

Transurane –Die Chemie des Neptuniums (Element 93)

Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Institut für Kernchemie

Die Actiniden (1)

**Spaltprodukte – mit Gasjet am TRIGA
trägerfrei verfügbar**

H 1																	He 2						
Li 3	Be 4																	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12																	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36						
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	J 53	Xe 54						
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86						
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	¹¹¹ Rg	¹¹² Cn	113 Nh	¹¹⁴ Fl	¹¹⁵ Mc	¹¹⁶ Lv	117 Ts	¹¹⁸ Og						

Transactinide

Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Lanthanide

Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103
----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Actinide

Als Actiniden (Actinoide) werden die vierzehn Elemente von Thorium (Z=90) bis Lawrencium (Z=103) bezeichnet, die im Periodensystem der Elemente dem Actinium folgen.

Die Actiniden (2)

- Die Actiniden-Elemente Thorium, Protactinium und Uran kommen natürlich vor, die dem Uran folgenden Transurane sind künstliche Elemente. Die Actiniden Neptunium bis Fermium lassen sich in Neutroneneinfang-reaktionen herstellen, die schwersten Actiniden Mendelevium bis Lawrencium in Schwerionenkernreaktionen.
- Alle Actiniden sind radioaktiv. Nur die primordialen Isotope Th-232, U-235, U-238 und Pu-244 haben ausreichend lange Halbwertzeiten, um bis heute auf der Erde natürlich vorzukommen. Die ebenfalls natürlich vorkommenden Isotope des Protactiniums entstanden und entstehen in den Zerfallsreihen des U-235 und U-238.
- Die praktische Bedeutung der Actiniden geht in erster Linie auf ihre nuklearen Eigenschaften zurück, vorrangig auf die mit der Freisetzung enormer Energiemengen verbundene Spaltbarkeit der Isotope U-233, U-235 und Pu-239.
- Auch chemisch nehmen die Actiniden eine Sonderstellung ein, die aus der sukzessiven Auffüllung der 5f-Orbitale resultiert. Im Bereich der leichten Actiniden liegen die 5f-, 6d- und 7s-Orbitale energetisch dicht beieinander, die f-Elektronen werden an chemischen Bindungen beteiligt und die Oxidationsstufen variieren bis zu einem Maximum von +7 beim Neptunium und Plutonium. Bei den schwereren Actiniden wird die maximal erreichbare Oxidationsstufe wieder kleiner, da die 5f-Elektronen mit steigender Kernladungszahl zunehmend lokalisiert werden und nicht mehr für chemische Bindungen verfügbar sind.

Die Actiniden (3)

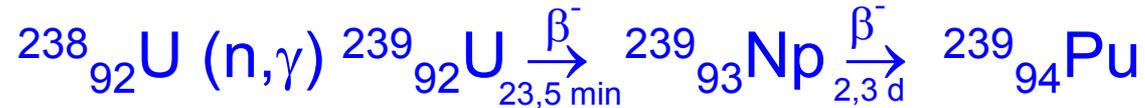
Ordnungszahl	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Symbol	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Oxidationsstufen	3	(3) 4	(3) 4 5	3 4 5 6	3 4 5 6 7	3 4 5 6 (7)	(2) 3 4 5 6 7?	3 4 5? 6?	3 4	(2) 3 (4)	(2) 3	2 3	2 3	2 3	3

In der 7. Periode wird nach Ac die d bzw. f Schale gefüllt. Dafür sprechen die bekannten chemischen Eigenschaften.

