

RC-08



3. Analytik und Chemie radioaktiver Elemente und Isotope

3.1 Altersdatierung (^{14}C -Methode)

Radiometrische Altersbestimmung (allg.)

Die Atome radioaktiver Isotope, beispielsweise Uran (U) und Thorium (Th), zerfallen gesetzmäßig zu nichtradioaktiven Isotopen. Von 327 natürlich vorkommenden Isotopen sind 55 radioaktiv, 10 davon Halbwertzeiten im Bereich des Erdalters

Bei der radiometrischen Altersbestimmung wird das Mengenverhältnis Mutter- zu Tochterisotop in einem Mineral festgestellt.

Das Ergebnis bedarf sorgfältiger geologischer Interpretationen, denn nur unter günstigen Bedingungen ist das radiometrische Alter der Mineralien gleich dem Alter der Gesteine.

Dieses radiometrische Alter kann die primäre Bildung aus einem Magma sein, aber auch eine spätere metamorphe Umwandlung oder eine Beeinflussung durch gebirgsbildende Vorgänge sein.

- Radiocarbonmethode

- Kalium-Argon-Methode (Umwandlung K-40 zu Ar-40 und Ca-40, bis 100000 a)
- Rubidium-Strontium-Methode (Rb-87 zu Sr-87, älteste Gesteine)
- Methoden mit Blei (U, Th - Zerfallsreihen, Pb-206 zu 207 Verhältnis; Zirkone)

Umwandlungsgesetz (Zerfallsgesetz)

Wdh \therefore Grundlage der Methode

Bei großer Anzahl von Kernen kann man angeben, wie viele Umwandlungen sich im Zeitintervall ereignen

- Zum Zeitpunkt t , in einheitlicher Substanz N Atome, dann wandeln sich im Zeitintervall dt im Mittel

$$dN = -\lambda N dt \quad \text{um.}$$

λ =Umwandlungskonstante

Die Integration ergibt:

$\ln N(t) - \ln N(0) = -\lambda t$, daraus folgt das exponentielle Umwandlungsgesetz

$$N(t) = N(0) e^{-\lambda t}$$

$N(t)$ = Zahl der Atome zur Zeit t

$N(0)$ = Ausgangszahl zur Zeit $t = 0$

- Im gleichen Zeitintervall wandelt sich stets die gleiche Anzahl der Teilchen um
- Die Zeit, in der die Anzahl der Atome jeweils auf die Hälfte abnimmt:

$$T_{1/2} = \ln 2 = \ln 2 / \lambda = 0,6931 / \lambda \quad \text{Halbwertszeit}$$

Kohlenstoffisotope

Isotope	% Gehalt	HWZ
Kohlenstoff-12	98,1	stabil
Kohlenstoff-13	1,1	stabil
Kohlenstoff-14	$< 10^{-9}$	5730 a

Altersbestimmungsmethoden mit radioaktivem Kohlenstoff wurden von dem amerikanischen Chemiker Willard Frank Libby und seinen Mitarbeitern 1946 entwickelt. Diese eignen sich für Datierungen in der Archäologie, der Anthropologie, der Ozeanographie, der Boden- und Gesteinskunde.

Grundlagen der ^{14}C -Methode

Grundlagen:

In Atmosphäre wird aus dem Stickstoffisotop $^{14}_7\text{N}$ laufend $^{14}_6\text{C}$ gebildet:

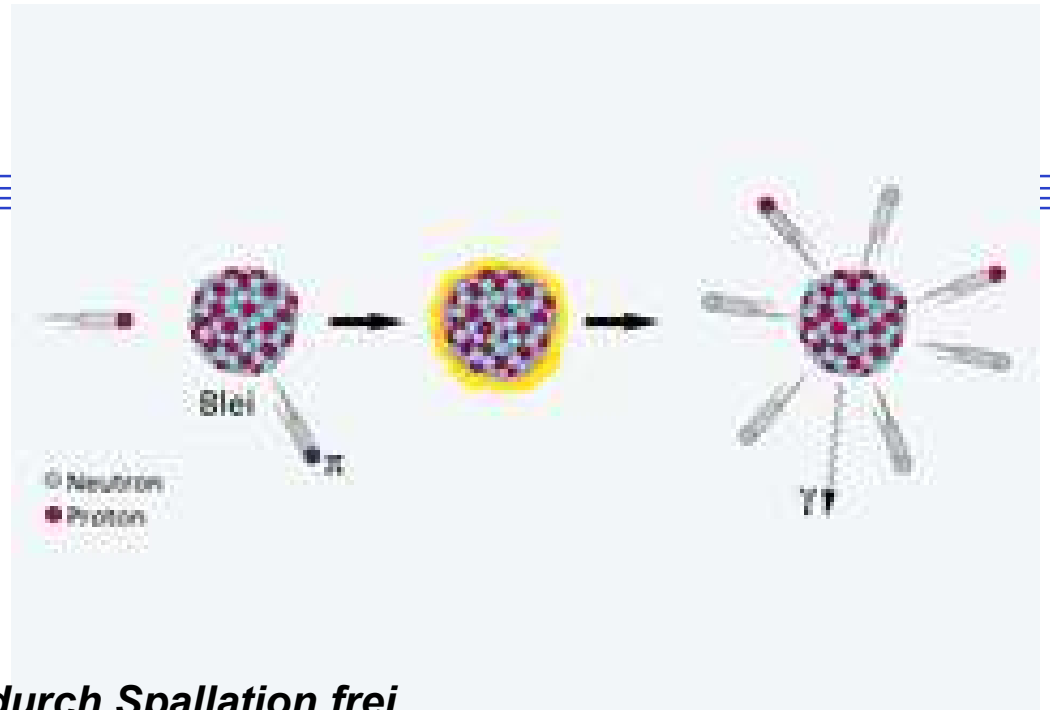


- β -Strahler mit **Halbwertszeit von 5730 Jahren**, gelangt als CO_2 über die Photosynthese in die Pflanzen und über die Nahrungskette in Tiere und Menschen,
- Zahlenverhältnis von ^{14}C - zu ^{12}C -Kernen $1 : 10^{12}$, bei lebenden Organismus entspricht dies pro Gramm Kohlenstoff 15,3 Zerfälle pro Minute,
- wenn Stoffwechsel (Pflanze, lebender Organismus) beendet ist, sinkt demgemäß der ^{14}C -Anteil durch radioaktive Umwandlung:
$$^{14}_6\text{C} \longrightarrow ^{14}_7\text{N} + ^0_{-1}\text{e}$$
- über den ^{14}C -Rest lässt sich das Alter bestimmen

Kosmische Strahlung

- Bildung von Neutronen -

- | | |
|-----------------|-------|
| - Protonen | 93,0% |
| - Heliumkerne | 6,3% |
| - Schwere Kerne | 0,7% |



Kosmische Strahlung setzt Neutronen durch Spallation frei

- Spallation

Atomkern wechselwirkt mit Projektil (n, p, anderen Kernen, Elementarteilchen) hoher kinetischer Energie (100 MeV), Energie kosmischer Protonen kann bis 10¹⁴ MeV betragen

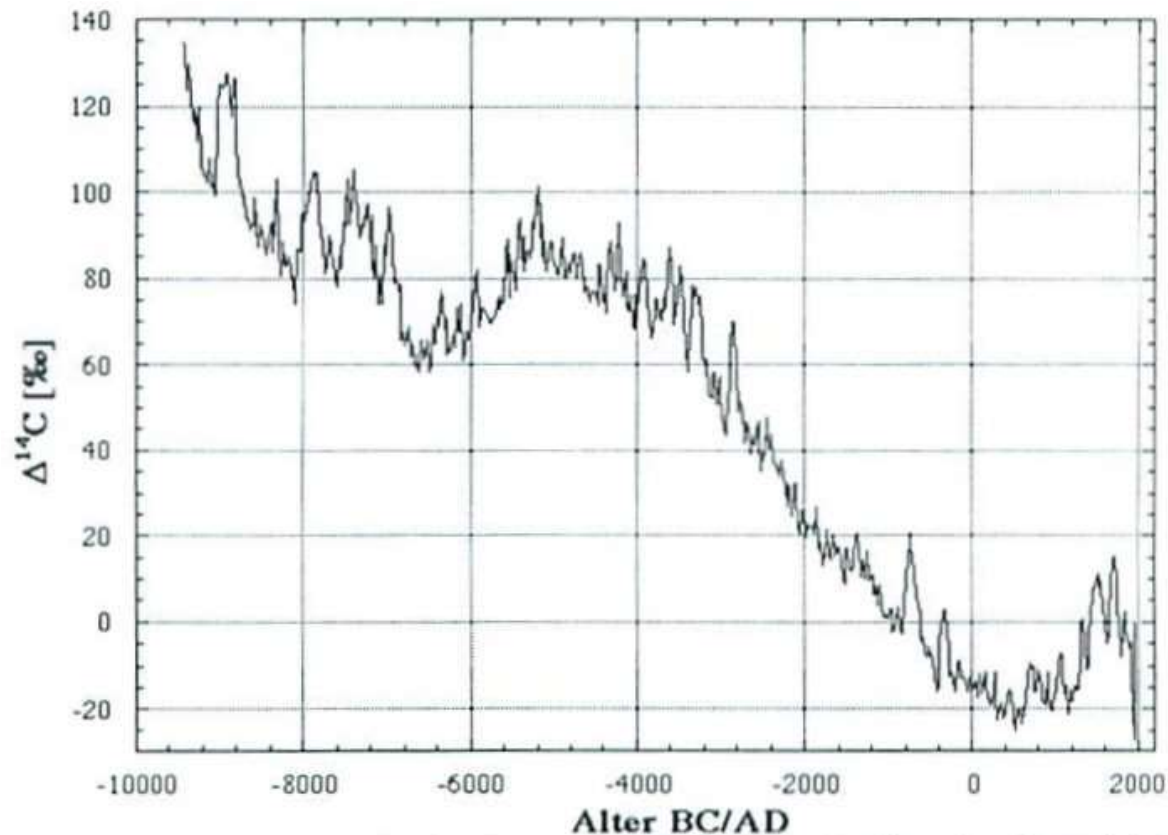
Atomkern wird zerschmettert -> u.a. Neutronen, Protonen verlassen Targetkern, auf Erde gelangen nur Reaktionsprodukte

Wichtigste Radionuklide, die durch kosmische Strahlung erzeugt werden sind:
Tritium, Beryllium-7, Kohlenstoff-14, Natrium-22

- auch (α , n) – Reaktionen sind durch kosmische Teilchen möglich

(N, C, O, F, Na, Mg, Al, Si)-

Änderung der atmosphärischen C-14-Konzentration in den letzten 10000 Jahren



(BC = Before Christ, AD = Anno Domini) bestimmt durch Messungen an Baumringen

$\Delta\text{C-14}$ bedeutet dabei die Abweichung der C-14-Konzentration von einem Standardwert in Promille. Der Standardwert beträgt dabei $1.2 \cdot 10^{-12}$ (Niklaus 1993)

Beispiel für Altersbestimmung nach der ^{14}C -Methode

Messung eines Holzstückes:

- pro Gramm Kohlenstoff 8 Zerfälle pro Minute
(*Messzeitpunkt*)
- Zahlenverhältnis von ^{14}C - zu ^{12}C -Kernen 1 : 10^{12} , bei lebenden Organismus pro Gramm Kohlenstoff 15,3 Zerfälle pro Minute
- *Wieviel Zerfälle zum Zeitpunkt des Holzeinschlags?*

N_0 Zerfälle, heute nur noch $N(t)$ Zerfälle

$$N(t) = N_0 \cdot 8/15,3$$

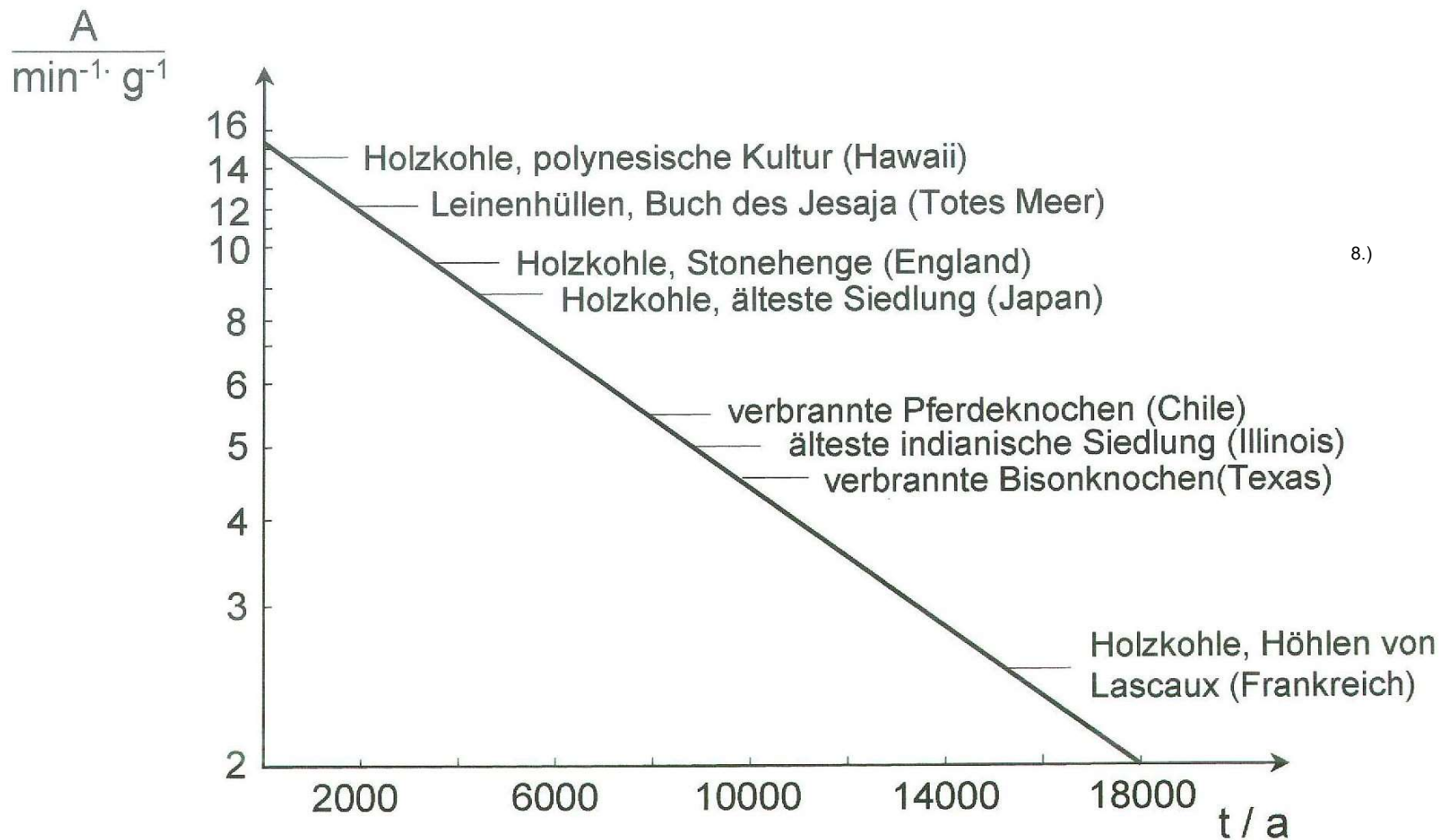
$$\ln N(t) = \ln N_0 - \lambda \cdot t = \ln N_0 - \ln 2/T \cdot t$$

