

Superschwere Elemente

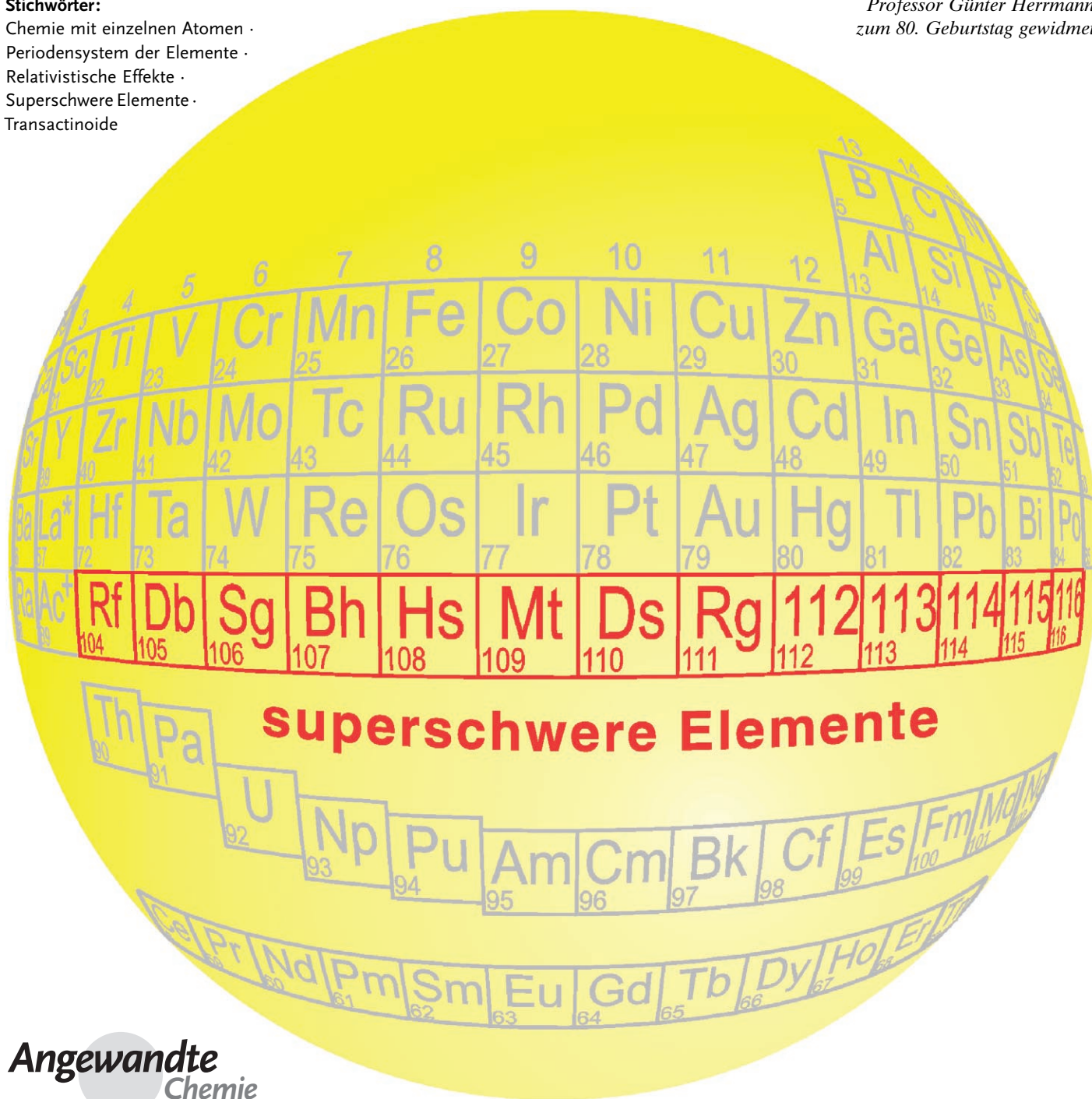
# Chemie superschwerer Elemente

Matthias Schädel\*

**Stichwörter:**

Chemie mit einzelnen Atomen ·  
 Periodensystem der Elemente ·  
 Relativistische Effekte ·  
 Superschwere Elemente ·  
 Transactinoide

*Professor Günter Herrmann  
 zum 80. Geburtstag gewidmet*



In den letzten Jahrzehnten sind immer mehr neue chemische Elemente entdeckt worden. Dass die schwersten, künstlich erzeugten Elemente am Ende des Periodensystems im Gebiet der lang erwarteten superschweren Elemente liegen, macht dies besonders spannend. Derzeit kommen bei diesen Entdeckungen noch hauptsächlich rein physikalische Techniken zum Einsatz, chemische Methoden haben allerdings stark aufgeholt. Fortgeschrittene, hochempfindliche Techniken ermöglichen es, die chemischen Eigenschaften dieser schwer fassbaren Elemente zu untersuchen. Oft sind es insgesamt weniger als zehn kurzlebige Atome – jedes einzelne individuell chemisch abgetrennt („one atom at a time“) –, die entscheidende Informationen über grundlegende chemische Eigenschaften liefern. Diese Ergebnisse ermöglichen es, den Aufbau des Periodensystems der Elemente an seinem Ende zu bestimmen und den Einfluss der zunehmend starken relativistischen Effekte auf die chemischen Eigenschaften zu untersuchen. Dieser Aufsatz beschreibt schwerpunktmäßig die experimentellen Arbeiten zur Chemie superschwerer Elemente. Er enthält einen kurzen Abriss der relativistischen Theorie und behandelt einige wichtige historische und nukleare Aspekte.

## 1. Einleitung und historische Aspekte

Wie viele chemische Elemente kennen wir? Wie viele Elemente sind chemisch so weit charakterisiert, dass ihre Einordnung in das Periodensystem der Elemente gerechtfertigt ist? Diese einfachen Fragen sollte jeder Chemiker beantworten können. Aber können Sie – können wir – das wirklich?

Das Wettrennen um neue Elemente jenseits des Urans begann Mitte der dreißiger Jahre des letzten Jahrhunderts in Rom, Berlin und Paris. Einer der Fehler, der die Wissenschaftler damals in die Irre laufen ließ, war eine falsche Annahme über den Aufbau des Periodensystems am äußersten Ende – die Transurane wurden als Mitglieder der Gruppe 7 und der darauf folgenden Gruppen angesehen. Die unerwartete Entdeckung der Kernspaltung<sup>[1]</sup> stellte das erste Hindernis dar, brachte aber gleichzeitig ein neues Verständnis und neue Möglichkeiten.<sup>[2,3]</sup> Schon bald wurden die ersten Transurane Neptunium und Plutonium erzeugt. Der Weg zur Entdeckung schwererer Elemente, der mit der Herstellung und Trennung von Americium und Curium auch gleich erfolgreich beschritten wurde, war von Seaborg durch die Einführung des Konzepts der Actinoide („actinide concept“)<sup>[4]</sup> gebahnt worden. Dies veränderte das damals bekannte Periodensystem drastisch (siehe Lit. [5,6] für eine Beschreibung dieser Entwicklung, Lit. [7] für eine detaillierte Zusammenfassung der Chemie der Actinoide Thorium bis Lawrencium – die Elemente mit den Ordnungszahlen  $Z = 90$ – $103$ , die auf Actinium folgen – und Lit. [8] für eine umfassende Abhandlung der Chemie der Transactinoide).

Die Idee von der Existenz chemischer Elemente, die sehr viel schwerer als Uran sein sollten, keimte schon sehr früh; zuerst als utopische Phantasie in der Science-Fiction-Litera-

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung und historische Aspekte	379
2. Nukleare Aspekte	382
3. Chemie mit einzelnen Atomen	385
4. Ziele der Chemie superschwerer Elemente	385
5. Experimentelle Techniken	387
6. Chemische Eigenschaften	391
7. Zusammenfassung und Ausblick	407

tur. Erst Mitte der fünfziger Jahre – bis dahin war aus Kernzerfällen und besonders aus der Spaltung viel über den Atomkern gelernt worden – begann mit Beiträgen von John Wheeler<sup>[9]</sup> und

Gertrude Scharff-Goldhaber<sup>[10]</sup> eine wissenschaftlich fundierte Diskussion über die mögliche Existenz von Atomkernen, die man als „superheavy“ bezeichnete. Im Deutschen wurden sie lange überschwer genannt, heute häufig auch superschwer. Nach dem frühen Erfolg, den Atomkern bei der Beschreibung der Kernspaltung als geladenes Flüssigkeitströpfchen zu behandeln,<sup>[11]</sup> ergaben sich nun durch die quantenmechanische Betrachtung einzelner Nukleonen – Protonen und Neutronen – in nuklearen Schalenmodellen neue Aspekte. Vergleichbar zu den Elektronen in Atomen und Molekülen und basierend auf den gleichen quantenmechanischen Gesetzmäßigkeiten bilden Protonen und Neutronen geschlossene Schalen mit „magischen Zahlen“, z. B. 2, 8, 20, 28, 50 und 82. Wie Atome mit abgeschlossenen Elektronenschalen, so zeigen auch Kerne mit abgeschlossenen Schalen eine zusätzliche und manchmal sehr ausgeprägte Stabilität (siehe Lit. [12], zit. Lit., für eine prägnante Diskussion des Tröpfchenmodells und des Schalenanteils).

Mitte der sechziger Jahre erhielt diese Theorie einen gewaltigen Schub, als Berechnungen mit diesen neuen theoretischen Modellen auf Computern möglich wurden. Bis 1965 wurde angenommen, dass superschwere Elemente um  $Z = 126$  existieren könnten (siehe Rechnungen von Myers und Swiatecki zu Massen und Deformationen der Kerne<sup>[13]</sup>). Danach allerdings konzentrierten sich neue Studien auf den Atomkern mit  $Z = 114$  und einer Neutronenzahl  $N = 184$  als

[\*] Dr. M. Schädel  
KPII–Kernchemie  
Gesellschaft für Schwerionenforschung mbH  
Planckstraße 1, 64291 Darmstadt (Deutschland)  
Fax: (+49) 6159-71-2903  
E-mail: m.schaedel@gsi.de

Zentrum einer Insel der Stabilität. Beiträge dazu kamen von Sobczewski und Mitarbeitern<sup>[14]</sup> und 1966, bei einer Konferenz in Lysekil,<sup>[15]</sup> von Meldner<sup>[16]</sup> und anderen.<sup>[15]</sup> Erste Abschätzungen<sup>[17–22]</sup> ergaben relativ lange Halbwertszeiten, und zwar von bis zu einer Milliarde Jahren! Diese langen Lebensdauern ermutigten zur Suche nach superschweren Elementen („superheavy elements“, SHE) und zu ihrer Untersuchung mit chemischen Techniken. Unter den Experimentatoren begann die Jagd nach superschweren Elementen – sowohl in der Natur und auch an Beschleunigern (siehe Lit. [12, 23–28] zu Übersichtsartikeln über diese frühe Arbeitsphase).

Etwa zur gleichen Zeit wurden die ersten Dirac-Fock und Dirac-Fock-Slater-Berechnungen für Atome durchgeführt, um die Elektronenstruktur superschwerer Elemente zu bestimmen.<sup>[29–34]</sup> Die Ergebnisse sind in Lit. [35] zusammengefasst; sie zeigen, dass die Abschätzung chemischer Eigenschaften superschwerer Elemente durch Extrapolation innerhalb der Gruppen des Periodensystems ein zulässiger Ansatz sein könnte. Gleichzeitig wurde die Bedeutung der relativistischen Behandlung der Elektronenorbitale erkannt. Mehrere Autoren diskutierten Einflüsse relativistischer Effekte, die unerwartete chemische Eigenschaften zur Folge haben könnten.<sup>[36–39]</sup> Einer der Artikel trug den Titel „Are elements 112, 114, and 118 relatively inert gases?“<sup>[40]</sup> Im letzten Jahrzehnt wurde mit der Entwicklung relativistischer quantenmolekularer Theorien, angewendet auf schwere und superschwere Elemente, ein Durchbruch bei theoretischen Vorhersagen chemischer Eigenschaften erzielt; Übersichtsartikel dazu finden sich in Lit. [41–44].

Kehren wir nun zu der Frage zurück, wie viele Elemente wir heute kennen. Dabei muss man sich bewusst machen, dass die „Entdeckung“ eines Elements nicht immer ein singuläres, einfach zu identifizierendes Ereignis oder der Höhepunkt einer Versuchsserie ist – manchmal ist es eher das Ergebnis mehrerer Versuchsreihen. Außerdem kann von Arbeitsgruppe zu Arbeitsgruppe die Beurteilung variieren, ob die Belege für die tatsächliche Bildung eines neuen Elements ausreichen, um für alle Wissenschaftler überzeugend zu sein.<sup>[45]</sup> Kontroverse Entdeckungsansprüche und damit einhergehende Streitigkeiten über die Namensgebung der Elemente ließen die International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP) und die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) 1986 eine gemeinsame Arbeitsgruppe

einrichten. Diese Transfermium Working Group (TWG) stellte zuerst eine Reihe von Kriterien auf, die erfüllt sein müssen, bevor eine Entdeckung anerkannt werden kann, und evaluierte dann, beginnend mit Element 101, alle Entdeckungsansprüche bis zum Jahr 1991.<sup>[45]</sup> Diese Arbeit wurde später durch die IUPAC/IUPAP Joint Working Party (JWP) fortgesetzt. Ihrem jüngsten Bericht zufolge hat das letzte entdeckte chemische Element<sup>[46]</sup> die Kernladungs- oder Ordnungszahl 111; hergestellt und identifiziert wurde es bei der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) durch Hofmann et al.<sup>[47]</sup> im Jahr 1995, und jüngst wurde seine Existenz erhärtet<sup>[48]</sup> und bestätigt.<sup>[49, 50]</sup> Einem Vorschlag der Entdecker folgend, hat die IUPAC dem Element 111 den Namen Roentgenium gegeben, mit dem chemischen Symbol Rg.<sup>[51]</sup> Dies geschah ein Jahr, nachdem zu Ehren der Stadt Darmstadt, des Sitzes der GSI, Element 110 Darmstadtium, Ds,<sup>[52]</sup> getauft worden war. Damit endet das offizielle IUPAC-Periodensystem gegenwärtig bei Element 111.

Um die Entdeckung von Element 112 durch Hofmann et al.<sup>[48, 53]</sup> abzusichern – dieses Experiment war ebenfalls an dem bei GSI am UNILAC aufgebauten Rückstoß-Separator SHIP durchgeführt worden –, hat die JWP<sup>[46]</sup> ein Bestätigungsexperiment gefordert. Die Beobachtungen der SHIP-Gruppe wurden stark durch die Ergebnisse der ersten chemischen Trennung von Element 108 gestützt (dieses Experiment wird im Chemieteil dieses Aufsatzes im Detail diskutiert).<sup>[54]</sup> Eine direkte Bestätigung von Erzeugung und Zerfall des Isotops <sup>277</sup>112 wurde von Morita und Mitarbeitern<sup>[55]</sup> am Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN) in Wako (Japan) mit der gleichen Technik durchgeführt, die auch bei den Elementen 110 und 111 angewendet worden war.<sup>[49]</sup> Man kann daher mit großer Sicherheit davon ausgehen, dass die Entdeckung von Element 112 sehr bald anerkannt und der SHIP-Gruppe zugesprochen werden wird. Lit. [56–62] enthalten zusammenfassende Artikel der Arbeit dieser Gruppe, inklusive der Entdeckungen der Elemente 107 (Bohrium, Bh), 108 (Hassium, Hs) und 109 (Meitnerium, Mt).

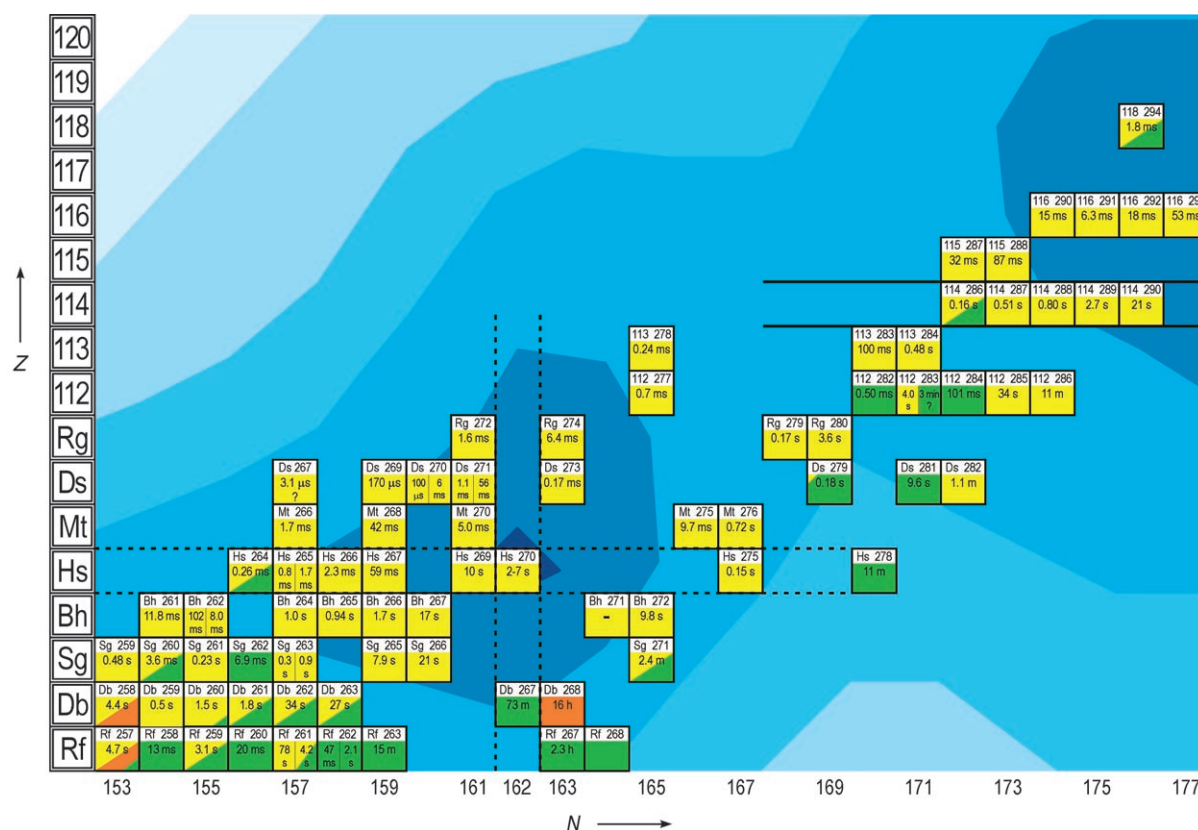
Der Weltrekord des kleinsten gemessenen Wirkungsquerschnitts – der daher sehr schwer zu wiederholen und zu bestätigen sein wird – gelang jüngst Morita et al. mit der Beobachtung eines Atoms des Elements 113.<sup>[63]</sup> Alle bisher angesprochenen Nuklide liegen im linken oberen Bereich der Abbildung 1, die den obersten Teil der Nuklidkarte zeigt. Mit Pb- und Bi-Targets werden nur kurzlebige Produkte mit Halbwertszeiten im Bereich von Millisekunden erzeugt, was chemische Studien mit nahezu allen derzeit verfügbaren Techniken verhindert. In einem begrenzten Umfang wird die Entwicklung neuer Verfahren es allerdings ermöglichen, auch solche Nuklide – gewonnen aus einigen dieser Kernreaktionen – mit chemischen Methoden zu untersuchen.

Für Chemiker besonders faszinierend, tauchen am Horizont sowohl neue chemische Elemente als auch längerlebige Isotope bekannter Elemente auf. Oganessian et al. haben am Flerov Laboratory of Nuclear Reactions (FLNR) in Dubna (Russland) eine ausgedehnte Serie von Experimenten durchgeführt. Hierbei wurden Actinoid-Targets mit <sup>48</sup>Ca bestrahlt, um schwerere Elemente und neutronenreichere, längerlebige Isotope bekannter Elemente zu erzeugen (siehe den Bereich rechts oben in Abbildung 1 und Abschnitt 2 für mehr



Matthias Schädel promovierte 1979 an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und arbeitete anschließend als Postdoktorand in den Lawrence Livermore und Lawrence Berkeley National Laboratories bei E. K. Hulet und G. T. Seaborg. Seit 1985 leitet er die Arbeitsgruppe für Kernchemie der GSI. Er war Organisator und Vorsitzender der 1<sup>st</sup> International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements (1999) sowie Vortragender im Distinguished Lecture Series Program an der Texas A&M University, College Station. Er ist Herausgeber des ersten umfassenden Buchs zur Chemie der superschweren Elemente.





**Abbildung 1.** Oberer Teil der Nuklidkarte. Für jedes Nuklid sind die Massenzahl, die Halbwertszeiten und farbcodiert der Kernzerfall angegeben (gelb =  $\alpha$ -Zerfall, grün = Spontanspaltung, rot = Elektroneneinfang; siehe auch Abschnitt 2). Dunkelblau markiert sind Bereiche ausgeprägter Kernstabilität deformierter Kerne um  $Z=108$ ,  $N=162$  (gestrichelte Linie) und sphärischer Kerne um  $Z=114$  und  $N=184$  (außerhalb der Darstellung). Nach Lit. [62] mit Rechnungen zur Schalenstabilisierung von A. Sobiczewski et al.

Details zu den verwendeten Kernreaktionen und den beobachteten Zerfällen). Die Entdeckung der Elemente 113–116 und die vagen Hinweise auf Element 118<sup>[64–66]</sup> warten derzeit auf eine Bestätigung. Die Herstellung von Kernen nahe der ehemaligen „Insel der Stabilität“ um  $Z=114$  und  $N=184$  ist mit dem Nachteil verbunden, dass den dabei beobachteten Kernzerfällen die durch  $\alpha$ -Zerfallsketten mögliche eindeutige Verbindung zum Gebiet bekannter Kerne fehlt – eine Bedingung, die von der SHIP-Gruppe für eine eindeutige Identifizierung genutzt wurde.

Mithilfe chemischer Methoden lassen sich nicht nur chemische Eigenschaften dieser Elemente aufdecken, sondern sie können auch ein entscheidendes Mittel zur Identifizierung neuer Elemente werden. Erste Schritte hin zu einer chemischen Trennung und Identifizierung von Element 112 wurden bereits gemacht,<sup>[67–69]</sup> und zum derzeit heißesten Thema der Kernchemie sind noch weitere Experimente in Vorbereitung.<sup>[70]</sup> Das Rennen begann mit dem Bericht<sup>[71]</sup> über die erstmalige Beobachtung des Nuklids  $^{283}112$  am Rückstoß-Separator VASSILISSA in Dubna. Das Nuklid  $^{283}112$ , erzeugt in der Reaktion eines  $^{48}\text{Ca}$ -Strahls mit einem  $^{238}\text{U}$ -Target, hat angeblich eine Halbwertszeit ( $t_{1/2}$ ) von ca. einer Minute – lang genug, um chemische Trennungen mit Einzelatomen durchzuführen. In jüngeren Berichten wurde begonnen, die Aussagen zu den Zerfalleigenschaften dieses Nuklids zu revi-

dieren,<sup>[66]</sup>  $t_{1/2}$  läge dann allerdings immer noch in einem Bereich, der für chemische Studien zugänglich ist.

Richten wir nun unseren Blick zurück auf die Chemie. Element 104, Rutherfordium, Rf, steht am Anfang einer bemerkenswerten Serie chemischer Elemente: Aus nuklearer Sicht können diese als superschwere Elemente gesehen werden, da sie nur aufgrund ihrer mikroskopischen Schalenstabilisierung existieren (siehe Abschnitt 2 für eine detaillierte Diskussion dieses Aspekts), und aus chemischer Sicht sind sie Transactinoide, da die Serie der Actinoide<sup>[4]</sup> mit Element 103 endet. Für den Chemiker ist eine der interessantesten Fragen die nach der Position der superschweren Elemente im Periodensystem und nach ihren chemischen Eigenschaften, besonders im Vergleich mit den leichteren Homologen in den entsprechenden Gruppen (Abbildung 2).

Aus Berechnungen der Atomhülle<sup>[32,41,43,44]</sup> erwartet man, dass das Auffüllen der 6d-Elektronenschale mit dem Beginn der Serie der Transactinoide einhergeht. Daher sind auch chemische Eigenschaften zu erwarten, die dem bekannten Verhalten der Übergangselemente der fünften und sechsten Periode ähnlich sind. Allerdings ist es überhaupt nicht trivial anzunehmen, dass Rutherfordium in Gruppe 4 des Periodensystems sowie die schwereren Elemente in den darauf folgenden Gruppen chemische Eigenschaften zeigen werden, die in allen Einzelheiten leicht aus ihren Positionen ablesbar

The periodic table shows elements from 1 to 118. Elements 104-112 are labeled as Transactinoide = Superschwere Elemente. Actinoide are shown below the main table, and Lanthanoide are shown below that.

**Abbildung 2.** Periodensystem der Elemente. Die bekannten Transactinoide 104–112 sollten als Übergangsmetalle der siebten Periode die Positionen unter Hf in Gruppe 4 und Hg in Gruppe 12 einnehmen. Während die chemischen Eigenschaften eine Eingruppierung der Elemente Rf–Hs in die Gruppen 4–8 des Periodensystems rechtfertigen, müssen die „chemisch unbekannteren“ schwereren Elemente noch untersucht werden (ausgefüllte Symbole für bekannte Elemente, offene Symbole für unbestätigte Berichte). Die Darstellung der Actinoide spiegelt wider, dass die ersten Actinoide, mit abnehmender Tendenz, einige chemische Eigenschaften von d-Elementen aufweisen: Th unter den Gruppe-4-Elementen Zr und Hf, Pa unter Nb und Ta sowie U unter den Gruppe-6-Elementen Mo und W.

sind. Inwieweit das Periodensystem als Ordnungsschema bezüglich chemischer Eigenschaften noch Gültigkeit für superschwere Elemente hat, ist eine der Schlüsselfragen.

Moderne relativistische Rechnungen auf atomarer und molekularer Ebene<sup>[41–44]</sup> zeigen klar den großen Einfluss direkter und indirekter relativistischer Effekte auf die energetische Lage und die Sequenz der Elektronen in den entsprechenden Orbitalen. Dies ist auch verbunden mit Verschiebungen in den radialen Verteilungen. All diese relativistischen Änderungen sind gegenüber den aus nicht-relativistischen Rechnungen erhaltenen Ergebnissen so ausgeprägt, dass es nicht überraschend wäre, wenn SHE deutlich andere chemische Eigenschaften hätten als erwartet. Daher ist es von großem Interesse, das chemische Verhalten von SHE im Detail zu untersuchen und dieses mit Eigenschaften zu vergleichen, wie sie aus Extrapolationen und von modernen relativistischen Rechnungen auf molekularer Ebene in Verbindung mit empirischen Modellen resultieren. Die Experimente der ersten Generation mit Rutherfordium<sup>[72–74]</sup> und Element 105,<sup>[75,76]</sup> Dubnium, Db, rechtfertigten die Eingruppierung von Rf in Gruppe 4 und von Db in Gruppe 5 des Periodensystems. Chemische Eigenschaften von SHE sind bis zu Element 108 untersucht worden (siehe Lit. [8] für eine vollständige Zusammenfassung), und erste Experimente laufen derzeit, um zu Element 112 und höher zu gelangen.

Dieser Aufsatz befasst sich in Abschnitt 2 kurz mit wichtigen nuklearen Aspekten der Synthese und des nuklearen Zerfalls superschwerer Elemente – inklusive einer Definition der SHE. Er wird aufzeigen, dass für chemische Untersuchungen jeweils nur einzelne, kurzlebige Atome zur Verfügung stehen. Diesem Abschnitt folgt eine kurze Diskussion

neuerer theoretischer Arbeiten, die auch Vorhersagen chemischer Eigenschaften enthalten. Der Hauptteil (Abschnitte 5 und 6) konzentriert sich auf 1) experimentelle Techniken, 2) einige Schlüsselexperimente, um detaillierte chemische Eigenschaften der Elemente 104 und 105 in der flüssigen Phase und in der Gasphase aufzudecken, 3) erste Übersichtsexperimente mit Element 106, Seaborgium, Sg, und 4) die ersten erfolgreichen Experimente an Element 107, Bohrium, Bh, und Element 108, Hassium, Hs, die in der Gasphase durchgeführt wurden. In Lit. [8] wird das Arbeitsgebiet vollständig beschrieben; Lit. [77–81] sind Übersichtsartikel. Einen geeigneten Abschluss dieser Einleitung bildet das Zitat von Friedlander und Herrmann: „... the upward extension of the Periodic Table ... has been one of the triumphs of nuclear chemistry in recent decades“.<sup>[82]</sup>

## 2. Nukleare Aspekte

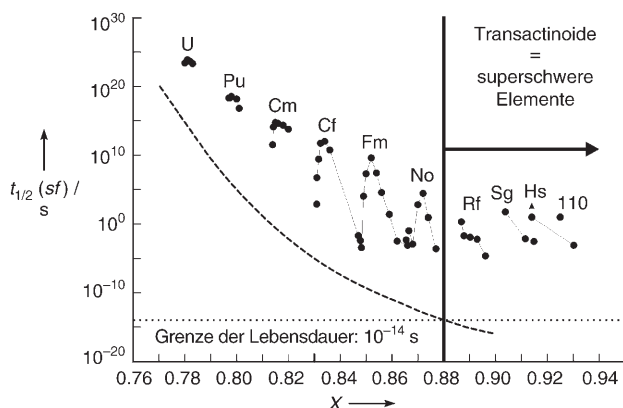
### 2.1. Das Gebiet der superschweren Elemente

Charakteristische elektronische und chemische Merkmale ermöglichen es, den Beginn der Transactinoide bei Element 104 festzulegen – aber wo beginnen die SHE? Bis in die frühen achtziger Jahre hätte eine eindeutige Antwort auf die abgelegene „Insel der Stabilität“ um das Zentrum  $Z=114$  und  $N=184$  verwiesen, die umgeben war von einem „Meer der Instabilität“.<sup>[12,83]</sup> Bis dahin war erwartet worden, dass SHE sphärisch sind, wie es für Kerne mit abgeschlossenen Schalen typisch ist.

Basierend auf neueren experimentellen Ergebnissen<sup>[57,59,84]</sup> und theoretischen Konzepten, die schalenstabilisierte deformierte Kerne berücksichtigen und die Bedeutung der  $N=162$ -Neutronenschale hervorheben,<sup>[85,86]</sup> wissen wir heute, dass das Meer der Instabilität ziemlich trocken gelaufen ist und dass Sandbänke und felsige Fußwege die Region der schalenstabilisierten sphärischen Kerne mit unserer bekannten Welt verbinden. Zusätzlich weisen neuere Ergebnisse auf theoretischer Basis darauf hin, dass die Kernladungszahlen 126 (Lit. [87]) und, noch wahrscheinlicher, 120 (Lit. [88]) ebenfalls zu abgeschlossenen Schalen führen, möglicherweise mit einer noch stärker ausgeprägten Schalenstabilisierung als bei Element 114. Völlig akzeptabel benutzen einige Autoren den Begriff SHE immer noch ausschließlich in Verbindung mit sphärischen Kernen. Allerdings haben andere inzwischen das Gebiet erweitert und leichtere Elemente mit eingeschlossen, wie es beispielsweise schon von Sobczewski, Patyk und Cwiok in ihrem Artikel mit dem Titel „Do the superheavy nuclei really form an island?“ diskutiert wurde.<sup>[89]</sup> Nachfolgend wird eine Argumentation entwickelt,<sup>[90]</sup> die aufzeigt, dass es gute Gründe gibt, die superschweren Elemente mit Element 104 beginnen zu lassen. Dieses Ergebnis hat den besonderen Reiz, dass der Beginn der superschweren Elemente mit dem Beginn der Transactinoide zusammenfällt.