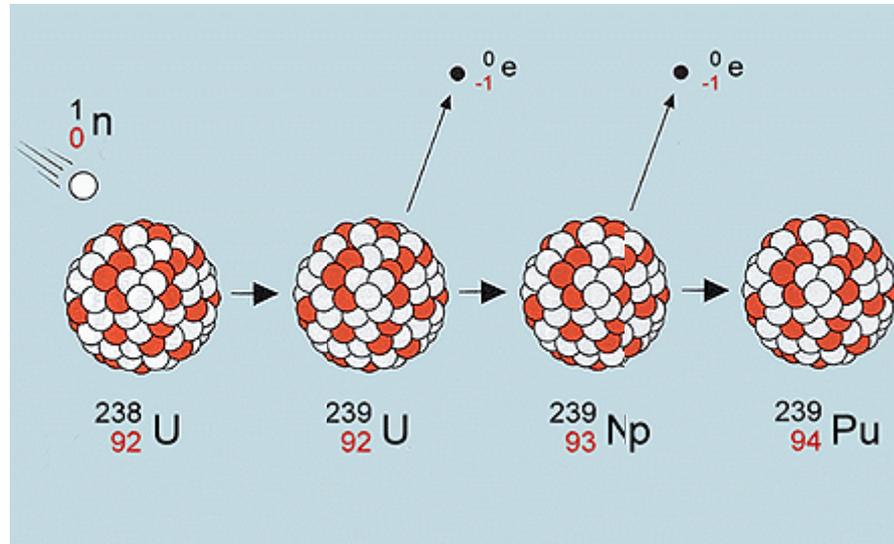
	La (+3)	Hf (+4)	Ta (+5)	W (+6)	Re (+7)
6.	$[\text{Xe}]5d^16S^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^26S^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^36S^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^46S^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^56S^2$
	Ac (+3)	Th (+4)	Pa (+5)	U (+6)	Np (+?)
7.	$[\text{Rn}]6d^17S^2$	$[\text{Rn}]6d^27S^2$	$[\text{Rn}]5f^26d^17S^2$	$[\text{Rn}]5f^36d^17S^2$?



Np-239: entsteht durch Einfangen eines Neutrons durch das Uran - Isotop U-238 und einen anschließenden Beta-Zerfall:



- 1940 von McMillan und Abelson hergestellt, durch Mitfällung an LaF_3 chemisch isoliert



Chemische Eigenschaften des Neptuniums

Auffüllung der 6d-Schale? -> **Re-homolog ?**

Oder: Auffüllung der 5f-Schale? -> **U-ähnlich ?**

Aufklärung durch Mitfällung trägerfreier Aktivitäten an inaktiven Niederschlägen

Herstellung der Np-239 Stammlösung:

10 mg U-238, 5 h bei 100 kW (Triga-Reaktor), $\phi = 7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$

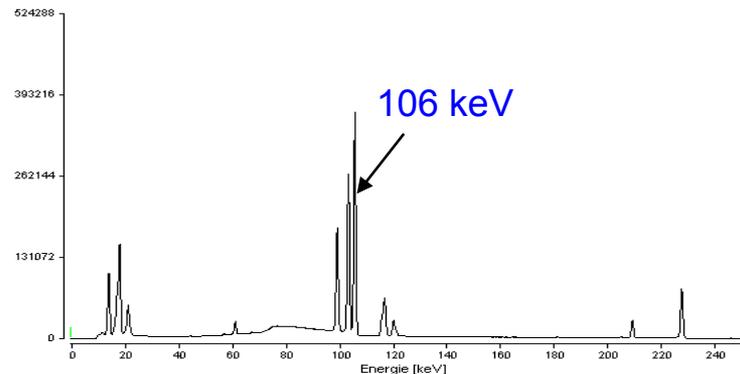
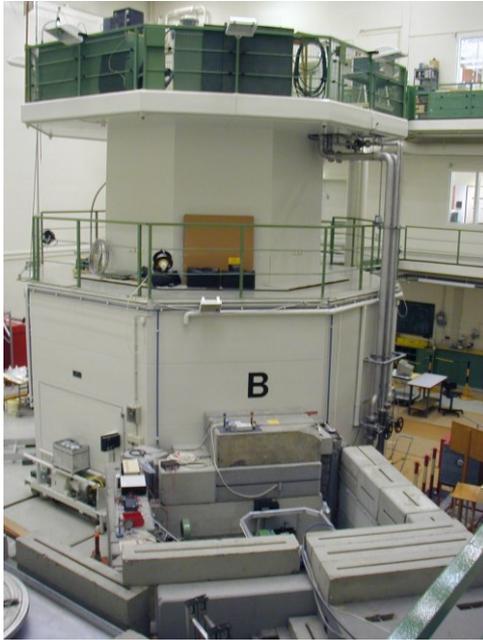
Np-Isotope:

226 35 ms α , 8.200 MeV	227 0,51 s α , 7.816 MeV	228 1,07 min EC/ECF, 4,480 MeV	229 3,85 min α /EC, 7,010 MeV	230 4,6 min α /EC, 3,610 MeV	231 48,8 min α /EC, 1,840 MeV
232 14,7 min EC, 2,700 MeV	233 36,2 min α /EC, 1,230 MeV	234 4,4 da EC, 1,810 MeV	235 396,1 d α /EC, 4,679 MeV	236 154E+3 a α / β^- /EC, 4,572 MeV	237 2,144E+6 a α /SF, 4,959 MeV
238 2,117 d β^- , 1,292 MeV	239 2,357 d β^- , 1,265 MeV	240 61,9 min β^- , 2,200 MeV	241 13,9 min β^- , 1,310 MeV	242 2,2 min β^- , 2,700 MeV	243 1,85 min β^- , 2,170 MeV

JG|U

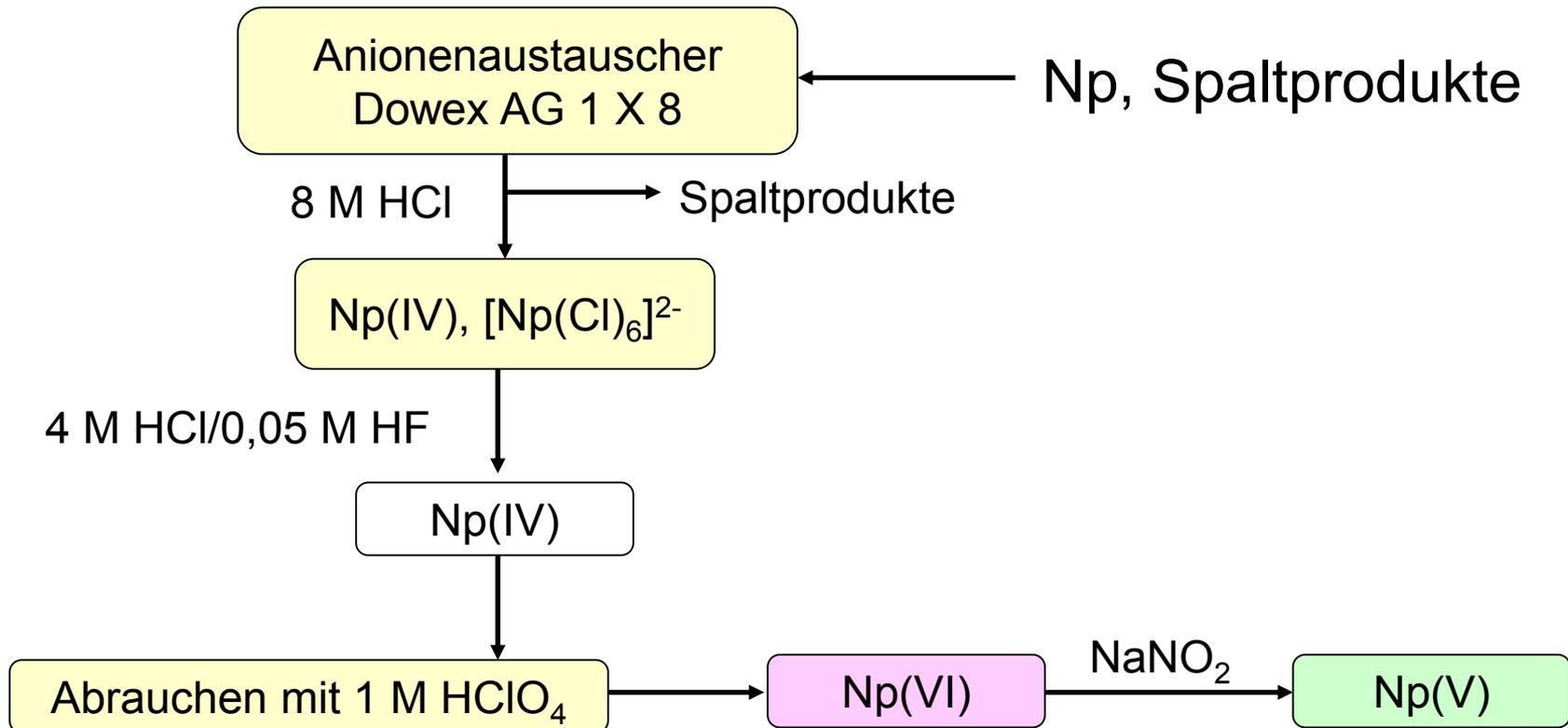
Herstellung der Np(V)-239-Stammlösung

- Herstellung durch Bestrahlung von U-238 am TRIGA-Reaktor Mainz
- Beseitigung der Spaltprodukte durch Anionenaustausch
- Einstellung des Np-Oxidationszustandes



Reinigung der Np(V)-239-Stammlösung

Die Reinigung des Np-239 erfolgt mittels Anionenaustauschchromatographie in einer temperierbaren Chromatographiesäule (150x5) mm bei 55 °C



Chemische Eigenschaften des Neptuniums (1)

- Existenz von min. 2 Valenzzuständen, die U^{4+} , UO_2^{2+} ähnlich:
 Np^{4+} (Reduktion mit Hydroxylamin) und NpO_2^+ (Oxidation mit BrO_3^-)
- **Beobachtungen:**
- Np wird durch H_2S nicht mitgefällt → keine Sulfidfällung, kein Eka-Re
