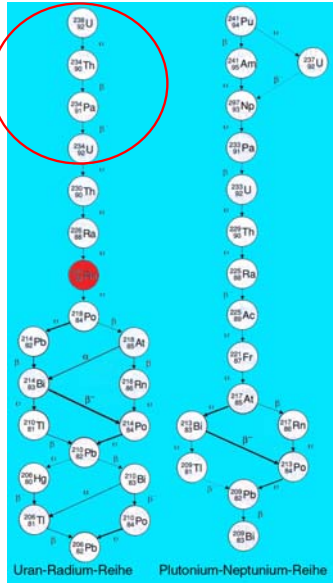
Actiniumchemie

- typische Oxidationsstufe: „+3“
- Chemie ist sehr ähnlich zur Lanthanchemie

139

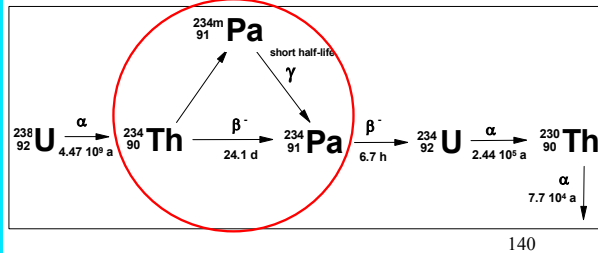
11) Die Chemie der künstlichen und radioaktiven Elemente (11)

Protactinium



Teil der Uranzerfallsreihe, ist für einen Laborversuch gut geeignet:

- ^{238}U (99.27% natürliche Häufigkeit) zerfällt in ^{234}Th (Halbwertszeit: 4.4×10^9 a, α -Zerfall)
- ^{234}Th ist selbst radioaktiv und zerfällt in ^{234}Pa (Halbwertszeit 24.1 d, β^- -Zerfall)
- dieser Zerfall durchläuft einen metastabilen Zustand mit einer eigenen Halbwertszeit (das metastabile Kernisomer $^{234\text{m}}\text{Pa}$, ein γ -Strahler)
- dieser γ -Strahler ist die radioaktive Substanz, die nahezu als einzige des Versuchs messbar ist



140

11) Die Chemie der künstlichen und radioaktiven Elemente (12)

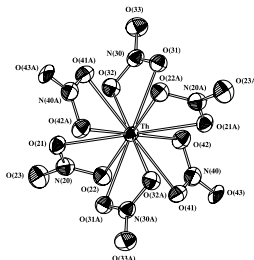
Thorium

- Actinoidenelement ohne stabile Isotope
- chemisch mit den Lanthanoiden verwandt (natürliches Vorkommen in Monazit)
- 1828 von Berzelius in Thorit (norwegisches Mineral) entdeckt
- Thoriumisotope von ^{213}Th bis ^{236}Th (langlebigstes Isotop ^{232}Th : 1.4×10^{10} a)
- Anwendung in Spezialkeramik

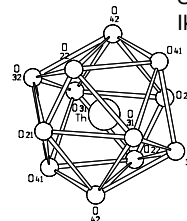
Thoriumchemie

- typische Oxidationsstufe „+4“
- gut erforschte ‚Anorganische Chemie‘ (ThO_2 , ThCl_4 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$) und Koordinationschemie durch die gute Verfügbarkeit des Isotops ^{232}Th aus natürlichen Quellen
- großes Ion mit hoher Ladung \rightarrow Chemie hoher Koordinationszahlen

z.B. Koordinationszahl
12 in $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$



Stark verzerrtes
Icosaeder



11) Die Chemie der künstlichen und radioaktiven Elemente (13)

Uran

- wichtigstes Actinoidenelement
- 1789 von Klaproth im Mineral Pechblende entdeckt
- natürliches Element mit der höchsten Massenzahl (mit der Ausnahme seiner Zerfallsprodukte Np und Pu)
- Isotope ^{225}U bis ^{242}U (langlebigstes Isotop ^{238}U : 4.4×10^8 a)
- wichtig als Kernbrennstoff in Kernkraftwerken

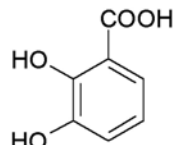
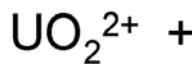
Uranchemie

- häufige Oxidationsstufen: „+3“, „+4“, „+5“ und „+6“
- komplizierte Koordinationschemie mit unterschiedlichen Spezies in verschiedenen Oxidationsstufen
- Halogenide: UF_6 (farblos, flüchtige Verbindung mit großer Bedeutung für die Isotopentrennung durch Gasdiffusion), UCl_6 (grün), UCl_5 (braun), UCl_4 (grün), UF_3 (violett)
- Uranylkomplexe mit linearen $\text{U(VI)}\text{O}_2^{2+}$ Ionen
- ausgeprägte Tendenz zur Bildung mehrkerniger Aggregate durch Kondensation über O-, OH- or OH_2 -Brücken

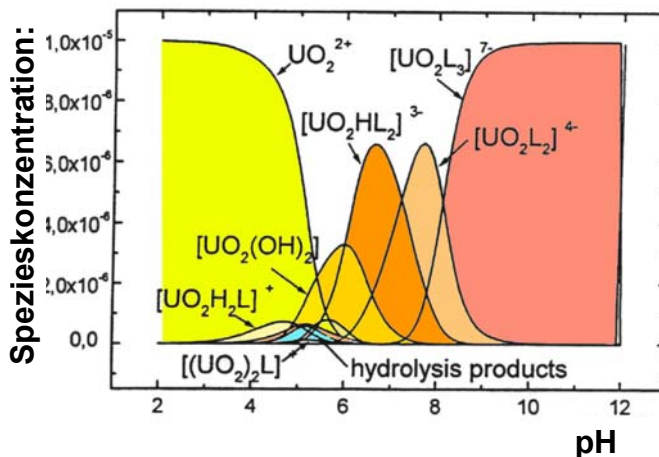
142

11) Die Chemie der künstlichen und radioaktiven Elemente (14)

Reaktion:



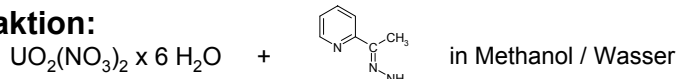
Berechnete Speziesverteilung:



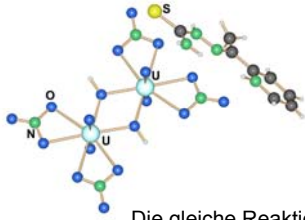
143

11) Die Chemie der künstlichen und radioaktiven Elemente (15)

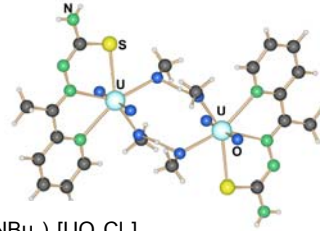
Reaktion:



ohne Hilfsbase



nach Zugabe von NEt₃



Die gleiche Reaktion ausgehend von (NBu₄)₂[UO₂Cl₄]