Zwei Definitionen oder Annahmen werden verwendet: 1) Superschwere Elemente sind ein Synonym für Elemente, die ausschließlich aufgrund ihres nuklearen Schaleneffekts existieren. 2) Den Argumenten in Lit. [45,91] folgend,

werden nur diejenigen zusammengesetzten nuklearen Gebilde als chemisches Element angesehen, die mindestens  $10^{-14}$  s leben. Diese Zeit ist gut gerechtfertigt – sowohl aufgrund nuklearer Aspekte, z. B. der maximalen Lebensdauer eines angeregten Compound-Kerns (siehe Abschnitt 2.2), als auch aufgrund chemischer Aspekte, z. B. der minimalen Zeit zur Bildung eines Moleküls wie des Wasserstoffmoleküls. Wir wenden nun diese zwei Annahmen auf einen Vergleich der berechneten und der experimentell beobachteten Halbwertszeit für die Spontanspaltung an – der drastischste spontane Zerfallsprozess eines schweren Kerns. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 gegen einen (in der Kernphysik)



**Abbildung 3.** Bekannte Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  für die Spontanspaltung (spontaneous fission, sf) von Nukliden mit gerader Zahl von Protonen und Neutronen (Punkte) und berechnete hypothetische Halbwertszeit (gestrichelte Linie), die ausschließlich den Anteil des Tröpfchenmodells berücksichtigt, aufgetragen gegen einen Spaltbarkeitsparameter  $X$ . Die gepunktete Linie zeigt die Grenze bei  $10^{-14}$  s der Lebensdauer eines chemischen Elements an. Nach Lit. [90].

häufig genutzten Spaltbarkeitsparameter  $X$  aufgetragen.<sup>[92]</sup> Dieser Parameter ist abhängig von  $Z^2/A$  ( $Z$  ist die Kernladungszahl des Atomkerns und  $A$  seine Masse), und er berücksichtigt das Verhältnis von Protonen zu Neutronen im Atomkern. Hin zu schwereren Kernen spiegelt er deren zunehmende Tendenz zur Spontanspaltung wider.

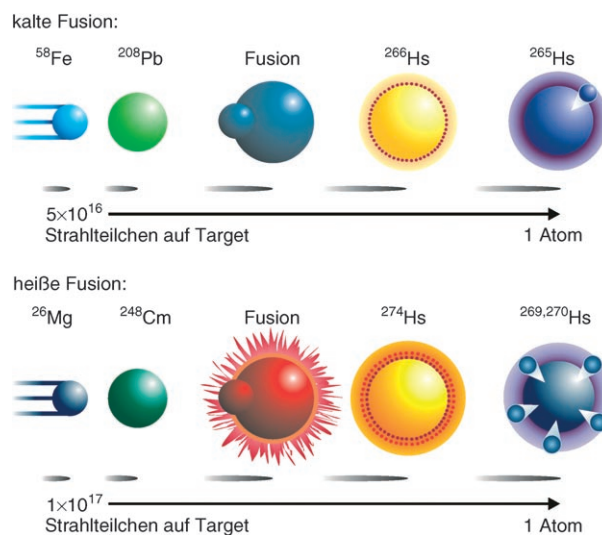
Da bei der Berechnung der Halbwertszeiten nur der „makroskopische“ Tröpfchenmodellanteil berücksichtigt wurde (gestrichelte Linie in Abbildung 3), entspricht die Differenz zwischen experimentell bekannten Halbwertszeiten und berechneten Werten der zusätzlichen Schalenstabilisierung im Kern.<sup>[56]</sup> Abbildung 3 zeigt, dass bei einem Spaltbarkeitsparameter von 0,88 – zwischen Nobelium und Rutherfordium gelegen – die hypothetischen Halbwertszeiten aus dem Tröpfchenmodell unter die Grenze von  $10^{-14}$  s fallen, während die Anteile durch die Schalenstabilisierung diesen Nukliden in Wirklichkeit Lebensdauern verleihen, die bis zu einem Faktor von etwa  $10^{15}$  länger sind. Daher kann man feststellen, dass alle Elemente beginnend mit Element 104 – die Transactinoide – nur aufgrund ihrer „mikroskopischen“ Schalenstabilisierung existieren und demzufolge superschwere Elemente genannt werden sollten.

## 2.2. Nukleare Synthesen

Während Transurane bis einschließlich Fermium ( $Z=100$ ) schrittweise durch Neutroneneinfang und anschließenden  $\beta^-$ -Zerfall in einem Kernreaktor mit hohem Neutronenfluss gebildet werden können, sind Transfermium-Elemente nur durch nukleare Fusionsreaktionen mit Schwerionen an Beschleunigern herzustellen.<sup>[5,6,60]</sup> Bei den letztgenannten Reaktionen muss immer die Coulomb-Barriere zwischen den zwei positiv geladenen, sich annähernden Atomkernen überwunden werden. Daher trägt der vereinigte, fusionierte Kern, der Compound-Kern genannt wird, immer einen gewissen Anteil an Anregungsenergie. Die Verfügbarkeit geeigneter Ionenstrahlen und Target-Materialien – und die mit den jeweiligen Kombinationen verbundene Energiebilanz – ermöglicht eine grobe Einteilung in zwei Typen von Reaktionen: Die eine wird häufig „kalte Fusion“ genannt und die andere „heiße Fusion“.

Kalte Fusionsreaktionen zeichnen sich durch eine relativ niedrige nukleare Anregungsenergie von etwa 10–15 MeV aus. Sie treten auf, wenn mittelschwere Projektile, z. B.  $^{58}\text{Fe}$ ,  $^{62,64}\text{Ni}$  oder  $^{68,70}\text{Zn}$  (mit der niedrigsten möglichen Energie) mit  $^{208}\text{Pb}$ - oder  $^{209}\text{Bi}$ -Target-Kernen fusionieren. Es gibt viele Vorteile bei diesen Reaktionen, die unter anderem geholfen haben, die Elemente 107–112 zu entdecken.<sup>[57,59,60]</sup> Allerdings sind die sehr kurzen Halbwertszeiten der dabei produzierten neutronenarmen Kerne ein einschneidender Nachteil für chemische Studien. Eine anschauliche Darstellung dieses Reaktionsmechanismus ist unter anderem in Lit. [12] und in Abbildung 4 zu finden. Bis auf ein spezifisches Experiment<sup>[93]</sup> wird die kalte Fusion normalerweise nicht für chemische Studien der schwersten Elemente verwendet.

Heiße Fusionsreaktionen haben charakteristische Anregungsenergien von etwa 40–50 MeV, wenn Kerne von Actinoiden-Targets wie  $^{238}\text{U}$ ,  $^{242,244}\text{Pu}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{248}\text{Cm}$ ,  $^{249}\text{Bk}$ ,  $^{249}\text{Cf}$  und  $^{254}\text{Es}$  mit leichten Ionenstrahlen wie  $^{18}\text{O}$ ,  $^{22}\text{Ne}$  und  $^{26}\text{Mg}$  fusionieren (siehe Abbildung 4). Während in der kalten



**Abbildung 4.** Bildhafte Darstellung der Reaktionen  $^{208}\text{Pb}(^{58}\text{Fe}, 1n)^{265}\text{Hs}$  als Beispiel für eine kalte Fusion und  $^{248}\text{Cm}(^{26}\text{Mg}, 4-5n)^{269,270}\text{Hs}$  für eine heiße Fusion.



Fusion normalerweise nur ein Neutron abgedampft wird, werden in heißen Fusionsreaktionen vier oder fünf Neutronen emittiert, bevor sich der Compound-Kern abgekühlt hat. Da die Actinoiden-Targets so neutronenreich sind, werden diese Reaktionen zur Synthese der neutronenreichsten, relativ langlebigen Isotope eingesetzt, obwohl auf diese Weise drei oder vier Neutronen mehr emittiert werden. Diese Isotope werden in den chemischen Untersuchungen von SHE verwendet. Halbwertszeiten, Synthesewege und Wirkungsquerschnitte sind in Tabelle 1 zusammengestellt (von

onsrate ist das Produkt von drei Termen: dem Wirkungsquerschnitt (in  $\text{cm}^2$ ), der Zahl der Target-Atome (in  $\text{cm}^{-2}$ ) und der Intensität der Projektile (üblicherweise in  $\text{s}^{-1}$ ).

Mit typischen Strahlintensitäten von  $3 \times 10^{12}$  Schwerionen pro Sekunde sowie Targets einer Dicke von  $0.8 \text{ mg cm}^{-2}$  (ca.  $2 \times 10^{18}$  Atome  $\text{cm}^{-2}$ ) liegen die Produktionsraten bei einigen wenigen Atomen pro Minute für Rf- und Db-Isotope, fünf Atomen pro Stunde für  $^{265}\text{Sg}$  (Lit. [97]), einigen zehn Atomen pro Tag für  $^{267}\text{Bh}$  (Lit. [98,99]) und einigen wenigen Atomen pro Tag für  $^{269}\text{Hs}$  (Lit. [54,100]). Daher werden alle chemischen Trennungen mit einzelnen Atomen durchgeführt („atom at a time“). Eine zusätzliche Komplikation ergibt sich für den Experimentator dadurch, dass der Zeitpunkt der Erzeugung eines individuellen Atoms unbekannt ist, da die Produktion ein statistischer Prozess ist.

Wie in Abschnitt 1 angesprochen, geben Experimente mit Actinoid-Targets und  $^{48}\text{Ca}$  als Strahl starke Hinweise auf die Existenz relativ langlebiger Nuklide der Elemente 112–116 und der jeweiligen Tochterelemente aus dem  $\alpha$ -Zerfall (siehe den Bereich rechts oben in Abbildung 1). Ein wenig überraschend ist, dass die relativ hohen Wirkungsquerschnitte – einige Picobarn, d.h. Produktionsraten in der Größenordnung von etwa einem Atom pro Tag – in dieser Region anscheinend recht konstant sind.<sup>[60,65,66]</sup> Ein Grund dieses angenehmen, aber nicht vollständig verstandenen Effekts scheint im doppelt-magischen Charakter des  $^{48}\text{Ca}$  mit abgeschlossenen Schalen bei

$Z=20$ ,  $N=28$  zu liegen. Reaktionen mit  $^{48}\text{Ca}$  als Projektil nutzen vermutlich Vorteile von zwei Seiten: von der kalten Fusion – magische Kerne (Target oder Projektil) ermöglichen die Bildung kalter Compound-Kerne mit einer geringen Neigung zur Spaltung – und von der heißen Fusion – die größere Asymmetrie der Kernladung von Target und Projektil erleichtert den Fusionsprozess. Es gibt Anlass zu Optimismus, dass mithilfe dieser Reaktionen die chemischen Studien auf das Gebiet um Element 114 ausgedehnt werden können.

**2.3. Nukleare Zerfälle**

Kernchemische Techniken sind nicht nur hoch effizient für das Aufsammeln von Kernreaktionsprodukten, sondern auch gut an Halbwertszeiten von einigen Sekunden und mehr adaptiert. Daher überrascht es nicht, dass viele der längerlebigen, neutronenreichen Isotope der schwersten Actinoide und ersten Transactinoide mit diesen Techniken entdeckt oder erstmals untersucht wurden. Alphaerfall ist die charakteristischste Zerfallsart in dieser Region der Nuklidkarte (siehe Abbildung 1), und er liefert eine eindeutige Nuklididentifikation des untersuchten Produkts. Insbesondere aufeinander folgende, zeitlich korrelierte Mutter-Tochter- $\alpha$ -Zerfallsketten liefern ein eindeutiges Signal. Sie werden ge-

**Tabelle 1:** Nuklide aus heißen Fusionsreaktionen (und Ti + Pb aus kalter Fusion), die in der SHE-Chemie verwendet werden. Daten aus Lit. [90,94].

Nuklid	$t_{1/2}$ [s]	Target	Strahl	Evap. <sup>[d]</sup>	$\sigma$ <sup>[d]</sup>	$\nu$ <sup>[c]</sup>
$^{261\text{m}}\text{Rf}$	78	$^{248}\text{Cm}$ <sup>[a]</sup>	$^{18}\text{O}$	5	$\approx 10 \text{ nb}$	$3 \text{ min}^{-1}$
		$^{244}\text{Pu}$ <sup>[b]</sup>	$^{22}\text{Ne}$	5	4 nb	$1 \text{ min}^{-1}$
$^{257}\text{Rf}$	4	$^{208}\text{Pb}$ <sup>[b]</sup>	$^{50}\text{Ti}$	1	15 nb	$5 \text{ min}^{-1}$
$^{262}\text{Db}$	34	$^{249}\text{Bk}$ <sup>[a]</sup>	$^{18}\text{O}$	5	6 nb	$2 \text{ min}^{-1}$
		$^{248}\text{Cm}$ <sup>[a]</sup>	$^{19}\text{F}$	5	1 nb	$0.3 \text{ min}^{-1}$
$^{263}\text{Db}$	27	$^{249}\text{Bk}$ <sup>[a]</sup>	$^{18}\text{O}$	4	10 nb	$3 \text{ min}^{-1}$
$^{263}\text{Sg}$	0.9	$^{249}\text{Cf}$ <sup>[b]</sup>	$^{18}\text{O}$	4	300 pb	$6 \text{ h}^{-1}$
$^{265}\text{Sg}$	7.4	$^{248}\text{Cm}$ <sup>[a]</sup>	$^{22}\text{Ne}$	5	$\approx 240 \text{ pb}$	$5 \text{ h}^{-1}$
$^{266}\text{Sg}$	21	$^{248}\text{Cm}$ <sup>[a]</sup>	$^{22}\text{Ne}$	4	$\approx 25 \text{ pb}$	$0.5 \text{ h}^{-1}$
$^{267}\text{Bh}$	17	$^{249}\text{Bk}$ <sup>[a]</sup>	$^{22}\text{Ne}$	4	$\approx 70 \text{ pb}$	$1.5 \text{ h}^{-1}$
$^{269}\text{Hs}$	$\approx 14$	$^{248}\text{Cm}$ <sup>[a]</sup>	$^{26}\text{Mg}$	5	$\approx 6 \text{ pb}$	$3 \text{ d}^{-1}$
$^{270}\text{Hs}$	2–7	$^{248}\text{Cm}$ <sup>[a]</sup>	$^{26}\text{Mg}$	4	$\approx 4 \text{ pb}$	$2 \text{ d}^{-1}$

[a] Reaktion wird üblicherweise in Experimenten zur Chemie verwendet. [b] Reaktion wird selten oder nur in ganz spezifischen Experimenten verwendet, oder das Nuklid wird nur als Nebenprodukt beobachtet. [c] Produktionsrate unter der Annahme typischer Werte von  $0.8 \text{ mg cm}^{-2}$  für die Target-Dicke und Strahlintensitäten von  $3 \times 10^{12}$  Teilchen pro Sekunde. [d]  $\sigma$  = Wirkungsquerschnitt, Evap. = Zahl der emittierten Neutronen.

Lit. [90,94]). Detaillierte Betrachtungen spezifischer Aspekte der heißen Fusion sind in Lit. [57,60,95,96] zu finden.

Bei kalten und heißen Fusionsreaktionen nimmt der Wirkungsquerschnitt – die Wahrscheinlichkeit, ein gewünschtes Produkt zu bilden – mit zunehmender Ordnungszahl des Produkts ab. Die abnehmenden Wirkungsquerschnitte bei kalten Fusionsreaktionen liegen vermutlich an einer zunehmenden Hinderung der Fusion der hoch geladenen Kerne ( $Z_{\text{Target}} \times Z_{\text{Projektil}}$ ). Bei der heißen Fusion ist es vorwiegend die starke Spaltkonkurrenz (Spaltung gegen Neutronenabdampfung) im Abkühlungsprozess des heißen Compound-Kerns, die den Wirkungsquerschnitt verkleinert.

Wirkungsquerschnitte ( $\sigma$ ) von Kernreaktionen werden in barn (b) gemessen;  $1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Diese Zahl basiert auf einfachen geometrischen Argumenten zur Wahrscheinlichkeit, mit der ein Projektil den Target-Kern trifft: Ein „typischer“ Atomkern hat einen Radius von etwa  $6 \times 10^{-13} \text{ cm}$  (=6 fm, femtometer); der Kernradius von Zn ist beispielsweise 4.9 fm und der von Pb 7.1 fm.<sup>[61]</sup> Mit  $\pi r^2$  als geometrischem Querschnitt ergeben sich etwa  $10^{-24} \text{ cm}^2$  für einen „typischen“ Atomkern. Während einige Kernreaktionen Wirkungsquerschnitte zwischen einigen barn und Millibarn haben, werden Actinoide üblicherweise mit Mikrobarn erzeugt. Wirkungsquerschnitte bei der Synthese neutronenreicher Transactinoide reichen von etwa zehn Nanobarn ( $1 \text{ nb} = 10^{-33} \text{ cm}^2$ ) bis zu Picobarn ( $1 \text{ pb} = 10^{-36} \text{ cm}^2$ ). Die Produkti-

nutzt, um diese Nuklide in spezifischen chemischen Fraktionen oder an charakteristischen Stellen nach einer chemischen Trennung zu identifizieren.

Die Beobachtung eines  $\alpha$ -Teilchens oder des Fragments einer Spontanspaltung sind die einzigen Mittel für den Nachweis eines einzelnen Atoms nach einer chemischen Trennung; und dies kann mit sehr hoher Effizienz durchgeführt werden. Eine Anzahl nuklearer Zerfallseigenschaften wurde im Laufe der Chemieexperimente als „Nebenprodukt“ erhalten. Dafür maßgeschneiderte Experimente, die chemische Techniken nutzen, sind in Lit. [90], zit. Lit., aufgeführt. Diese Experimente eröffneten nicht nur den Zugang zu neuen Isotopen oder Kernzerfällen, sondern waren auch bei der Bestätigung<sup>[54]</sup> der Entdeckung von Element 112 hilfreich.

### 3. Chemie mit einzelnen Atomen

Die Tatsache, dass nur einzelne Atome („atom at a time“) der superschweren Elemente verfügbar sind, verursacht einzigartige Probleme bei der Behandlung der Chemie am Ende des Periodensystems. Da ein einzelnes Atom nicht gleichzeitig in unterschiedlicher Form existieren und am chemischen Gleichgewicht Anteil haben kann, ist das Massenwirkungsgesetz – das für makroskopische Mengen fest etabliert ist und einen dynamischen, reversiblen Prozess beschreibt, in dem Reaktanten und Produkte fortwährend ineinander überführt werden – nicht mehr gültig.<sup>[101,102]</sup> Für einzelne Atome muss das Konzept des chemischen Gleichgewichts durch eine gleichwertige Beschreibung ersetzt werden, in der Konzentrationen, Aktivitäten oder Partialdrücke ausgetauscht werden durch Wahrscheinlichkeiten, ein Atom in dem einen oder anderen Zustand vorzufinden. Ein Atom kann diese Zustände mit Hunderten und mehr Austauschreaktionen pro Sekunde einnehmen, wenn das chemische System so gewählt wurde, dass die freie Aktivierungsenthalpie zwischen diesen Zuständen unter 17 kcal (ca. 70 kJ) liegt.<sup>[103]</sup>

Die Zeit, die ein Atom (oder Molekül) in dem einen oder anderen Zustand verbringt – das Maß der Wahrscheinlichkeit, sich in der jeweiligen Phase aufzuhalten – kann in dynamischen Verteilungsexperimenten bestimmt werden. Diese sind durch den Fluss einer mobilen Phase relativ zu einer stationären Phase charakterisiert, wobei ein einzelnes Atom häufig zwischen beiden Phasen wechselt. Dies ist in vielen chromatographischen Trennungen gewährleistet, z. B. im Austausch zwischen der gasförmigen und der festen Phase (Wandadsorption) in der Gaschromatographie oder zwischen einer mobilen flüssigen Phase und einem stationären Ionenaustauscherharz in der Flüssigkeitschromatographie. Die Retentions- oder Elutionszeit liefert hier die Information über die mittlere Zeit, die sich ein Atom in jeder Phase aufgehalten hat. Diese Bestimmung des Verhaltens eines einzelnen Atoms liefert eine Größe, die der Gleichgewichtskonstanten nahe kommt, die man mit makroskopischen Mengen erhalten würde. Weitere detaillierte Informationen zu dieser Situation können in Lit. [79, 81, 104] gefunden werden.

## 4. Ziele der Chemie superschwerer Elemente

### 4.1. Architektur des Periodensystems

Das Periodensystem der Elemente (siehe Abbildung 2 für eine mögliche, dem Titelbild von Lit. [105] ähnelnde Darstellung) ist das grundlegende Ordnungsschema für die chemischen Elemente und das wichtigste und nützlichste Werkzeug zur Vorhersage ihres chemischen Verhaltens. Zum einen sind es die Ordnungszahl und die damit verbundene Elektronenkonfiguration, die die Position eines Elements im Periodensystem festlegen. Zum anderen sind mit dieser Position chemische Eigenschaften verbunden, die aus der Elektronenkonfiguration resultieren. Entlang der Gruppen und Perioden dieses Schemas sind Trends im chemischen Verhalten mit Trends in den Elektronenkonfigurationen verknüpft.

Wie allerdings schon die leidvollen Erfahrungen der frühen Suche nach Transuranen zeigten (siehe Abschnitt 1), dürfen bekannte periodische Eigenschaften nur mit Vorsicht einfach extrapoliert werden. Dies gilt besonders für superschwere Elemente, bei denen relativistische Effekte einen zunehmend starken Einfluss auf die Elektronenstruktur nehmen (siehe Abschnitt 4.2 für weitere Details) und die Eigenschaften dieser Elemente signifikant beeinflussen. Abweichungen von der Periodizität der chemischen Eigenschaften, die sich aus Extrapolationen von den leichteren Homologen im Periodensystem her ergeben, sind schon seit einiger Zeit vorhergesagt worden (siehe Lit. [29, 32, 35, 40], zit. Lit.). Das übergeordnete Thema „Relativität und das Periodensystem der Elemente“ steht schon längere Zeit im Brennpunkt.<sup>[38, 39, 106]</sup>

Es ist eine der höchsten Prioritäten der theoretischen und experimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der schwersten Elemente, die chemischen Eigenschaften von SHE vorherzusagen – und sie zu bestätigen oder Widersprüche aufzuzeigen –, besonders im Hinblick auf ihre Position im Periodensystem. In jüngerer Zeit hat eine Flut von theoretischen und experimentellen Untersuchungen zu einem besseren Verständnis der Chemie superschwerer Elemente geführt. Verlässliche relativistische quantenchemische Berechnungen der Elektronenkonfigurationen für Atome, Ionen und Moleküle der schweren Elemente, verbunden mit fundamentalen physikochemischen Betrachtungen der Wechselwirkung dieser Spezies mit ihrer chemischen Umgebung, ermöglichen nun detaillierte Vorhersagen ihrer chemischen Eigenschaften. Diese werden häufig mit empirischen, linearen Extrapolationen entlang der Gruppen und Perioden verglichen, um den Einfluss relativistischer Effekte aufzudecken. Allerdings sind die empirischen Extrapolationen nicht rein nicht-relativistisch, da relativistische Effekte zu einem gewissen Grad schon in den leichteren Elementen auftreten.

Eine zusätzliche Komplikation für diese Bewertungen ist die Konkurrenz zwischen relativistischen Effekten und Schaleneffekten. Sie verschleiert eine klare Korrelation zwischen einer beobachteten chemischen Eigenschaft und einem spezifischen Effekt. Dies ist ein zusätzliches Hindernis für ein tieferes Verständnis der Chemie der Elemente am Ende des Periodensystems (und für dessen Aufbau), besonders bei dem Versuch, die Situation einer rein empirischen Vorhersage zu



überwinden. Allerdings gelangen in den letzten Jahrzehnten einige bahnbrechende Erfolge, die aus einer Vielzahl neuer und detaillierter experimenteller Beobachtungen sowie Rechnungen auf theoretischer Basis resultierten. Lit. [41–44, 107, 108] enthalten einen vollständigen Überblick der theoretischen Arbeiten, Lit. [79, 81, 90, 94, 109] beschreiben den Stand der Erkenntnisse aus experimentellen Beobachtungen, und Lit. [8] liefert eine vollständige Zusammenfassung aller Arbeiten.

#### 4.2. Relativistische Effekte

Detaillierte Diskussionen relativistischer Effekte finden sich in Lit. [38, 39, 106] zu allgemeinen Aspekten und in Lit. [43, 44, 108] speziell für superschwere Elemente. Der relativistische Massenzuwachs wird durch Gleichung (1) be-

$$m = m_0 / [1 - (v/c)^2]^{1/2} \quad (1)$$

schrieben, wobei  $m_0$  die Ruhemasse des Elektrons ist,  $v$  seine Geschwindigkeit und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Der effektive Bohrsche Radius [Gl. (2)] verringert sich mit zunehmender Elektronengeschwindigkeit.

$$a_B = \frac{\hbar^2}{m c^2} = a_B^0 \sqrt{1 - (v/c)^2} \quad (2)$$

Ursprünglich war angenommen worden, dass die Kontraktion und Stabilisierung der sphärischen s- und  $p_{1/2}$ -Elektronen – der direkte relativistische Effekt – nur für die „schnellen“, inneren Elektronen auf K- und L-Schalen von Bedeutung ist. Man musste allerdings feststellen, dass der direkte relativistische Effekt auch noch für die äußersten s- und  $p_{1/2}$ -Valenzelektronen superschwerer Elemente groß ist. So wird z. B. das 7s-Elektronenorbital im Element 105 um 25% relativistisch kontrahiert und energetisch stabilisiert.<sup>[43]</sup> Abbildung 5 zeigt die radiale Verteilung der „relativistischen“ 7s-Valenzelektronen im Vergleich mit dem hypothetischen „nicht-relativistischen“ Fall.

Der zweite relativistische Effekt – der indirekte relativistische Effekt – ist die Expansion der äußeren d- und f-

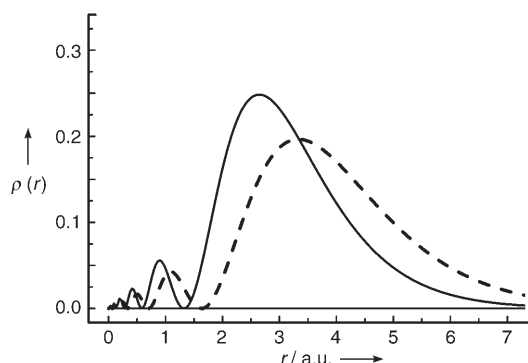


Abbildung 5. Relativistische (—) und nicht-relativistische (-----) radiale Verteilung der 7s-Valenzelektronen im Element 105, Db (1 a.u. = 52.92 pm). Nach Lit. [43].

Orbitale. Die relativistische Kontraktion der s- und  $p_{1/2}$ -Schalen bewirkt eine effektivere Abschirmung der Kernladung, sodass die äußeren Elektronen, die nicht nahe an den Kern herankommen, weiter expandieren und ihre Energieniveaus destabilisiert werden. Während der direkte relativistische Effekt seinen Ursprung in der Nähe zum Atomkern hat, manifestiert sich der indirekte relativistische Effekt in den äußeren Schalen. Für die Elemente der Gruppe 6 zeigt Abbildung 6 beispielhaft sowohl die Stabilisierung der ns-

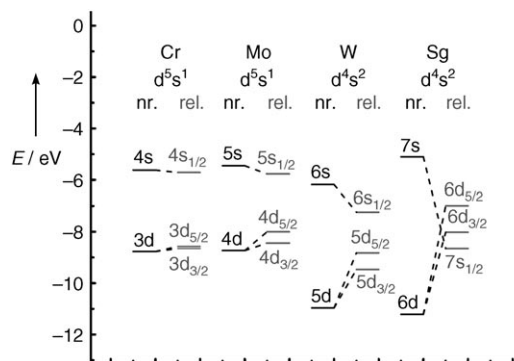


Abbildung 6. Relativistische (rel., Dirac-Fock) und nicht-relativistische (nr., Hartee-Fock) Energieniveaus der ns- und  $(n-1)d$ -Valenzelektronen in Gruppe 6. Die Abbildung ist Lit. [108] nachempfunden, mit Daten von Lit. [33].

Orbitale als auch die Destabilisierung der  $(n-1)d$ -Orbitale. Zu sehen ist der zunehmend starke Einfluss der relativistischen Effekte auf die absolute und die relative Lage der Valenzorbitale. Dies ist am stärksten für Element 106, Sg, ausgeprägt, wo sogar die Reihenfolge der 7s- und 6d-Orbitale invertiert ist.

Eine nicht-relativistische Beschreibung – Berechnung oder empirische Extrapolation innerhalb der Gruppe 6 – würde für Seaborgium eine andere und falsche Beschreibung der Niveaulstruktur der Elektronen ergeben. Es ist absehbar, dass derartig drastische Änderungen zu ungewöhnlichen Oxidationszahlen, zu deutlich anderen Ionenradien, als ausgehend von einfachen Extrapolationen in einer Gruppe erwartet, oder auch zu signifikanten Änderungen in den ionischen und kovalenten Bindungsanteilen führen.

Der dritte relativistische Effekt ist die Spin-Bahn-Kopplung und Aufspaltung der Niveaus mit  $l > 0$  (p-, d-, f-, ...-Elektronen) in  $j = l \pm 1/2$  Zustände. Auch dies hat seinen Ursprung in der Nähe des Atomkerns. Für gleiche  $l$ -Werte verringert sich die Aufspaltung mit zunehmender Unterschale, d. h., sie ist für die inneren Schalen sehr viel stärker als für die äußeren Schalen. Bei gleicher Hauptquantenzahl verringert sich die Aufspaltung mit zunehmenden  $l$ -Werten. In Verbindungen der Transactinoide ist die Niveaufspaltung von ähnlicher Größe oder sogar noch größer als die typische Bindungsenergie. Für die 7p-Valenzelektronen im Element 118 kann die Aufspaltung bis zu 11.8 eV betragen.<sup>[43]</sup>

Jeder dieser drei Effekte (direkter und indirekter relativistischer Effekt und die Spin-Bahn-Wechselwirkung) ist von der gleichen Größenordnung und wächst etwa mit  $Z^2$ ! Dies ist ein Grund, warum es so faszinierend ist, die Elemente mit den

größten Ordnungszahlen experimentell zu untersuchen. Andere Effekte, wie der Breit-Effekt (der die magnetostatische Wechselwirkung berücksichtigt) und QED-Effekte (Vakuumpolarisation und Selbstenergie), sind nicht zu vernachlässigen, aber von geringerer Bedeutung für die chemischen Eigenschaften der SHE.<sup>[108]</sup>

### 4.3. Atomare Eigenschaften

Es ist hilfreich, sich daran zu erinnern, dass nicht nur die Grundzustandskonfigurationen der Elektronen (siehe Tabelle 2), sondern auch andere Eigenschaften, wie Ionisationspotentiale, Atom- und Ionenradien und Polarisierbarkeiten, wichtige Größen sind, die letztlich die chemischen Eigenschaften eines Elements bestimmen.