$$\lambda \cdot t = \ln 2$$

$$\ln N_0 - \ln N(t)/\ln 2 \cdot T = \ln N_0/\ln N(t)/\ln 2 \cdot T$$

$$= \ln 15,3/8/\ln 2 \cdot 5730 \text{ a} = \underline{\underline{5360 \text{ a}}}$$

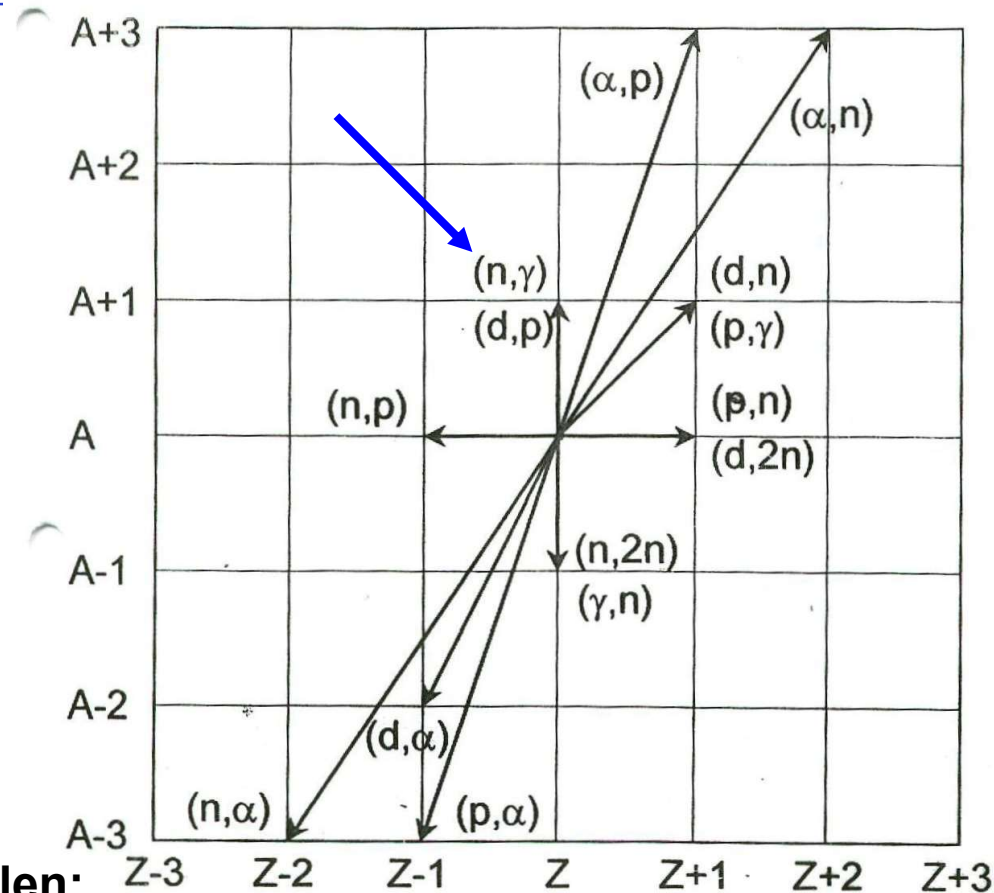
Altersbestimmung nach der ^{14}C -Methode, Beispiele



Genauigkeit ± 30 bis 40 a

3.2 Neutronenaktivierungsanalyse

Änderung von Nukleonenzahl und Ordnungszahl bei den wichtigsten Kernreaktionen („Reaktionsspinne“)



8.)

Neutronenquellen:

Reaktor: Spaltung von ^{235}U

Beschleuniger: (p,n)-Reaktionen z.B.: $^7\text{Li} + p = ^7\text{Be} + n$; Spallationsneutronenquellen

Cf-Quellen: Isotop ^{252}Cf , Spontanspaltung, 1 µg strahlt dabei pro Sekunde 2,314 Millionen Neutronen ab. Es wird daher ausschließlich für mobile, tragbare und dabei starke Neutronquelle eingesetzt; hierzu wird es in Form von Cf_2O_3 bereitgestellt.

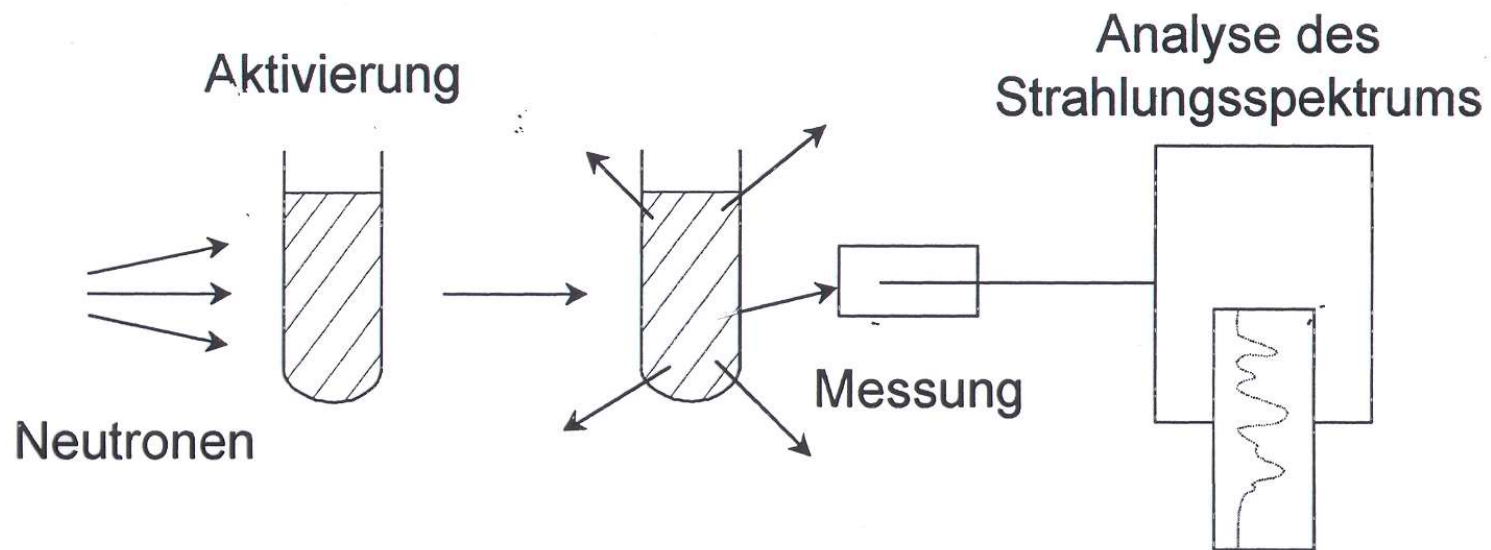
Aktivierungsanalyse

- Verfahren zur Bestimmung der Massen einzelner Elemente
- Bildung von radioaktiven Kernen durch Kernreaktion bei Bestrahlung
- Messung der ausgesandten Kernstrahlung
(Eigenschaften - qualitative Aussage, Intensität quantitative Aussage)
- aufwendige Bestrahlungstechnologie
- die zu bestimmenden Elemente können in Proben und Standard in verschiedenen Formen vorliegen
- auch chemische Trennungen zur Reduzierung des Untergrundes möglich
(inaktive Verunreinigungen wirken sich nicht auf Analyseergebnis aus)
- Eignung insbesondere für Bestimmungen von seltenen Elementen in Bulkmaterialien
(seltene Erden in Gesteinen, Schwermetalle in Reinstsilicium z.B.)
- sehr niedrige Nachweisgrenzen

Arbeitsgänge der Aktivierungsanalyse

- **Bestrahlungsplanung**
(Zeit, Kernreaktionen, Nebenreaktionen, Messkonzept ...)
- **Probennahme und -vorbereitung, Verpacken mit Standards in Bestrahlungsbehälter**
- **Bestrahlung**
(Reaktor, Beschleuniger, Isotopenneutronenquelle)
- **Probenentnahme, Reinigung der Probenoberflächen, chem. Abtrennung, Herstellung Messproben**
- **Messung, Auswertung, Interpretation**

Prinzip der Aktivierungsanalyse



Aktivierungsgleichung

Bildungsrate des Nuklids B

$$\frac{dN_B}{dt} = \sigma \cdot \phi_x \cdot N_A$$

Nach Integration

$$N_B(t) = \frac{\sigma \cdot \phi_x \cdot N_A}{\lambda} \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

Nettobildungsrate von B

$$\frac{dN_B}{dt} = \sigma \cdot \phi_x \cdot N_A - \lambda \cdot N_B$$

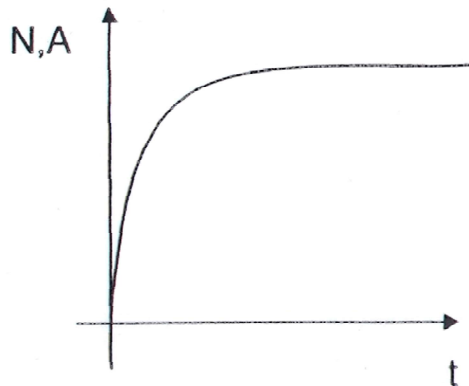
Aktivierungsgleichung

$$A_B(t) = \sigma \cdot \phi_x \cdot N_A \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

A_B Aktivität des erzeugten Nuklids am Ende der Bestrahlung

Wartezeitkorrektur
 T_w : Faktor $e^{-\lambda t_w}$

$$N_A = mH / Am_u$$



Wenn die Bestrahlungsdauer die Hälfte der Halbwertszeit des gebildeten Nuklids beträgt, wird die Hälfte der maximal erreichbaren Aktivität (Sättigungsaktivität) erhalten. Nach ca. 10 Halbwertszeiten wird die Sättigungsaktivität erreicht.

$$A_B(t) = \sigma \cdot \phi_x \cdot N_A$$

σ Wirkungsquerschnitt
 Φ Fluss an Geschossteilchen $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
 N_A aktivierbare Targetkerne
 λ Umwandlungskonstante

H relative Häufigkeit
 m_u atomare Masseneinheit
A rel. Atommasse
M Masse der Probe

NAA: Aktivierungsdauer

Für Bestrahlungszeiten $t \gg T_{1/2}$ wird die Sättigungsaktivität erreicht, Allerdings nimmt auch die Begleitaktivität zu.