- Np^{4+} wird an $Th(IO_3)_4$ mitgefällt → Mitfällung als $Np^{4+}(IO_3)_4$, ähnlich wie Uran
- NpO_2^+ wird an $Fe(OH)_3$ durch carbonathaltigen Ammoniak nicht mitgefällt → NpO_2^+ bleibt wie UO_2^{2+} als Carbonatkomplex in Lösung
- Np^{4+} wird an $Fe(OH)_2$ durch carbonathaltigen Ammoniak mitgefällt → Mitfällung als $Np(OH)_4$
- NpO_2^+ wird an LaF_3 nicht mitgefällt → NpO_2^+ bleibt in Lösung
- Np^{4+} wird an LaF_3 mitgefällt → Mitfällung als NpF_4

➤ Chem. Verhalten mehr wie Uran als wie Re, Hinweis auf 5f-Elektronen



Chemische Eigenschaften des Neptuniums (2)

Präparat	Niederschlag	Aktivität des Neptuniums %	Chemisches Verhalten des Neptuniums
1	Ag ₂ S	1	keine Sulfidfällung kein Eka-Rhenium
2	Th(IO ₃) ₄	60	Mitfällung als Np ⁴⁺ (IO ₃) ₄
3	Fe(OH) ₃	10	NpO ₂ ²⁺ bleibt wie UO ₂ ²⁺ als Carbonatkomplex in Lösung
4	Fe(OH) ₂	90	Mitfällung als Np(OH) ₄
5	LaF ₃	10	NpO ₂ ²⁺ bleibt in Lösung
6	LaF ₃	100	Mitfällung als Np ⁴⁺ F ₄

Die Präparate werden mit einem NaI(Tl)-Detektor gemessen. Es wird nur die 106 keV γ -Linie des Np-239 betrachtet.

Die Zählraten der Präparate 1 bis 6 werden einer Untergrundkorrektur auf die Zählrate des Standardpräparats (100%) bezogen.