**Tabelle 2:** Grundzustandskonfiguration und stabile Oxidationszahlen der Elemente 104–118. Daten von Lit. [43, 44].

Element	Gruppe	Elektronenkonfiguration (innen: [Rn]5f <sup>4</sup> )	Stabile Oxidationszahlen <sup>[a-c]</sup>
104, Rf	4	6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	3, 4
105, Db	5	6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>	3, 4, 5
106, Sg	6	6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	4, 6
107, Bh	7	6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>	3, 4, 5, 7
108, Hs	8	6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	3, 4, 6, 8
109, Mt	9	6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	1, 3, 6
110, Ds	10	6d <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup>	0, 2, 4, 6
111, Rg	11	6d <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>	-1, 3, 5
112	12	6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	0, 2, 4
113	13	6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p	1, 3
114	14	6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>2</sup>	0, 2, 4
115	15	6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>3</sup>	1, 3
116	16	6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>4</sup>	2, 4
117	17	6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>5</sup>	-1, 1, 3, 5
118	18	6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>6</sup>	2, 4, 6

[a] Fettdruck = stabilste Oxidationszahlen in der Gasphase. [b] Unterstrichen = stabilste Oxidationszahlen in wässriger Lösung sofern unterschiedlich zur Gasphase. [c] Kursiv = experimentell beobachtete Oxidationszahlen.

Die theoretische Bestimmung dieser Größen und ihr Einfluss auf das chemische Verhalten der SHE werden von Pershina et al. in Lit. [43, 44], zit. Lit., detailliert diskutiert. Trends dieser Eigenschaften von theoretischen Berechnungen her zu kennen, hilft bei der Bewertung von Ähnlichkeiten (oder Unterschieden) in den Eigenschaften von SHE im Vergleich zu den Eigenschaften ihrer leichten Homologen im Periodensystem. Auch wenn es voreilig (oder manchmal sogar irreführend) wäre, die chemischen Eigenschaften allein von den in Tabelle 2 – gemeinsam mit den stabilsten Oxidationszahlen – angegebenen Grundzustandskonfigurationen zu beurteilen, können diese doch gewisse Hinweise geben.<sup>[43]</sup> Frühere Vorhersagen chemischer Eigenschaften sind in Lit. [35] zusammengefasst.

## 5. Experimentelle Techniken

Schnelle chemische Trennungen zum Studium chemischer und physikalischer Eigenschaften kurzlebiger radioaktiver

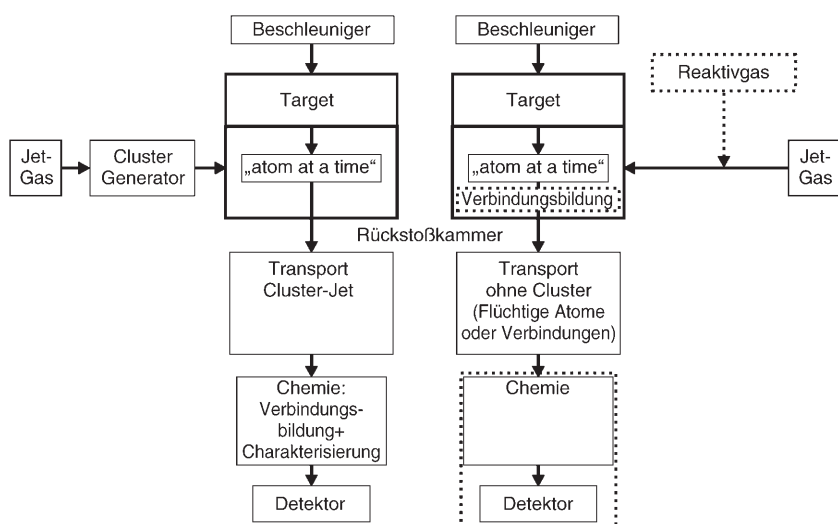
Nuklide haben eine lange Tradition und sind seit Beginn der Radiochemie verwendet worden. Die rasante Entwicklung zunehmend schneller und automatisierter chemischer Trennverfahren hatte ihren Ursprung in dem Bestreben, kurzlebige Nuklide aus der Kernspaltung zu untersuchen (siehe Lit. [110, 111] für Übersichtsartikel). Auch die Entdeckung neuer Elemente bis hin zum Md ( $Z=101$ ) erfolgte mithilfe chemischer Methoden.<sup>[5]</sup> Danach herrschten zwar physikalische Techniken vor, schnelle Trennungen in der Gasphase spielten allerdings eine wichtige Rolle, als Ansprache zur Entdeckung der Elemente 104 und 105 angemeldet wurden.<sup>[45]</sup> Heute ermöglichen die schnellsten chemischen Trennungen die Untersuchung von Nukliden der Transactinoide mit Halbwertszeiten von weniger als 10 s. Übersichtsartikel zu diesen Methoden und Techniken können in Lit. [77–79, 112–115] mit unterschiedlicher Schwerpunktsetzung gefunden werden, und Lit. [116] gibt eine aktuelle, vollständige Zusammenfassung.

Experimente können in die folgenden Schritte unterteilt werden:

- 1) Synthese des Elements.
- 2) Schneller Transport des hergestellten Nuklids zu der chemischen Apparatur.
- 3) Bildung der gewünschten chemischen Spezies oder Verbindung (dies kann vor, während oder nach dem Transport erfolgen).
- 4) Schnelle chemische Trennung und chemische Charakterisierung.
- 5) Herstellung einer für die Kernspektroskopie geeigneten Messprobe.
- 6) Nachweis des Nuklids durch seine charakteristischen nuklearen Zerfalleigenschaften.

Fliebschemata für derartige Online-Experimente mit Transactinoiden sind in Abbildung 7 gezeigt. Die Situation, es in der SHE-Chemie immer nur mit einem einzelnen Atom zu tun zu haben, erzwingt eine strikte Optimierung all dieser Schritte. Das chemische Trennsystem muss mehrere Bedingungen gleichzeitig erfüllen:<sup>[116]</sup>

- 1) Von den leichteren Elementen wie Rf ( $t_{1/2}({}^{261}\text{Rf}) = 78$  s) hin zu den schwereren wie Hs ( $t_{1/2}({}^{269}\text{Hs}) \approx 14$  s)<sup>[48]</sup> wird die Geschwindigkeit zunehmend wichtiger.
- 2) Für ein einzelnes Atom oder eine Verbindung wird eine hinreichend große Zahl von Austauschschritten benötigt, damit das Verhalten für dieses Element charakteristisch ist.
- 3) Das Trennsystem muss selektiv genug sein, um sowohl die chemischen Eigenschaften zu studieren als auch unerwünschte Nebenprodukte der Kernreaktion abzutrennen, die eine eindeutige Identifizierung des zu untersuchenden Atoms stören könnten.
- 4) Da die Synthese von SHE ein statistischer Prozess ist (für einen gegebenen Zeitraum ist nur die mittlere Zahl von erzeugten Atomen bekannt, aber nie der genaue Zeitpunkt, wann ein einzelnes Atom gebildet wird), ist es unvermeidlich, diskontinuierliche Trennungen häufig zu wiederholen. Dies hat zur Entwicklung hoch automatisierter Apparaturen für die Flüssigkeitschromatographie geführt.



**Abbildung 7.** Fließschema für zwei Varianten der Online-Chemie. Links: Transport der Kernreaktionsprodukte mit Aerosolen (Cluster) und Bildung einer chemischen Verbindung in der Chemieapparatur; typisch für die Chemie der Elemente Rf bis Bh. Rechts: Transport flüchtiger Spezies (Atome oder Verbindungen, die in der Rückstoßkammer gebildet wurden) zur Chemieapparatur (manchmal mit dem Detektor eine Einheit bildend); typisch für die Chemie mit Hs und Element 112.

- 5) Auch wenn es in anderen Forschungsgebieten möglich geworden ist, einzelne Atome oder Moleküle zu beobachten oder zu manipulieren, so ist im Bereich der super-schweren Elemente die Beobachtung eines charakteristischen Kernzerfalls derzeit der einzige Weg, ein einzelnes Atom nach einer chemischen Trennung nachzuweisen. Daher müssen am Ende oder nach einer Trennung immer Proben präpariert werden, die z. B. für die hochauflösende  $\alpha$ -Spektroskopie geeignet sind.
- 6) Da die Art der chemischen Spezies weder während noch nach einer Trennung der Transactinoide bestimmt werden kann, muss das chemische System so ausgewählt werden, dass ein bestimmter chemischer Zustand wahrscheinlich ist und dieser durch die chemische Umgebung stabilisiert wird.

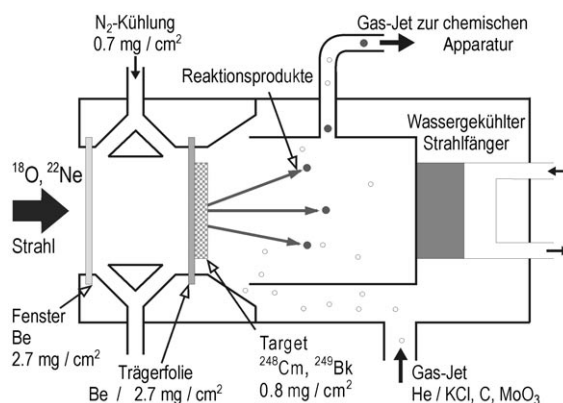
Zum Studium der chemischen Eigenschaften super-schwerer Elemente haben sich mehrere Wege als erfolgreich erwiesen. Ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal zwischen den Methoden ist, dass sie zum einen die flüssige Phase und zum anderen die Gasphase nutzen. Die gleiche Unterscheidung wird, nachdem der erste, gemeinsame Teil der Experimente diskutiert wurde, in der Struktur der folgenden Unterabschnitte beibehalten.

**5.1. Strahlen, Targets, Sammeln und Transport**

Schwerionenstrahlen wie  $^{18}\text{O}$ ,  $^{22}\text{Ne}$ ,  $^{26}\text{Mg}$  und  $^{48}\text{Ca}$  mit Geschwindigkeiten von etwa 10% der Lichtgeschwindigkeit und typischen Intensitäten von  $3\text{--}6 \times 10^{12}$  Teilchen pro Sekunde werden von einem Beschleuniger am Experiment abgeliefert. Dort passieren sie zuerst eine Fensterfolie zur Va-

kuumisolation und eine Trägerfolie („backing“), bevor sie mit den dort aufgebracht Actinoiden, dem Target-Material, reagieren. Der Energieverlust der Projektile erzeugt Wärme, die abgeführt werden muss, um das Fenster und das Target vor Schaden zu bewahren. Zu diesem Zweck werden Räder mit rotierenden Fenstern und Targets sowie stationäre Aufbauten mit doppelseitigen Fenstern und schnellem Gasfluss zur Kühlung eingesetzt.<sup>[116–118]</sup>

Abbildung 8 zeigt schematisch einen stationären Aufbau.<sup>[118]</sup> Mit hoher Geschwindigkeit wird Kühlgas durch einen engen Spalt zwischen dem Vakuumfenster von 6 mm Durchmesser und dem Targetbacking gepresst.<sup>[117]</sup> Typische Target-Dicken betragen etwa  $0.8 \text{ mg cm}^{-2}$ . In den letzten Jahren wurden zur Abscheidung der Target-Materialien auf die Trägerfolien hauptsächlich Methoden der Fällungselektrolyse (Elektrodeposition) und der elektrochemischen Abscheidung aus nicht-wässrigen Lösungsmitteln („molecular plating“) verwendet. Vorteile und Grenzen dieser Techniken werden in Lit. [116,117] diskutiert.



**Abbildung 8.** Stationärer Target-Aufbau mit der Rückstoßkammer.

Um Strahlintensitäten jenseits der Grenzen eines stationären Target-Aufbaus zu nutzen, wurde „A Rotating Target Wheel for Experiments with Superheavy-Element Isotopes at GSI Using Actinides as Target Material“ (ARTESIA) entwickelt; siehe Abbildung 9. Der Gewinn kommt von der Verteilung des Strahls über eine größere Target-Fläche und der damit verbundenen Reduzierung der Strahlleistung pro Flächeneinheit. Das Target-Material ist dabei auf drei  $1.9 \text{ cm}^2$  große bananenförmige Trägerfolien aufgebracht.<sup>[119]</sup>

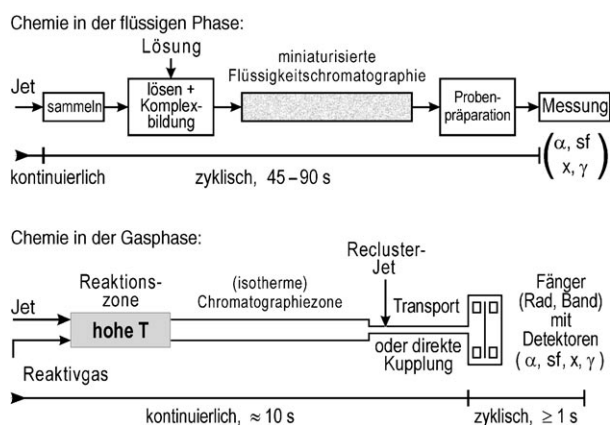
Gemeinsam ist beiden Anordnungen – stationärem und rotierendem Aufbau – die Rückstoßkammer hinter dem Target. Die aus dem Target durch Rückstoß herausfliegenden Kernreaktionsprodukte werden in Helium oder einem anderen Gas gestoppt. Ausreichend flüchtige Produkte (Atome oder chemische Verbindungen) werden in dem fließenden Gas durch Kapillaren zu einer Chemie- oder Detektor-Apparatur transportiert. Für nicht-flüchtige Produkte werden





**Abbildung 9.** Foto des ARTESIA-Target-Rads mit drei  $^{248}\text{Cm}$ -Targets. Die drei länglichen dunklen Flecke zeigen das Gebiet, das von der ersten Fraktion der Strahlteilchen getroffen wurde, bevor später die gesamte Target-Fläche (weiße Oberfläche) „eingebacken“ wurde.

üblicherweise Aerosole (KCl- oder Kohlenstoff-Cluster) als Trägermaterialien im Gas verwendet (siehe Lit. [116] für mehr Details). Ein Flussdiagramm der Komponenten, die in automatisierten Online-Chemieapparaturen verwendet werden, ist in Abbildung 10 gezeigt.

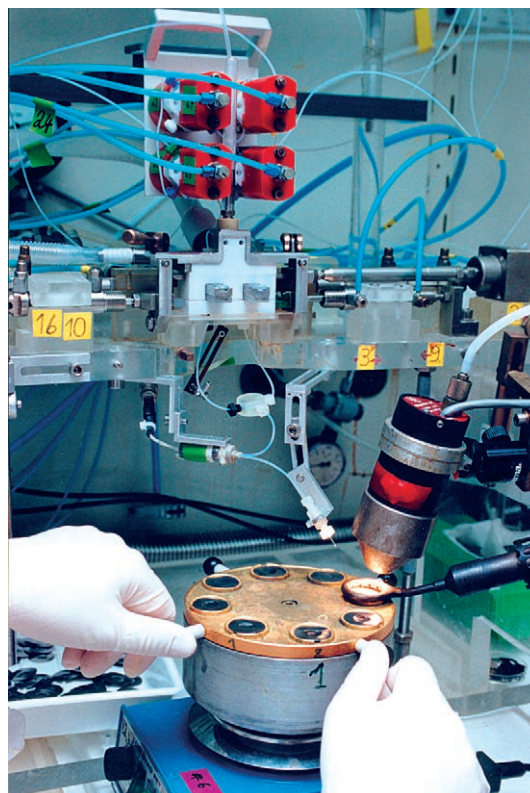


**Abbildung 10.** Flussdiagramm von Komponenten der automatisierten Online-Chemieapparatur in der flüssigen Phase (oberer Teil) und der Gasphase (unterer Teil).

## 5.2. Techniken und Instrumente zur Chemie in der flüssigen Phase

Bisher sind nahezu alle Trennungen der Transactinoide in der flüssigen Phase durch diskontinuierliche, sich häufig wiederholende Einzeltrennungen („batch-wise“) durchgeführt worden.<sup>[120]</sup> Während in einer Reihe von Experimenten mit Rf und Db manuelle Verfahren verwendet wurden (siehe Lit. [116, 121] und dortige Literaturverweise für Zusammenfassungen der manuellen Trenntechniken), wurden die meisten Trennungen der Transactinoide mit automatisierten Instrumenten durchgeführt.

Aus der Implementierung des Mikrocomputer-kontrollierten „Automated Rapid Chemistry Apparatus“ (ARCA)<sup>[122]</sup> resultiert der überwiegende Anteil der heutigen Kenntnisse des chemischen Verhaltens der Elemente Rf und Db in wässrigen Lösungen. ARCA II ermöglicht schnelle, sich wiederholende chromatographische Trennungen in miniaturisierten Säulen (8 mm Länge, 1,6 mm Durchmesser) mit typischen Zykluszeiten zwischen 45 und 90 s. Abhängig von der Art der chemischen Untersuchung werden die Säulen mit Kationen- oder Anionenaustauscherharzen oder einem organischen Extraktionsmittel auf einem inerten Trägermaterial gefüllt. Abbildung 11 zeigt ein Foto der zentralen Teile



**Abbildung 11.** Foto des computer-gesteuerten ARCA. Der zentrale Teil ist der weiße Block mit zwei herausragenden Magazinen, die je 20 chromatographische Säulen enthalten. Die roten Zylinder sind pneumatisch betriebene Ventile, die die Fließrichtung der Elutionsmittel steuern. Die gewünschten Fraktionen werden aus einer Glas-kapillare auf runde Ta-Scheiben aufgespritzt, die im Vordergrund auf der Heizplatte zu sehen sind. Mithilfe von heißem He aus einer ringförmigen Düse und einer leistungsgeregelten IR-Lampe wird die Fraktion zur Trockene eingedampft.

von ARCA. All diese Einzeltrennungen haben zeitaufwändige (ca. 20 s) Eindampfschritte mithilfe von IR-Licht und heißem He zu Probenpräparationen gemeinsam. Die Trennzeiten liegen typischerweise zwischen 5 und 10 s. Ein Durchbruch bei der automatisierten Probenpräparation wurde mit dem innovativen „Automated Ion Exchange Separation Apparatus coupled with the Detection System for Alpha Spectroscopy“ (AIDA) erzielt.<sup>[123–125]</sup> Dieser wurde in

den letzten Jahren zu detaillierten Studien der Rf-Chemie und zu ersten Untersuchungen an Db eingesetzt.<sup>[123,125–128]</sup>

Nach diesen Einzeltrennungen werden einzelne Proben in einem Detektionssystem auf charakteristische  $\alpha$ -Energien und Energien der Spaltfragmente hin untersucht. Um die Identifizierung eines Nuklids zu bekräftigen, wird jedes Ereignis zusammen mit seiner Zeitinformation registriert. Damit können Energie- und Zeit-Korrelationen zwischen den Mutter-Tochter- $\alpha$ - oder  $\alpha$ -sf-Zerfallsequenzen bestimmt werden. Bisher haben kontinuierliche Verfahren für Trennungen in der flüssigen Phase für SHE eine untergeordnete Rolle gespielt (siehe Lit. [81,93,94,114,116] zu weiteren Details).

### 5.3. Techniken und Instrumente zur Chemie mit Adsorption aus der Gasphase

Übergangsmetalle in den Gruppen 4–11 haben sehr hohe Schmelzpunkte, und es gibt wenige anorganische Verbindungen, die eine merkliche Flüchtigkeit unterhalb von etwa 1100 °C aufweisen – dennoch spielen die Trennungen in der Gasphase bei chemischen Untersuchungen der SHE eine wichtige Rolle.<sup>[116,129]</sup> Da die Elemente der Gruppen 12–18 (im atomaren Zustand) vermutlich direkt in Gasphasenexperimenten untersucht werden können, wird diese Methode eine wichtige Rolle für die Chemie der Elemente ab Element 112 spielen. Da die Transactinoide üblicherweise in Gas aufgefangen werden, kann eine schnelle und effiziente Kopplung zu einem gaschromatographischen System 1) durch den direkten Transport flüchtiger Spezies in dem fließenden Gas, 2) durch die Bildung einer flüchtigen Verbindung in oder an der Rückstoßkammer oder 3) durch den Transport mit Cluster-Teilchen (Aerosolen) erfolgen. Ein zusätzlicher Vorteil der Gasphasentrennungen liegt darin, dass diese kontinuierlich betrieben werden können. Abbildung 12 zeigt das grundlegende Prinzip der isothermen Gaschromatographie im Vergleich zur Thermochromatographie.

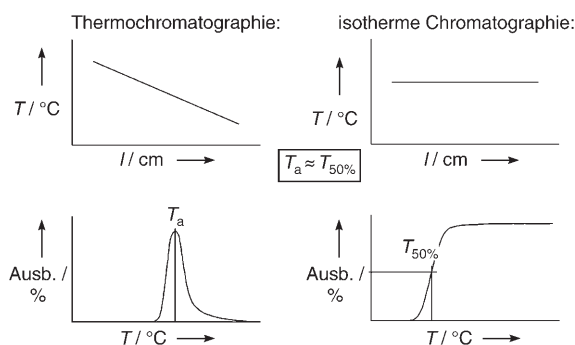
Trennungen in der Gasphase haben schon früh eine wichtige Rolle in den Untersuchungen der Transactinoide gespielt. Zvara und Mitarbeiter in Dubna haben dabei Pio-

nierarbeit geleistet (siehe Lit. [72,112,130,131], zit. Lit.). In ihren Experimenten war üblicherweise eine Thermochromatographiesäule direkt mit der Rückstoßkammer verbunden. Für die Experimente der jüngeren Zeit wurde eine Kopplung der Gaschromatographie mit dem Gasjet-Transportsystem entwickelt.<sup>[132]</sup> Kontinuierlich ablaufende Gasphasentrennungen waren äußerst hilfreich dabei, die Bildung von Halogeniden und Oxiden der Transactinoide Rf bis Bh zu untersuchen und deren charakteristische Retentionszeiten zu vermessen – ein Maß, das oft als „Flüchtigkeit“ bezeichnet wird; siehe Lit. [115,116,133] für zusammenfassende Arbeiten. Lit. [134] beschreibt den „On-Line Gas chromatographic Apparatus“ (OLGA); weitere Instrumente sind in Lit. [135–137] erläutert.

Der untere Teil von Abbildung 10 zeigt ein Fließschema, wie es für eine Trennung mit der isothermen Gaschromatographie typisch ist. All diese Experimente haben gemeinsam, dass die bekannte Halbwertszeit eines Nuklids genutzt wird, um ein „Retentionszeit-Äquivalent“ zu gaschromatographischen Untersuchungen zu bestimmen.<sup>[78]</sup> Auf der „atom at a time“-Skala ist dies der Wert für eine Ausbeute von 50% in einer Durchbruchkurve, die durch Ausbeutemessung bei verschiedenen isothermen Temperaturen bestimmt wird. Die Temperatur, bei der eine Ausbeute von 50% am Säulenausgang gemessen wird, entspricht in der klassischen Gaschromatographie der Temperatur, bei der die Retentionszeit gleich der Halbwertszeit des untersuchten Nuklids ist. Produkte, die die Säule verlassen, werden üblicherweise in einem „recluster“ genannten Prozess an neue Aerosole angelagert und in einem Gasjet zu einem Detektionssystem transportiert. Dort werden die Proben auf zeitlich korrelierte, charakteristische  $\alpha$ -Zerfälle und Fragmente aus Spontansplattungen untersucht. In einigen Experimenten an Seaborgium<sup>[136,137]</sup> und in den frühen Suchexperimenten nach Element 107<sup>[138]</sup> wurden die Produkte nach Verlassen der Chromatographiesäule ohne Wiederanlagerung an Cluster direkt auf dünnen Metallfolien abgeschieden.

Einen anderen Ansatz zu Gas-Adsorptions-Studien liefert die Thermochromatographie.<sup>[113,131,139]</sup> Bei dieser Methode hat die Chromatographiesäule einen (negativen) Temperaturgradienten. Bei der Hochtemperaturversion dieser Methode, die von etwa 450 °C bis Raumtemperatur reicht, werden am Ende eines Experiments Spuren von Fragmenten aus Spontansplattungen entlang der Chromatographiesäule registriert.<sup>[140]</sup> Diese Methode ist schnell und sehr effizient, hat aber den Nachteil, dass der Temperaturbereich durch die Spaltfragment-Detektoren bei etwa 450 °C endet. Noch wichtiger ist, dass der Nachweis eines Spontansplattungsfragments alleine nicht nuklidspezifisch ist.

In den letzten Jahren wurden Niedrigtemperaturversionen von Thermochromatographie-Apparaturen entwickelt und erfolgreich in den ersten chemischen Trennungen von Hassium angewendet.<sup>[54]</sup> Ihr Temperaturgradient reicht von Raumtemperatur bis zu der von flüssigem Stickstoff (–196 °C), und damit können sehr flüchtige und gasförmige Spezies besonders gut untersucht werden. Ein wesentlicher Vorteil dieser Geräte mit Namen wie „Cryo Thermochromatographic Separator“ (CTS)<sup>[141]</sup> und (für die verbesserte Version) „Cryo On-Line Detector“ (COLD)<sup>[54]</sup> besteht darin,



**Abbildung 12.** Prinzip der Thermochromatographie (links) und der isothermen Gaschromatographie (rechts). Die oberen Felder zeigen Temperaturprofile ( $l$  = Säulenlänge), die unteren Felder die Verteilung der thermochromatographischen Abscheidung und das integrale Chromatogramm der isothermen Chromatographie. Von Lit. [116].

dass diese Detektoren selbst eine chromatographische Säule bilden. Dies ermöglicht es, charakteristische nukleare Zerfälle mit großer Effizienz und hoher Auflösung über die Zerfallsenergie und die Abscheidetemperatur eines Elements oder einer Verbindung bei niedrigen Temperaturen nachzuweisen. Schon früher sind einzelne Kryodetektoren zur Kondensation hoch flüchtiger Produkte an kalten Oberflächen<sup>[142]</sup> bei der Suche nach superschweren Elementen eingesetzt worden.<sup>[143–145]</sup>

Bei der (isothermen) Gaschromatographie werden die flüchtigen chemischen Verbindungen üblicherweise durch Zugabe eines reaktiven Gases in die heiße Eingangs-(Reaktions-)Zone vor der chromatographischen Säule gebildet. Die Verbindungsbildung kann auch in der Rückstoßkammer erfolgen. Jüngste Experimente an Hassium<sup>[54, 146]</sup> sind Beispiele für solch eine In-situ-Verflüchtigung, bei der das Reaktivgas eine Komponente im Transportgas ist. Schon in den sehr frühen thermochromatographischen Experimenten wurden flüchtige Verbindungen am Ausgang der Rückstoßkammer gebildet und die entsprechenden Techniken entwickelt.<sup>[112, 140, 147, 148]</sup>

#### 5.4. Perspektiven neuer technischer Entwicklungen

In der Chemie superschwerer Elemente waren bisher alle Durchbrüche mit neuen technischen Entwicklungen bei den experimentellen Techniken und den Apparaturen verbunden, und dies wird auch in Zukunft so sein. Seit kurzem hat eine völlig neue Art der Ankopplung einer Chemieapparatur an die Stelle der SHE-Produktion viel Aufmerksamkeit erregt. Dies könnte in der Zukunft eine wichtige Technik sein.<sup>[116]</sup> Die Kopplung eines kinematischen Rückstoßseparators – des „Berkeley Gas-Filled Separator“ (BGS) – mit dem automatisierten, schnellen Trennzentrifugen-System SISAK wurde am Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley (Kalifornien), in einem Experiment zum Nachweis der prinzipiellen praktischen Realisierbarkeit erfolgreich durchgeführt. Hierbei wurde das <sup>257</sup>Rf ( $t_{1/2} = 4$  s) in einer kontinuierlich betriebenen Online-flüssig-flüssig-Extraktion abgetrennt und nachgewiesen.<sup>[93]</sup> Dieser Aufbau hat unter anderem den Vorteil, dass er den primären Schwerionenstrahl kinematisch vom Produktstrahl separiert und viele unerwünschte Nuklide abtrennt, bevor sie die Chemieapparatur erreichen. Die SISAK<sup>[93]</sup>-Experimente mit ihrer wenig spezifischen (begrenzte Energieauflösung), aber höchst effizienten und schnellen Online-Nachweisteknik unter Einsatz eines extraktiven Flüssigszintillators<sup>[114, 149]</sup> profitieren ganz entscheidend vom BGS als Vorseparator. Eine miniaturisierte Version mit der Bezeichnung SISAK III<sup>[150–152]</sup> ist sehr gut an die Untersuchung kurzlebiger Nuklide mit Halbwertszeiten im Bereich von einer Sekunde angepasst.

Alle Experimente, die einem Rückstoßseparator nachgeschaltet sind, haben den Vorteil, dass ein abgetrennter „Strahl“ des gewünschten schweren Elements verfügbar ist. Dies kann völlig neue Gebiete direkter chemischer Reaktionen mit einer Vielzahl organischer Verbindungen eröffnen<sup>[153]</sup> und gaschromatographische Studien superschwerer Elemente mit einem sehr viel größeren Spektrum an Verbindungen

ermöglichen. Eine andere, vielversprechende Entwicklung liegt in der Vakuum-Thermochromatographie,<sup>[154, 155]</sup> die schon bei leichteren Elementen verwendet wurde.<sup>[156, 157]</sup> Diese Technik hat das Potenzial für sehr schnelle Trennungen im Bereich von Millisekunden und könnte kurzlebige Nuklide der Elemente jenseits von  $Z = 114$  zugänglich machen.