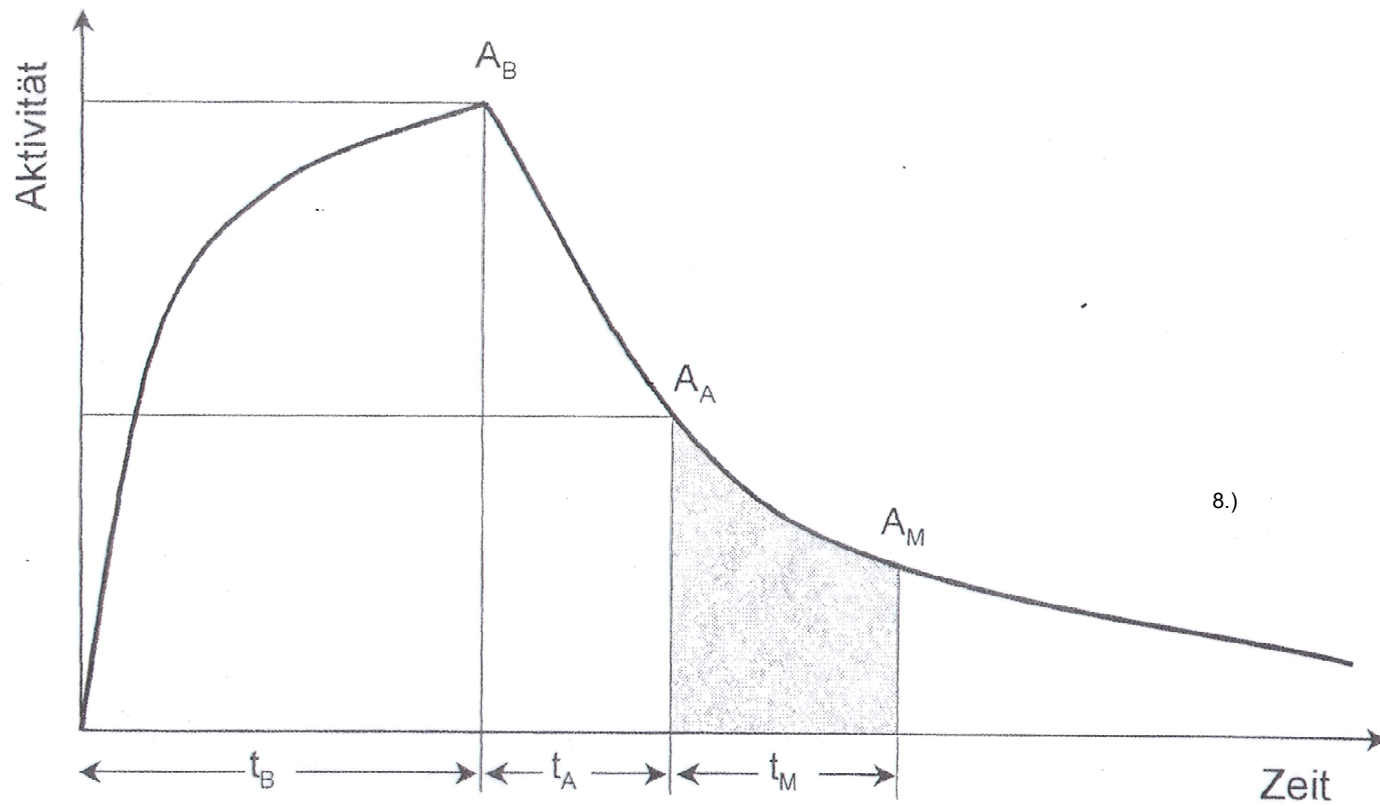
- Kurzlebige Aktivierungsprodukte: kurz aktivieren, dann messen → Verminderung unnötiger Begleitaktivität. Eine Verbesserung der Nachweisgrenze kann durch zyklische Bestrahlung und Aufaddieren aller Spektren erreicht werden.
- Langlebige Aktivierungsprodukte: lang aktivieren, kurzlebige Begleitaktivität zerfallen lassen (Abklingzeit), dann messen → Untergrundreduktion

→ durch Variation von Bestrahlungs-, Abkling- und Messzeiten lassen Sich viele Elemente aus der gleichen Probe bestimmen

Häufige Begleitaktivitäten: ^{24}Na ($T_{1/2} = 15 \text{ h}$); ^{38}Cl ($T_{1/2} = 37 \text{ min}$)

C, N, O, H, Si sind schwer aktivierbar bzw. bilden kurzlebige Aktivierungsprodukte und stören daher in der Regel nicht.

Aktivität während der Bestrahlung t_B , Abklingzeit t_A und Messung t_M



NAA - Auswertung

Auswertung:

- *qualitative Analyse*

* **Identifizierung der Nuklide**

Zuordnung einzelner Peaks zu Komponenten, chem. Trennung Zerfallsschema
Gammastrahlungsspektrum, bei mehreren Peaks sowohl Energie als auch
Intensitätsverhältnisse, Zusatzinformation Halbwertszeit

* **Elementidentifizierung**

nicht Nuklidaktivität bedenkenlos Element zuordnen, es können bestimmte
Nuklide aus verschiedenen Elementen gebildet werden

$^{31}\text{P} (n,y) ^{32}\text{P}$; $^{32}\text{S} (n,p) ^{32}\text{P}$; $^{35}\text{Cl} (n,\alpha) ^{32}\text{P}$

bei Aktivierung werden aus einem Element oft mehrere Nuklide gebildet

$^{30}\text{Si} (n,y) ^{31}\text{Si}$; $^{28}\text{Si}(n,p) ^{28}\text{Al}$; $^{30}\text{Si} (n,\alpha) ^{27}\text{Mg}$

* Störreaktionen mit betrachten z.B. Ausbeute

- *quantitative Analyse*

* **Relativmethode:**

bei gleichen Versuchsbedingungen Proportionalität zwischen
Masse m in Probe und Masse m_{st} im Standard

* **Komparatormethode**

um nicht für jedes Element einen Standard bestrahlen zu müssen spezifische
Zählraten des zu bestimmenden Elements und eines Bezugselementes
(Komparator) in Verhältnis setzen

Nachweisgrenzen der Aktivierungsanalyse mit Reaktorneutronen

Nachweisgrenze in g	Elemente
10^{-15}	Eu
10^{-14}	In, Dy
10^{-13}	Mn, Sm, Ho, Lu, Re, Ir, Au
10^{-12}	Na, Ar, V, Co, Cu, Ga, As, Br, Kr, Rh, Pd Ag, I, Cs, La, Pr, Yb, W
10^{-11}	Al, Cl, K, Sc, Ge, Se, Y, Sb, Xe, Ba, Gd, Tb, Er, Tm, Pt, Os, Hf, Ta, Hg, Th, U
10^{-10}	Si, P, Cr, Ni, Zn, Sr, Nb, Ru, Cd, Sn, Te, Ce, Nd
10^{-9}	F, Ne, Mg, Ti, Rb, Mo, Tl, Bi,
10^{-8}	S, Ca, Zr, Pb
10^{-7}	Fe

- Bedingungen: 1. Mindestaktivitäten A_{\min} für den Nachweis: 5 Bq für $T_{1/2} > 30$ min; 20 Bq für $1 \text{ min} < T_{1/2} < 30$ min,
50 Bq für $1 \text{ s} < T_{1/2} < 1 \text{ min}$
2. Neutronenflussdichten ϕ : langsame Neutronen $\approx 5 \times 10^{17} \text{ m}^{-2} \times \text{s}^{-1}$, mittelschnelle Neutronen $\approx 10^{16} \text{ m}^{-2} \times \text{s}^{-1}$
3. Bestrahlungszeit $t_B = 24 \text{ h}$

3.3 Indikatormethoden

Indikatormethoden in der Analyse

- Isotopenverdünnungsanalyse I

Grundlage:

wird insbesondere dort eingesetzt, wenn quantitative Abtrennung des gesuchten Elements oder seiner Verbindungen nicht möglich ist, die quantitative Abtrennung wird umgangen; an deren Stelle tritt die Abtrennung einer beliebigen Menge in reiner Form

Anwendung:

z.B. quantitative Trennung schwierig zu trennender Gemische von Naturstoffen, Bestimmung der Verteilung von Katalysator-Pt in der Umwelt durch massenspektrometrische IVA

Vorgang:

Substanz, die ein Radionuklid in einer beliebigen Form enthält, wird mit der zu bestimmenden, chemisch gleichartigen Substanz, die ein isotope, aber inaktives Nuklid enthält sehr sorgfältig gemischt, es erfolgt die Abtrennung eines Teils des Gemisches (muss nicht quantitativ sein) durch Überführung in andere Phase (Fällung, Extraktion, Ionenaustausch). Die spezifischen Aktivitäten vor und nach der Mischung werden ermittelt, zur Auswertung wird Aktivitätsverhältnis benötigt.

Indikatormethoden in der Analyse

- Isotopenverdünnungsanalyse II

Bestimmung:

- spezifische Aktivität des zugegebenen Stoffes:

$$A_2 = N/m_2 \quad [\text{lpn/mg}]$$

A_2 = spezifische Aktivität des zugegebenen Stoffes [lpn/mg]

N = eingebrachte Radioaktivität [lpn]

m_2 = Masse des zugegebenen Stoffes [mg]

- spezifische Aktivität des zu bestimmenden Stoffes:

$$A_1 = N/m_1 + m_2 \quad [\text{lpn/mg}]$$

A_1 = spezifische Aktivität des zu bestimmenden Stoffes

N = eingebrachte Radioaktivität [lpn]

m_1 = Masse des zu bestimmenden Stoffes [mg]

m_2 = Masse des zugegebenen Stoffes [mg]

- Gesuchte Stoffmenge:

$$m_1 = [A_2/A_1 - 1] m_2 \quad [\text{mg}]$$

Indikatormethode in der Analyse

- Isotopenaustausch

- Bestimmung

beruht auf dem Isotopenaustausch zwischen der zu bestimmenden Verbindung AX und einer anderen Verbindung *AY, die zugesetzt wird



nach Einstellung des Gleichgewichtes werden die beiden Verbindungen wieder getrennt (Extraktion, Verdampfen)
im Gleichgewicht ist spezifische Aktivität in beiden Verbindungen gleich

$$A_s = A_x/m_x = A_1/m_1$$

daraus folgt für die unbekannte Menge:

$$m_x = A_x/A_1 \times m_1$$

Isotopenaustausch

- Beispiel

- Bestimmung von geringsten Mengen Chlorid im Wasser:

Zusatz von ^{36}Cl -markierter Salzsäure,
Austauschgleichgewicht stellt sich sofort ein,
Lösung zur Trockene eindampfen,
Aktivität im Rückstand messen,
wenn keine weitere chemische Reaktion im Wasser gilt:

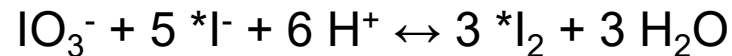
$$m_{\text{Cl}} = A_{\text{Cl}}/A_1 \times m_1$$

Indikatormethoden in der Analyse

- Weitere Methoden

- Freisetzung von Radionukliden

Aktivität des freigesetzten Radionuklids als Maß für die Menge des Reaktionspartners:



¹³¹Iodidlösung, I₂ wird in Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, Bestimmung der Menge an Protonen bestimmbar

- Radiometrische Titration

Endpunktbestimmung radiometrisch, zu diesem Zweck ist die vorgelegt Lösung oder die Titrationslösung oder der Indikator mit einem Radionuklid markiert
Extraktionsmethode, komplexometrische oder Redox-Ttation, Fällungstitration

- auch für Bestimmungen:

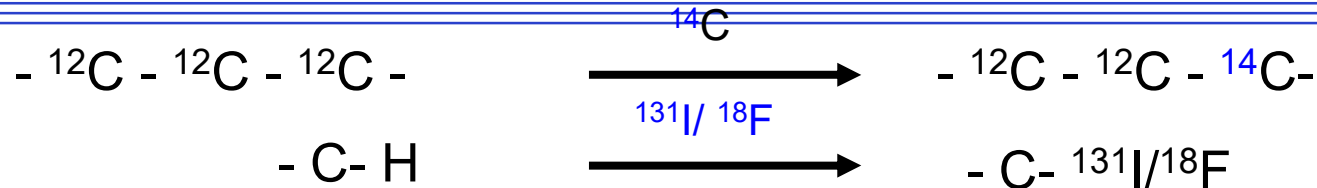
von Gleichgewichten, Kinetische Untersuchungen, Aufklärung von Mischprozessen

3.4 Tracertechnik und Markierung

Wichtige Parameter für die Markierung

- Art des Nuklids mit der Verbindung markiert ist
- Position der Markierung, auch Doppelmarkierung möglich
- Spezifische Aktivität, Isotopenverhältnis Bq/mmol
- Reinheit der markierten Verbindung
chemische und radiochemische Reinheit

Markierung von Verbindungen mit Radionukliden



- Tracermethode ist eine radiochemische Technik:

ein inaktives Atom wird durch ein radioaktives Atom des selben Elements ersetzt

* *isotope Markierung:*

(z.B. in einer organischen Verbindung Ersatz von ^{12}C durch ^{14}C , oder in KMnO_4 Ersatz von $^{55}\text{Mn}^{+7}$ durch $^{56}\text{Mn}^{+7}$)

* *nicht-isotope Markierung:*

(Zusatz radioaktiver Lösungen zu Mischprozessen, Verweilzeituntersuchungen, Markierungen mit I, Ersatz von H in organischen Verbindungen z.B.)

Vorteil: durch Messung der Strahlung bessere Verfolgung von Prozessen: Transport/Diffusion, des Reaktionsweges, der Synthese oder Degradation von Verbindungen, von Stoffwechselprozessen, Korrosionsprozesse, Abrieb von Stoffen, nuklearmedizinische Präparate (Diagnose und Therapie)

Wichtig, dass die markierte Verbindung und die untersuchte Substanz (unmarkierte Verbindung) chemisch identisch sind und die Massenänderung die chemische Aussage nicht verändert (^1H -Atom – Tritium ^3H)
(Ausnutzen dieses Effektes bei Isotopentrennung)

Markierung/Synthesen mit ^{14}C

Kohlenstoff-14 ist das wichtigste Leitisotop zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen und zur Herstellung von markierten Verbindungen in der organischen Chemie

Kernsynthese: $^{14}\text{N} (n,p)^{14}\text{C}$ im Kernreaktor

Kernphysikalische Daten: β -Strahler, $T_{1/2} = 5\,640\text{ a}$
 $\beta_{\text{max}} = 156\text{ keV}$

Weiche β -Strahlung: Kernphysikalischer Nachweis nicht einfach, geringe Strahlentoxizität, wenig Strahlenschutz; aber: Gefahr der Inkorporation (!)

Markierungsverfahren:

Ausgangsverbindungen: ^{14}CO , $^{14}\text{CO}_2$ aus $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$,

Apparative Besonderheiten:

Mikrochemie, Spezialgefäße; Spezialtechniken z.B.

Vakuummethoden usw.

Synthese mit Tritium ($T = {}^3\text{H}$) I

Neben dem Kohlenstoff-14 ist Tritium das wichtigste Isotop zur Darstellung von markierten Verbindungen in der organischen Chemie und als Leitisotop bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen.

Kernsynthese: ${}^6\text{Li} (n, \alpha) \text{T}$ im Kernreaktor

Kernphysikalische Daten: β -Strahler, $T_{1/2} = 12,5 \text{ a}$
 $\beta_{\text{max}} = 18,5 \text{ keV}$

Weiche β -Strahlung: Kernphysikalischer Nachweis nicht einfach,
geringe Strahlentoxizität, wenig Strahlenschutz
HWZ (biologisch) = 19 Tage

Synthese mit Tritium ($T = {}^3\text{H}$) II

Markierungsverfahren:

- **WILSBACH-Methode**

(Tritiumgas mit hoher spezifischer Aktivität wird in direkten Kontakt mit der zu markierenden Substanz gebracht)

- **Tritiumrückstoßmarkierung**

(Zu markierende Verbindung und Li werden gemeinsam im Kernreaktor bestrahlt, Rückstoßkern T substituiert H in der beigemengten Verbindung)

- **Austausch mit Tritiumwasser (ohne/mit Katalysator)**

- **Katalytische Hydrierung ungesättigter Verbindungen**

Weitere:

RMgX	+	T_2O	\leftrightarrow	RT	+	MgOTX
CCl_3CHO	+	NaOT	\leftrightarrow	CTCl_3	+	HCOONa
KCN	+	$2 \text{T}_2\text{O}$	\leftrightarrow	TCOOK	+	NT_3
SOCl_2	+	T_2O	\leftrightarrow	SO_2	+	2TCl
TCl	+	RMgX	\leftrightarrow	RT	+	MgXCl
CaC_2	+	$2 \text{T}_2\text{O}$	\leftrightarrow	[TC]-[CT]	+	Ca(OT)_2

Radiopapier- bzw. Radiodünnschicht-Chromatographie

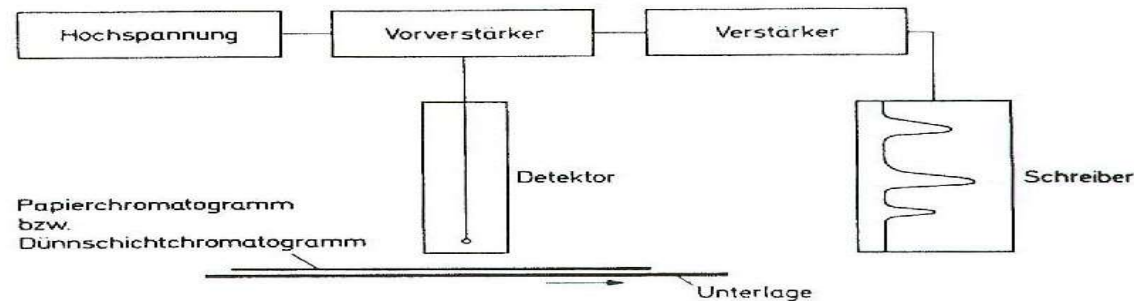


Abb. (6-39) Radiopapier- bzw. Radiodünnschicht-Chromatographie.

titativen Bestimmung von β -Strahlern geringer Energie (z. B. T, C-14). Die Verteilung der Aktivität auf dem Papierchromatogramm oder in der Dünnschicht als Funktion der Laufstrecke kann mit einem Schreiber registriert werden.

Für die Identifizierung von Radionukliden auf Grund der Strahlung eignet sich die γ -Spektroskopie mit Ge(Li)-Detektoren (vgl. Abschn. 6.4) bzw. die α -Spektroskopie mit Si-Halbleiterdetektoren. Ein Blockschaltbild für die γ -Spektroskopie ist in Abb. (6-40) aufgezeichnet.

8.)

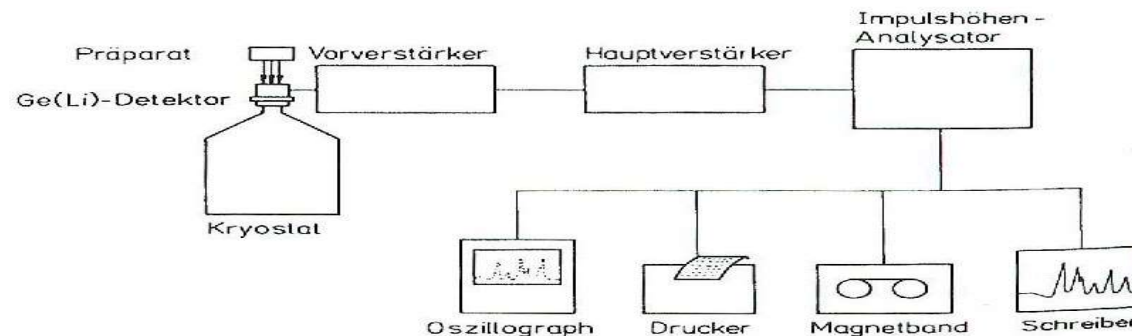


Abb. (6-40) Blockschaltbild für die γ -Spektroskopie

3.5 Strahlenchemie

Strahlenchemie I

- Strahlenchemie beschäftigt sich mit durch ionisierende Strahlung ausgelöste bleibenden chemische Umsetzungen.
- Nutzung von γ -Strahlungsquellen oder Elektronenbeschleuniger

Ausbeute an strahlenchemischer Reaktion wird durch den G-Wert gekennzeichnet:

$$G = d N_c / dW_D$$

dW_D , die auf das Material in einem Volumenelement dV durch Strahlung übertragene Energie

dN_c , die Zahl der im Volumenelement umgesetzten Moleküle oder Ionen Einheit $[100 \text{ eV}]^{-1}$

Fricke-Ferrosulfatdosimeter

- strahlenchemische Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+}
- Zusammensetzung der Lösung 10^{-3} M FeSO_3 ,
 10^{-3} M NaCl , $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, dest. H_2O ,
Dichte 1024 kg/m^3 bei 25°C
- Energiedosisbestimmung 20 bis 400 Gy

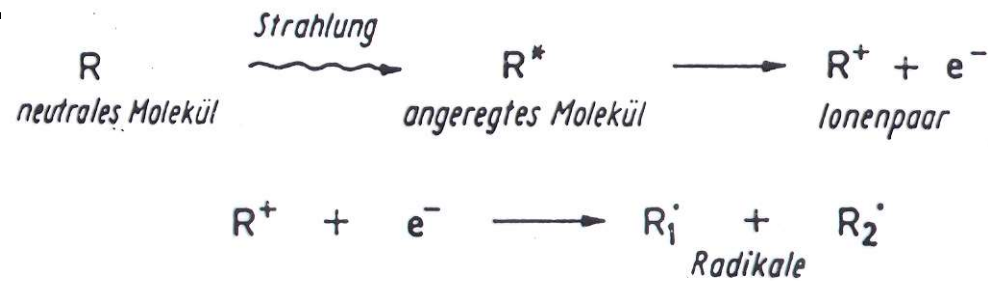
Strahlungsart	Energie in MeV	G in $(100 \text{ eV})^{-1}$
^{60}Co - γ -Strahlung	1,25	$15,6 \pm 0,2$
$^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}^m$ - γ -Strahlung	0,66	$15,6 \pm 0,5$
Röntgenstrahlung	4 bis 20	$15,6 \pm 0,3$
Elektronenstrahlung	2 bis 30	$15,6 \pm 0,3$
Neutronenstrahlung	14,6	$11,5 \pm 1,8$
Protonenstrahlung	19,3	$14,5 \pm 0,6$

Strahlenchemie II

Strahlensynthese

Durch ionisierende Strahlung entstehen angeregte Moleküle, Molekülionen und freie Elektronen.

Durch anschließende Neutralisation positiver Ionen mit Elektronen werden hoch angeregte Moleküle gebildet, die zu sehr reaktionsfähigen Radikalen dissoziieren.



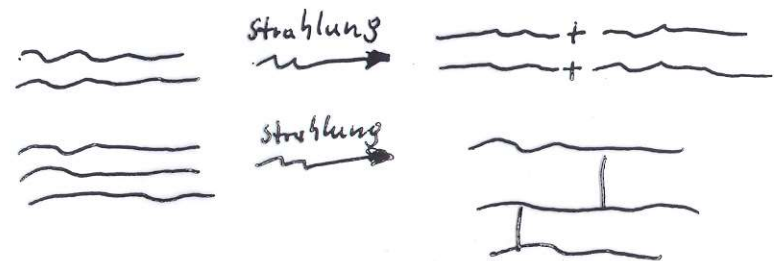
Freie Radikale führen zu chemischen Folgereaktionen

Reaktionen bei niedrigen Temperaturen, reine katalytische

Technische Anwendung z. B.

Strahlenpolymerisation:

- Vernetzung der Makromoleküle (Polyethylen)
- Abbau der Hauptketten (Polytetrafluorethylen)



Strahlentherapie

- Einwirkung ionisierender Strahlung auf biologische Objekte ist mit Energieübertragung verbunden

Grundlage:

ionisierende Strahlung übt schädigende Wirkung auf Gewebe aus
Zelltypen haben aber unterschiedliche Strahlenempfindlichkeit – Zellen mit großer Stoffwechselleistung sind empfindlicher, als Zellen, die sich nur langsam vermehren

Basis für Strahlentherapie von bösartigen Tumoren

- **äußere** $^{60}_{27}\text{Co}$ (energiereiche Strahlung) und **innere** Bestrahlung $^{32}_{12}\text{P}$ z.B. möglich
- Problem genaue Lokalisation
- Bestrahlung mit;
 - Röntgenstrahlung ($U = 300 \text{ kV}$)
 - γ -Strahlung (0,6 - 1,3 MeV)
 - β -Strahlung (0,2 - 1,7 MeV)
 - Elektronenstrahlung
 - Neutronenstrahlung

3.6 Chemie der radioaktiven Elemente (Actinidenchemie)

- Grundlagen

Actinide – Definition, Stellung im PSE

Periodensystem der Elemente

Ordnungszahl	Elementsymbol	Elementname	Gruppe
1	H	Wasserstoff	I
2	He	Helium	VIII
3	Li	Lithium	I
4	Be	Beryllium	II
5	B	Bor	III
6	C	Kohlenstoff	IV
7	N	Stickstoff	V
8	O	Sauerstoff	VI
9	F	Fluor	VII
10	Ne	Neon	VIII
11	Na	Natrium	I
12	Mg	Magnesium	II
13	Al	Aluminium	III
14	Si	Silicium	IV
15	P	Phosphor	V
16	S	Schwefel	VI
17	Cl	Chlor	VII
18	Ar	Argon	VIII
19	K	Kalium	I
20	Ca	Calcium	II
21	Sc	Scandium	III
22	Ti	Titan	IV
23	V	Vanadium	V
24	Cr	Chrom	VI
25	Mn	Mangan	VII
26	Fe	Eisen	VIII
27	Co	Kobalt	VIII
28	Ni	Nickel	VIII
29	Cu	Kupfer	I
30	Zn	Zink	II
31	Ga	Gallium	III
32	Ge	Germanium	IV
33	As	Arsen	V
34	Se	Selen	VI
35	Br	Brom	VII
36	Kr	Krypton	VIII
37	Rb	Rubidium	I
38	Sr	Strontium	II
39	Y	Yttrium	III
40	Zr	Zirkonium	IV
41	Nb	Niob	V
42	Mo	Molybdän	VI
43	Tc	Technetium	VII
44	Ru	Ruthenium	VIII
45	Rh	Rhodium	VIII
46	Pd	Palladium	VIII
47	Ag	Silber	I
48	Cd	Cadmium	II
49	In	Indium	III
50	Sn	Zinn	IV
51	Sb	Antimon	V
52	Te	Tellur	VI
53	I	Jod	VII
54	Xe	Xenon	VIII
55	Cs	Cäsium	I
56	Ba	Barium	II
57	La	Lanthan	III
58	Ce	Cer	III
59	Pr	Praseodym	III
60	Nd	Neodym	III
61	Pm	Promethium	III
62	Sm	Samarium	III
63	Eu	Europium	III
64	Gd	Gadolinium	III
65	Tb	Terbium	III
66	Dy	Dysprosium	III
67	Ho	Holmium	III
68	Er	Erbium	III
69	Tm	Thulium	III
70	Yb	Ytterbium	III
71	Lu	Lutetium	III
72	Hf	Hafnium	IV
73	Ta	Tantal	V
74	W	Wolfram	VI
75	Re	Rhenium	VII
76	Os	Osmium	VIII
77	Ir	Iridium	VIII
78	Pt	Platin	VIII
79	Au	Gold	I
80	Hg	Quecksilber	II
81	Tl	Thallium	III
82	Pb	Blei	IV
83	Bi	Bismut	V
84	Po	Polonium	VI
85	At	Astat	VII
86	Rn	Radon	VIII
87	Fr	Francium	I
88	Ra	Radium	II
89	Ac	Actinium	III
90	Th	Thorium	III
91	Pa	Protactinium	III
92	U	Uran	III
93	Np	Neptunium	III
94	Pu	Plutonium	III
95	Am	Americium	III
96	Cm	Curium	III
97	Bk	Berkelium	III
98	Cf	Californium	III
99	Es	Einsteinium	III
100	Fm	Fermium	III
101	Md	Mendelevium	III
102	No	Nobelium	III
103	Lr	Lawrencium	III
104	Rf	Rutherfordium	IV
105	Db	Dubnium	V
106	Sg	Seaborgium	VI
107	Bh	Bohrium	VII
108	Hs	Hassium	VIII
109	Mt	Meitnerium	VIII
110	Ds	Darmstadtium	I
111	Rg	Roentgenium	II
112	Cn	Copernicium	III
113	Uut	Ununtrium	III
114	Uuq	Ununquadium	IV
115	Uup	Ununpentium	V
116	Uuh	Ununhexium	VI
117	Uus	Ununseptium	VII
118	Uuo	Ununoctium	VIII