Eine nicht ganz neue, aber noch nicht völlig ausgeschöpfte Technik ist die so genannte Drei-Säulen- oder Multi-Säulen-Technik.<sup>[158–162]</sup> Diese Technik schlägt einen anderen Weg ein, um Probleme mit arbeitsintensiven Schritten und zeitaufwändigen Probenpräparationen, wie sie für Einzeltrennungen typisch sind, zu überwinden. Die schweren Elemente werden in der flüssigen Phase kontinuierlich abgetrennt. Das chemische Verhalten von Transactinoiden wird später aus dem Verhältnis der langlebigen Tochteraktivitäten in der einen oder anderen Fraktion bestimmt. Erste Experimente sind mit Rf zur Untersuchung der Fluorid-Komplexbildung<sup>[158, 159, 161]</sup> und auch schon mit Db durchgeführt worden.<sup>[163, 164]</sup> Die mit einem He(KCl)-Jet zu der Chemieapparatur transportierten Rf- und Db-Atome wurden in kontinuierlich fließenden Elutionsmitteln gelöst, die durch drei aufeinander folgende Ionenaustauschersäulen gepumpt wurden. Primär produzierte zwei- und dreiwertige Actinoide wurden in der ersten Kationenaustauschersäule „ausgefiltert“. In der darauf folgenden Anionenaustauschersäule wurden anionische Spezies für eine gewisse Zeit zurückgehalten, während die nächste Kationenaustauschersäule kationische Spezies adsorbierte – die langlebigen  $\alpha$ -Zerfallsprodukte von Rf. Diese wurden dann nach Abschluss der Bestrahlung eluiert und durch Offline- $\alpha$ -Spektroskopie nachgewiesen. Nachteile der Multi-Säulen-Technik sind ihre Einschränkungen im Bereich nutzbarer Halbwertszeiten und Verteilungskoeffizienten. Ihr großer Vorteil liegt in ihrem Potenzial zur Untersuchung kurzlebiger Nuklide mit nur wenigen Sekunden Halbwertszeit. Der kontinuierliche Betrieb könnte es ermöglichen, diese Studien auf Nuklide auszudehnen, die mit Wirkungsquerschnitten deutlich unterhalb von Nanobarn gebildet werden. Derzeit laufen Vorbereitungen, Unterschiede in der Hydrolyse und Komplexbildung von Mo, W und Sg sowie das Redoxpotential von Sg<sup>VI</sup> in solchen Studien zu untersuchen.<sup>[165]</sup>

## 6. Chemische Eigenschaften

Die in diesem Abschnitt vorgestellten experimentellen Ergebnisse vermitteln wichtige Informationen zu den chemischen Eigenschaften dieser schwer fassbaren Elemente. Die Diskussion ihrer Eigenschaften im Hinblick auf die anderer Elemente, die Struktur des Periodensystems oder auch die Auswirkungen relativistischer Effekte ist eine anspruchsvolle und faszinierende Aufgabe. Dabei sollte man bedenken, dass unter den Einschränkungen der Chemie mit Einzelatomen nur eine begrenzte Zahl der chemischen Eigenschaften experimentell untersucht werden kann. Die Bildung (einer begrenzten Zahl) chemischer Verbindungen und deren Flüchtigkeit wurden in thermochromatographischen und gaschromatographischen Experimenten durch Messungen der Adsorptionstemperaturen und Retentionszeiten un-



tersucht. Die Bildung von Komplexen in wässrigen Lösungen, das Verhalten dieser Komplexe und ihre Wechselwirkung mit einer zweiten Phase (organische Komplexbildner oder Ionenaustauscherharze) wurden mit Flüssigkeitschromatographie und Extraktionsexperimenten untersucht.

Die Ergebnisse sind mit dem Verhalten anderer Elemente nur dann direkt vergleichbar, wenn diese im gleichen Experiment ermittelt wurden. Zudem ist in online-gaschromatographischen und in thermochromatographischen Studien ein direkter Vergleich nur sinnvoll, wenn alle untersuchten Nuklide in etwa die gleiche Halbwertszeit haben.<sup>[131]</sup> Der Grund hierfür ist, dass die meisten kurzlebigen Nuklide zerfallen, bevor sie ihre endgültige Abscheidetemperatur in einem thermochromatographischen Experiment erreichen; am Ende wandern die Produkte sehr langsam entlang des Temperaturgradienten. Daraus resultiert eine scheinbar zu hohe Abscheidetemperatur; siehe das Beispiel in Abschnitt 6.3.2.

Eine Interpretation der experimentellen Ergebnisse, die über die reine Bestimmung von Analogien zu den leichteren Homologen hinausgeht, beruht auf Annahmen zur Oxidationszahl und zur Art der gebildeten Verbindung. Viele wichtige Eigenschaften, wie der Ionenradius und die Stabilität der Oxidationsstufen, können nur indirekt, z. B. im Vergleich mit den bekannten Eigenschaften der leichteren Homologen dieser Gruppe und deren chemischem Verhalten, bewertet werden. Außerdem ist die genaue Zusammensetzung der Verbindungen von superschweren Elementen nicht bekannt, da diese klassischen Strukturuntersuchungen nicht zugänglich sind. Die Struktur kann nur durch Analogieschluss aus dem experimentellen Verhalten abgeleitet werden. Dabei sind immer empirische Modellannahmen nötig, um z. B. physikochemische Größen wie die Adsorptionenthalpien<sup>[166]</sup> oder Sublimationenthalpien<sup>[167]</sup> zu berechnen. Der Schritt hin zur Interpretation dieser Ergebnisse im Hinblick auf relativistische Effekte ist eine noch viel anspruchsvollere Aufgabe.

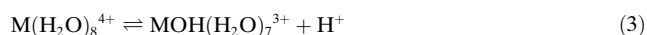
### 6.1. Rutherfordium (Rf, Element 104)

Wegbereitend in der Chemie des Rutherfordiums waren Zvara und Mitarbeiter mit Experimenten in der Gasphase<sup>[72,130]</sup> und Silva et al. sowie Hulet et al. mit Experimenten in sauren wässrigen Lösungen.<sup>[73,74]</sup> Diese Experimente zeigten, dass Rf sich von den dreiwertigen Actinoiden unterscheidet und sich, wie für ein Mitglied der Gruppe 4 des Periodensystems erwartet, ähnlich wie seine leichteren Homologen Zr und Hf verhält. Einhergehend mit dem in den späten achtziger Jahren aufkommenden Interesse an der Chemie der Transactinoide wurde eine Vielzahl von Techniken entwickelt und in umfangreichen Studien eingesetzt, in denen die Eigenschaften von Rf mit denen von Elementen der Gruppe 4 und, in wässriger Lösung, mit denen der vierwertigen Pseudohomologen Th und Pu verglichen wurden. Die experimentellen Ergebnisse offenbarten zahlreiche Überraschungen, wobei einzelne Experimente auch widersprüchliche Resultate lieferten und man bei einigen Experimenten mit Adsorptionsproblemen zu kämpfen hatte. Im Folgenden wird die Rf-Chemie exemplarisch dargestellt. Übersichten zur

Chemie von Rf findet man in Lit. [77,79,81,90,94,109,121]. Lit. [80,120] konzentrieren sich auf die Eigenschaften von Rf in wässrigen Lösungen und Lit. [115,129,130] auf das Verhalten von Rf in der Gasphase.

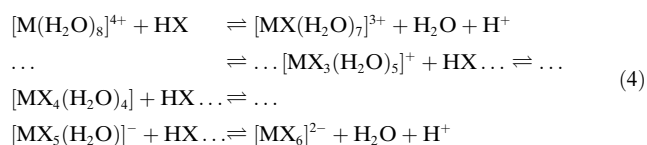
#### 6.1.1. Chemie in der flüssigen Phase

Die Experimente in wässrigen Lösungen konzentrierten sich darauf, die konkurrierenden Einflüsse von Hydrolyse und Komplexbildung mit Halogenid-Anionen zu enträtseln. Für einen Vergleich und ein Verständnis der gemessenen Verteilungskoeffizienten ( $K_d$ ) wurden Modellrechnungen<sup>[108,168]</sup> zur Bestimmung von Hydrolyse- und Komplexbildungskonstanten durchgeführt und die so gefundenen Prozesse für die Elemente der Gruppe 4 ( $M = \text{Zr, Hf, Rf}$ ) beschrieben. Der erste Schritt der Hydrolyse wird durch Gleichung (3) beschrieben. Bei  $\text{pH} > 6$  führt die pH-abhängige

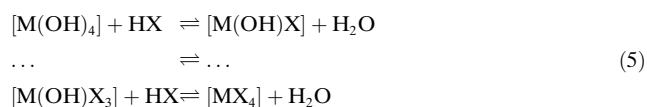


schrittweise Hydrolyse (Deprotonierung) zu einem Anstieg der  $\text{M}(\text{OH})_5^-$ -Bildung.

Die analoge schrittweise Komplexbildung mit Halogenid-Anionen ( $X = \text{F, Cl}$ ) verläuft gemäß Gleichung (4) für nicht-



hydrolysierte Spezies und gemäß Gleichung (5) für hydroly-



sierte Spezies. Welcher Prozess überwiegt und welche Spezies in Lösung am häufigsten vorkommen, hängt von der Art und Konzentration des Halogenid-Anions sowie stark vom pH-Wert der Lösung ab. Unter allen Halogenid-Komplexen sind die Fluorid-Komplexe bei weitem am stabilsten.

Mithilfe vollständig relativistischer DFT-Rechnungen der elektronischen Strukturen hydratisierter und hydrolysierter Spezies sowie der Fluorid- und Chlorid-Komplexe wurden die Veränderungen der freien Energie für Hydrolyse und Komplexbildung berechnet.<sup>[168]</sup> Für die  $\text{M}^{4+}$ -Spezies, die bei  $\text{pH} > 0$  einer starken Hydrolyse unterliegen, wurde vorhergesagt, dass die Hydrolyse in der Reihenfolge  $\text{Zr} > \text{Hf} > \text{Rf}$  abnimmt. Ebenso nimmt die Fluorid-Komplexbildung der nicht-hydrolysierten Spezies (wie sie in stark sauren Lösungen vorliegen) in der Reihenfolge  $\text{Zr} > \text{Hf} > \text{Rf}$  ab. Es wurde allerdings festgestellt, dass sich dieser Trend bei  $\text{pH} > 0$  für die Fluorierung der hydrolysierten Spezies oder Fluorid-Komplexe umkehrt ( $\text{Rf} \geq \text{Hf} > \text{Zr}$ ). Unter diesen weniger sauren Bedingungen sind die Unterschiede zwischen den Elementen der Gruppe 4 sehr gering. Die Berechnung der Chlorid-Komplexbildung ergab, dass diese pH-unabhängig ist und immer dem Trend  $\text{Zr} > \text{Hf} > \text{Rf}$  folgt.

Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse wurde erwartet, dass bei der Trennung an einem Kationenaustauscher aus verdünntem ( $< 10^{-2}$  M) HF die  $K_d$ -Werte in der Gruppe 4 den folgenden Trend zeigen:  $Zr \leq Hf < Rf$ . Dies reflektiert die in der Reihenfolge  $Zr \geq Hf > Rf$  abnehmende Tendenz zur Bildung positiv geladener Komplexe.

Experimentelle Ergebnisse über das Verhalten von Rf im Vergleich zu seinen leichteren Homologen (und Pseudohomologen) wurden erhalten durch:

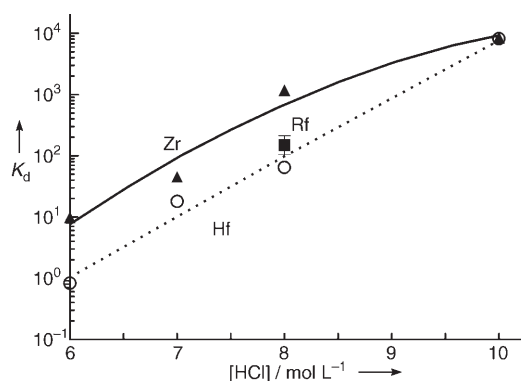
- 1) Extraktion neutraler Spezies mit Tributylphosphat (TBP) aus HCl und HBr,<sup>[169–172]</sup>
- 2) Extraktion anionischer Komplexe mit Triisooctylamin (TiOA) aus HF und HCl,<sup>[173,174]</sup>
- 3) Ionenaustauschstudien vorwiegend kationischer Spezies aus HF und HNO<sub>3</sub>,<sup>[175,176]</sup>
- 4) Ionenaustauschstudien vorwiegend anionischer Spezies aus HF, HCl und HNO<sub>3</sub>,<sup>[123,127,128,175]</sup>
- 5) Adsorptionsexperimente mit Cobalthexacyanoferrat(II).<sup>[177]</sup>

Bei all diesen Experimenten wurde der radioaktive Zerfall von Rf beobachtet, nachdem die chemische Trennung durchlaufen war. Einige dieser Experimente wurden noch als manuelle Batch-Extraktionen mit Trennung von wässriger und organischer Phase durchgeführt, die neueren wurden dagegen bereits säulenchromatographisch mit den automatisierten Apparaturen ARCA II und AIDA (siehe Abschnitt 5.2) vorgenommen. Die Untersuchungen, bei denen das Verhalten kationischer Spezies von Rf (in verdünntem HF und HF/HNO<sub>3</sub>-Mischung) aus der Beobachtung langlebiger nuklearer Zerfallsprodukte abgeleitet wurde, erfolgten mit Multi-Säulen-Techniken (siehe Abschnitt 5.3).<sup>[158,159,161,164]</sup> Die so erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den ARCA- und AIDA-Daten überein.

Die Bildung und das Verhalten neutraler Spezies wurden durch die TBP-Extraktion von Zr, Hf und Rf aus 8 M HCl charakterisiert. Säulenchromatographische Trennungen wurden mit (unverdünntem) TBP als Beschichtung auf einem inerten Trägermaterial durchgeführt. Der Verteilungskoeffizient von Rf wurde zu  $150^{+64}_{-46}$  bestimmt, und für Hf wurde im selben Experiment ein Wert von  $53^{+15}_{-13}$  gemessen.<sup>[171,172]</sup> Dieses Ergebnis stimmt gut mit früher gemessenen Offline-Daten ( $K_d(\text{Hf}) = 65$ ,  $K_d(\text{Zr}) = 1180$ ) überein und ergibt die Extraktionsreihenfolge  $Zr > Rf > Hf$  (Abbildung 13).

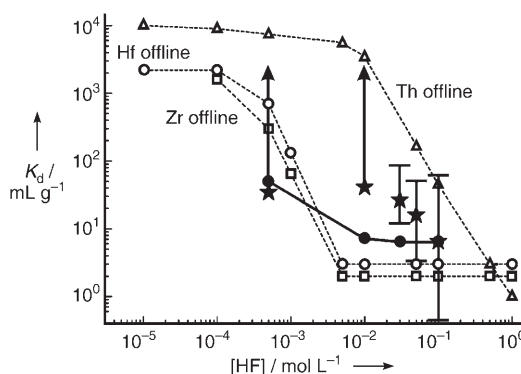
Folgt man empirischen Extrapolationen, scheint diese Reihenfolge überraschend. Berücksichtigt man jedoch die oben angeführten theoretischen Betrachtungen zur Konkurrenz zwischen der Hydrolyse der Chlorid-Komplexe in wässriger Lösung und der Bildung dieser Komplexe sowie ihrer Extraktion in die organische Phase, wird diese Sequenz in der Tat erwartet. Die Tendenz zur Hydrolyse der Chlorid-Komplexe innerhalb der Gruppe 4 (Umkehrprozess der Komplexbildung) in 8 M HCl ist daher  $Hf > Rf > Zr$ . Ausführliche Diskussionen der früheren und teilweise widersprüchlichen Ergebnisse finden sich in Lit. [79, 120].

Für das Studium kationischer Spezies wurde das Verhalten von Zr, Hf, Th und Rf in 0.1 M HNO<sub>3</sub>/HF-Lösungen durch chromatographische Experimente in Kationenaustauschern mittels ARCA<sup>[175]</sup> untersucht; die Ergebnisse sind in Abbil-



**Abbildung 13.** Verteilungskoeffizienten ( $K_d$ ) für die Extraktion neutraler Spezies von Zr ( $\blacktriangle$ , —), Hf ( $\circ$ , ····) und für Rf ( $\blacksquare$ ) im System 8 M HCl/TBP. Daten aus Lit. [171, 172].

dung 14 gezeigt. Bei Zr und Hf fielen die  $K_d$ -Werte zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-2}$  M HF ab. Für Rf wurde dieser Abfall bei einer etwa um eine Zehnerpotenz höheren HF-Konzentration be-



**Abbildung 14.** Sorption von Zr, Hf, Th und Rf auf Kationenaustauscherharz (CIX) Aminex A6 aus 0.1 M HNO<sub>3</sub> bei verschiedenen HF-Konzentrationen. Die Daten aus Offline- und Online-Experimenten sind jeweils gekennzeichnet.  $\star$  Rf online,  $\bullet$  Hf online. Die Daten stammen aus Lit. [94], mit überarbeiteten Werten von Lit. [175].

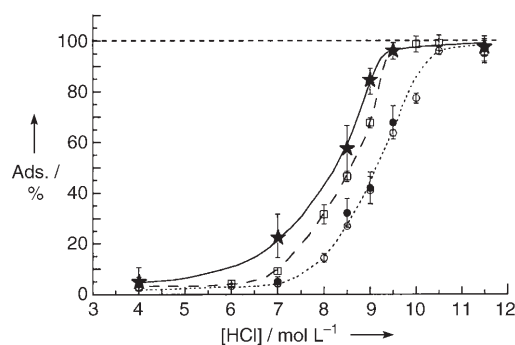
obachtet. Th zeigt diesen Abfall bei noch höheren HF-Konzentrationen. Offensichtlich benötigt der Übergang von kationischen über neutrale hin zu anionischen Spezies bei Rf höhere HF-Konzentrationen als bei Zr und Hf, aber niedrigere HF-Konzentrationen, als bei Th erforderlich sind. Dies ergibt die folgende Reihenfolge der F<sup>-</sup>-Komplexbildungsstärke bei niedrigen HF-Konzentrationen:  $Zr \geq Hf > Rf > Th$ .<sup>[175]</sup> Dies wird für ein ähnliches System durch mit AIDA erhaltene Daten bestätigt.<sup>[176]</sup>

Qualitativ stimmen diese Ergebnisse, d. h. die Reihenfolge der Extraktion und Komplexbildung, mit Erwartungen aus theoretischen Untersuchungen überein.<sup>[168]</sup> Die quantitative Voraussage der  $K_d$ -Werte bleibt allerdings eine Herausforderung für die Theorie, hauptsächlich wegen der großen Vielfalt der positiv geladenen Komplexe in Lösung und in extrahierter Form. Es ist allerdings nahe liegend, unter Verwendung der Ionenradien<sup>[43,178]</sup> von Zr (0.072 nm), Hf (0.071 nm), Rf (0.078 nm) und Th (0.094 nm) die empirische Näherung des HSAB-Konzepts<sup>[179]</sup> zur Erklärung der beob-

achteten Extraktionssequenzen anzuwenden. Bei diesem Konzept wird angenommen, dass die harten  $F^-$ -Anionen stärker mit kleinen (harten) Kationen wechselwirken. Daher wäre im Einklang mit den Beobachtungen zu erwarten, dass Rf eine schwächere  $F^-$ -Komplexbildungsstärke aufweist als Zr und Hf.

Die experimentellen Daten für den Übergang zu anionischen Spezies bei HF-Konzentrationen zwischen  $10^{-2}$  und  $1\text{ M}$  HF liefern noch kein klares Bild. In einer Experimentserie mit einem Anionenaustauscher<sup>[175]</sup> stiegen die  $K_d$ -Werte bei Zr und Hf zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-1}\text{ M}$  HF von etwa 10 auf mehr als 100 (offline in Batch-Extraktionsexperimenten mit langlebigen Tracern gemessen). Dies entspricht einer Fortsetzung des am Kationenaustauscher beobachteten Trends. Für die Werte der Offline-Daten von Th sowie der Online-Daten von Hf und Rf wurde auf dem Anionenaustauscher bei HF-Konzentrationen zwischen  $10^{-3}$  bis hoch zu  $1\text{ M}$  kein signifikanter Anstieg der  $K_d$ -Werte beobachtet. Während dies für Th, das keine Fluorid-Komplexe bildet, zu erwarten war, ist es für Hf und Rf eine Überraschung. Wie stark dies durch den Anteil der  $0.1\text{ M HNO}_3$  in Lösung beeinflusst ist, bleibt unklar. Frühere experimentelle Ergebnisse legen nahe, dass Rf in Lösungen von reinem  $0.2\text{ M HF}$ , einer Mischung von  $0.27\text{ M HF}/0.1\text{ M HNO}_3$  sowie  $0.27\text{ M HF}/0.2\text{ M HNO}_3$  anionische  $F^-$ -Komplexe bildet;<sup>[158,161]</sup> allerdings bleiben auch bei diesen Experimenten noch Fragen offen, und es ist noch weitere experimentelle Arbeit nötig, um diese Befunde zu bestätigen oder zu widerlegen.

In stärker konzentrierten Säuren ist die Bildung anionischer Komplexe wesentlich eindeutiger. Chromatographische Trennungen neueren Datums an Anionenaustauschern mit AIDA zeigten, dass die Adsorption von Rf (gemessen als prozentuale Adsorption, Abbildung 15) von  $7.0$  bis  $11.5\text{ M}$

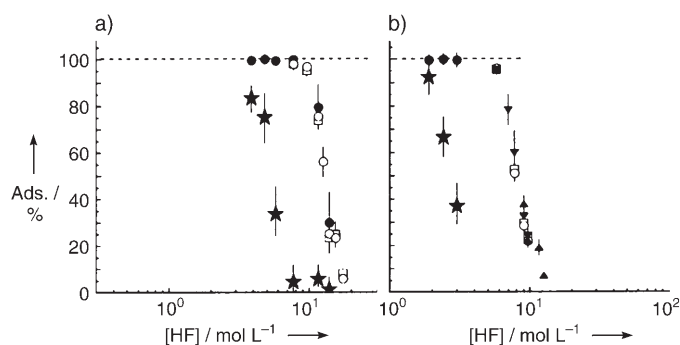


**Abbildung 15.** Änderung der prozentualen Adsorption von Zr, Hf und Rf am Anionenaustauscherharz CA08Y aus HCl unterschiedlicher Konzentrationen. \* Rf (Cm/Gd-Target), □ Zr (Ge/Gd-Target), ● Hf (Cm/Gd-Target), ○ Hf (Ge/Gd-Target). Die Abbildung wurde aus Lit. [123] übernommen.

HCl steil ansteigt.<sup>[123,125]</sup> Das Verhalten ist typisch für ein Element der Gruppe 4. Es zeigt Parallelen zum Verhalten von Zr und Hf und unterscheidet sich deutlich von dem des Pseudohomologen Th. Die Reihenfolge der Adsorption über den gesamten Bereich ist  $Rf > Zr > Hf$ . Dies kann auch als Reihenfolge der Chlorid-Komplexbildungsstärke interpretiert werden. Jedoch muss dieses experimentelle Ergebnis<sup>[123]</sup>

in theoretischer Hinsicht noch besser verstanden werden, da es offensichtlich früheren Vorhersagen widerspricht.<sup>[168]</sup> Erste Projekte zur Beantwortung dieser Frage mit experimentellen chemischen Strukturuntersuchungen unter Verwendung der EXAFS-Spektroskopie haben begonnen.<sup>[125]</sup>

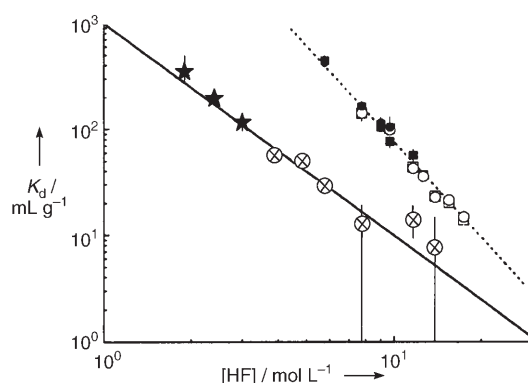
Die mithilfe neuerer AIDA-Experimente erhaltenen Daten zur Bildung anionischer Fluorid-Komplexe von Rf sind noch interessanter, wenn man sie mit den entsprechenden Daten für die anderen Gruppe-4-Elemente Zr und Hf vergleicht.<sup>[127]</sup> Die Messungen wurden durch Anionenaustauschchromatographie aus Lösungen von  $1.9$ – $13.9\text{ M HF}$  durchgeführt. In diesem Konzentrationsbereich steigt  $[HF_2^-]$  etwa so an wie die Ausgangskonzentration  $[HF]_0$ , während  $[F^-]$  nahezu konstant bleibt. Eine Abnahme der  $K_d$ -Werte von Zr und Hf mit steigender  $[HF]$  wird als eine Verdrängung der Metallkomplexe von den Bindungsstellen des Harzes mit  $HF_2^-$  erklärt. Es ist verblüffend zu sehen, dass sich Rf hier, im Unterschied zu den Experimenten mit  $HCl$ - und  $HNO_3$ -Lösungen, deutlich anders verhält als Zr und Hf. Wie Abbildung 16 zeigt, fällt oberhalb von  $2\text{ M HF}$  die prozentuale Adsorption von Rf am Anionenaustauscher deutlich früher ab und ist signifikant geringer als die von Zr und Hf bis hin zu  $13.9\text{ M HF}$ .



**Abbildung 16.** Veränderung der prozentualen Adsorption von Rf, Hf und Zr am Anionenaustauscherharz CA08Y abhängig von der Konzentration des zugegebenen HF, erhalten mit zwei verschiedenen Säulengrößen: a)  $1.6 \times 7\text{ mm}$  und b)  $1.0 \times 3.5\text{ mm}$ . \*  $^{261}\text{Rf}$  (Cm/Gd), ●  $^{169}\text{Hf}$  (Cm/Gd), ○  $^{169}\text{Hf}$  (Ge/Gd), ▼  $^{167}\text{Hf}$  (Eu), □  $^{85}\text{Zr}$  (Ge/Gd), ▲  $^{89m}\text{Zr}$  (Y). Abbildung übernommen aus Lit. [127].

Der in Abbildung 17 gezeigte Verlauf der  $K_d$ -Werte in Abhängigkeit von der eingesetzten HF-Konzentration unterscheidet sich deutlich bei Rf einerseits und Zr sowie Hf andererseits. Die Auftragung von  $\lg K_d$  gegen  $\lg [HF]$  ergibt für Rf eine Steigung von  $-2.0 \pm 0.3$ , für Zr und Hf dagegen von  $-3.0 \pm 0.1$ . Dies offenbart, dass unterschiedliche anionische Fluorid-Komplexe gebildet werden.<sup>[127]</sup> Die Analyse der Steigung zeigt, dass Rf als Hexafluorid-Komplex  $[RfF_6]^{2-}$  vorliegt – ähnlich wie die bei niedrigeren HF-Konzentrationen gut bekannten  $[ZrF_6]^{2-}$  und  $[HfF_6]^{2-}$ , wohingegen Zr und Hf vermutlich als  $[ZrF_7]^{3-}$  und  $[HfF_7]^{3-}$  vorliegen. Die erste Messung einer Rf-Elutionskurve<sup>[128]</sup> wurde mit  $5.4\text{ M HF}$  an einer Anionenaustauschersäule durchgeführt und stimmt ausgezeichnet mit den bisherigen Daten überein.





**Abbildung 17.** Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $K_d$  von Rf, Zr und Hf von der eingesetzten HF-Konzentration an einem Anionenaustauscherharz (erhalten mit zwei unterschiedlich großen chromatographischen Säulen).  $\otimes$  Rf (a),  $\star$  Rf (b),  $\square$  Zr (a),  $\blacksquare$  Zr (b),  $\circ$  Hf (a),  $\bullet$  Hf (b); a) 1.6 mm i.d.  $\times$  7.0 mm, b) 1.0 mm i.d.  $\times$  3.5 mm; i.d. = Innendurchmesser. Abbildung nach Lit. [127].

Es gibt Vorschläge,<sup>[125,127]</sup> dass relativistische Effekte möglicherweise einen starken Einfluss auf die Fluorid-Komplexbildung von Rf haben könnten und es daher zu den experimentell beobachteten Unterschieden kommt. Dies ist aus relativistischen DFT-Rechnungen abgeleitet (M. Hirata et al., zitiert in Lit. [127]), aus denen sich der Trend  $Zr \approx Hf > Rf$  in den Überlapp-Populationen zwischen den Valenz-d-Orbitalen von  $M^{4+}$  und den Valenzorbitalen von  $F^-$  ergibt. Dies weist darauf hin, dass der Rf-Komplex weniger stabil ist sowohl als die  $[MF_6]^{2-}$ - wie auch als die  $[MF_7]^{3-}$ -Komplexe von Zr und Hf. Dieses Ergebnis unterscheidet sich von der in Lit. [168] theoretisch erwarteten Reihenfolge, ein quantitatives theoretisches Verständnis steht bisher allerdings noch aus.

Ein hypothetisch angenommenes Th- oder Pu-ähnliches Verhalten von Rf wurde mit AIDA an einem Anionenaustauscher und 8 M  $HNO_3$  überprüft. Während Th und Pu anionische Komplexe bilden und daher stark adsorbiert werden, bleibt Rf in Lösung<sup>[123]</sup> und bildet kationische oder neutrale Spezies, wie dies für ein typisches Element der Gruppe 4 mit nicht-Th- und nicht-Pu-ähnlichen Eigenschaften zu erwarten ist.

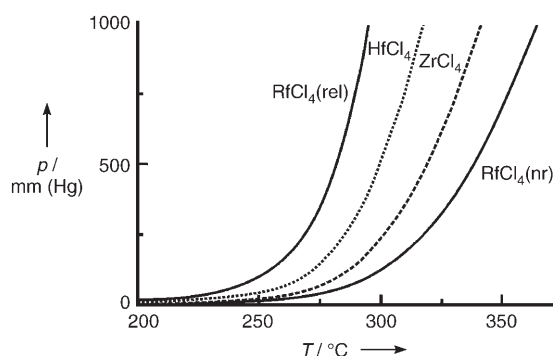
### 6.1.2. Chemie mit Adsorption aus der Gasphase

Das erste<sup>[180]</sup> und die folgenden zahlreichen bahnbrechenden Experimente mit Rf in der Gasphase (siehe Lit. [72,130,181,182] sowie Lit. [183], die sich mit der Namensgebung beschäftigt) zeigten, dass Rf – ähnlich wie sein Gruppe-4-Homologes Hf – ein Chlorid bildet, das wesentlich stärker flüchtig als die Chloride der Actinoide ist. Für einige Zeit stand man nun vor der Frage, ob sich metallisches (atomares) Rf chemisch ähnlich wie ein typisches Element der Gruppe 4 verhält oder ob es Eigenschaften eines p-artigen Elements, ähnlich dem Pb aus der Gruppe 14, aufweisen könnte. Diese Idee entstand aus der Vermutung, dass die relativistisch stabilisierten  $7p_{1/2}$ -Orbitale zu einer  $[Rn]5f^{14}7s^27p^2$ -Grundzustandskonfiguration führen könnten.<sup>[184]</sup> Gestützt wurde dies durch (relativistische) Multi-konfigurations-Dirac-Fock-Rechnungen, die eine Rf-Grund-

zustandskonfiguration von  $6d7s^27p^{[185]}$  oder eine Mischung von 80%  $6d7s^27p$  und 18%  $6d^27s7p$  (neben anderen Konfigurationen) ergaben.<sup>[186,187]</sup>

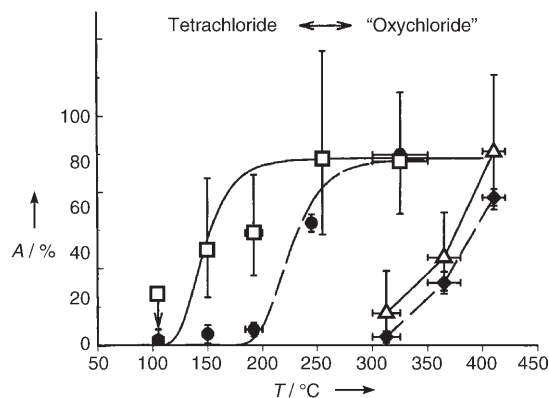
Experimente zur Flüchtigkeit von atomarem Rf – einem typischen Pb-ähnlichen Verhalten – zeigten für Rf keine p-artigen Eigenschaften. Diese Diskussion ist heute allerdings nicht mehr relevant<sup>[187,188]</sup> – nicht nur, weil der  $6d^27s^2$ -Grundzustand durch eine neuere und genauere Berechnung mit dem Coupled-Cluster-Ansatz mit ein- und zweifachen Anregungen (CCSD)<sup>[189]</sup> zuverlässig bestimmt wurde (siehe Tabelle 2), sondern auch, weil es recht sicher ist, dass ein p-artiger Grundzustand, der nur etwa 0.24 eV<sup>[186]</sup> oder 0.5 eV<sup>[185]</sup> unter einem d-artigen Zustand liegt, keine Pb-ähnlichen Eigenschaften aufweisen würde. Die energetisch bevorzugte Bindung bei der Verbindungsbildung in der d-valenten Konfiguration überkompensiert die dazu notwendige geringe Aktivierungsenergie bei weitem. Außerdem sind Ionisierungspotential, Atomradius und Ionenradius von Rf denen von Hf sehr ähnlich.