Legende:

- Ordnungszahl
- Elementsymbol
- Elementname
- III a, IV a, V a, VI a, VII a, VIII a, I a, II a
- III, IV, V, VI, VII, VIII
- K, L, M, N, O, P, Q
- ← Festes Element
- ← Gasförmiges Element
- ← Flüssiges Element
- ← Radioaktives Element

Kategorien:

- Nichtmetalle
- Alkalimetalle
- Erdalkalimetalle
- Übergangsmetalle
- Metalle
- Halbmetalle
- Halogene
- Edelgase
- Lanthanoide
- Actinoide

HzDR

HELMHOLTZ
ZENTRUM DRESDEN
ROSSENDORF

- The two rows are collectively known as the f-block or f-elements: lanthanides (lanthanoides) / **actinides** (actinoides)
- “Parent” elements lanthanum and actinium are really elements of group three
- The 4f (lanthanides) and 5f (actinides) orbitals play a central role in determining the physical -chemical properties

Actinide – Elektronische Struktur

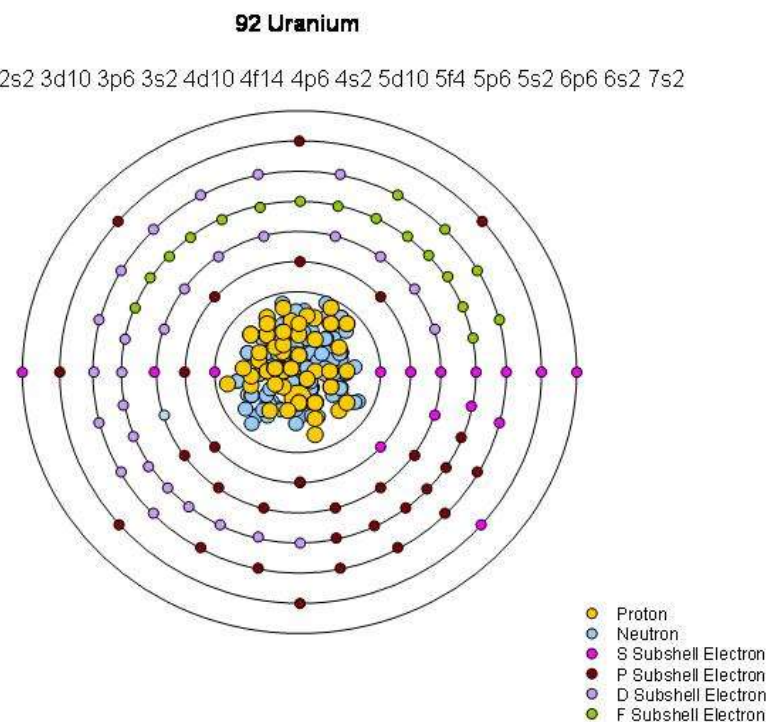
- Electronic configuration of free actinide atoms is difficult to determine:

- * The electronic spectra are very complex
- * In the case of higher actinides difficulties in producing a sufficient number of atoms

Ground electronic configurations of actinides

1s² 2p⁶ 2s² 3d¹⁰ 3p⁶ 3s² 4d¹⁰ 4f¹⁴ 4p⁶ 4s² 5d¹⁰ 5f⁴ 5p⁶ 5s² 6p⁶ 6s² 7s²

Element	Symbol	Atomic number	Electronic configuration
Thorium	Th	90	[Rn]6d ² 7s ²
Protactinium	Pa	91	[Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²
Uranium	U	92	[Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²
Neptunium	Np	93	[Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
Plutonium	Pu	94	[Rn]5f ⁶ 7s ²
Americium	Am	95	[Rn]5f ⁷ 7s ²
Curium	Cm	96	[Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²
Berkelium	Bk	97	[Rn]5f ⁹ 7s ²
Californium	Cf	98	[Rn]5f ¹⁰ 7s ²
Einsteinium	Es	99	[Rn]5f ¹¹ 7s ²
Fermium	Fm	100	[Rn]5f ¹² 7s ²
Mendelevium	Md	101	[Rn]5f ¹³ 7s ²
Nobelium	No	102	[Rn]5f ¹⁴ 7s ²
Lawrencium	Lr	103	[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²



Actinide – Entdeckung, Herstellungsmethode

- Thorium, protactinium and uranium are the only naturally occurring elements
- Other actinides must be synthesized by nuclear reactions
- Now, man-made elements (like Np, Pu, Am, Cm) are detectable as contaminants in nature

Element

Date and method of first synthesis

Discoverer

Thorium

1828. naturally,

J. J. Berzelius

Protactinium

1913. naturally, member of $^{238}_{92}\text{U}$ decay series

K. Fajans, O. Göhring

Uranium

1789. naturally

M. H. Klaproth

Neptunium

1940. Bombardment of $^{238}_{92}\text{U}$ with ^1_0n

E. McMillan et al.

Plutonium

1940. Bombardment of $^{238}_{92}\text{U}$ with ^2_1H

G.T. Seaborg et al.

Americium

1944. Bombardment of $^{239}_{94}\text{Pu}$ with ^1_0n

G.T. Seaborg et al.

Curium

1944. Bombardment of $^{239}_{94}\text{Pu}$ with ^4_2He

G.T. Seaborg et al.

Berkelium

1949. Bombardment of $^{241}_{95}\text{Am}$ with ^4_2He

S.G. Thompson et al.

Californium

1950. Bombardment of $^{242}_{96}\text{Cm}$ with ^4_2He

S.G. Thompson et al.

Einsteinium

1952. Debris of first thermonuclear explosion

S.G. Thompson et al.

Fermium

1952. Debris of first thermonuclear explosion

A. Ghiorso et al.

Mendelevium

1955. Bombardment of $^{253}_{99}\text{Es}$ with ^4_2He

A. Ghiorso et al.

Nobelium

1965. Bombardment of $^{243}_{95}\text{Am}$ with $^{15}_7\text{N}$

A. Ghiorso et al.

Lawrencium

1961-71. Bombardment of mixed isotopes of $^{24x}_{98}\text{Cf}$ with $^{10}_5\text{B}$, $^{11}_5\text{B}$ and of $^{243}_{95}\text{Am}$ with $^{18}_8\text{O}$ etc.

A. Ghiorso et al.

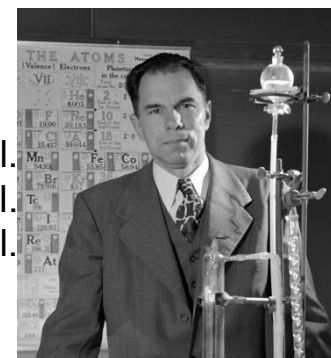
commons.wikimedia.org



M.H. Klaproth

- Uranium -

newworldencyclopedia.org

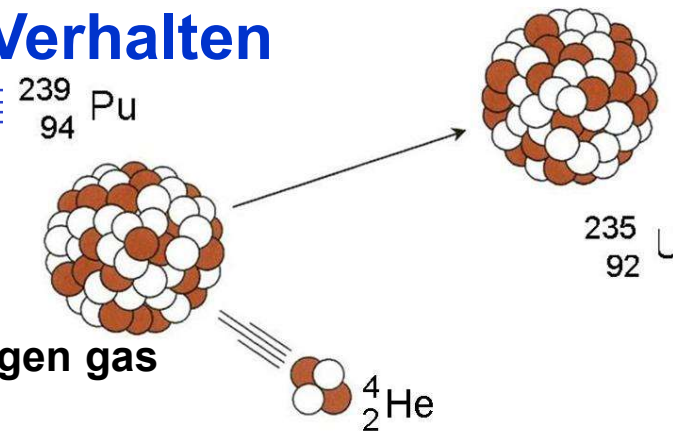


G.T. Seaborg

- Plutonium -

Actinide – Chemisch-physikalisches Verhalten

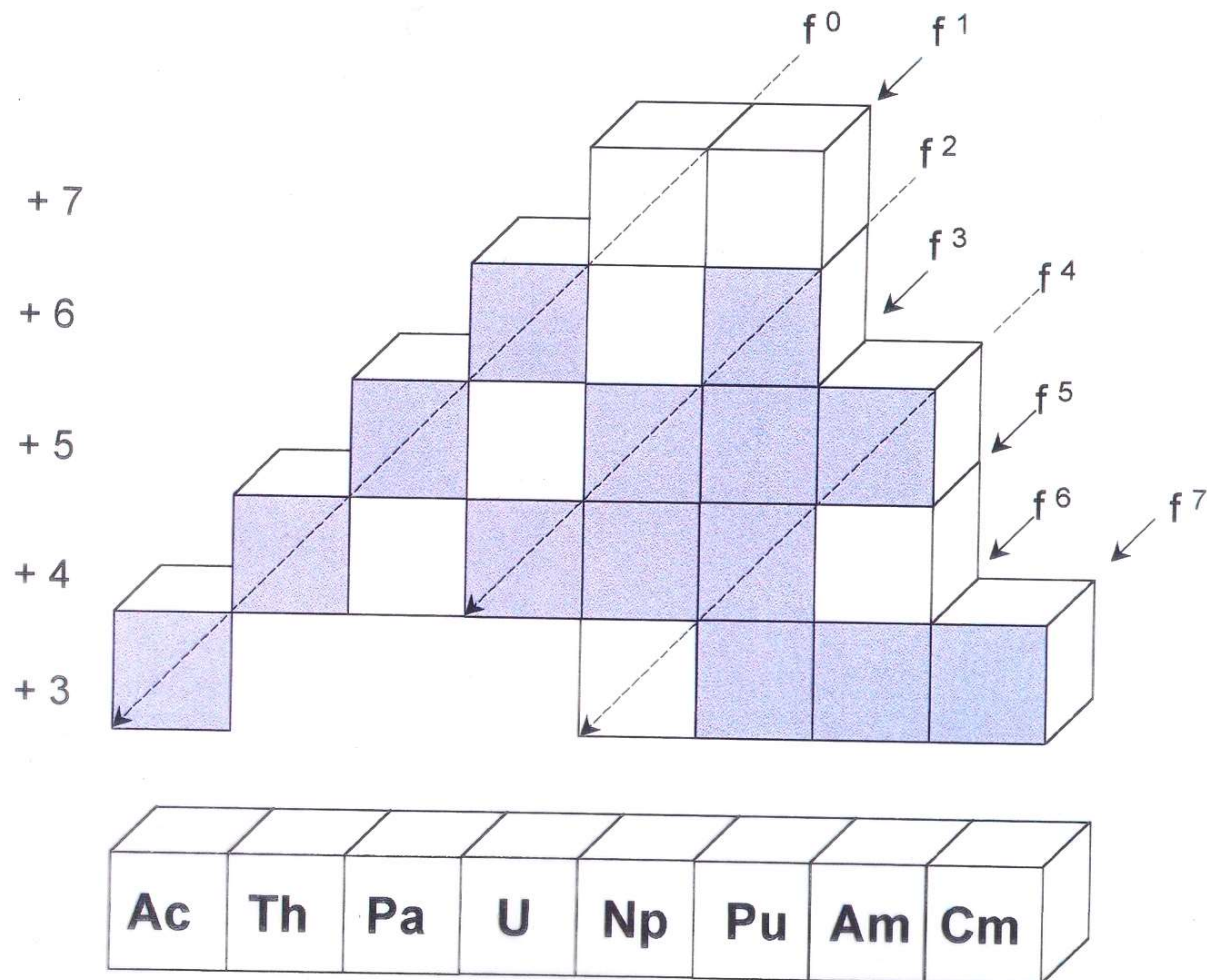
- All are radioactive, mostly α -emitters
- Are highly electropositive
- Metals tarnish readily in air
- Very dense metals with distinctive structures
- React with boiling water or dilute acid to release hydrogen gas
- Combine directly with most nonmetals



11.)

Initial Nuclide	Half Life (y)	Radiation	Daughter Nuclide
Th-232	$1,4 \times 10^{10}$	α	Ra-228
Pa-231	32760	α	Ac-227
U-233	$1,59 \times 10^5$	α	Th-229
U-235	$7,04 \times 10^8$	α	Th-231
U-238	$4,47 \times 10^9$	α	Th-234
Np-237	$2,14 \times 10^6$	α	Pa-233
Pu-238	87,7	α	U-234
Pu-239	24110	α	U-235
Pu-240	6552	α	U-236
Pu-241	14,4	β^-	Am-241
Pu-242	$3,76 \times 10^5$	α	U-238
Am-241	432	α	Np-237
Am-243	7370	α	Np-239
Cm-244	18,1	α	Pu-240
Cm-248	$3,40 \times 10^5$	α	Pu-244

Bekannte Oxidationsstufen (+3 bis +7) von Actiniden



Actinidenchemie, Besonderheiten

HZDR



- extrem kleine Mengen 10^{-12} g der radioaktiven Substanzen kann nachgewiesen werden,
- die Anwesenheit hoher Aktivitätsmengen kann den chemischen Prozess im Festzustand und in der Flüssigkeit beeinflussen:
Initiierung strahlenchemischer Prozess, Erwärmung ...
- *wässrige Lösung von 0,7g/L ^{242}Cm kocht konstant,
CmF kann hergestellt werden von ^{244}Cm aber nicht von ^{242}Cm ,
organometallische Verbindungen können nur von ^{248}Cm präpariert werden
 ^{242}Cm HWZ 163 d ^{244}Cm HWZ 18,1 a ^{248}Cm HWZ $4,7 \times 10^5$ a
- *Selbstreduktion von ^{241}Am (VI) in wässriger Lösung führt zur Bildung von ^{241}Am (III) mit einer Rate von 5% pro Stunde
- *Zersetzung von ^{14}C -markiertem Zucker mit einer spez. Aktivität von $3,7 \times 10^7$ (Bq)/mg mit Rate von 1% per Monat
- ***Plutoniumchemie** Beachten der unterschiedliche Stabilität von ^{238}Pu , ^{239}Pu , und ^{242}Pu Komplexen!