In den neunziger Jahren wurden neue online-gaschromatographische Studien mit Chlorierungs-<sup>[190]</sup> und Bromierungs-Reagentien<sup>[191]</sup> vorgenommen, um die Eigenschaften von Rf im Vergleich zu denen seiner leichteren Homologen in der Gruppe 4 zu untersuchen (siehe die Übersichtsartikel [115,129]). Auch theoretische Betrachtungen schlossen im Chlorid-System ein Pb-ähnliches Verhalten von Rf aus.<sup>[192]</sup> Ziel war nicht nur, die Bildung und die chemischen Eigenschaften von Rf-Verbindungen zu untersuchen, sondern auch den Einfluss der relativistischen Effekte auf die chemischen Eigenschaften.<sup>[193]</sup> Dieses System scheint sich besonders zu eignen, um eine klare Antwort auf die Frage nach dem Einfluss relativistischer Effekte auf eine chemische Eigenschaft zu erhalten. Relativistische Rechnungen<sup>[107,187,194]</sup> sagen vorher, dass  $RfCl_4$  stärker flüchtig als  $HfCl_4$  sein sollte, wohingegen aus nicht-relativistischen Rechnungen<sup>[107]</sup> und der Extrapolation von Trends<sup>[195]</sup> innerhalb des Periodensystems genau das gegenteilige Verhalten erwartet wird. Die Ergebnisse dieser unterschiedlichen Vorhersagen sind einander in Abbildung 18 als temperaturabhängige Dampfdruckkurven gegenübergestellt.



**Abbildung 18.** Flüchtigkeit dargestellt als temperaturabhängiger Dampfdruck für  $ZrCl_4$  und  $HfCl_4$  (experimentelle Werte) sowie theoretische Vorhersagen für  $RfCl_4$ : unter Berücksichtigung relativistischer Effekte (rel) und hypothetischer nicht-relativistischer Fall (nr). Nach Lit. [107].

Da Nuklide mit sehr unterschiedlichen Halbwertszeiten verwendet wurden und dieser Parameter thermochromatographische Ergebnisse stark beeinflussen kann,<sup>[113,196]</sup> war es im Rahmen der frühen, bahnbrechenden Experimente fast unmöglich, die relativen Flüchtigkeiten genau zu bestimmen. Erst in neueren Experimenten mit isothermer Gaschromatographie konnte festgestellt werden, dass Rf-Chloride flüchtiger als Hf-Chloride sind (siehe linken Teil der Abbildung 19).<sup>[190,193,197]</sup> Dies wurde als Einfluss relativistischer

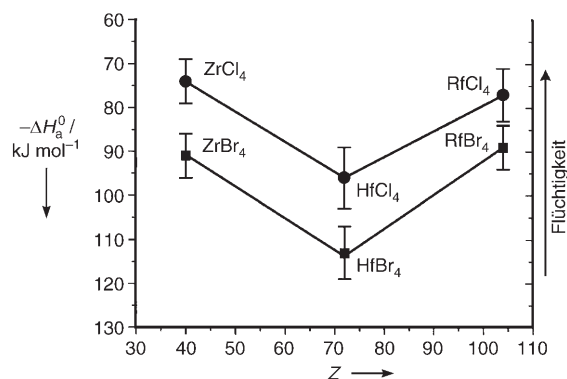


**Abbildung 19.** Links: „Durchbruchs“-Ausbeuten für die <sup>261</sup>Rf- (offene Symbole) und <sup>165</sup>Hf-Tetrachloride (ausgefüllte Symbole), wie sie mit sauerstofffreiem HCl als reaktivem Gas erhalten wurden; rechts: Oxychloride, die mit SOCl<sub>2</sub>-Dampf und Sauerstoff als Reaktivgase gebildet wurden. ●, ◆ <sup>169</sup>Hf (*t*<sub>1/2</sub> = 78.6 s); □, △ <sup>261</sup>Rf (*t*<sub>1/2</sub> = 78<sup>+11</sup><sub>-6</sub> s). Die Linien im linken Teil sind das Ergebnis von Monte-Carlo-Simulationen. A Aktivität, *T* Isotherme Temperatur. Abbildung nach Lit. [193].

Effekte interpretiert. Ausgehend von den Dampfdruckkurven makroskopischer Mengen kam es unerwartet, dass unter gleichen experimentellen Bedingungen Zr-Chlorid die gleiche Flüchtigkeit zeigte wie Rf-Chlorid und sich nicht eher wie das weniger flüchtige Hf-Chlorid verhielt. Diese Beobachtung bleibt rätselhaft. Eine Studie mit Rf-Bromiden zeigte die gleiche Flüchtigkeitsequenz, nämlich für Rf-Bromid eine größere Flüchtigkeit als für Hf-Bromid.<sup>[191,197]</sup>

Durch Monte-Carlo-Simulationen des chromatographischen Prozesses werden die Adsorptionenthalpien ( $\Delta H_a^{0(T)}$ ) für einzelne Moleküle auf der Quarzoberfläche der Säule berechnet, indem die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ermittelt wird, wobei  $\Delta H_a$  als freier Parameter variiert wird.<sup>[115,196]</sup> Abbildung 20 zeigt eine Zusammenstellung<sup>[121]</sup> der Adsorptionenthalpien für Chloride und Bromide der Elemente der Gruppe 4. Die experimentellen Werte für Rf zeigen eine ins Auge springende Umkehr des (empirisch) erwarteten Trends, die allerdings in Einklang mit relativistischen Modellrechnungen auf theoretischer Basis ist<sup>[107]</sup> – dementsprechend ist diese „Umkehr“ ein Hinweis auf relativistische Effekte.

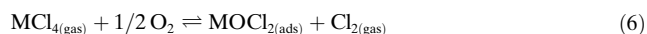
Die Standardsublimationsenthalpie ( $\Delta H_s^0$ ) lässt sich mithilfe einer gut etablierten, empirischen linearen Korrelation abschätzen, die für zahlreiche Chloride und andere Verbindungen zwischen  $\Delta H_a^{0(T)}$  und  $\Delta H_s^0$  existiert (vergleiche Lit. [130,195], zit. Lit.). Es ist bemerkenswert, dass diese Prozedur es ermöglicht, aus dem Verhalten eines einzelnen



**Abbildung 20.** Adsorptionenthalpien ( $\Delta H_a^0$ ) der Chloride und Bromide von Zr, Hf und Rf an einer Quarzoberfläche. Abbildung nach Lit. [121].

Atoms eine quantitative physikochemische Größe einer Makromenge abzuleiten.

Beim Studium der reinen Halogenide ist die mögliche Bildung der Oxyhalogenide der Gruppe 4 ein Problem. Für das Chlorid-System wurde gezeigt, dass geringe Mengen von Sauerstoff zur Bildung eines weniger flüchtigen Oxychlorids und nicht zum reinen Halogenid führen. Falls Oxychloride vorhanden sind, kann dies bei der Interpretation experimenteller Ergebnisse zu Schwierigkeiten führen, besonders dann, wenn es ausgeprägte Unterschiede in der Tendenz der Bildung von Oxychloriden bei Zr, Hf und Rf gibt.<sup>[193]</sup> Wie in Abbildung 19 zu sehen, sind die Oxyhalogenide weniger flüchtig als die reinen Halogenide. Dies wurde erstmals in einem thermochromatographischen Experiment beobachtet.<sup>[198]</sup> Interessant ist, dass sich RfOCl<sub>2</sub> und HfOCl<sub>2</sub> sehr viel ähnlicher zueinander verhalten als die reinen Halogenide. Dies dürfte mit der Annahme zusammenhängen, dass Oxychloride nur im adsorbierten Zustand und nicht in der Gasphase vorhanden sind. Gleichung (6) beschreibt den vorgeschlagenen Transportmechanismus.<sup>[129]</sup>



## 6.2. Dubnium (Db, Element 105)

Die normale Fortführung des Periodensystems ordnet Dubnium, Db, (siehe Lit. [199] zu den Namen von Element 105) in Gruppe 5 unter Nb und Ta ein. Frühe thermochromatographische Trennungen der flüchtigen Chlorid- und Bromid-Verbindungen zeigten, dass sich Db eher wie ein Element der Transactinoide als eines der Actinoide verhält.<sup>[75,112]</sup> Diese Experimente zeigen ebenfalls, dass die Chloride und Bromide von Db weniger flüchtig sind als die Nb-Halogenide.<sup>[75]</sup> In ersten nasschemischen Untersuchungen wurde Db aus Lösungen von HCl und HNO<sub>3</sub> auf Glasoberflächen adsorbiert. Dies ist ein für Elemente der Gruppe 5 sehr charakteristisches Verhalten.<sup>[76]</sup> Allerdings misslang der Versuch, Db-Fluorid-Komplexe unter Bedingungen zu extrahieren, die Ta-, aber nicht Nb-Komplexe extrahieren. Dies war ein Indiz für unerwartete Eigenschaften von Db<sup>[76]</sup> und initiierte zahlreiche Nachfolgeuntersuchungen mit ARCA in

wässriger Lösung, die auf den ersten Blick verschiedene unerwartete Eigenschaften von Db offenbarten. Im Folgenden werden anschauliche Beispiele der Db-Chemie diskutiert. Übersichtsartikel sind identisch mit den entsprechenden Literaturzitaten für Rf in Abschnitt 6.1.

### 6.2.1. Chemie in der flüssigen Phase

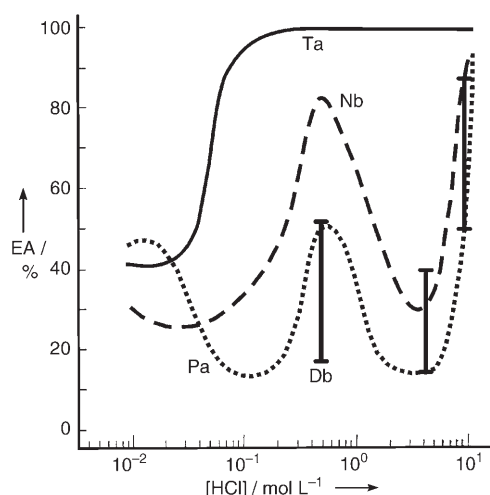
Die ersten detaillierten Vergleiche zwischen Db, seinen leichten Homologen Nb und Ta sowie dem Pseudohomologen Pa wurden mit Lösungen unterschiedlicher HCl-Konzentrationen unter Zusatz geringer Mengen von HF durchgeführt. Vier Experimentserien wurden in ARCA II<sup>[122]</sup> als flüssig-flüssig-extraktionschromatographische Experimente mit TiOA als stationärer Phase auf einem inerten Träger ausgeführt.<sup>[200]</sup>

Das erste und zweite Experiment mit insgesamt 340 individuellen Trennungen testete ein typisches Verhalten der fünfwertigen Ionen, nämlich die vollständige Extraktion von Nb, Ta, Pa und Db aus 12 M HCl/0.02 M HF oder 10 M HCl mit TiOA. Wie erwartet wurde Db zusammen mit Nb, Ta und Pa extrahiert.

In der nächsten Serie von 721 Sammel- und Trennungszyklen wurde, nach einem ersten Extraktionsschritt, eine Nb-Pa-Fraktion mit 4 M HCl/0.02 M HF eluiert, gefolgt von einer Ta-Fraktion mit 6 M HNO<sub>3</sub>/0.0015 M HF. Es war eine große Überraschung, dass 88% des Db in der Nb-Pa-Fraktion beobachtet wurden und nur 12% als Schwanz in der Ta-Fraktion. Dieses Verhalten stimmt mit dem von Nb und Pa überein und unterscheidet sich deutlich von dem des Ta – d. h., Db zeigt (unter den genannten Bedingungen!) ein auffallend nicht-Ta-ähnliches Verhalten.

Um zwischen Nb-ähnlichem und Pa-ähnlichem Verhalten zu unterscheiden, wurde in 536 Experimenten mit 10 M HCl/0.025 M HF zuerst Pa eluiert und anschließend mit 6 M HNO<sub>3</sub>/0.0015 M HF die Nb-Fraktion. Das Verhalten von Db lag dazwischen (25  $\alpha$ -Zerfälle in der Pa- und 27 in der Nb-Fraktion), was zeigt, dass die Halogenid-Komplexbildungsstärke von Db zwischen der von Nb und Pa liegt. In einem Nachfolgeexperiment wurden Pa und Nb in 0.5 M HCl/0.01 M HF getrennt. Db zeigte hier sogar eher Pa-ähnliche Eigenschaften.<sup>[201]</sup> Eine Zusammenfassung dieser Experimente ist in Abbildung 21 dargestellt. Diese verblüffenden Ergebnisse<sup>[200,201]</sup> lieferten die Motivation, die Transactinoide noch weiter und detaillierter zu untersuchen, woraus sich ein großes, experimentelles Untersuchungsprogramm entwickelte.

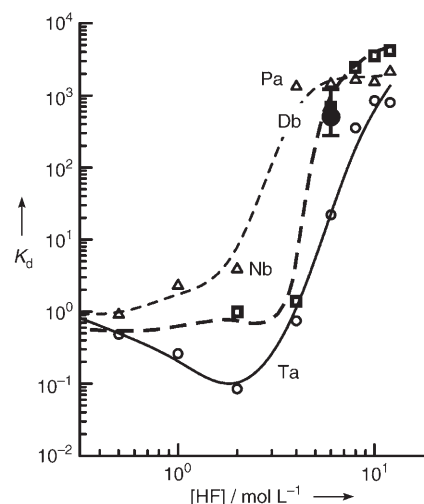
Die Interpretation der Ergebnisse wurde wegen der Verwendung von Mischungen von HCl/HF-Lösungen stark erschwert, denn eine klare Unterscheidung, welcher Komplex gebildet wurde, war nicht möglich. Gegenüber der experimentell beobachteten Extraktionsreihenfolge aus HCl unter Zugabe kleiner Mengen von HF wurde für die Extraktion aus reinem HCl aufgrund theoretischer Vorhersagen<sup>[202]</sup> die umgekehrte Reihenfolge erwartet, nämlich Pa  $\gg$  Nb  $\geq$  Db  $>$  Ta. In dieser Arbeit wurde die Konkurrenz zwischen Hydrolyse<sup>[203]</sup> und Chlorid-Komplexbildung betrachtet. Alle neueren experimentellen Studien, die jeweils im reinen F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> und Br<sup>-</sup>-System durchgeführt wurden,<sup>[204]</sup> stimmen ausgezeichnet mit den theoretischen Vorhersagen überein, die relativisti-



**Abbildung 21.** Extrahierte Anteile (EA: extrahierte Aktivität) von Ta (—), Nb (----) und Pa (••••) in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration im System TiOA-HCl/0.03 M HF. Die fett gezeichneten Balken zeigen die oberen und unteren Grenzen der Db-Extraktion, abgeleitet aus chromatographischen Experimenten mit 10 M HCl/0.025 M HF, 4 M HCl/0.02 M HF und 0.5 M HCl/0.01 M HF. Der Balken für die komplette Extraktion von Db aus 12 M HCl/0.02 M HF ist der besseren Übersicht wegen nicht mit eingezeichnet. Daten von Lit. [200, 201].

sche Effekte beinhalten.<sup>[202,205]</sup> Die Fluorid-Komplexbildung von Db in 0.2 M HF wurde kürzlich in einem Experiment bestätigt, in dem drei aufeinander folgende Ionenaustauschersäulen eingesetzt wurden – eine Kationenaustauschersäule (Filter), eine Anionenaustauschersäule (Chromatographie) sowie eine weitere Kationenaustauschersäule (Filter).<sup>[163]</sup> Es wurde gezeigt, dass Db einen anionischen Fluorid-Komplex bildet, der auf dem Anionenaustauscherharz stark zurückgehalten wird.

Für das System aus Aliquat 336 (Cl<sup>-</sup>), einem quartären Ammoniumsalz, das wie ein flüssiger Anionenaustauscher reagiert, und (reinem) 6 M HCl wurde die Extraktionssequenz zu Pa  $>$  Nb  $\geq$  Db  $>$  Ta bestimmt (Abbildung 22). Das ist in



**Abbildung 22.** Verteilungskoeffizienten für die Extraktion von Ta (○, —), Nb (□, ----) und Pa (△, ----) aus reiner HCl unterschiedlicher Konzentrationen in Aliquat 336 (Cl<sup>-</sup>). K<sub>d</sub> von Db bei 6 M HCl (●) ist mit einem Fehlerintervall von 68% angegeben. Daten von Lit. [204].

Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen<sup>[202,205]</sup> und umgekehrt zur Extraktionssequenz aus HCl, der etwas HF hinzugefügt wurde. In Serien von Online- und Offline-Experimenten wurden für Pa, Nb, Db und Ta  $K_d$ -Werte von 1440, 683,  $438^{+532}_{-166}$  und 22 gemessen.

Bei Konzentration oberhalb 2–4 M HCl bilden die Elemente Nb, Ta, Pa und vermutlich auch Db dieselben Komplexe, nämlich  $[M(OH)_2Cl_4]^-$ ,  $[MOCl_4]^-$ ,  $[MOCl_5]^{2-}$  und  $[MCl_6]^-$  ( $M = Nb, Ta, Db, Pa$ ). Die theoretisch und experimentell ermittelte Stärke der Chlorid-Komplexbildung hat gezeigt, dass Pa einen bestimmten Komplex jeweils schon in etwas verdünnter Lösung bildet (beginnend mit  $[Pa(OH)_2Cl_4]^-$  bei 2–4 M HCl), gefolgt von den anderen Elementen bei höheren Konzentrationen. Die Komplexe von Nb bilden sich als nächste ( $[Nb(OH)_2Cl_4]^-$  über 4–5 M HCl), während sich der  $[Ta(OH)_2Cl_4]^-$ -Komplex erst ab 6 M HCl bildet. Dies lässt vermuten, dass bei Db in 6 M HCl der Komplex  $[Db(OH)_2Cl_4]^-$  überwiegt. Weitere Experimente<sup>[204]</sup> bestätigten die theoretisch erwartete Komplexbildungsstärke unter den Halogenid-Anionen in der Reihenfolge Fluorid  $\gg$  Chlorid  $>$  Bromid. Weitere Informationen zu anderen, früher durchgeführten Experimenten, finden sich in Lit. [77, 79–81, 109, 120, 121].

Die gut entwickelten und erprobten schnellen chemischen Trennungsmethoden, die in den ersten Experimenten den nuklearen Zerfall von  $^{262}Db$  zur Charakterisierung des Db-Verhaltens genutzt hatten, wurden später zur Untersuchung wichtiger nuklearer Eigenschaften eingesetzt.<sup>[206]</sup> Mit ARCA wurden in 100  $\mu$ L 0.05 M  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure innerhalb von jeweils 6.5 s Db-Fractionen von einem Kationenaustauscherharz eluiert und für die  $\alpha$ -Spektroskopie präpariert. Die chemisch getrennten Fractionen hatten eine Reinheit, die es ermöglichte, nach dem neuen Isotop  $^{263}Db$  ( $t_{1/2} = 27$  s) zu suchen, es zu entdecken und seine Zerfallseigenschaften zu bestimmen.<sup>[206, 207]</sup>

### 6.2.2. Chemie mit Adsorption aus der Gasphase

Alle detaillierten Untersuchungen zur Bestimmung der Flüchtigkeit der Verbindungen von Db und der Elemente der Gruppe 5 in der Gasphase wurden mit den Pentahalogeniden (Chloriden und Bromiden) und mit den signifikant weniger flüchtigen Oxyhalogeniden durchgeführt. Wegen der starken Tendenz der Gruppe-5-Elemente, schon mit Spuren von Sauerstoff oder Wasserdampf Oxyhalogenide zu bilden,<sup>[131, 208, 209]</sup> erfordern die Untersuchungen der reinen Halogenide vor jedem Experiment eine intensive Reinigung aller Gase und eine sehr sorgfältige Vorkonditionierung des Quarzes der chromatographischen Säulen mit dem halogenierenden reaktiven Trägergas. Unter bestimmten Bedingungen war es sogar nötig, eine zusätzliche reaktive Komponente hinzuzufügen. So wurde dem  $Br_2$  beispielsweise  $BBr_3$  hinzugefügt, um die Bildung von Oxybromiden zu verhindern.<sup>[131, 148]</sup> Einige Literaturdaten dürften durch die unbeabsichtigte Bildung von Oxyhalogeniden verfälscht sein, wodurch ihre Interpretation zu falschen Ergebnissen geführt haben könnte. Bei der Suche nach Unterschieden in den Flüchtigkeiten der reinen Halogenide von Nb, Ta und Db dürfte die unterschiedliche Bildungswahrscheinlichkeit von

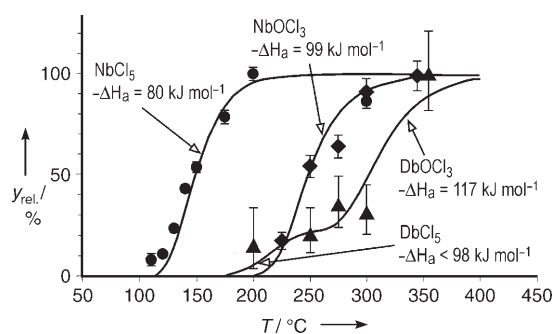
Oxyhalogeniden innerhalb der Gruppe-5-Elemente besonders in Experimenten, die technisch an die Grenze des Machbaren gingen, eine zusätzliche Komplikation darstellen. Für die leichteren Db-Homologen der Gruppe 5 wurden die folgenden Trends beobachtet:

- 1) Die Flüchtigkeit von  $MX_5$  nimmt in der Reihenfolge  $F > Cl > Br > I$  ab. Dies ist vergleichbar mit der Sequenz  $Cl > Br > I > F$  in Gruppe 4.
- 2) Alle Oxyhalogenide sind weniger flüchtig als die entsprechenden Halogenide. Dies gilt ebenfalls in der Gruppe 4.
- 3) Die Gruppe-5-Halogenide sind weniger flüchtig als die entsprechenden der Gruppe 4.

Die Diskussion dieser Eigenschaften aus theoretischer Sicht findet sich in Lit. [43, 44, 107]. Schon die frühen thermochromatographischen Experimente in chlorierender und bromierender Atmosphäre zeigten qualitativ, dass die Chloride und Bromide von Db weniger flüchtig als die entsprechenden Nb-Verbindungen sind.<sup>[75]</sup> Es mussten jedoch Korrekturen der Halbwertszeiten vorgenommen werden, die einen quantitativen Vergleich fraglich machten. In jüngerer Zeit wurde die im Vergleich zu den leichteren Homologen Nb und Ta niedrigere Flüchtigkeit der Db-Bromid-Verbindungen durch ein gaschromatographisches Experiment mit OLGA bestätigt.<sup>[210]</sup> Interessanterweise wurde das flüchtige Ta-Bromid nur gebildet, wenn dem  $HBr$  etwas  $BBr_3$  zugesetzt wurde. Der beobachtete Trend in der Flüchtigkeit war  $Nb \approx Ta > Db$ . Diese Reihenfolge ist sehr überraschend, da theoretische Berechnungen, inklusive relativistischer Effekte, für das vermutlich gebildete  $DbBr_5$  eine höhere Flüchtigkeit als für  $NbBr_5$  und  $TaBr_5$  vorhersagen,<sup>[107, 211]</sup> ähnlich der in Gruppe 4 beobachteten Sequenz. Es wurde spekuliert,<sup>[115]</sup> dass in diesen Experimenten anstelle des Pentabromids in Wirklichkeit  $DbOBr_3$  gebildet und untersucht wurde. Dies impliziert jedoch, dass unter identischen Bedingungen Nb und Ta Pentabromide bilden, Db dagegen ein Oxybromid. Das würde mit theoretischen Berechnungen übereinstimmen,<sup>[212]</sup> die zeigen, dass Db eine stärkere Tendenz zur Bildung von Oxyhalogeniden hat, als es bei Nb und Ta der Fall ist. Dies könnte als das Ergebnis relativistischer Effekte bei Db angesehen werden. Eine andere theoretische Herangehensweise ergab für die Stabilität der Monooxide einen gleich bleibenden Trend in der Reihe Nb, Ta und Db.<sup>[213]</sup>

Versuche, reine Pentachloride von Db zu bilden, misslingen. Die Ergebnisse der letzten Experimentserie mit OLGA, in der gut ausgearbeitete Reinigungstechniken verwendet wurden, sind in Abbildung 23 gezeigt.<sup>[115]</sup> Dabei wurde unter Bedingungen gearbeitet, die es in vorbereiteten Experimenten ermöglicht hatten, eine gut fundierte Durchbruchkurve für  $NbCl_5$  zu messen. Db allerdings zeigte ein Verhalten, das auf das Vorliegen von zwei Spezies, nämlich  $DbCl_5$  und  $DbOCl_3$ , hinweist.  $DbOCl_3$  wurde bei einer um ungefähr 50 °C höheren Temperatur „flüchtig“ als  $NbOCl_3$ , was darauf hinweist, dass  $DbOCl_3$  weniger flüchtig als  $NbOCl_3$  ist. Für die Verbindung, die als  $DbCl_5$  interpretiert wurde, konnte nur ein Grenzwert für die Flüchtigkeit ermittelt werden. Der abschließende Vergleich der Flüchtigkeiten der Gruppe-5-Halogenide inklusive Db steht noch aus.





**Abbildung 23.** Relative Ausbeuten,  $\gamma_{rel}$ , von Db (▲), gemessen in online-gaschromatographischen Experimenten mit gereinigtem HCl. Die Nb-Ergebnisse wurden unter Sauerstoff-freien Bedingungen ( $p_{O_2} = 1 \text{ ppm}$ , ●) sowie in Gegenwart von Sauerstoff ( $p_{O_2} \approx 100 \text{ ppm}$ , ◆) erhalten. Die Kurven sind optimal angepasste Monte-Carlo-Simulationen mit der Adsorptionenthalpie ( $\Delta H_a$ ) als freiem Parameter. Nach Lit. [115].

### 6.3. Seaborgium (Sg, Element 106)

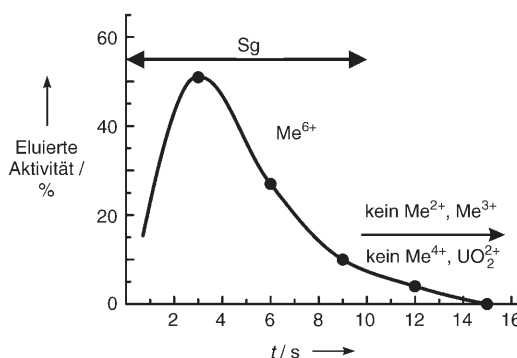
Im Jahr 1974 entdeckten A. Ghiorso, J. M. Nitschke und Mitarbeiter das Element 106 in der Reaktion  $^{249}\text{Cf}(^{18}\text{O},4n)^{263}\text{Sg}$ .<sup>[214]</sup> Für mehr als 20 Jahre war  $^{263}\text{Sg}$  ( $t_{1/2} = 0.9 \text{ s}$ ), das mit einer Produktionsrate von etwa sechs Atomen pro Stunde gebildet wird, das langlebigste bekannte Isotop. Seine kurze Halbwertszeit und die niedrige Produktionsrate verhinderten lange Zeit chemische Untersuchungen. Während die bei der Entdeckung beobachteten  $\alpha$ -Zerfallseigenschaften in den Untersuchungen von  $^{271}\text{Ds}$  (seine  $\alpha$ -Zerfallskette verläuft über  $^{263}\text{Sg}$ ) bestätigt wurden,<sup>[49,57]</sup> stützt keines dieser Experimente den Hinweis auf den früher berichteten sf-Zerfall im  $^{263}\text{Sg}$ .<sup>[215]</sup>

Mit den zahlreichen ausführlichen chemischen Untersuchungen von Rf und Db ging die Entwicklung von immer empfindlicheren, neuartigen und verbesserten experimentellen Techniken einher. Aufbauend auf der Kenntnis von Kernreaktionssystematiken und Rechnungen auf theoretischer Basis wollte man ein längerlebigeres, bisher unbekanntes Sg-Isotop durch die Reaktion  $^{22}\text{Ne} + ^{248}\text{Cm}$  herstellen, und so begannen in der ersten Hälfte der neunziger Jahre die Vorbereitungen für chemische Untersuchungen von Sg in der wässrigen Phase und in der Gasphase. Eine große Kooperation von am Ende 16 Instituten aus neun Ländern entstand um die Kernchemiegruppen der GSI, Darmstadt, der Universität Mainz und der Universität Bern – PSI, Villigen. Kurz vor dem ersten Sg-Experiment bei der GSI berichteten die Arbeitsgruppen aus Dubna und Livermore, in einem gemeinsamen Projekt mithilfe der geplanten Reaktion das  $^{265,266}\text{Sg}$  mit Halbwertszeiten im Bereich von zehn Sekunden entdeckt zu haben.<sup>[216,217]</sup> Damit war die Tür für umfassende chemische Untersuchungen von Sg aufgestoßen.

Es wird erwartet, dass sich Sg chemisch wie ein Mitglied der Gruppe 6 des Periodensystems, also wie seine leichteren Homologen Cr, Mo und W, verhält. Oxide, Oxyhalogenide und Hydroxyhalogenide sind wichtige und charakteristische Verbindungen dieser Elemente. Die Bildung und Eigenschaften solcher Sg-Verbindungen wurden in wässriger Phase und in der Gasphase untersucht.

### 6.3.1. Chemie in der flüssigen Phase

Die erste chemische Trennung und Charakterisierung von Sg in wässriger Lösung<sup>[218,219]</sup> wurde mit  $^{265,266}\text{Sg}$  ausgeführt. Dabei wurde Sg durch Bestrahlung eines  $^{248}\text{Cm}$ -Targets mit  $^{22}\text{Ne}$ -Projektilen am UNILAC der GSI erzeugt. Die nuklearen Reaktionsprodukte wurden zur ARCA II<sup>[122]</sup> transportiert, in  $0.1 \text{ M HNO}_3/5 \times 10^{-4} \text{ M HF}$  gelöst und auf einem Kationenaustauscherharz getrennt. 3900 identische Trennungen wurden im 45-s-Takt durchgeführt, um das Verhalten von Sg im Vergleich zu dem seiner leichteren Gruppe-6-Homologen Mo und W zu untersuchen und es von einem etwaigen U-ähnlichen Verhalten abzugrenzen. Die jeweils ersten 10 s Eluat waren die „Sg-Fraktion“. Abbildung 24 zeigt ein typisches Chromatogramm, wie es mit W-Tracern erhalten wurde.