Analogchemie Lanthanide/Actinide I

Vorzugsvariante muss sein, Untersuchungen mit Ac/Ln getrennt durchzuführen, um dann Analoga festzustellen und nicht Ln als Ersatz für Ac zu nehmen

- Lanthanide / Actinide

Samarium	(Sm)	Plutonium	(Pu)
Europium	(Eu)	Americium	(Am)
Gadolinium	(Gd)	Curium	(Cm)

- Oxidationsstufen:

- * **stabile Stufe wie bei Lanthaniden +3**
- * **Np, Pu, Am bis zu Oxidationsstufe +7 (alkalische Lösung)**
schnelle Reduktion zu +7
- * **stabile Oxide Dioxide (Fluorit-Gitter), Reduktion zu M_2O_3 , die isomorph mit den entsprechenden Lanthanidoxiden sind**

- wässrige Lösung:

M^{2+} , M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ , MO_2^{2+}

z.B. Pu^{4+} schnelle Komplexierung $[Pu(NO_3)_6]^{2-}$

Am (IV) nur in komplexierter Form, schnelle Disproportionierung zu Am (III)

Am (V)/Am (VI)

Analogchemie Lanthanide/Actinide II

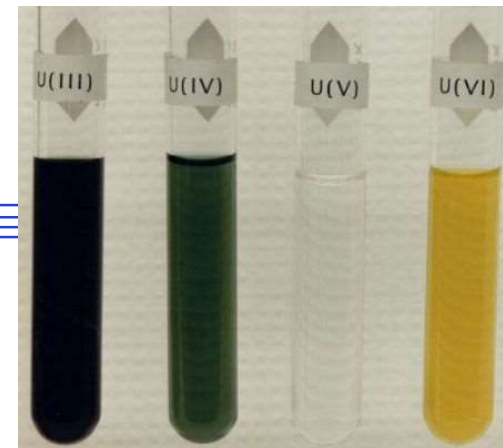
- in der Anordnung der Hüllenelektronen besteht weitgehende Analogie zwischen den Lanthaniden und Actiniden:

Lanthanide: Xenon + $4d^{10} 4f^{0-14} 5s^2 5p^6 5d^0$ oder $16s^2$

Actinide: Radon + $5d^{10} 5f^{0-7} 6s^2 6p^6 6d^{0,1}$ oder $27s^2$
(bei Thorium und Protactinium keine 5f-Elektronen)

- Oxidationsstufe: Anstieg der stabilsten Oxidationsstufe von II bei Ac zu VI bei U, danach Abfall zu III bei Am
- trotz Abweichungen bei den Anfangsgliedern bilden Actiniden geschlossene Familie

Actiniden - Absorption (Maxima)



- Oxidationszustand und Färbung

➔ Spektroskopie

Actinide	Wavelength (nm)	Absorptivity ($M^{-1}cm^{-1}$)
Am^{3+}	503	380
Am^{4+}	456	30
Pu^{3+}	600	38
Pu^{4+}	470	55
PuO_2^+	568	19
PuO_2^{2+}	830	550
Pu(IV) Polymer	613	15
Np^{3+}	786	44
Np^{4+}	723	127
NpO_2^+	980	395
NpO_2^{2+}	1223	45
U^{3+}	520	140
U^{4+}	650	58
UO_2^{2+}	415	8

<https://www.wikipedia.de/>

Mitfällung von Tracermengen Plutonium und Neptunium

Zusammensetzung	Pu(III)	Pu(IV)	Pu(VI)	Np(IV)	Np(V)	Np(VI)
Hydroxide	C	C	C	C	C	C
Lanthanfluorid	C	C	NC	C	C	NC
Phosphate						
Zirkoniumphosphat	NC	C	NC	C		NC
Thoriumpyrophosphat		NC	C	NC		
Thoriumhypophosphat		C	NC			
U(IV)-hypophosphat	C	NC				
Oxalate						
Thoriumoxalate	C	C	NC	C		
U(IV)-oxalate	C	C	NC			
Wismutoxalat	C	C	NC			
Lanthanoxalat	C	C	NC	NC		
Iodat						
Zirkoniodat		C	NC			
Thoriumiodat		C	NC	C		NC
Ceriodat		C	NC			
Natriumuranylacetat	NC	NC	C	NC	Poor	C
Zirkonphenylarsenat	NC	C	NC	C	Poor	NC
Thoriumperoxid		C		C		
Wismutarsenat		C	NC			

C: quantitative Mitfällung

NC: 1 - 2 %

Poor: äußerst gering



Extraktion und Mitfällung als Trennmethode für Actiniden!

Actinide - Abtrennung

Isolated (not produced) amounts of transuranium elements worldwide:

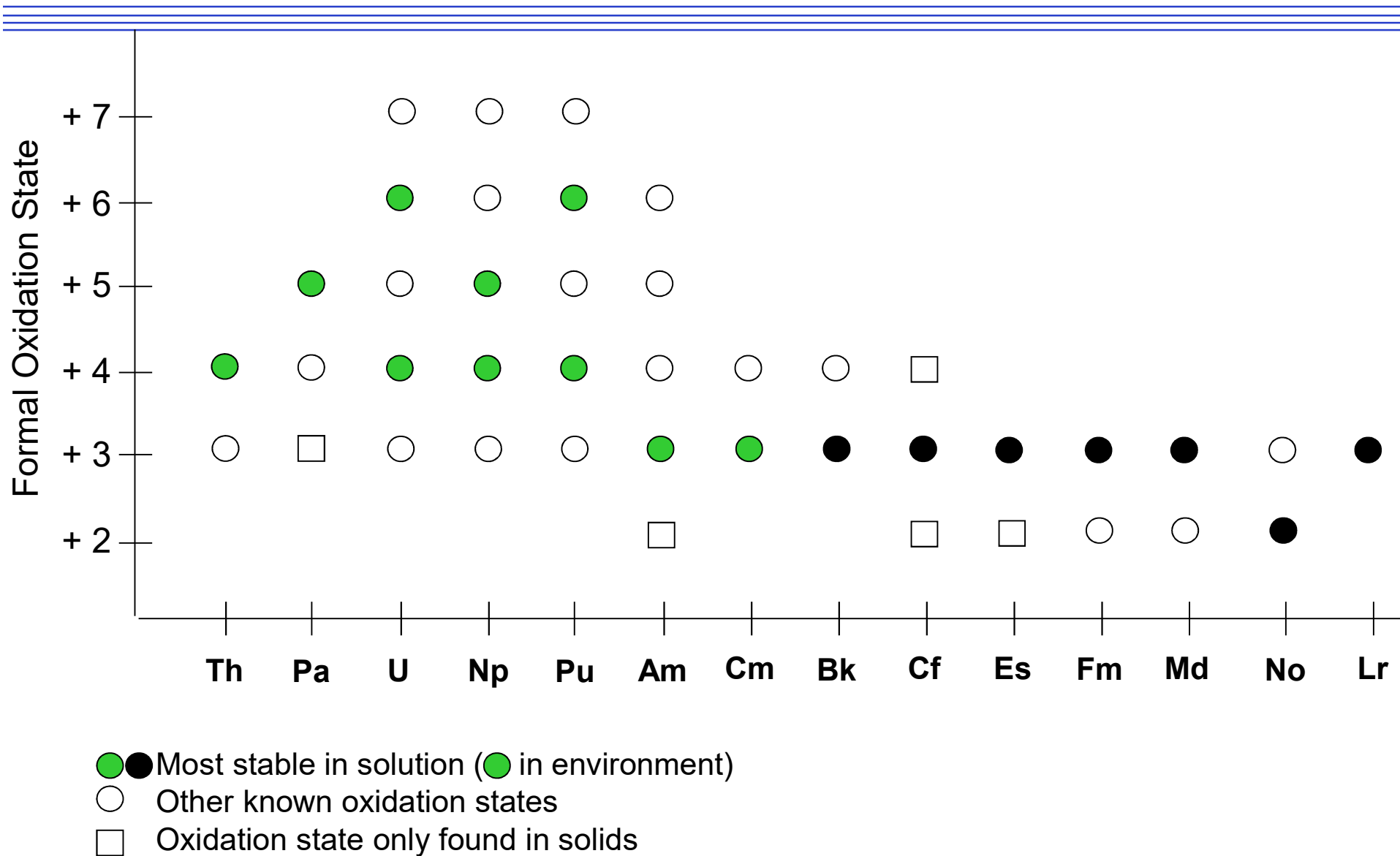
Neptunium, Americium, Curium:	ca.10 to 100 kg
Plutonium:	ca. 240 t (commercial), ca. 250 t (weapons) (up to 2003)
Californium-252:	ca.1 to 10 g
Berkelium, Einsteinium:	< 10 mg
Fermium-257:	~ 10 ⁸ atoms (10 ⁻¹⁴ g)

Produced amounts:

- Uranium	ca. 2 Mio. t
- Plutonium	ca.1700 t (up to 2000),ca. 2100 t (assessment)

- Actinide in der Umwelt

Actinide – Oxidationsstufen in der Umwelt



Actiniden

- Natürliche und anthropogene Quellen

Freisetzung:

- aus Uran – und Thorium- Lagerstätten
- bei Förderung und Aufarbeitung von U, Th
- durch Uranmunition und Uranabschirmungen
- aus Reaktor, Wiederaufarbeitung, Lagerung
- bei Herstellung und Testung von Nuklearwaffen
- durch Störfälle
- bei Sanierung kontaminierter Gebiete
- bei Radioisotopenproduktion
- bei Produktion von Massenprodukten (Trinkwasser, Kohle, Zement)



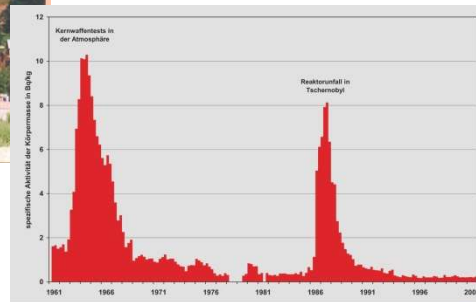
Kernkraftwerk Philippsburg
enbw.co



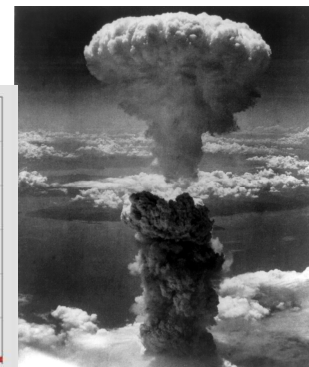
Bild WAA Sellafield
Wikipedia.org



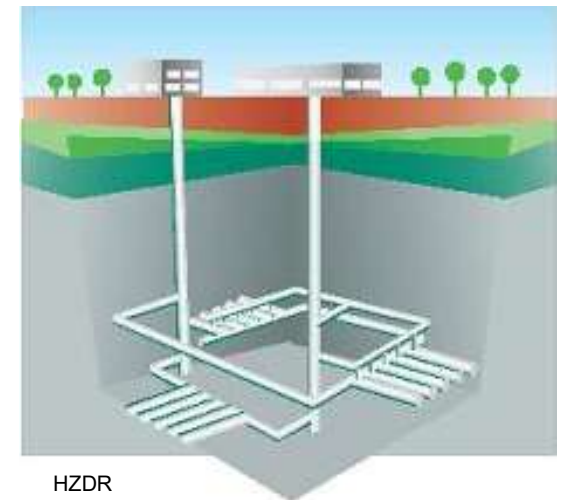
WISMUT GmbH



11.)