**Abbildung 24.** Elutionskurve für W-Tracer ( $Me^{6+}$ ) als Modell für die Sg-Trennung auf ARCA in  $0.1 \text{ M HNO}_3/5 \times 10^{-4} \text{ M HF}$  zusammen mit der unteren Grenze (unterer rechter Pfeil) für die Elution von zwei-, drei-, vierwertigen Ionen sowie für  $UO_2^{2+}$ . Die Trennungen wurden bei Raumtemperatur mit einer Flussgeschwindigkeit von  $1 \text{ mL min}^{-1}$  durchgeführt. Die  $1.6 \times 8 \text{ mm}$  großen Säulen waren mit dem Kationenaustauscherharz Aminex A6 der Partikelgröße  $17.5 \pm 2 \mu\text{m}$  gefüllt. Nach Lit. [219].

Drei korrelierte  $\alpha$ - $\alpha$ -Zerfallsketten von  $^{261}\text{Rf}$  und  $^{257}\text{No}$  (Tochterprodukten von  $^{265}\text{Sg}$ ) wurden nachgewiesen. Ausgehend von diesen drei beobachteten Atomen wurde geschlossen,<sup>[218,219]</sup> dass

- 1) Sg zusammen mit Mo und W eluiert wird,
- 2) Sg sich wie ein typisches Gruppe-6-Element verhält und sechswertige Ionen bildet,
- 3) Sg, wie seine leichteren Homologen Mo und W, neutrale und anionische Oxide oder Oxyhalogenide bildet,
- 4) Sg – anders als das Pseudohomologe U, das als  $UO_2^{2+}$  auf der Kationenaustauschersäule verbleibt – keine Seaborgyl-Ionen ( $SgO_2^{2+}$ ) bildet.

Man kann annehmen, dass unter den gegebenen Bedingungen Sg analog zu den Homologen Mo und W einen (hydratisierten) anionischen Komplex wie etwa  $[SgO_3F]^-$  oder eher noch  $[SgO_2F_3]^-$  oder die neutrale Spezies  $SgO_2F_2$  bildet. Das Ergebnis des ersten Experiments zeigte, dass Sg die sehr charakteristischen Eigenschaften der Gruppe-6-Elemente hat und keine U-ähnlichen Eigenschaften aufweist.

Wegen der nur niedrigen Fluorid-Konzentration im ersten Experiment konnte das Seaborgat-Ion  $[SgO_4]^{2-}$  nicht gänzlich

ausgeschlossen werden. Um diese Option sowie den Einfluss der Fluorid-Ionen zu prüfen, wurde eine zweite Serie von Experimenten mit reiner 0.1M HNO<sub>3</sub> als mobiler Phase<sup>[220]</sup> durchgeführt. Anders als die leichteren Homologen Mo und W wurde Sg in Abwesenheit von HF nicht vom Kationenaustauscher eluiert. Daraus wird geschlossen, dass beim ersten Experiment die F<sup>-</sup>-Anionen maßgeblich an der Komplexbildung mitgewirkt haben. Dies schließt aus, dass Sg im ersten Experiment als [SgO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> eluiert wurde. Das Wolfram-unähnliche Verhalten von Sg in reiner HNO<sub>3</sub> könnte aus der schwächeren Tendenz von Sg<sup>6+</sup> zur Hydrolyse resultieren.<sup>[220,221]</sup> Während sich bei Mo und W neutrale Spezies MO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (M = Mo, W) bilden können, stoppt die Hydrolyse bei Sg vermutlich bei [Sg(OH)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> (manchmal charakterisiert als [SgO(OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>) oder bereits bei [Sg(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>; diese Spezies bleiben vermutlich auf dem Kationenaustauscher adsorbiert. Dieser Trend der Hydrolyse bei den Metall-Kationen wurde nicht nur für die Elemente der Gruppe 6 (Mo > W > Sg) vorhergesagt, sondern auch für die der Gruppe 5 (Nb > Ta > Db). Eine Zusammenstellung der theoretisch erwarteten sowie experimentell beobachteten Hydrolysesequenzen findet sich in Lit. [43,44].

### 6.3.2. Chemie mit Adsorption aus der Gasphase

In Analogie zu seinen leichteren Homologen Cr, Mo und W wird für Sg als Mitglied der Gruppe 6 des Periodensystems erwartet, dass es im elementaren Zustand sehr hoch schmelzend ist, aber flüchtige Halogenide, Oxyhalogenide, Oxyhydroxide und Carbonyle bildet.<sup>[222]</sup> Während es in Gruppe 6 nur eine sehr begrenzte Zahl relativ instabiler Hexahalogenide gibt, ist für die mehr oder weniger stabilen Oxyhalogenide des Typs MOX<sub>4</sub> und MO<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (M = Mo, W; X = F, Cl) eine wesentlich größere Vielfalt bekannt. Sie sind flüchtig genug für eine Trennung in der Gasphase zwischen 400 und 150 °C. Ausgehend von diesen Eigenschaften wurden Experimente durchgeführt, um das Verhalten von Sg im Vergleich zu seinen leichteren Homologen zu sondieren. In einem leicht modifizierten Experiment wurden die mäßig flüchtigen Oxide MO<sub>3</sub> (bei Temperaturen von ca. 1000 °C und höher) und die etwas flüchtigeren Oxyhydroxide MO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> untersucht. Betrachtungen relativer Stabilitäten und Flüchtigkeiten aus experimenteller und empirischer Sicht finden sich in Lit. [129,195,223]. In Lit. [43,194,224,225] sind Ergebnisse der relativistischen Theorie wiedergegeben, und Stabilitätsaspekte der vorwiegend sechswertigen Oxidationsstufe von Sg werden diskutiert.

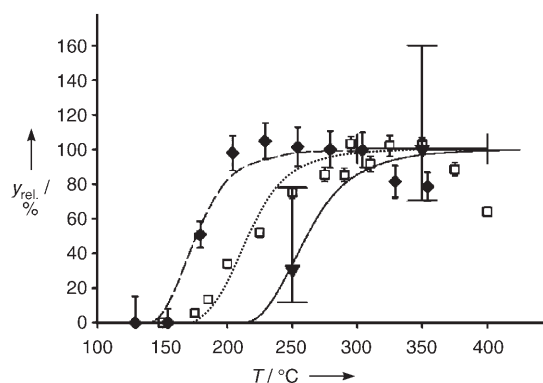
Zu der Zeit, als die Sg-Experimente bei der GSI vorbereitet wurden, führte die Kernchemiegruppe in Dubna erste Experimente durch, bei denen sie annahm, dass in der <sup>249</sup>Cf-(<sup>18</sup>O,4n)-Reaktion hergestellte sf-Isotop <sup>263</sup>Sg (t<sub>1/2</sub> = 0.9 s) zu untersuchen.<sup>[140,226,227]</sup> Das Ar-Trägergas wurde mit 20 % Luft, gesättigt mit SOCl<sub>2</sub>-Dampf, als chemisch reaktiver Komponente versetzt, um so flüchtige Chloride oder Oxychloride zu bilden. Dabei wurde die Thermochromatographie mit Spaltspurendetektoren eingesetzt (siehe Abschnitt 5.3 zu Vor- und Nachteilen dieser Technik). In zwei Experimenten unter Verwendung eines Quarzwollefilters am Säulenansatz wurden keine Zerfallsereignisse beobachtet, dagegen regis-

trierte man in den folgenden vier Experimenten ohne Filter insgesamt 41 sf-Spuren entlang der Säule.<sup>[140]</sup> Diese Zerfallsereignisse zeigten die höchste Intensität bei einer Temperatur von ca. 270 °C (und verteilten sich bis unterhalb von 100 °C), während der Peak des <sup>176</sup>W-Tracers (t<sub>1/2</sub> = 2.5 h) bei der sehr viel niedrigeren Temperatur von ca. 80 °C lag. Die Autoren<sup>[140]</sup> lieferten die folgenden Argumente als Hinweis, dass die beobachteten Spuren aus dem <sup>263</sup>Sg-Zerfall stammten und nicht durch einen „Untergrund“ aus Nukliden mit Z < 106 (Db, Rf, Actinoide), aus zerstäubtem Target-Material („sputtering“) oder aus Uran-Verunreinigungen der Säule verursacht wurden: 1) Bei der Chromatographie wurde ein ausgeprägter Peak beobachtet, der durch eine theoretische Kurve beschreibbar ist, 2) eine Untergrundmessung mit der Säule auf Raumtemperatur und ohne Zugabe eines reaktiven Gases ergab nur 18 sf-Spuren, und 3) auch den nuklearen Zerfall und den Wirkungsquerschnitt betreffende Argumente stützten den <sup>263</sup>Sg-Zerfall.

Zur Beschreibung der beobachteten Verteilungen wurden die folgenden Verbindungen und Szenarien postuliert: Flüchtiges WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird schnell gebildet und scheidet sich im passenden (hohen) Temperaturbereich ab; die Verbindung reagiert dann in ein paar Dutzend Sekunden zum stärker flüchtigen WOCl<sub>4</sub>, das im unteren Temperaturbereich der Säule gefunden wird. Diese Interpretation wurde durch die experimentelle Beobachtung<sup>[227]</sup> gestützt, dass kurzlebige Mo- und W-Isotope bei höheren Temperaturen gefunden werden, während der Abscheidbereich für das langlebigere <sup>176</sup>W bei niedrigeren Temperaturen liegt. Analog wurde für Sg das folgende Verhalten vorgeschlagen: Bildung von SgO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Abscheidung bei etwa 270 °C, wo dieses dann zerfällt, bevor das flüchtigere SgOCl<sub>4</sub> gebildet und weitertransportiert werden kann. Daher können aus den experimentellen Beobachtungen keine Informationen über Ähnlichkeiten oder Unterschiede des Verhaltens von Sg gegenüber dem seiner leichteren Homologen gewonnen werden. Weitere Kritik an diesem Experiment resultierte hauptsächlich aus der offenen Frage, ob die beobachteten sf-Spuren wirklich auf den Zerfall von <sup>263</sup>Sg zurückzuführen sind.<sup>[81,109]</sup>

1995 begannen in Form einer großen internationalen Kooperation bei der GSI Online-Experimente mithilfe der isothermen Gas-Adsorptionschromatographie.<sup>[218]</sup> Diese Arbeit nutzte die in der <sup>22</sup>Ne-auf-<sup>248</sup>Cm-Reaktion produzierten langlebigen Isotope <sup>265</sup>Sg (t<sub>1/2</sub> = 7.4 s) und <sup>263</sup>Sg (t<sub>1/2</sub> = 21 s; zu den nuklearen Eigenschaften siehe Lit. [97]), um die Bildung und Flüchtigkeit der Oxychloride mit dem OLGA-Aufbau zu untersuchen.<sup>[134]</sup> Die Reaktionszone wurde bei 1000 °C gehalten und war mit einer Chromatographiesäule aus Quarz verbunden. Reaktivgase (Cl<sub>2</sub> gesättigt mit SOCl<sub>2</sub> und Spuren von O<sub>2</sub>) wurden zur Bildung der Oxychloride zugegeben. Durchbruchskurven wurden für Mo-, W- und Sg-Verbindungen<sup>[218,228]</sup> im Temperaturbereich von 150–400 °C gemessen, wobei die Temperatur der isothermen Chromatographiesäule von Experiment zu Experiment variiert wurde. Alle Produkte, die die chromatographische Trennsäule passierten, wurden zu einem Detektor transportiert, wo Sg durch seine charakteristische α-Zerfallskette identifiziert wurde.<sup>[97]</sup>

Ergebnisse dieser Durchbruchmessungen, die die Flüchtigkeit widerspiegeln, sind in Abbildung 25 gezeigt.



**Abbildung 25.** Relative Ausbeuten,  $y_{\text{rel.}}$  für den Anteil von  $\text{MO}_2\text{Cl}_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$  und  $\text{Sg}$ ), der die Säule in Abhängigkeit der isothermen Temperatur in der Chromatographiesäule noch passiert.  $\blacklozenge$   $^{85}\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  ( $t_{1/2} = 58.8$  s),  $---$   $-\Delta H_a = 90 \pm 3$  kJ mol $^{-1}$ ,  $\square$   $^{168}\text{WO}_2\text{Cl}_2$  ( $t_{1/2} = 51$  s),  $\cdots$   $-\Delta H_a = 96 \pm 1$  kJ mol $^{-1}$ ,  $\blacktriangledown$   $^{265}\text{SgO}_2\text{Cl}_2$  ( $t_{1/2} = 7.4$  s),  $---$   $-\Delta H_a = 98^{+2}_{-5}$  kJ mol $^{-1}$ . Die Fehlerbalken zeigen ein Vertrauensintervall von 68 % an. Fehlerintervalle an kleinen Zahlen sind asymmetrisch.<sup>[229]</sup> Nach Lit. [228].

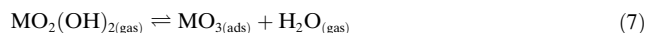
Unter diesen Bedingungen werden höchstwahrscheinlich Verbindungen des Typs  $\text{MO}_2\text{Cl}_2$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}, \text{Sg}$ ) gebildet. Die Flüchtigkeitssequenz wurde zu  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 > \text{WO}_2\text{Cl}_2 \approx \text{SgO}_2\text{Cl}_2$  bestimmt. Monte-Carlo-Simulationen der experimentell erhaltenen Resultate ergaben Adsorptionenthalpien von  $-\Delta H_a(\text{MoO}_2\text{Cl}_2) = 90 \pm 3$  kJ mol $^{-1}$ ,  $-\Delta H_a(\text{WO}_2\text{Cl}_2) = 96 \pm 1$  kJ mol $^{-1}$  und  $-\Delta H_a(\text{SgO}_2\text{Cl}_2) = 98^{+2}_{-5}$  kJ mol $^{-1}$  – die erste thermochemische Größe für Sg.<sup>[228]</sup> Damit wurde gezeigt, dass Sg analog zu Mo und W Oxychloride bildet, während U ein anderes Molekül, das sehr viel flüchtigere  $\text{UCl}_6$  bildet. Dieses Verhalten von Sg ist in Übereinstimmung mit Extrapolationen innerhalb der Gruppe 6 des Periodensystems und relativistischen Rechnungen.<sup>[225]</sup> Eine ausführliche Diskussion der thermochemischen Charakterisierung von Sg findet sich in Lit. [223].

Die Adsorptionenthalpien sind für W mit einer kleinen Zahl von Atomen und für Sg mit einzelnen Atomen ohne Bedeckung der Oberfläche (Nullbedeckung, „zero coverage“) bestimmt worden. Gut etablierte, empirisch ermittelte lineare Korrelationen<sup>[195,223]</sup> zwischen Adsorptionenthalpien (bei Nullbedeckung), gemessen für eine große Zahl von Chloriden und Oxychloriden auf Quarzglas, sowie Sublimationsenthalpien ermöglichen es für Sg, aus der Messung nur weniger Atome eine makroskopische Größe, die Sublimationsenthalpie, abzuleiten:  $\Delta H_s^0(\text{SgO}_2\text{Cl}_2) = 127^{+10}_{-21}$  kJ mol $^{-1}$ .<sup>[228]</sup> Ausgehend von dieser Größe wird erwartet, dass metallisches Sg eine gleich hohe oder sogar noch höhere Sublimationsenthalpie als W aufweist. Daher ist Sg das am wenigsten flüchtige Element im Periodensystem.<sup>[129,228]</sup>

Wegen der starken Tendenz der Gruppe-6-Elemente zur Oxidbildung und der experimentellen Schwierigkeiten bei der Vermeidung auch geringster Sauerstoffspuren gab es bis heute keine Versuche, die reinen Halogenide zu erforschen. Allerdings wurden Studien zur Bildung und Flüchtigkeit der Oxyhydroxide von Sg ausgearbeitet<sup>[136,230]</sup> und in Gasadsorptionschromatographischen Experimenten angewendet.<sup>[137]</sup> Wegen der geringeren Flüchtigkeit der Oxide und

Oxyhydroxide verwendete man einen Hochtemperatur-Gaschromatographen.<sup>[136]</sup> Die Reaktionszone, bestehend aus einem Quarzwollestopfen im Eingangsbereich der Quarzsäule, wurde auf etwa 1050 °C gehalten. Als Reaktivgas wurde hier Sauerstoff (bei 50 °C mit  $\text{H}_2\text{O}$  gesättigt) zugesetzt. Der nachfolgende Hauptteil der Quarz-Chromatographiesäule (ca. 40 cm) wurde auf einer isothermen Temperatur von etwa 1000 °C gehalten. Die aus der Säule austretenden Produkte wurden auf 25  $\mu\text{m}$  dünnen, gekühlten Aluminiumfolien gesammelt, die vor Detektoren rotierten, um die charakteristischen Zerfälle von Sg und W nachzuweisen. Diese Temperaturen machen gaschromatographische Studien zu einer schwierigen Aufgabe, allerdings profitiert das Oxyhydroxid-System von den sehr effizienten Abtrennungen, und zwar nicht nur der Actinoide sondern auch von Rf und Db, da die Oxide dieser Elemente sehr hoch liegende Schmelzpunkte und geringe Flüchtigkeit haben.

Ausgehend von den Ergebnissen der Vorversuche<sup>[230]</sup> mit Mo und W wurde erwartet, dass auch für Sg der Transportmechanismus der Oxyhydroxide nicht eine einfache reversible Adsorption-Desorption sein würde, sondern eher durch den in Gleichung (7) gezeigten dissoziativen Adsorptions-



und assoziativen Desorptions-Prozess – manchmal auch „Reaktions-Gaschromatographie“ genannt – erfolgt.<sup>[230]</sup>

Selbst bei hohen Temperaturen sind die Retentionszeiten dieser Prozesse generell länger als die einfacher Adsorptions-Desorptions-Prozesse. Für das Verhalten kurzlebiger  $^{166,168}\text{W}$ -Tracer wurde eine typische Retentionszeit von 8 s bestimmt. Um die Eigenschaften der Oxyhydroxide zu untersuchen, wurde daher das langlebigere Isotop  $^{266}\text{Sg}$  ( $t_{1/2} = 21$  s) verwendet, obwohl es im Vergleich zu dem normalerweise verwendeten  $^{265}\text{Sg}$  ( $t_{1/2} = 7.4$  s) einen niedrigeren Wirkungsquerschnitt aufweist. Aus der Beobachtung von nur zwei die Säule passierenden Sg-Atomen (zwei  $^{266}\text{Sg}$ - $\alpha$ -Zerfälle mit kurz danach folgender Spontanspaltung der Tochter  $^{262}\text{Rf}$ ), wurde abgeleitet, dass Sg das flüchtige Oxyhydroxid  $\text{SgO}_2(\text{OH})_2$  bildet, eine für die Elemente der Gruppe 6 typische Eigenschaft.<sup>[137]</sup>

#### 6.4. Bohrium (Bh, Element 107)

Bohrium, das vierte Element der Transactinoide, gehört zur Gruppe 7 des Periodensystems, und es ist daher zu erwarten, dass seine Eigenschaften generell seinen leichteren Homologen Mn, Tc und Re ähneln. Das gleiche Ergebnis erhält man durch vollständig relativistische DFT-Berechnungen der elektronischen Struktur der Oxychloride  $\text{MO}_3\text{Cl}$  ( $M = \text{Tc}, \text{Re}, \text{Bh}$ ) der Gruppe 7.<sup>[231]</sup> Unter diesen Verbindungen hat  $\text{BhO}_3\text{Cl}$  die stärksten kovalenten Bindungen und ist relativ stabil. Der Anstieg der Dipolmomente und der elektrischen Dipol-Polarisierbarkeiten innerhalb der Gruppe 7 ist ein Grund für die folgende theoretisch erwartete Flüchtigkeitsreihenfolge:  $\text{TcO}_3\text{Cl} > \text{ReO}_3\text{Cl} > \text{BhO}_3\text{Cl}$ .<sup>[231]</sup> Die gleiche Abfolge resultiert aus einer klassischen Extrapolation der thermochemischen Eigenschaften innerhalb der

Gruppe 7, die ebenfalls vorhersagt, dass  $\text{BhO}_3\text{Cl}$  stabiler und flüchtiger sein sollte als  $\text{TcO}_3\text{Cl}$  und  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ .<sup>[232]</sup> Wenn nur wenige oder einzelne Atome vorliegen, kann man sicher annehmen, dass mit oxidierenden chlorierenden Gasen die Spezies  $\text{MO}_3\text{Cl}$  gebildet wird. Die Oxyhalogenid-Verbindungen der Gruppe-7-Elemente reflektieren deren Zwischenstellung zwischen den leichteren Transactinoiden, die flüchtige Halogenide bilden, und den sehr flüchtigen Gruppe-8-Tetroxiden.

Außer den Oxychloriden sind in der Gruppe 7 auch die Oxide und die Oxyhydroxide relativ stabile und flüchtige Verbindungen. Frühere Versuche,  $\text{BhO}_3(\text{OH})$  mit chemischen Methoden zu untersuchen, basierten auf diesen Eigenschaften.<sup>[138, 233]</sup> Diese Experimente, die mit  $^{249}\text{Bk}$  und dem noch wertvolleren  $^{254}\text{Es}$  als Target-Material durchgeführt wurden, blieben aber wegen der nicht ausreichenden Nachweisempfindlichkeit erfolglos. Testexperimente mit  $\text{Re}$ <sup>[234–236]</sup> haben jedoch gezeigt, dass das Oxyhydroxid-System das Potenzial für zukünftige Studien mit Bh hat. Dies gilt besonders dann, wenn flüchtige Po-, Pb- und Bi-Verunreinigungen, die das  $\alpha$ -Spektrum maskieren und die Empfindlichkeit begrenzen, durch die Verwendung eines physikalischen Vorseparators vermieden werden können.

Bisher stammen die einzigen Informationen zu den chemischen Eigenschaften von Bh aus gaschromatographischen Experimenten<sup>[99]</sup> mit Oxychloriden, die von Eichler und Mitarbeitern am PSI Philips Zyklotron in Villigen durchgeführt wurden. Zuvor waren bereits ausgedehnte Tests mit Tc- und Re-Radiotracer durchgeführt worden.<sup>[232]</sup> Der experimentelle Aufbau der Bh-Experimente ähnelte dem schon vorher für Sg verwendeten Experimentaufbau (siehe Abbildung 26).

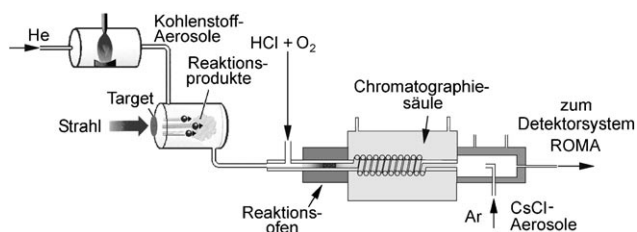


Abbildung 26. Gaschromatographie-Experiment mit Bh. Nach Lit. [99]; die Originalzeichnung wurde freundlicherweise von R. Eichler zur Verfügung gestellt.

Das Isotop  $^{267}\text{Bh}$  ( $t_{1/2} = 17$  s), das zuvor gerade in einem Experiment am 88-Inch-Zyklotron im LBNL entdeckt worden war,<sup>[98]</sup> wurde in der  $^{249}\text{Bk}(^{22}\text{Ne}, 4n)$ -Reaktion hergestellt. Alle Reaktionsprodukte wurden mit C-Aerosolen als Clustermaterial von der Rückstoßkammer zur OLGA-Apparatur transportiert. Die Reaktivgase HCl und  $\text{O}_2$  wurden vor der  $1000^\circ\text{C}$  heißen Hochtemperaturzone des Reaktionsofens zugesetzt und führten hier zur Verbrennung der C-Aerosole und zur Bildung der Oxychloride. Die relativen Ausbeuten der Verbindungen, die die chromatographische Quarzsäule passierten, wurden in Abhängigkeit von der isothermen Temperatur gemessen. Mithilfe von CsCl-Aerosolen als Recluster-Material wurden die Verbindungen, die die Säule verließen, zum Detektorsystem transportiert.

Von den insgesamt sechs genetisch verknüpften, nachgewiesenen  $^{267}\text{Bh}$ -Zerfallsketten<sup>[99]</sup> wurden vier bei einer isothermen Temperatur von  $180^\circ\text{C}$ , zwei bei  $150^\circ\text{C}$  und keine bei  $75^\circ\text{C}$  beobachtet. In Abbildung 27 sind diese Ergebnisse

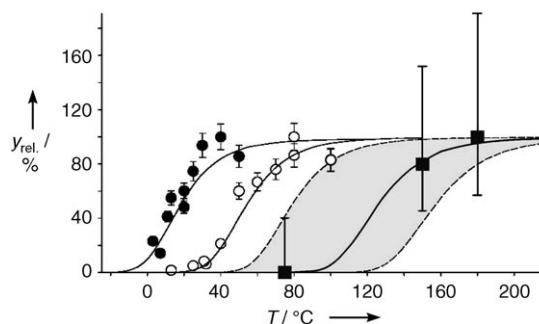


Abbildung 27. Relative Ausbeuten,  $y_{\text{rel.}}$ , der Verbindungen  $^{108}\text{TcO}_3\text{Cl}$  (●),  $^{169}\text{ReO}_3\text{Cl}$  (○) und (höchstwahrscheinlich)  $^{267}\text{BhO}_3\text{Cl}$  (■) in Abhängigkeit von der isothermen Temperatur. Die Fehlerbalken markieren ein 68 %-Vertrauensintervall. Die durchgezogenen Linien resultieren aus Monte-Carlo-Simulationen mit Standardadsorptionenthalpien von  $-51 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $\text{TcO}_3\text{Cl}$ ,  $-61 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  und  $-75 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $\text{BhO}_3\text{Cl}$ . Die gestrichelten Linien sind berechnete relative Ausbeuten unter Berücksichtigung eines 68 %-Fehlerintervalls der  $\text{BhO}_3\text{Cl}$ -Standardadsorptionenthalpie von  $-66$  bis  $-81 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Nach Lit. [99].

zusammen mit den Ergebnissen von Tracer-Experimenten und Monte-Carlo-Simulationen unter Verwendung eines mikroskopischen Modells<sup>[196]</sup> zur Bestimmung der Standardadsorptionenthalpien als relative Ausbeuten dargestellt (die vier Ereignisse bei  $180^\circ\text{C}$  wurden auf die benötigte  $^{22}\text{Ne}$ -Strahlintensität normalisiert und als 100 %-Wert angenommen). Der charakteristische 50 %-Wert der  $\text{BhO}_3\text{Cl}$ -Kurve liegt bei einer höheren Temperatur als jene von  $\text{TcO}_3\text{Cl}$  und  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ .

Die Ergebnisse zeigen qualitativ, dass sich Bh wie ein Mitglied der Gruppe 7 des Periodensystems verhält und ein flüchtiges Oxychlorid (vermutlich  $\text{BhO}_3\text{Cl}$ ) bildet, das weniger flüchtig als die entsprechenden Chloride der leichteren Homologen ist.<sup>[99]</sup> Die Reihenfolge der Flüchtigkeiten lautet:  $\text{TcO}_3\text{Cl} > \text{ReO}_3\text{Cl} > \text{BhO}_3\text{Cl}$ . Quantitativ stimmt die abgeleitete  $\text{BhO}_3\text{Cl}$ -Adsorptionenthalpie von  $-\Delta H_{\text{a}}^0 = 75_{-6}^{+9} \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[99]</sup> exzellent mit theoretischen Vorhersagen inklusive relativistischer Effekte überein.<sup>[231]</sup> Dieses Ergebnis entspricht auch dem Wert, der aus empirischen Korrelationen thermochemischer Eigenschaften mit Bh in Gruppe 7 des Periodensystems erhalten wird.<sup>[232]</sup> Wie auch schon für das Oxychlorid von Sg konnte durch eine empirische Korrelation die Sublimationsenthalpie für  $\text{BhO}_3\text{Cl}$  auf  $\Delta H_{\text{s}}^0 = (89_{-18}^{+21} \text{ kJ mol}^{-1})$  abgeschätzt werden. Die Vergleichswerte für  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  und  $\text{TcO}_3\text{Cl}$  liegen bei  $\Delta H_{\text{s}}^0 = 66 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $\Delta H_{\text{s}}^0 = 49 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### 6.5. Hassium (Hs, Element 108)

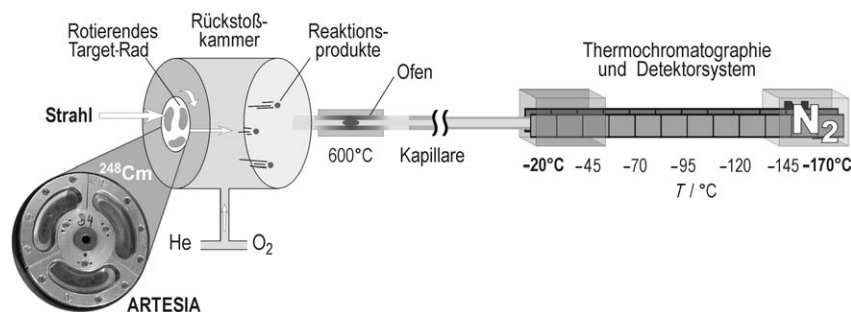
Element 108 wurde 1984 von Münzenberg und Mitarbeitern bei der GSI in der Reaktion  $^{208}\text{Pb}(^{58}\text{Fe}, 1n)^{265}\text{Hs}$  entdeckt.<sup>[237]</sup> Wegen der niedrigen  $^{265}\text{Hs}$ -Halbwertszeit von



1.5 ms galten chemische Studien so lange als unmöglich, bis 1996 das neutronenreichere Isotop  $^{269}\text{Hs}$  ( $t_{1/2} \approx 14$  s) bei der Entdeckung des Elements 112<sup>[53]</sup> als ein Mitglied der  $^{277}112$ - $\alpha$ -Zerfallskette registriert wurde. Die beobachtete Produktionsrate von etwa einem Atom pro Woche war zwar nicht unerwartet, aber doch entmutigend niedrig. Andererseits konnte man erwarten, dass die direkte Herstellung von  $^{269}\text{Hs}$  in der heißen Fusion  $^{248}\text{Cm}(^{26}\text{Mg}, 5n)$  mit einer zehnfach höheren Produktionsrate gelingen sollte.<sup>[96]</sup> Die Existenz des Isotops mit  $t_{1/2} \approx 14$  s<sup>[48]</sup> (eine erste Messung<sup>[53]</sup> ergab  $t_{1/2} \approx 9$  s) und die Aussicht, etwa ein Atom pro Tag nachzuweisen, gaben genug Zuversicht, um das erste chemische Experiment vorzubereiten. Natürlich mussten neue Techniken für Bestrahlung, Trennung und Nachweis entwickelt und angewendet werden, um die angestrebte, notwendige Empfindlichkeit zu erreichen. Das erste erfolgreiche Experiment zur chemischen Untersuchung von Hs fand 2001 am UNILAC bei der GSI statt, wieder im Rahmen einer großen internationalen Kooperation.<sup>[54]</sup> Dies lieferte nicht nur die ersten chemischen Informationen zu Hs, sondern erbrachte auch neue und interessante Ergebnisse zu den nuklearen Verhältnissen.<sup>[100]</sup> Darunter waren Hinweise auf das neue Isotop  $^{270}\text{Hs}$ , das erste Nuklid mit einer  $N = 162$ -Neutronenschale, und die Bestätigung der Entdeckung des Elements 112 durch die Messung übereinstimmender Zerfallseigenschaften in den  $\alpha$ -Zerfallsketten, diesmal ausgehend von chemisch abgetrennten Fraktionen des Elements 108. Eine Zusammenstellung früherer, wenig erfolgreicher Versuche zur Hs-Chemie findet sich in Lit. [129].

Die schwereren Elemente der Gruppe 8, Ru und Os, zeigen unter allen Übergangsmetallen die Besonderheit, dass sie die höchste mögliche Oxidationsstufe (+8) einnehmen können und sehr flüchtige Tetroxide  $\text{MO}_4$  ( $M = \text{Ru}, \text{Os}$ ) bilden. Daher war es äußerst attraktiv,  $\text{HsO}_4$  als erste chemische Verbindung von Hs zu untersuchen. Abbildung 28 zeigt schematisch den Versuchsaufbau des ersten Experiments zur Hs-Chemie. Unter zahlreichen Aspekten war dieses Experiment einzigartig und unterschied sich von vorherigen gaschromatographischen Experimenten:

- 1) Ein rotierendes Target-Rad (ARTESIA in Abbildung 28) mit den wertvollen und hoch radioaktiven  $^{248}\text{Cm}$ -Targets<sup>[119]</sup> wurde erstmals in der Chemie superschwerer Elemente mit einem Gas-Jet-Transportsystem kombi-



**Abbildung 28.** Niedrigtemperatur-Chromatographie-Experiment zur Untersuchung von  $\text{HsO}_4$ . Nach Lit. [54]; die Originalzeichnung wurde freundlicherweise von C. Düllmann zur Verfügung gestellt.

niert. Dies ermöglichte die Verwendung höherer Strahlintensitäten und damit höhere Produktionsraten.

- 2) Die chemische Reaktion mit  $\text{O}_2$  als Reaktivgas wurde in situ in einer Rückstoßkammer namens „In situ Volatilization and On-line Detection“ (IVO)<sup>[54,238]</sup> durchgeführt. Ein an der Rückstoßkammer angebrachter Ofen ermöglichte eine schnelle und effiziente Oxidation der abgemessenen Produkte. Schon früher war bei leichteren Elementen eine ähnliche Technik in Kombination mit der Hochtemperatur-Thermochromatographie verwendet worden.<sup>[112,140,147,148]</sup> Im Hs-Experiment ermöglichte der Experimentaufbau den Transport einer sehr flüchtigen Verbindung ohne jegliche Verwendung von Cluster-Material in einer sehr trockenen(!)  $\text{He}/\text{O}_2$ -Gasmischung durch eine 10 m lange Teflon-Kapillare zum Detektorsystem.
- 3) Vorwiegend war das Online-Kryo-Thermochromatographie- und Detektorsystem COLD<sup>[54,239]</sup> im Einsatz, alternativ auch das Vorgängersystem CTS.<sup>[141]</sup> COLD besteht aus 36 Paaren von Silicium-PIN-Photodioden (mit Siliciumnitrid-Oberfläche), die zusammenmontiert einen Kanal bilden, der einen negativen Temperaturgradienten von etwa  $-20^\circ\text{C}$  am Eingang und  $-170^\circ\text{C}$  am Ausgang aufweist.

Die von dem bekannten Isotop  $^{269}\text{Hs}$  und dem Isotop  $^{270}\text{Hs}$ , für das dieses Experiment erstmals Hinweise lieferte, ausgehenden nuklearen Zerfallsketten wurden in einem schmalen Peak<sup>[54,239]</sup> entlang des Temperaturgradienten beobachtet;<sup>[100]</sup> Abbildung 29 zeigt die beobachteten nuklearen Zerfallsketten, Abbildung 30 beschreibt deren Verteilung entlang des Temperaturgradienten.

Aus der Beobachtung von sieben  $\text{HsO}_4$ -Molekülen und deren Abscheideposition bei  $-44 \pm 6^\circ\text{C}$  (vergleiche  $\text{OsO}_4$ :  $-82 \pm 7^\circ\text{C}$ ), ergibt sich, dass Hs ein relativ stabiles, flüchtiges Tetroxid bildet, wie für ein typisches Gruppe-8-Element zu erwarten.<sup>[240,241]</sup> Die genaue Abscheideposition jedoch liegt bei einer erstaunlich hohen Temperatur,<sup>[54]</sup> d. h.,  $\text{HsO}_4$  weist eine unerwartet geringe Flüchtigkeit<sup>[242]</sup> auf oder, in anderen Worten, hat eine hohe negative Adsorptionsenthalpie. Aus den besten Anpassungen der Monte-Carlo-Simulationsrechnungen (durchgezogene Linien in Abbildung 30) an die experimentellen Daten ergaben sich folgende Adsorptionsenthalpien auf Siliciumnitrid:<sup>[54]</sup>

$$-\Delta H_a^{(T)}(\text{HsO}_4) = 46 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ sowie}$$

$$-\Delta H_a^{(T)}(\text{OsO}_4) = 39 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Dieses Experiment zur Hs-Chemie hat zum ersten Mal gezeigt, dass die 1-pb-Wirkungsquerschnittsgrenze in der Chemie mit superschweren Elementen erreicht werden kann – eine entscheidende Vorbedingung zur Erforschung der superschweren Elemente im Bereich von Element 114.

Das zweite Hs-Experiment<sup>[146]</sup> wurde von einer Kooperation durchgeführt, die einen Versuchsaufbau mit dem Namen „Continuously Working Arrangement For Clusterless Transport of In-Situ Pro-

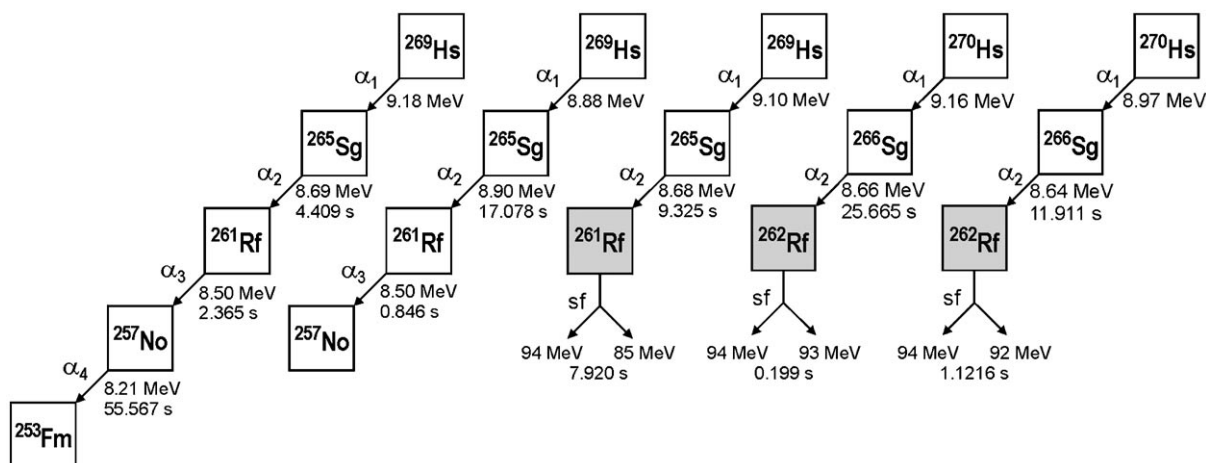


Abbildung 29. Nukleare Zerfallsketten der Hs-Isotope, die bei dem ersten chemischen Experiment für Element 108 beobachtet wurden. Aufgeführt sind die Energien der  $\alpha$ -Teilchen und der sf-Fragmente sowie die Lebensdauern. Nach Lit. [54, 100].

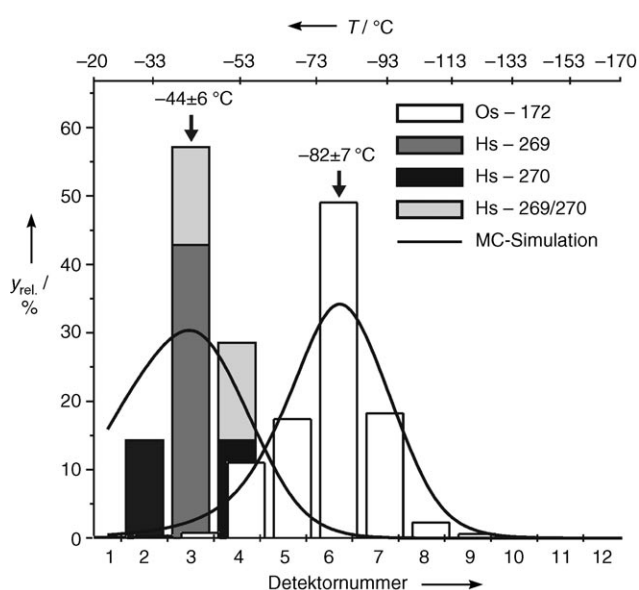


Abbildung 30. Experimentell beobachtetes Thermochromatogramm von  $\text{HsO}_4$  (ausgefüllte Balken mit Pfeil bei Detektor 3) und von  $\text{OsO}_4$  (offene Balken mit Pfeil bei Detektor 6), angegeben in relativen Ausbeuten. Bei den durchgezogenen Linien handelt es sich um Monte-Carlo-Simulationen des Migrationsprozesses von  $^{269}\text{HsO}_4$  und  $^{172}\text{OsO}_4$  entlang des Temperaturgradienten bei angenommenen Standardadsorptionenthalpien von  $-46.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $-39.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Nach Lit. [54, 239].

duced Volatile Oxides“ (CALLISTO) nutzte.<sup>[243]</sup> Erneut wurde Hassium in der Reaktion  $^{248}\text{Cm}(^{26}\text{Mg},5n)^{269,270}\text{Hs}$  produziert. Einem  $^{248}\text{Cm}$ -Target-Segment wurde eine kleine Menge angereichertes  $^{152}\text{Gd}$  hinzugefügt, um simultan  $\alpha$ -zerfallendes  $^{172}\text{Os}$  ( $t_{1/2} = 19 \text{ s}$ ) und  $^{173}\text{Os}$  ( $t_{1/2} = 22 \text{ s}$ ) zu erzeugen. Mit diesen Isotopen überwachte man gleichzeitig das Verhalten von Os unter identischen Bedingungen. Wie schon im vorherigen Experiment wurden auch im CALLISTO-Aufbau die Tetroxide in der Rückstoßkammer und seinem heißen ( $600^\circ\text{C}$ ) Auslassbereich gebildet. Anders als beim vorherigen Experiment, wo trockene Gase verwendet worden waren,

wurde die  $\text{He}/\text{O}_2$ -Gasmischung nun mit Wasser ( $2 \text{ g H}_2\text{O}$  pro  $\text{kg Gas}$ ) versetzt. Diese Gase transportierten flüchtige Produkte innerhalb von 3–4 s in Polytetrafluorethylen (PTFE)-Kapillaren über eine Distanz von etwa 13 m zu einem Satz von vier Detektorbänken. Jede Detektorbank enthielt eine lineare Anordnung von vier Detektoren (PIN-Dioden), denen eine Edelstahlplatte mit einer dünnen NaOH-Schicht in 1 mm Abstand gegenüberstand. Computergesteuert führten immer drei Detektorbänke in Reihe, d.h. zwölf Detektoren, die Messungen durch, während sich das vierte Modul zur Erneuerung der NaOH-Schicht im Service-Modus befand. Das Wasser im Transportgas sorgte dafür, dass die chemische Reaktivität der NaOH-Schicht während der Messperiode erhalten blieb.

Die Abscheidung der Osmate(VIII) entlang der chemisch reaktiven NaOH-Oberfläche ist in Abbildung 31 in Abhän-

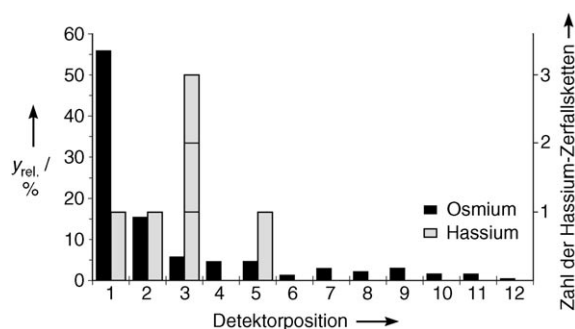
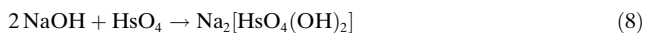


Abbildung 31. Verteilung der Abscheidung von  $^{172,173}\text{OsO}_4$  und  $^{269,270}\text{Hs}$  (vermutlich als  $\text{HsO}_4$ ). Für Hs sind die Positionen der sechs korrelierten Zerfallsketten dargestellt. Daten von Lit. [146].

gigkeit von der Detektorposition dargestellt. Mehr als 50% des Os schied sich bei Detektor 1 ab; der Rest zeigte eine ausgeprägte Schwanzbildung (Tailing). Sechs Hs-Zerfallsketten wurden in den ersten fünf Detektoren nachgewiesen (eine  $\alpha$ - $\alpha$ - $\alpha$ -Korrelation und fünf  $\alpha$ -sf-Korrelationen). Das Zentrum lag bei dem dritten Detektor (siehe Abbildung 31).<sup>[146]</sup> Die niedrige Zahl von nur sechs beobachteten

Hs-Zerfallsketten lässt derzeit keine Schlussfolgerungen über eine mögliche geringere Reaktivität von  $\text{HsO}_4$  gegenüber  $\text{OsO}_4$  zu. Dennoch bestätigt die Beobachtung sowohl die Bildung und die Stabilität der flüchtigen  $\text{HsO}_4$ -Verbindung als auch Ähnlichkeiten in der chemischen Reaktivität zwischen  $\text{HsO}_4$  und  $\text{OsO}_4$ . Vermutlich ist die Abscheidung von Hs das Ergebnis der Bildung eines Hassats(VIII) gemäß Gleichung (8). Zum ersten Mal wurde eine Säure-Base-Reaktion mit dem Tetroxid von Hs durchgeführt.<sup>[146,243]</sup>



### 6.6. Elemente 109–111

Bisher wurden die chemischen Eigenschaften der superschweren Elemente, die im Periodensystem in den Gruppen 9–11 angesiedelt sind – Meitnerium (Mt, Element 109), Darmstadtium (Ds, Element 110) und Roentgenium (Rg, Element 111) – noch nicht untersucht. Geringe Produktionsraten in Verbindung mit sehr kurzen Halbwertszeiten ( $t_{1/2} = 0.1$  s) für die in kalten Fusionen erzeugten Isotope sind für chemische Untersuchungen eine unüberwindbare Hürde. Die  $^{48}\text{Ca}$ -induzierte Kernreaktion mit Actinoiden-Targets (siehe Abschnitt 6.7) könnte jedoch den Zugang zu längerlebigen Nukliden dieser Elemente eröffnen und somit chemische Studien ermöglichen. Bei den früher in großer Zahl durchgeführten, vorbereitenden Testexperimenten handelte es sich hauptsächlich um thermochromatographische Studien mit leichteren homologen Radiotracer.<sup>[244–247]</sup> Basierend auf Lit. [248] zeigten diese Tests, dass flüchtige Oxide oder Hydroxide für die chemische Trennung und Charakterisierung von Mt und Ds gut geeignet sein sollten. In Gruppe 11 könnte die vermutlich recht flüchtige Verbindung  $\text{RgCl}_3$  gut mit  $\text{AuCl}_3$  verglichen werden.<sup>[248]</sup>

In Studien auf theoretischer Basis wurden besonders die Elemente der Gruppe 11 sehr ausführlich untersucht; siehe z. B. den umfassenden Übersichtsartikel von P. Pyykkö über Au.<sup>[249]</sup> Hoch entwickelte relativistische CCSD-Rechnungen<sup>[250]</sup> ergaben für das Rg-Atom – im Unterschied zu seinen leichteren Homologen – einen  $6d^9 7s^2$ -Grundzustand. Sehr große relativistische Effekte werden bei Orbitalenergien und der Niveaufolge für das Rg-Atom<sup>[250]</sup> und für das  $\text{RgH}$ -Molekül beobachtet.<sup>[251,252]</sup> Diese Rechnungen lassen vermuten, dass die Chemie des Rg stark von relativistischen Effekten dominiert sein wird und dass sich Rg daher – im Unterschied zu seinen leichteren Homologen Ag und Au – eher wie ein typisches d-Block-Element verhalten wird. Auf die Bedeutung der Spin-Bahn-Kopplung für die Bindung und die molekularen Eigenschaften von Hydriden, Halogeniden und Oxiden der Elemente Au und Rg wurde in Lit. [253] hingewiesen.

### 6.7. Element 112

Aus zahlreichen Gründen ist Element 112 für den Kernchemiker eines der aufregendsten Elemente – sowohl aus nuklearer wie auch aus chemischer Sicht. Während in typi-

schen kalten Fusionsreaktionen, wie bei der Entdeckung des Elements 112,<sup>[53]</sup> Isotope mit Halbwertszeiten im Bereich von Millisekunden und Mikrosekunden produziert werden, sah es so aus, als ob die heiße (oder warme) Fusionsreaktion  $^{238}\text{U}$ -( $^{48}\text{Ca}, 3n$ ) den Zugang zu dem Isotop  $^{283}\text{112}$  mit einer deutlich längeren Halbwertszeit ermöglichen würde. In ersten Experimenten war eine sf-Aktivität mit einer Halbwertszeit von etwa 5 min, die mit einem Wirkungsquerschnitt von etwa 4 pb produziert wurde, beobachtet worden.<sup>[71]</sup> Kürzlich publizierte Daten hinsichtlich der Zerfalleigenschaften von  $^{283}\text{112}$  weisen allerdings darauf hin, dass dieses Nuklid vorzugsweise durch  $\alpha$ -Emission mit einer Halbwertszeit von 4 s zu dem Tochternuklid  $^{279}\text{Ds}$  ( $t_{1/2} = 0.2$  s) zerfallen sollte, das wiederum durch Spontanspaltung zerfällt.<sup>[66]</sup> Beide Zerfallsarten würden chemische Untersuchungen von Element 112 ermöglichen – es ist jedoch anzumerken, dass diese Befunde noch nicht gesichert sind. Bestätigungsexperimente für  $^{283}\text{112}$  am LBNL blieben bislang erfolglos;<sup>[254]</sup> die GSI ist gerade dabei, einen neuen Versuch zu unternehmen. Auch durch chemische Experimente mit Element 112 sollten sich die Behauptungen bestätigen oder widerlegen lassen.

Auch wenn die ersten wissenschaftlichen Artikel die Titel „Chemische Identifikation und Eigenschaften des Elements 112“<sup>[68,69]</sup> und „Chemische und nukleare Studien mit Hassium und Element 112“<sup>[70]</sup> tragen, können die dort vorgestellten Ergebnisse nur als ein erster Hinweis auf das (mögliche) chemische Verhalten von Element 112 angesehen werden. Daher ist ein experimentell verbessertes Untersuchungsprogramm in Arbeit. Eine internationale Kooperation führte bei der GSI zwei Experimente durch und wird diese auch fortsetzen – bislang jedoch noch ohne schlüssige Ergebnisse.<sup>[255]</sup> Dennoch sind die verwendeten Techniken und die ersten Ergebnisse so aufregend, dass es gerechtfertigt ist – mit der nötigen Zurückhaltung – über diese Publikationen<sup>[68–70,255]</sup> zu berichten.

Schon früh beschäftigte die Frage, wie stark die Chemie von Element 112 der des Hg, seines leichteren Homologen der Gruppe 12 des Periodensystems, ähneln würde, die Fachwelt. Eine Zusammenfassung dazu ist bei Fricke nachzulesen.<sup>[35]</sup> Ausgehend von relativistischen Rechnungen, die eine starke Stabilisierung der gefüllten  $7s^2$ -Schale zeigen, wies Pitzer<sup>[40]</sup> auf die Möglichkeit hin, dass das Element 112 fast so inert wie ein Edelgas und in elementarer Form ein Gas oder eine sehr flüchtige Flüssigkeit ist. Element 112 sollte daher noch flüchtiger als Hg sein.

Eine kürzlich erfolgte, vollständig relativistische Berechnung der Wechselwirkung von Element 112 mit metallischen Oberflächen wie Au und Pd sagt für Element 112 eine schwächere Adsorption an diese Metalle voraus als für Hg.<sup>[256]</sup> Diese quantitativen, am weitesten entwickelten Rechnungen sagen vorher, dass die Abscheidetemperatur von Element 112 auf (idealen) Au-Oberflächen  $93^\circ\text{C}$  unter der von Hg liegt. Zusätzlich wird darauf hingewiesen, dass Element 112 eine (schwache) Metall-Metall-Bindung bilden sollte (wenn die Au-Oberfläche rein genug ist) und sich daher bei viel höheren Temperaturen abscheiden müsste als Rn, das nur über Van-der-Waals-Kräfte adsorbiert wird. Die aus empirischen Modellen für Element 112 erhaltenen Adsorptionenthalpien an metallischen Oberflächen weisen auf eine schwache chemi-

sche Bindung zu Au-Oberflächen hin (mit Fe-Oberflächen wird keine Bindung gebildet), und es wird für Element 112 die Eigenschaft eines „flüchtigen Edelmetalls“ vorhergesagt.<sup>[167,195,257]</sup> Es wurde erwartet, dass die Flüchtigkeit des Elements 112 viel höher ist als jene von Hg.

Es sollte jedoch angemerkt werden, dass Element 112, trotz seiner Reaktionsträgheit, eine vielfältige Chemie mit Komplexverbindungen in wässrigen Lösungen (mit ausreichend starken Oxidationsmitteln) und in der Gasphase haben sollte.<sup>[35,252]</sup> Die berechneten<sup>[258]</sup> Unterschiede zwischen Hg und Element 112, wie die unterschiedlichen Konfigurationen der Grundzustände der Monokationen ( $d^{10}s^1$  für  $Hg^+$ ,  $d^9s^2$  für  $112^+$ ), die großen Unterschiede in der Niveaufolge in  $Hg^{2+}$  und Element  $112^{2+}$  sowie die starke Mischung der Energieniveaus im Element 112, können als Hinweis gewertet werden, dass es vermutlich interessante Unterschiede im chemischen Verhalten dieser beiden bemerkenswerten Elemente gibt.

Die ersten zwei experimentellen Versuche, das sf-Isotop  $^{283}112$  ( $t_{1/2} = 3$  min) chemisch zu trennen und zu identifizieren, wurden von Yakushev und Mitarbeitern am FLNR in Dubna durchgeführt.<sup>[67-69]</sup> Produkte aus der  $^{48}Ca + ^{238}U$ -Reaktion – inklusive des Hg, das durch einen kleinen Nd-Zusatz im U-Target gebildet wurde – wurden in elementarem Zustand in einem He-Gasfluss transportiert. Im verbesserten, zweiten Experiment war die 25 m lange Kapillare mit einem Innendurchmesser von 2 mm zuerst an ein Detektorsystem mit acht Paaren Au-beschichteter „passivated implanted planar silicon“ (PIPS)-Detektoren (je  $3.25\text{ cm}^2$  groß, bei Raumtemperatur) gekoppelt, um ein Hg-ähnliches Element nachzuweisen. Dem folgte eine  $5000\text{ cm}^3$  große zylindrische Ionisationskammer für den Nachweis des gasförmigen Elements 112. Am Eingang der Ionisationskammer befand sich ein Aerosolfilter. Zusätzlich wurde als Detektorgas eine Ar/CH<sub>4</sub>-Mischung zugegeben. Beide, die PIPS-Detektoren und die Ionisationskammer, befanden sich in einem tonnenförmigen Neutronendetektor mit  $126\text{ }^3\text{He}$ -Zählern.<sup>[68]</sup>

In diesem Experiment wurde das online produzierte und gemessene Hg wie erwartet auf den mit Au beschichteten PIPS-Detektoren gefunden (95% des  $^{185}\text{Hg}$  ( $t_{1/2} = 49\text{ s}$ ) schieden sich bei einer He-Flussgeschwindigkeit von  $500\text{ mL min}^{-1}$  bereits am ersten Detektorpaar ab, bei  $250\text{ mL min}^{-1}$  waren es 99%). Am Ende des Experiments waren acht sf-Zerfälle in der Ionisationskammer und keiner in den PIPS-Detektoren registriert worden. Mit einem erwarteten Untergrund von nur einem Ereignis und Argumenten, dass andere sf-Ereignisse auszuschließen seien, wurden diese sf-Zerfälle dem  $^{283}112$ -Zerfall zugeordnet.<sup>[68]</sup> Es wurde daraus geschlossen, dass das Element 112 keine starke Metall-Metall-Bindung mit Au bildet und dass es sich eher wie das Edelgas Rn als wie Hg verhält. Die Abschätzung des oberen Grenzwertes für die Adsorptionenthalpie von Element 112 (auf Au) aus der Nichtbeobachtung von Element 112 auf der Au-Oberfläche ergab  $-\Delta H_a(112) \leq 60\text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[68]</sup> Zum Vergleich: Der Wert für Hg liegt bei  $-\Delta H_a(\text{Hg}) \approx 100\text{ kJ mol}^{-1}$  und der für Rn bei  $-\Delta H_a(\text{Rn}) = 29 \pm 3\text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[155]</sup> So ausgezeichnet dieses Experiment auch war, lässt es doch einige Fragen offen und liefert nicht den vollständigen Beweis, dass die Beobachtungen die Eigen-

schaften von Element 112 reflektieren. Die Ergebnisse sollten vielmehr als Hinweis verstanden werden und erfordern weitere und schlüssigere, quantitative Experimente.

Eine zweite Experimentserie begann 2003 bei der GSI im Rahmen einer Kooperation von zehn Instituten aus fünf Ländern.<sup>[70]</sup> Wieder wurde die Reaktion von  $^{48}\text{Ca}$  mit  $^{238}\text{U}$  zur Produktion von  $^{283}112$  gewählt. Gleichzeitig werden bei dieser Reaktion auch  $^{20}\text{Rn}$  als (Nukleonen-)Transferprodukt von U sowie  $^{184-186}\text{Hg}$  durch geringe Mengen von Nd im Target produziert. Diese Experimente haben das Ziel, das Adsorptionsverhalten von Element 112 auf Au zu messen und mit dem von Hg und Rn zu vergleichen. Dazu verwendet man den schon beim Hs sehr erfolgreich eingesetzten COLD-Detektor<sup>[54]</sup> in einer modifizierten Form: Entlang der Au-Oberfläche ist ein Temperaturgradient von  $+35$  bis etwa  $-185^\circ\text{C}$  eingestellt. Aus Testexperimenten war das Adsorptionsverhalten von Hg und Rn auf verschiedenen Übergangsmetall-oberflächen (mit einer kleinen Störung durch eine Eisbedeckung im unteren Temperaturbereich) bekannt.<sup>[259]</sup> Abbildung 32 zeigt schematisch den Aufbau.

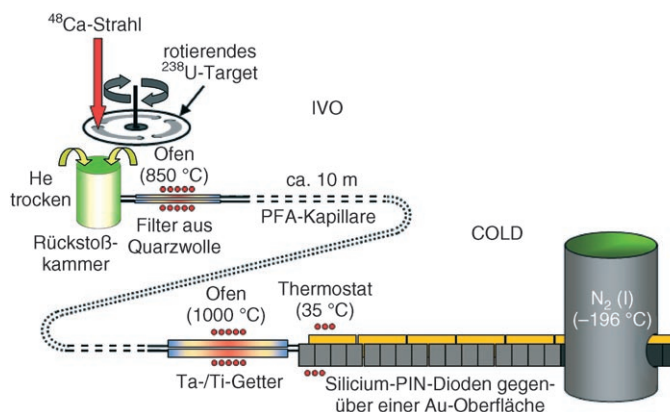


Abbildung 32. Experimenteller Aufbau, der beim ersten Experiment für Element 112 bei der GSI verwendet wurde,<sup>[70]</sup> die Zeichnung wurde freundlicherweise von S. Sovnera zur Verfügung gestellt.

Während im ersten GSI-Experiment<sup>[70]</sup> zu Element 112 der Goldfänger gegenüber der Leiste mit 32 Si-PIN-Dioden angebracht war, wurde im zweiten Experiment eine verbesserte Version entwickelt und verwendet. Diese ermöglichte eine effizientere Messung in (nahezu)  $4\pi$ -Geometrie.<sup>[255]</sup> Weitere Verbesserungen führten zu deutlich höheren Empfindlichkeiten für kürzere Halbwertszeiten im Bereich von einigen Sekunden.

Im ersten Experiment bei der GSI wurde Folgendes beobachtet:<sup>[70]</sup>

- 1) Wie erwartet wird Hg zum überwiegenden Teil bereits bei Raumtemperatur stark von Au adsorbiert (ca. 50%), und zwar auf der gegenüberliegenden Seite des ersten Detektors. Der Adsorptionsverlauf zeigt eine Schwanzbildung, die mit einer Monte-Carlo-Simulation unter der Annahme einer Adsorptionenthalpie von  $-\Delta H_a(\text{Hg}) = 101\text{ kJ mol}^{-1}$  übereinstimmt.



- 2) Aus dem Adsorptionsverhalten von Rn, das sich bei Detektor 29 abzuschneiden beginnt und sein Maximum etwa bei Detektor 31 hat, und aus der gemessenen Auflösung der  $\alpha$ -Spektren wurde geschlossen, dass unter  $-95^\circ\text{C}$  die Au-Oberfläche mit einer dünnen Eisschicht bedeckt war.
- 3) Bei einem erwarteten Untergrund von drei Zerfallsergebnissen wurden fünf sf-Ereignisse beobachtet, die entlang der ganzen Detektorfläche verstreut waren.
- 4) Bei den Detektoren 29–31 wurde eine Anhäufung von sieben Ereignissen beobachtet, die sehr vorsichtig als mögliche Kandidaten für den sf-Zerfall von  $^{283}112$  ( $t_{1/2} \approx 3$  min) interpretiert wurden.

Auch dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass sich das Element 112 wie ein gasförmiges Metall verhält. Wegen einiger kleiner Mängel und noch offener Fragen beschloss die internationale Kooperation, das erste Experiment unter verbesserten Bedingungen zu wiederholen. Für das zweite Experiment, durchgeführt im Herbst 2004 bei der GSI, zeigen schon die ersten vorläufigen Analysen der Daten, dass auch dieses Experiment trotz verbessertem Aufbau nicht zu einem endgültigen, abschließenden Ergebnis führen wird.<sup>[255]</sup> Weitere Experimente sind nötig, um mehr Licht auf die Chemie des Elements 112 zu werfen.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Wie bereits in den ersten bahnbrechenden Experimenten beobachtet wurde, rechtfertigen auch die Ergebnisse aus den zahlreichen neueren Studien die Einordnung der Transactinoide oder superschweren Elemente, beginnend mit dem Element 104, in die 7. Periode des Periodensystems (siehe Abbildung 2). Bisher wurden chemische Studien zum Verhalten in der wässrigen Phase mit Rf, Db und Sg durchgeführt; Studien in der Gasphase wurden mit den Elementen Rf, Db, Sg, Bh und Hs sowie neuerdings mit Element 12 vorgenommen.