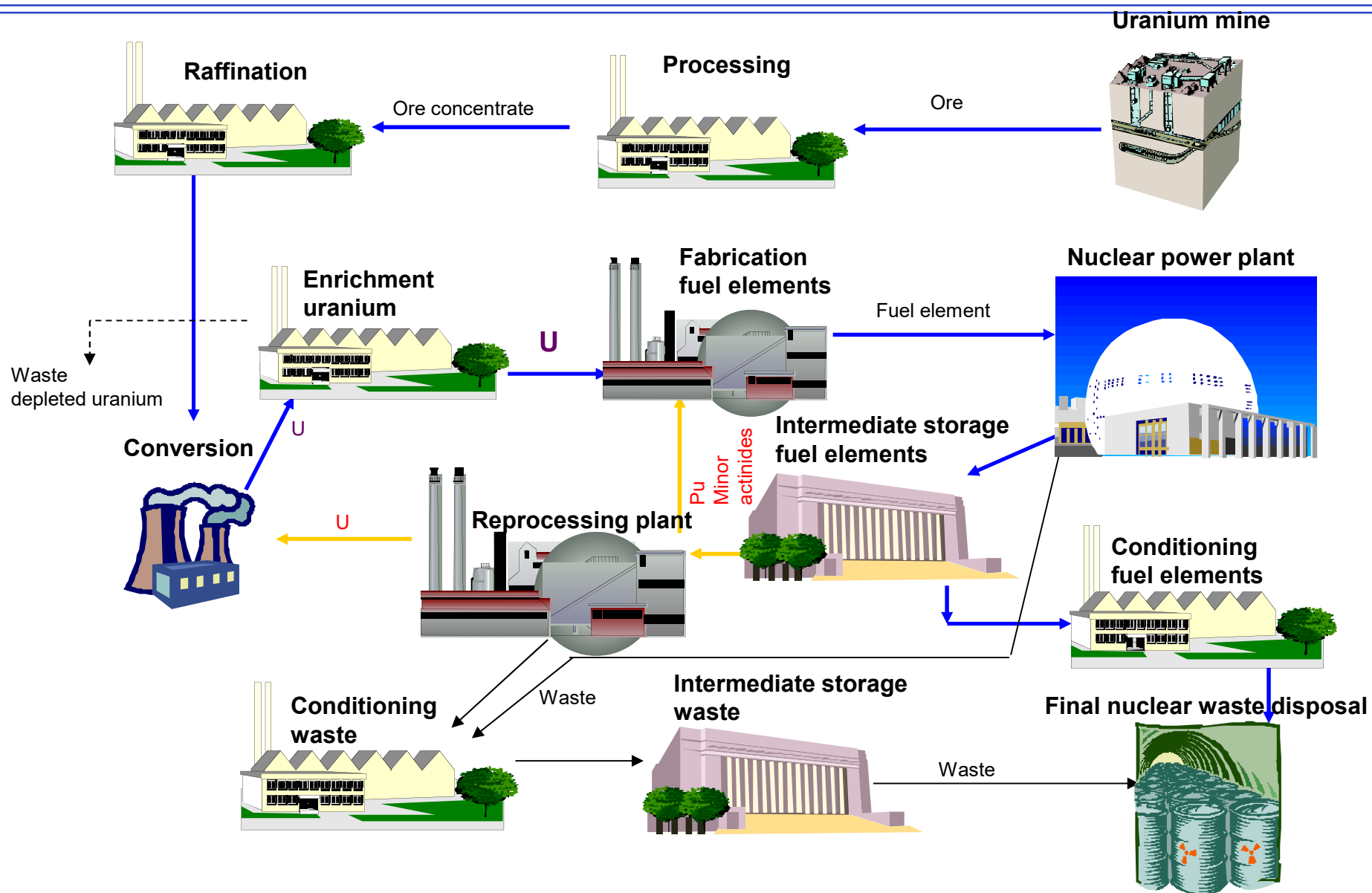


<https://www.wikipedia.de/>



HZDR

Actiniden – Vorkommen im Kernbrennstoffkreislauf



Actinide – Bildung im Reaktor

Fission Uranium-235

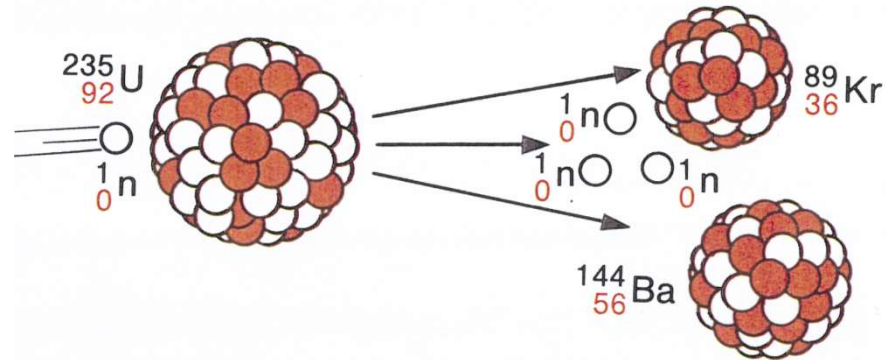
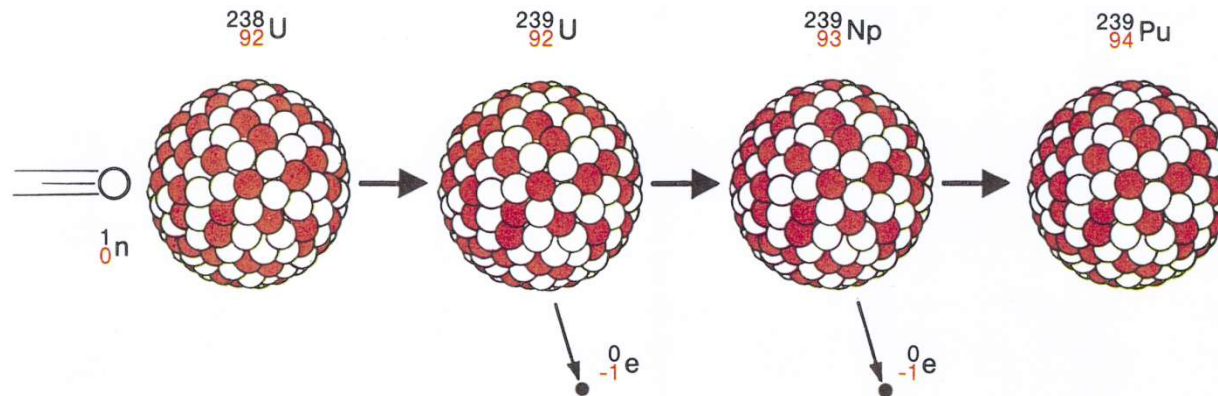


Bild 23: Kernkraftwerk Stöckert (Druckwasserreaktor)

11.)

Building- up Uranium-238



- Chemie des Neptuniums

Neptunium

- Entdeckung: E. M. McMillan und P. Abelson 1940 Berkeley, Kalifornien
- Aufarbeitung Prozesslösungen der Kernspaltung
- silberfarbiges Metall, was nicht natürlich vorkommt
- FP: 913 K SP: 4175 K
- Oxidationszustand: +2 bis +7
- weitläufige Komplex- und Redoxchemie

Neptunium

Standardreduktionspotentiale E^0 / V

	VII	VI	V	IV	III	0
		0,95			-1,30	
Saure Lösung	NpO_3^+	NpO_2^{2+}	NpO_2^+	Np^{4+}	Np^{3+}	Np
	$\xrightarrow{2,04}$	$\xrightarrow{1,24}$	$\xrightarrow{0,66}$	$\xrightarrow{0,18}$	$\xrightarrow{-1,79}$	
Basische Lösung	NpO_5^{3-}	$\text{NpO}_2(\text{OH})_2$	NpO_2OH	NpO_2	$\text{Np}(\text{OH})_3$	Np
	$\xrightarrow{0,58}$	$\xrightarrow{0,6}$	$\xrightarrow{0,3}$	$\xrightarrow{-2,1}$	$\xrightarrow{-2,2}$	

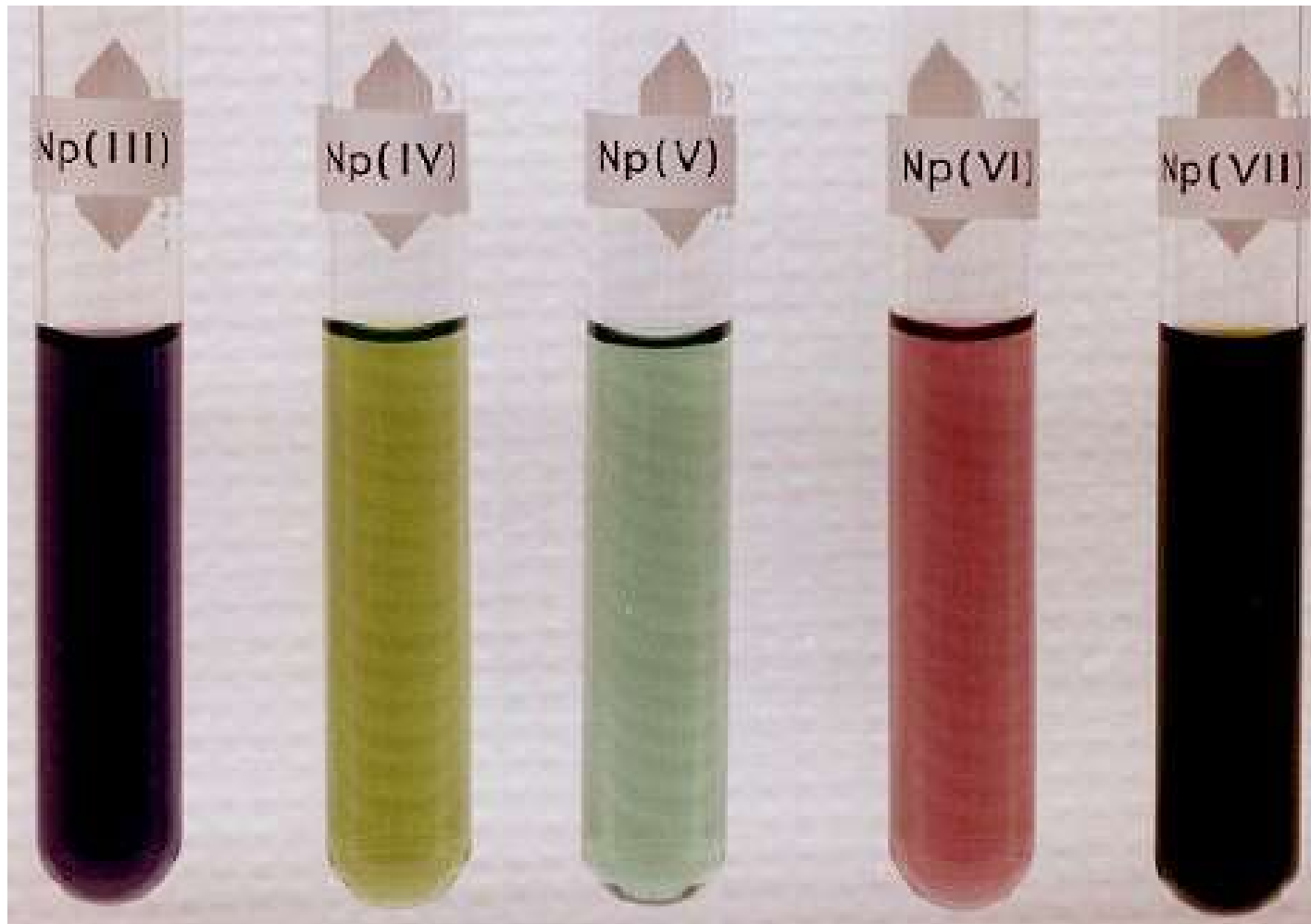
Neptunium

Oxidationszustände

Np^{II}	(f^4d^1)	NpO
Np^{III}	(f^4)	NpF_3 , NpCl_3 , etc., $[\text{NpCl}_6]^{3-}$, $[\text{Np}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$ (aq)
Np^{IV}	(f^3)	NpO_2 , $[\text{Np}(\text{H}_2\text{O})_x]^{4+}$ (aq), NpF_4 , NpCl_4 , NpBr_4 , $[\text{NpCl}_6]^{2-}$, Komplexe
Np^{V}	(f^2)	Np_2O_5 , NpF_5 , CsNpF_6 , Na_3NpF_8 , NpO_2^+ (aq)
Np^{VI}	(f^1)	$\text{NpO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, NpO_2^{2+} (aq), NpF_6
Np^{VII}	$([\text{Rn}])$	Li_5NpO_6

Neptunium- Farben der Oxidationsstufen

<https://www.wikipedia.de/>

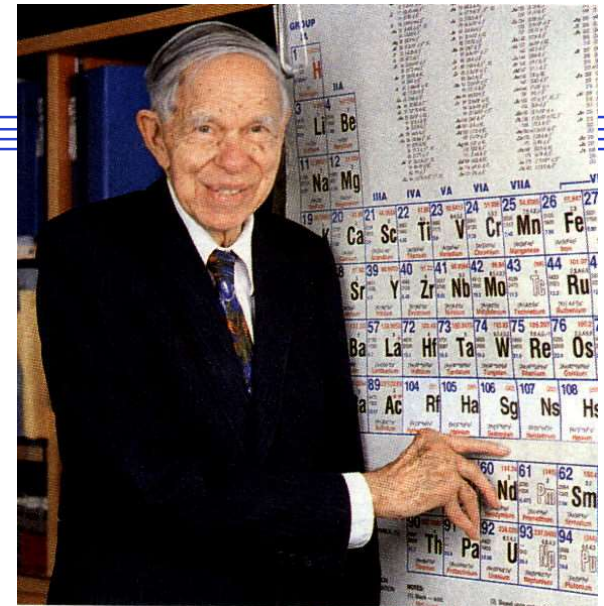


- Chemie des Plutoniums

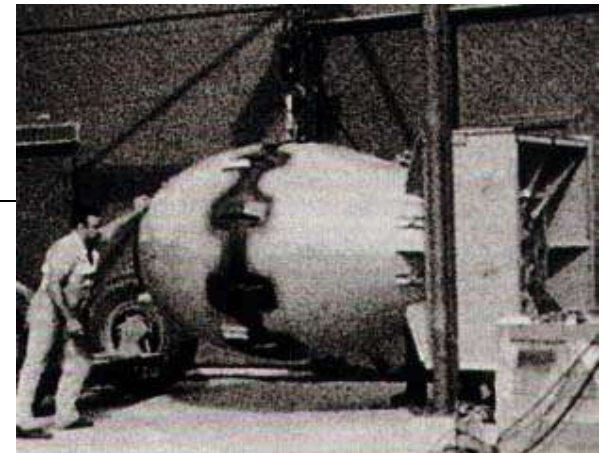
Chemie des Plutoniums

- Traum der Alchimisten verwirklicht
 - * aus einem Element ein anderes erzeugt *
 - (G. T. Seaborg et al. Berkeley, Kalifornien 1940)
- zwei extreme gegensätzliche Potentiale:
 - * Waffe (2. Atombombe war Pu-Bombe)
 - * Energiegewinnung
- meisten Pu-Isotope sind α -Strahler:

Massenzahl	Strahlung	HWZ	
238	α	89,8	a
239	α	24110	a
240	α	6600	a
241	β^-	13	a
242	α	$3,8 \cdot 10^5$	a
243	β^-	5	h
244	α	$8,3 \cdot 10^7$	a



www2.lbl.gov



<https://www.wikipedia.de/>

- wenn Pu in Blutbahn gelangt, Deponierung im Knochenmark
zulässige Menge 0,75 µg Pu/Körper, $3,2 \cdot 10^{-14}$ g/L Luft
- Arbeiten in Gloveboxen, Kernmaterialkontrollen
- kritische Masse: reines, festes ^{239}Pu = 10 kg
in wässriger Lösung = 0,51 kg
- Verwendung: Spaltstoff (^{239}Pu); als PuO_2 FP: 2390 °C
Batterien (^{238}Pu)
- Löslichkeit: $\text{Pu}_{\text{met.}}$ Lsl. in Säuren (HCl, HBr, HClO_4 , H_3PO_4)
FP: 914 K, SP: 3505 K

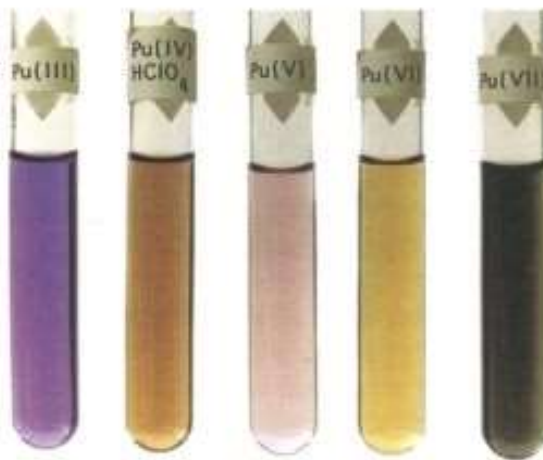
Plutonium

Standardreduktionspotentiale E^0 / V

	VII	VI	V	IV	III	0
			1,03		-1,25	
Saure Lösung		PuO_2^{4+}	$\xrightarrow{1,02} \text{PuO}_2^+$	$\xrightarrow{1,04} \text{Pu}^{4+}$	$\xrightarrow{1,01} \text{Pu}^{3+}$	$\xrightarrow{1,584} \text{Pu}$
Basische Lösung	PuO_5^{3-}	$\xrightarrow{0,95} \text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$	$\xrightarrow{0,3} \text{PuO}_2(\text{OH})$	$\xrightarrow{0,9} \text{PuO}_2$	$\xrightarrow{-1,4} \text{Pu}(\text{OH})_3$	$\xrightarrow{2,46} \text{Pu}$

Actinides - Oxidation state (Plutonium)

- Many properties, like mobility, toxicity are dominated by oxidation state
- Plutonium can occur in aqueous solution in three oxidation states at the same time Pu (VI), (V), (IV), and also as Pu-colloid
- Different characteristic colors of the oxidation states can observed

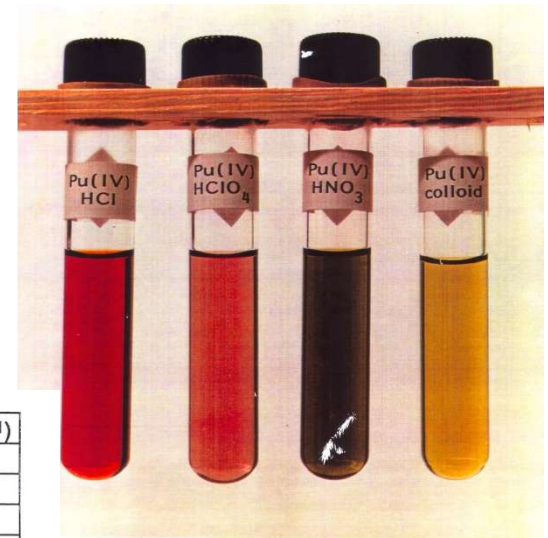


In HClO₄ - Solution

<https://de.wikipedia.org/wiki/Plutonium#>

Pu(IV) in different acids and colloidal

Actinide	Wavelength (nm)	Absorptivity (M ⁻¹ cm ⁻¹)
Am ³⁺	503	380
Am ⁴⁺	456	30
Pu ³⁺	600	38
Pu ⁴⁺	470	55
PuO ₂ ⁺	568	19
PuO ₂ ²⁺	830	550
Pu(IV) Polymer	613	15
Np ³⁺	786	44
Np ⁴⁺	723	127
NpO ₂ ⁺	980	395
NpO ₂ ²⁺	1223	45
U ³⁺	520	140
U ⁴⁺	650	58
UO ₂ ²⁺	415	8



lbl.gov

Plutonium

Oxidationszustände

Pu^{II}	(f⁶)	PuO, PuH₂
Pu^{III}	(f⁵)	Pu²O³, PuF³, PuCl₃ etc., [Pu(H₂O)_x]³⁺(aq) Pu³⁺-Salze, Komplexe
Pu^{IV}	(f⁴)	Pu²O, PuF₄, [PuCl₆]²⁻, [Pu(H₂O)_x]⁴⁺(aq) unständig, Komplexe
Pu^V	(f³)	PuO₂⁺ (aq) unbeständig, CsPuF₆
Pu^{VI}	(f²)	PuO₂²⁺(aq), PuF₆
Pu^{VII}	(f¹)	Li₅PuO₆, [PuO₅]³⁻(aq)



lbnl.gov

Redoxchemie / Komplexchemie des Plutoniums

- Redoxpotentiale liegen sehr nahe beieinander
- stabilste Wertigkeitsstufe +4
- bei Abwesenheit von Komplexbildner:
$$2 \text{ Pu (IV)} \rightleftharpoons \text{Pu (V)} + \text{Pu (III)}$$
$$2 \text{ Pu (V)} \rightleftharpoons \text{Pu (VI)} + \text{Pu (IV)}$$
- bei Abwesenheit von Komplexbildnern sind Pu^{3+} / Pu^{4+} / PuO_2^+ / PuO_2^{++} nebeneinander existenzfähig
- Wertigkeitsstufen können sich auch durch Autoradiolyse verändern (α -Strahlung des Pu \rightarrow Wasserzerersetzung H/OH-Radikale)
- bei chemischen Reaktionen vorher genau Oxidationsstufe einstellen (elektrochemisch \rightarrow typische Farben)
- Pu (IV) in Abhängigkeit des pH-Wertes Eigenschaft der Kolloidbildung (>pH 2)
(Rücklösung des Kolloids sehr schwierig auch nach 10 h kochen in HNO_3 zerstören diese nicht)

Plutonium

Extraktion der unterschiedlichen Oxidationsstufen

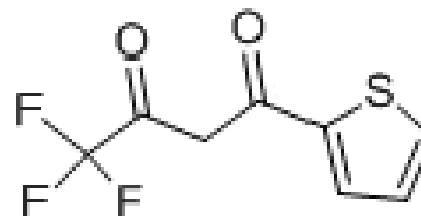
Plutonium

Bestimmung der Oxidationsstufen

Method	Oxidation State Distribution	
	Organic Phase	Aqueous Phase
TTA extraction at pH 0	+4	+3,+5,+6,poly. ^a
TTA extraction at pH 0 w. chromate	+3,+4	+5,+6,poly. ^a
HDEHP extraction at pH 0	+4,+6	+3,+5,poly. ^a
HDEHP extraction at pH 0 w. chromate	+3,+4,+5,+6	poly. ^a
LaF ₃ precipitation w. chromate	+3,+4,poly. ^a in precipitate	+5,+6 in supernatant

Thenoyltrifluoroacetone (TTA)

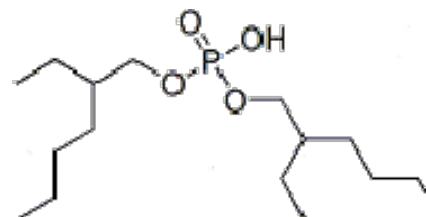
4,4,4-Trifluor-1-(2-thienyl)butan-1,3-dion



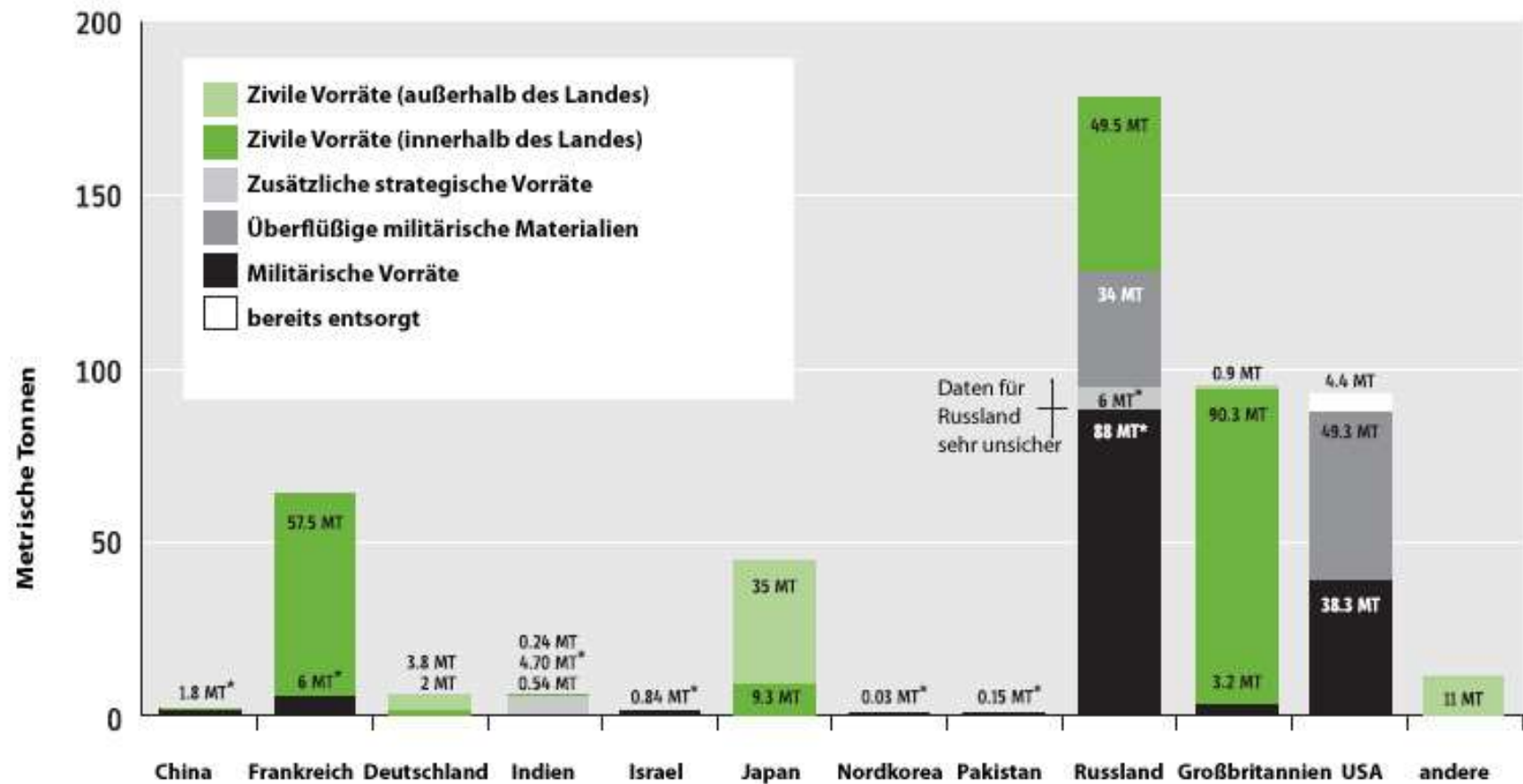
(a) poly. = Pu(IV) polymer

Di-2-ethylhexyl phosphoric acid (HDEHP)

Bis(2-ethylhexyl)hydrogenphosphat



Separiertes Plutonium (weltweit)



Unterschiede:

Plutonium im Kernkraftwerk / waffenfähiges Plutonium

- Erzeugung von ^{239}Pu im Kernkraftwerk unvermeidlich
- im KKW in einer Tonne Kernbrennstoff 5 bis 10 kg Plutonium
- „**Deutsches Plutonium**“
bisher aus deutscher Kernenergieproduktion akkumulierte Plutoniummenge:
ca. 30 t, die in Sellafield und LaHague derzeit lagern, zuzüglich 2 t Pu, die für den schnellen Brutreaktor in Kalkar vorgesehen waren, bis zum Jahr 2010 kann mit 80 t – 100 t gerechnet werden
- durch hohen Neutronenfluss und lange Betriebszeit enthält KKW-Plutonium die nichtspaltenden Isotope ^{240}Pu und ^{242}Pu
Produktion von Waffenplutonium relativ kurze Bestrahlungszeiten, dann Aufarbeitung
- bei wiederholtem Reaktoreinsatz des Plutoniums verringert sich der Anteil an spaltbarem Plutonium, nach 4. Rezyklisierung nur noch ca. 50%
(^{239}Pu = 31% zu 57% / ^{241}Pu = 18% zu 11% bei 1. Rezyklisierung)