Bis hin zu Element 108 förderten alle experimentellen Ergebnisse Eigenschaften zutage, die diese Elemente auf ihren erwarteten Platz in der jeweiligen Gruppe des Periodensystems einordnen, und zwar Rf, Db, Sg, Bh und Hs jeweils in die Gruppe 4, 5, 6, 7 und 8. Dies zeigt, dass das Periodensystem immer noch ein geeignetes Ordnungsschema auch hinsichtlich der chemischen Eigenschaften dieser Elemente darstellt. Allerdings offenbart sich bei einer näheren und differenzierteren Betrachtung, dass Details der chemischen Eigenschaften dieser Elemente verglichen mit denen ihrer leichteren Homologen nicht länger zuverlässig durch einfache Extrapolationen innerhalb des Periodensystems vorhersagbar sind. Selbst wenn für ein Element wie Sg aus der Übereinstimmung von beobachteten chemischen Eigenschaften mit empirischen Betrachtungen ein seltsam normales („oddly ordinary“)<sup>[260]</sup> Verhalten gefunden wurde, und auch wenn es so aussieht, als ob sich Sg wieder richtig einreicht („back on track“),<sup>[261]</sup> darf dies nicht als Hinweis verstanden werden, dass sich auch die schwereren Elemente „wie erwartet“ verhalten werden. Manchmal können sich relativistische Effekte und andere Effekte, wie Schaleneffekte, ge-

genseitig aufheben und zu einem scheinbar normalen Verhalten führen. Andererseits ermöglichen moderne relativistische Rechnungen auf atomarer und molekularer Ebene in Kombination mit empirischen Modellen quantitative oder halb-quantitative Vergleiche der experimentellen und theoretischen Ergebnisse, und in einigen Fällen zeigen sie eine exzellente Übereinstimmung. Daraus kann man folgern, dass relativistische Effekte die chemischen Eigenschaften der Transactinoide wesentlich beeinflussen. Es wird erwartet, dass dieser Einfluss hin zu noch schwereren Elementen immer ausgeprägter wird.

Voraus liegen faszinierende Möglichkeiten, um ausgehend von bekannten Territorien – Chemie in wässriger Lösung mit Element 106 und Chemie in der Gasphase mit Element 108 – die chemische „terra incognita“ zu erforschen. Der Bereich zwischen den Elementen 108 und 114 wartet darauf, „chemisch“ entdeckt zu werden. Eine Tür zu neutronenreicheren, langlebigeren Isotopen wurde durch den Gebrauch des doppelt magischen Kerns  $^{48}\text{Ca}$  als Strahl und neutronenreicher Actinoide als Target-Material aufgestoßen (siehe Details und Literaturverweise in Abschnitt 1). Wenn wir annehmen, dass sich die noch unbestätigten Ergebnisse bezüglich der Existenz von relativ langlebigen Nukliden der sphärischen SHE um  $Z=114$  als zutreffend erweisen, dann eröffnet dies die Möglichkeit zu vielfältigen chemischen Studien aller SHE, mindestens bis hin zu Element 114. Für die schwereren Elemente werden die Experimente wegen abnehmender Wirkungsquerschnitte und kürzerer Halbwertszeiten noch anspruchsvoller werden.

Die Aussicht, die chemischen Eigenschaften der superschweren Elemente jenseits des Elements 106 in wässriger Lösung zu untersuchen, hängt hauptsächlich von der Entwicklung von Methoden ab, die in der Lage sind, mit Produktionsraten von weniger als einem Atom pro Stunde und einem weiten Bereich von Halbwertszeiten zurechtzukommen. Die vorhandenen Trenntechniken, wie ARCA und AIDA, werden unverzichtbar bleiben, will man mehr Licht in das facettenreiche und oft unerwartete Verhalten der leichtesten superschweren Elemente bringen. Darüber hinaus wird das Gebiet ein exzellentes Testfeld für detaillierte Vorhersagen von chemischen Eigenschaften mit den am höchsten entwickelten theoretischen Modellrechnungen bleiben.

Weit entwickelte Techniken zur Chemie in der Gasphase stehen zur Verfügung, um unser Verständnis von Bildung, Flüchtigkeit und Adsorptionsverhalten von Halogeniden, Oxiden und gemischten Verbindungen der Gruppen 4–8 zu vertiefen. Mit dem Aufkommen neuer Techniken, wie der Kopplung mit physikalischen Rückstoß-Separatoren, dürften auch flüchtige, metallorganische Verbindungen zugänglich sein. Am anspruchsvollsten und faszinierendsten werden jedoch die anstehenden Gasphasenstudien der metallischen Transactinoide jenseits der Gruppe 8 werden. Wegen ihrer relativistisch stabilisierten, inerten, abgeschlossenen Elektronenschalen ( $7s^2$  und  $7s^2 7p_{1/2}^2$ ), die die Elemente 112 und 114 innerhalb der superschweren Elemente in eine einzigartige Position versetzen, haben die chemischen Studien dieser Elemente in naher Zukunft die höchste Priorität.

Die Kopplung chemischer Trennapparaturen mit physikalischen Rückstoß-Separatoren wird eine völlig neue Qua-

lität von Trennung und Nachweis der superschweren Elemente ermöglichen. Erste erfolgreiche Schritte in dieser Richtung wurden am BGS in Berkeley gemacht. Nicht nur die kontinuierlich arbeitenden Flüssig-flüssig-Extraktionsgeräte, wie das schon getestete SISAK, sondern auch gaschromatographische Versuchsanordnungen und die aufkommenden Vakuum-Thermochromatographie-Techniken werden enorm von einem solchen gekoppelten System profitieren. Diese Experimente werden sicherlich nicht nur chemische Aspekte beleuchten, sondern auch vielfältige nukleare Daten liefern und sind somit ein wesentliches Werkzeug zur eindeutigen Bestimmung der Ordnungszahl superschwerer Elemente.

### Abkürzungen und Akronyme

Akronym	Bezeichnung	Abschnitt*
Aliquat 336	Methyltrioctylammoniumchlorid	6.2.1
AIDA	Automated Ion Exchange Separation Apparatus coupled with the Detection System for Alpha Spectroscopy	5.2
ARCA	Automated Rapid Chemistry Apparatus	5.2
ARTESIA	A Rotating Target Wheel for Experiments with Superheavy-Element Isotopes at GSI Using Actinides as Target Material	5.1
BGS	Berkeley Gas-filled Separator (am LBNL)	5.4
CALLISTO	Continuously Working Arrangement For Clusterless Transport of In-Situ Produced Volatile Oxides	6.5
COLD	Cryo On-Line Detector	5.3
CTS	Cryo Thermochromatographischer Separator	5.3
FLNR	Flerov Laboratory of Nuclear Reactions (Dubna, Russland)	1
GSI	Gesellschaft für Schwerionenforschung (Darmstadt)	1
$\Delta H_a^{0(T)}$	Adsorptionsenthalpie	6.1.2
$\Delta H_s^0$	Standardsublimationsenthalpie	6.1.2
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	1
IUPAP	International Union of Pure and Applied Physics	1
IVO	In situ Volatilization and On-line Detection	6.5
JWP	Joint Working Party (von IUPAC und IUPAP)	1
$K_d$	Verteilungskoeffizient	6.1.1
LBNL	Lawrence Berkeley National Laboratory (Berkeley, CA)	5.4
OLGA	On-Line Gas chromatographic Apparatus	5.3
RIKEN	The Institute of Physical and	1

	Chemical Research (Wako, Japan)	
QED	Quantenelektrodynamik	4.2
sf	Spontanspaltung (spontaneous fission)	2.2
SHIP	Separator for Heavy Ion Reaction Products (bei der GSI)	1
SHE	superschweres Element (super-heavy element)	1
SISAK	ein automatisiertes Trennungssystem mit schnellen Zentrifugen für Studien mit kontinuierlicher Flüssig-flüssig-Extraktion	5.4
$t_{1/2}$	Halbwertszeit (des nuklearen Zerfalls)	1
TBP	Tributylphosphat	6.1.1
TiOA	Triisooctylamin	6.1.1
TWG	Transfermium Working Group (der IUPAC und IUPAP)	1
UNILAC	Universal Linear Accelerator (bei der GSI)	1

\* Abschnitt, in dem die Abkürzung oder das Akronym zuerst verwendet wird.

*Ich danke meinen Gruppenmitgliedern bei der GSI und meinen Kollegen, besonders R. Eichler, H. W. Gäggeler, K. E. Gregorich, J. V. Kratz, Y. Nagame, N. Trautmann, und A. Türler für viele Jahre einer fruchtbaren Zusammenarbeit. V. Pershina ist mir eine ständige Hilfe mit ihrer tiefen theoretischen Kenntnis, ebenso S. Hofmann mit seiner Expertise in Synthese und Zerfall der schwersten Elemente. S. Sovarna und C. Düllmann stellten mir die kunstvollen Zeichnungen der Experimentaufbauten zur Verfügung. Ich danke B. Schausten für ihre Mitarbeit bei den Abbildungen, W. Brühle für das Lesen und die Korrektur meines ersten Entwurfs sowie G. Herrmann und E. K. Hulet für die Vorschläge zur Verbesserung des Manuskripts. Ferner danke ich G. Münzenberg für seine andauernde Unterstützung der Kernchemie. Und schließlich war es G. Herrmann, der die Fundamente der Chemie der superschweren Elemente legte, und das nicht nur bei der GSI.*

Eingegangen am 24. Juni 2004,  
veränderte Fassung am 11. Mai 2005  
Online veröffentlicht am 19. Dezember 2005

Übersetzt von Dr. Angelika Seuring und Pia Schädel

- [1] O. Hahn, F. Straßmann, *Naturwissenschaften* **1939**, 27, 11.
- [2] G. Herrmann, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 481.
- [3] G. Herrmann, *Radiochim. Acta* **1995**, 70/71, 51.
- [4] G. T. Seaborg, *Chem. Eng. News* **1945**, 23, 2190.
- [5] G. T. Seaborg, W. D. Loveland, *The Elements Beyond Uranium*, Wiley, New York, **1990**.
- [6] G. T. Seaborg, *Radiochim. Acta* **1995**, 70/71, 69.
- [7] J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss, *The Chemistry of the Actinide Elements, Bd. 1 und 2*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London, **1986**.

- [8] *The Chemistry of Superheavy Elements* (Hrsg.: M. Schädel), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**.
- [9] J. A. Wheeler in *Proceedings of the „International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy“, Bd. 2*, Genf, 8–20 August 1955, New York, UN, **1956**, S. 155–163 und S. 220–229.
- [10] G. Scharff-Goldhaber, *Nucleonics* **1957**, *15*, 122.
- [11] N. Bohr, J. A. Wheeler, *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 426.
- [12] G. Herrmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1417.
- [13] W. D. Myers, W. J. Swiatecki, *Nucl. Phys.* **1966**, *81*, 1.
- [14] A. Sobiczewski, F. A. Gareev, B. N. Kalinkin, *Phys. Lett.* **1966**, *22*, 500.
- [15] Proceedings of the International Symposium *Why and how should we investigate NUCLIDES FAR OFF THE STABILITY LINE*, (Hrsg.: W. Forsling, C. J. Herrlander, H. Ryde), Lysekil, Schweden, 21.–27. August 1966; *Ark. Fys.* **1967**, *36*.
- [16] H. Meldner, *Ark. Fys.* **1967**, *36*, 593.
- [17] S. G. Nilsson, J. R. Nix, A. Sobiczewski, Z. Szymanski, S. Wycech, C. Gustafson, P. Möller, *Nucl. Phys. A* **1968**, *115*, 545.
- [18] U. Mosel, W. Greiner, *Z. Phys.* **1969**, *222*, 261.
- [19] J. Grumann, U. Mosel, B. Fink, W. Greiner, *Z. Phys.* **1969**, *228*, 371.
- [20] S. G. Nilsson, S. G. Thompson, C. F. Tsang, *Phys. Lett. B* **1969**, *28*, 458.
- [21] S. G. Nilsson, C. F. Tsang, A. Sobiczewski, Z. Szymanski, S. Wycech, C. Gustafson, I.-L. Lamm, P. Möller, B. Nilsson, *Nucl. Phys. A* **1969**, *131*, 1.
- [22] H. Meldner, G. Herrmann, *Z. Naturforsch. A* **1969**, *24*, 1429.
- [23] G. Herrmann in *Int. Rev. of Science, Inorg. Chem. Ser. 2, Bd. 8* (Hrsg.: A. G. Maddock), Butterworth, London, **1975**, S. 221–272.
- [24] G. Herrmann, *Nature* **1979**, *280*, 543.
- [25] G. T. Seaborg, W. D. Loveland, D. J. Morrissey, *Science* **1979**, *203*, 711.
- [26] G. N. Flerov, G. M. Ter-Akopian, *Rep. Prog. Phys.* **1983**, *46*, 817.
- [27] J. V. Kratz, *Radiochim. Acta* **1983**, *32*, 25.
- [28] G. Herrmann in *The Chemistry of Superheavy Elements* (Hrsg.: M. Schädel), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**, S. 291–316.
- [29] B. Fricke, W. Greiner, *Phys. Lett. B* **1969**, *30*, 317.
- [30] J. B. Mann, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 841.
- [31] J. B. Mann, J. T. Waber, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2397.
- [32] B. Fricke, J. T. Waber, *Actinides Rev.* **1971**, *1*, 433.
- [33] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, *12*, 311.
- [34] J. T. Waber, B. Fricke, *J. Inorg. Nucl. Chem. Suppl.* **1976**, *13*.
- [35] B. Fricke, *Struct. Bonding* **1975**, *21*, 90.
- [36] R. A. Penneman, J. B. Mann, *J. Inorg. Nucl. Chem. Suppl.* **1976**, *257*.
- [37] O. L. Keller Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem. Suppl.* **1976**, *69*.
- [38] P. Pykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276.
- [39] K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 271.
- [40] K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 1032.
- [41] V. G. Pershina, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1977.
- [42] P. Schwerdtfeger, M. Seth in *Encyclopedia of Computational Chemistry, Bd. 4* (Hrsg.: P. von R. Schleyer, P. R. Schreiner, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteier, P. Kollmann, H. F. Schaefer III), Wiley, New York, **1998**, S. 2480–2499.
- [43] V. Pershina in *The Chemistry of Superheavy Elements* (Hrsg.: M. Schädel), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**, S. 31–94.
- [44] V. Pershina in *Relativistic Electronic Structure Theory. Part 2. Applications, Theoretical and Computational Chemistry, Bd. 14* (Hrsg.: P. Schwerdtfeger), Elsevier, Amsterdam, **2004**, S. 1–80.
- [45] a) R. C. Barber, N. N. Greenwood, A. Z. Hrynkiwicz, Y. P. Jeannin, M. Lefort, M. Sakai, U. Uehla, A. H. Wapstra, D. H. Wilkinson, *Prog. Part Nucl. Phys.* **1992**, *29*, 453, b) R. C. Barber, N. N. Greenwood, A. Z. Hrynkiwicz, Y. P. Jeannin, M. Lefort, M. Sakai, U. Uehla, A. H. Wapstra, D. H. Wilkinson, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 879, c) R. C. Barber, N. N. Greenwood, A. Z. Hrynkiwicz, Y. P. Jeannin, M. Lefort, M. Sakai, U. Uehla, A. H. Wapstra, D. H. Wilkinson, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1757.
- [46] P. J. Karol, H. Nakahara, B. W. Petley, E. Vogt, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1601.
- [47] S. Hofmann, V. Ninov, F. P. Heßberger, P. Armbruster, H. Folger, G. Münzenberg, H. J. Schött, A. G. Popeko, A. V. Yeremin, A. N. Andreyev, S. Saro, R. Janik, M. Leino, *Z. Phys. A* **1995**, *350*, 281.
- [48] S. Hofmann, F. P. Heßberger, D. Ackermann, G. Münzenberg, S. Antalic, P. Cagarda, B. Kindler, J. Kojouharova, M. Leino, B. Lommel, R. Mann, A. G. Popeko, S. Reshitko, S. Saro, J. Uusitalo, A. V. Yeremin, *Eur. Phys. J. A* **2002**, *14*, 147.
- [49] K. Morita, K. Morimoto, D. Kaji, H. Haba, E. Ideguchi, J. C. Peter, R. Kanungo, K. Katori, H. Koura, H. Kudo, T. Ohnishi, A. Ozawa, T. Suda, K. Sueki, I. Tanihata, H. Xu, A. V. Yeremin, A. Yoneda, A. Yoshida, Y.-L. Zhao, T. Zheng, S. Goto, F. Tokanai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2004**, *73*, 1738.
- [50] K. Morita, K. Morimoto, D. Kaji, S. Goto, H. Haba, E. Ideguchi, R. Kanungo, K. Katori, H. Koura, H. Kudo, T. Ohnishi, A. Ozawa, J. C. Peter, T. Suda, K. Sueki, I. Tanihata, F. Tokanai, H. Xu, A. V. Yeremin, A. Yoneda, A. Yoshida, Y.-L. Zhao, T. Zheng, *Nucl. Phys. A* **2004**, *734*, 101.
- [51] [www.iupac.org/news/archives/2004/naming111.html](http://www.iupac.org/news/archives/2004/naming111.html) **2004**.
- [52] J. Corish, G. M. Rosenblatt, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1613.
- [53] S. Hofmann, V. Ninov, F. P. Heßberger, P. Armbruster, H. Folger, G. Münzenberg, H. J. Schött, A. G. Popeko, A. V. Yeremin, S. Saro, R. Janik, M. Leino, *Z. Phys. A* **1996**, *354*, 229.
- [54] C. Düllmann, W. Bröchle, R. Dressler, K. Eberhardt, B. Eichler, R. Eichler, H. W. Gäggeler, T. N. Ginter, F. Glaus, K. E. Gregorich, D. C. Hofmann, E. Jäger, D. T. Jost, U. W. Kirbach, D. M. Lee, H. Nitsche, J. B. Patin, V. Pershina, D. Piquet, Z. Qin, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, H.-J. Schött, S. Sovnera, R. Sudowe, P. Thörle, S. N. Timokhin, N. Trautmann, A. Türler, A. Vahle, G. Wirth, A. B. Yakushev, P. Zielinski, *Nature* **2002**, *418*, 859.
- [55] K. Morita, **2004**, persönliche Mitteilung, und *J. Phys. Soc. Jpn.* **2004**, eingereicht.
- [56] G. Münzenberg, *Rep. Prog. Phys.* **1988**, *51*, 57.
- [57] S. Hofmann, *Rep. Prog. Phys.* **1998**, *61*, 639.
- [58] P. Armbruster, *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.* **2000**, *50*, 411.
- [59] S. Hofmann, G. Münzenberg, *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 733.
- [60] S. Hofmann in *The Chemistry of Superheavy Elements* (Hrsg.: M. Schädel), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**, S. 1–29.
- [61] „On Beyond Uranium—Journey to the end of the Periodic Table“: S. Hofmann, *Science Spectra Books Series, Bd. 2*, Taylor & Francis, London, **2002**.
- [62] S. Hofmann, G. Münzenberg, M. Schädel, *Nucl. Phys. News* **2004**, *14*, 5.
- [63] K. Morita, K. Morimoto, D. Kaji, T. Akiyama, S. Goto, H. Haba, Ideguchi, R. Kanungo, K. Katori, H. Koura, H. Kudo, T. Ohnishi, A. Ozawa, T. Suda, K. Sueki, H. Xu, T. Yamaguchi, A. Yoneda, A. Yoshida, Y.-L. Zhang, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2004**, *73*, 2593.
- [64] Yu. Ts. Oganessian, V. K. Utyonkov, Yu. V. Lobanov, F. Sh. Abdullin, A. N. Polyakov, I. V. Shirokovsky, Yu. Ts. Tsyganov, G. G. Gulbekian, S. L. Bogomolov, A. N. Metsentsev, S. Iliev, V. G. Subbotin, A. M. Sukhov, A. A. Voinov, G. V. Buklanov, K. Subotic, V. I. Zagrebaev, M. G. Itkis, J. J. Patin, K. J. Moody, J. F. Wild, M. A. Stoyer, N. J. Stoyer, D. A. Shaughnessy, J. M. Kenneally, R. W. Loughheed, *Phys. Rev. C* **2004**, *69*, 021601.
- [65] Yu. Ts. Oganessian, V. K. Utyonkov, Yu. V. Lobanov, F. Sh. Abdullin, A. N. Polyakov, I. V. Shirokovsky, Yu. Ts. Tsyganov, G. G. Gulbekian, S. L. Bogomolov, B. N. Gikal, A. N. Metsen-



- tsev, S. Iliev, V. G. Subbotin, A. M. Sukhov, A. A. Voinov, G. V. Buklanov, K. Subotic, V. I. Zagrebaev, M. G. Itkis, J. J. Patin, K. J. Moody, J. F. Wild, M. A. Stoyer, N. J. Stoyer, D. A. Shaughnessy, J. M. Kenneally, R. W. Loughheed, *Nucl. Phys. A* **2004**, 734, 109.
- [66] Yu. Ts. Oganessian, V. K. Utyonkov, Yu. V. Lobanov, F. Sh. Abdullin, A. N. Polyakov, I. V. Shirokovsky, Yu. Ts. Tsyganov, G. G. Gulbekian, S. L. Bogomolov, B. N. Gikal, A. N. Metsentsev, S. Iliev, V. G. Subbotin, A. M. Sukhov, A. A. Voinov, G. V. Buklanov, K. Subotic, V. I. Zagrebaev, M. G. Itkis, J. J. Patin, K. J. Moody, J. F. Wild, M. A. Stoyer, N. J. Stoyer, D. A. Shaughnessy, J. M. Kenneally, P. A. Wilk, R. W. Loughheed, R. I. Il'kaev, S. P. Vesnovskii, *Phys. Rev. C* **2004**, 70, 064609.
- [67] A. B. Yakushev, G. V. Buklanov, M. L. Chelnokov, V. I. Chepigin, S. N. Dmitriev, V. A. Gorshov, S. Hübener, V. Ya. Lebedev, O. N. Malyshev, Yu. Ts. Oganessian, A. G. Popeko, E. A. Sokol, S. N. Timokhin, A. Türler, V. M. Vasko, A. V. Yeremin, I. Zvara, *Radiochim. Acta* **2001**, 89, 743.
- [68] A. B. Yakushev, I. Zvara, Yu. Ts. Oganessian, A. V. Belozero, S. N. Dmitriev, B. Eichler, S. Hübener, E. A. Sokol, A. Türler, A. V. Yeremin, G. V. Buklanov, M. L. Chelnokov, V. I. Chepigin, V. A. Gorshov, A. V. Gulyaev, V. Ya. Lebedev, O. N. Malyshev, A. G. Popeko, S. Soverna, Z. Szegłowski, S. N. Timokhin, S. P. Tretyakova, V. M. Vasko, M. G. Itkis, *Radiochim. Acta* **2003**, 91, 433.
- [69] A. B. Yakushev, I. Zvara, Yu. Ts. Oganessian, A. V. Belozero, S. N. Dmitriev, B. Eichler, S. Hübener, E. A. Sokol, A. Türler, A. V. Yeremin, G. V. Buklanov, M. L. Chelnokov, V. I. Chepigin, V. A. Gorshov, A. V. Gulyaev, V. Ya. Lebedev, O. N. Malyshev, A. G. Popeko, S. Soverna, Z. Szegłowski, S. N. Timokhin, S. P. Tretyakova, V. M. Vasko, M. G. Itkis, *Nucl. Phys. A* **2004**, 734, 204.
- [70] H. W. Gäggeler, W. Brüchle, C. E. Düllmann, R. Dressler, K. Eberhardt, B. Eichler, R. Eichler, C. M. Folden, T. N. Ginter, F. Glaus, K. E. Gregorich, F. Haensler, D. C. Hoffman, E. Jäger, D. T. Jost, U. W. Kirbach, J. V. Kratz, H. Nitsche, J. B. Patin, V. Pershina, D. Piquet, Z. Qin, U. Rieth, M. Schädel, E. Schimpf, B. Schausten, S. Soverna, R. Sudowe, P. Thörle, N. Trautmann, A. Türler, A. Vahle, P. A. Wilk, G. Wirth, A. B. Yakushev, A. von Zweidorf, *Nucl. Phys. A* **2004**, 734, 433.
- [71] Yu. Ts. Oganessian, A. V. Yeremin, G. G. Gulbekian, S. L. Bogomolov, V. I. Chepigin, B. L. Gikal, V. A. Gorshkov, M. G. Itkis, A. P. Kabachenko, V. B. Kutner, A. Yu. Lavrentev, O. N. Malyshev, A. G. Popeko, J. Roháček, R. N. Sagaidak, S. Hofmann, G. Münzenberg, M. Veselsky, S. Saro, N. Iwasa, K. Morita, *Eur. Phys. J. A* **1999**, 5, 63.
- [72] I. Zvara, V. Z. Belov, L. P. Chelnokov, V. P. Domanov, M. Hussonnois, Yu. S. Korotkin, V. A. Shegolev, M. R. Shalavsky, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, 7, 1109.
- [73] R. J. Silva, J. Harris, M. Nurmia, K. Eskola, A. Ghiorso, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1970**, 6, 871.
- [74] E. K. Hulet, R. W. Loughheed, J. F. Wild, J. H. Landrum, J. M. Nitschke, A. Ghiorso, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, 42, 79.
- [75] I. Zvara, V. Z. Belov, V. P. Domanov, M. R. Shalavskii, *Sov. Radiochem.* **1976**, 18, 328.
- [76] K. E. Gregorich, R. A. Henderson, D. M. Lee, M. J. Nurmia, R. M. Chasteler, H. L. Hall, D. A. Bennett, C. M. Gannett, R. B. Chadwick, J. D. Leyba, D. C. Hoffman, G. Herrmann, *Radiochim. Acta* **1988**, 43, 223.
- [77] M. Schädel, *Radiochim. Acta* **1995**, 70/71, 207.
- [78] H. W. Gäggeler in *Proc. of The Robert A. Welch Foundation 41st Conference on Chemical Research, The Transactinide Elements*, 27.–28. Oktober 1997, Houston, Texas, **1997**, S. 43–63.
- [79] J. V. Kratz in *Heavy Elements and Related New Phenomena* (Hrsg.: W. Greiner, R. K. Gupta), World Scientific, Singapur, **1999**, S. 129–193.
- [80] M. Schädel, *Radiochim. Acta* **2001**, 89, 721.
- [81] J. V. Kratz, *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75, 103.
- [82] G. Friedlander, G. Herrmann in *Handbook of Nuclear Chemistry, Bd. 1* (Hrsg.: A. Vértes, S. Nagy, Z. Klencsár), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**, S. 1–41.
- [83] G. N. Flerov in *Proceedings of the „Nobel Symposium 27. Super-Heavy Elements—Theoretical Predictions and Experimental Generation“*, Ronneby, Schweden, 11.–14. Juni 1974; *Phys. Scr.* **1974**, 10A, 1.
- [84] G. Münzenberg, *Radiochim. Acta* **1996**, 70/71, 237.
- [85] A. Sobczewski, I. Muntian, Z. Patyk, *Phys. Rev. C* **2001**, 63, 034306.
- [86] I. Muntian, Z. Patyk, A. Sobczewski, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **2002**, 3, 169.
- [87] M. Bender, K. Rutz, P.-G. Reinhard, J. A. Maruhn, W. Greiner, *Phys. Rev. C* **1999**, 60, 034304.
- [88] a) W. Greiner, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **2002**, 3, 159; b) K. Rutz, M. Bender, T. Bürvenich, T. Schilling, P.-G. Reinhard, J. A. Maruhn, W. Greiner, *Phys. Rev. C* **1997**, 56, 238.
- [89] A. Sobczewski, Z. Patyk, S. Cwiok, *Phys. Lett. B* **1987**, 186, 6.
- [90] M. Schädel, *Acta Phys. Pol. A* **2003**, 34, 1701.
- [91] B. G. Harvey, G. Herrmann, R. W. Hoff, D. C. Hoffman, E. K. Hyde, J. J. Katz, L. Keller, M. Lefort, G. T. Seaborg, *Science* **1976**, 193, 1271.
- [92] G. Münzenberg in *Handbook of Nuclear Chemistry, Bd. 2* (Hrsg.: A. Vértes, S. Nagy, Z. Klencsár), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**, S. 283–321.
- [93] J. P. Omtvedt, J. Alstad, H. Breivik, J. E. Dyne, K. Eberhardt, C. M. Folden III, T. Ginter, K. E. Gregorich, E. A. Hult, M. Johansson, U. W. Kirbach, D. M. Lee, M. Mendel, A. Nähler, V. Ninov, L. A. Omtvedt, J. B. Patin, G. Skarnemark, L. Stavsetra, R. Sudowe, N. Wiehl, B. Wierczinski, P. A. Wilk, P. M. Zielinski, J. V. Kratz, N. Trautmann, H. Nitsche, D. C. Hoffman, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **2002**, 3, 121.
- [94] M. Schädel, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **2002**, 3, 113.
- [95] W. Reisdorf, M. Schädel, *Z. Phys. A* **1992**, 343, 47.
- [96] M. Schädel, S. Hofmann, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, 203, 283.
- [97] A. Türler, R. Dressler, B. Eichler, H. W. Gäggeler, D. T. Jost, M. Schädel, W. Brüchle, K. E. Gregorich, N. Trautmann, S. Taut, *Phys. Rev. C* **1998**, 57, 1648.
- [98] P. A. Wilk, K. E. Gregorich, A. Türler, C. A. Laue, R. Eichler, V. Ninov, J. L. Adams, U. W. Kirbach, M. R. Lane, D. M. Lee, J. B. Patin, D. A. Shaughnessy, D. A. Strellis, H. Nitsche, D. C. Hoffman, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 2797.
- [99] R. Eichler, W. Brüchle, R. Dressler, C. E. Düllmann, B. Eichler, H. W. Gäggeler, K. E. Gregorich, D. C. Hoffman, S. Hübener, D. T. Jost, U. W. Kirbach, C. A. Laue, V. M. Lavanchy, H. Nitsche, J. B. Patin, D. Piquet, M. Schädel, D. A. Shaughnessy, D. A. Strellis, S. Taut, L. Tobler, Y. S. Tsyganov, A. Türler, A. Vahle, P. A. Wilk, A. B. Yakushev, *Nature* **2000**, 407, 63.
- [100] A. Türler, C. E. Düllmann, H. W. Gäggeler, U. W. Kirbach, A. Yakushev, M. Schädel, W. Brüchle, R. Dressler, K. Eberhardt, B. Eichler, R. Eichler, T. N. Ginter, F. Glaus, K. E. Gregorich, D. C. Hofmann, E. Jäger, D. T. Jost, D. M. Lee, H. Nitsche, J. B. Patin, V. Pershina, D. Piquet, Z. Qin, B. Schausten, E. Schimpf, H.-J. Schött, S. Soverna, R. Sudowe, P. Thörle, S. N. Timokhin, N. Trautmann, A. Vahle, G. Wirth, P. Zielinski, *Eur. Phys. J. A* **2003**, 17, 505.
- [101] R. Guillaumont, J. P. Adloff, A. Peneloux, *Radiochim. Acta* **1989**, 46, 169.
- [102] R. Guillaumont, J. P. Adloff, A. Peneloux, P. Delamoye, *Radiochim. Acta* **1991**, 54, 1.
- [103] R. J. Borg, G. J. Dienes, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, 43, 1129.
- [104] D. Trubert, C. Le Naour in *The Chemistry of Superheavy Elements* (Hrsg.: M. Schädel), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**, S. 95–116.



- [105] J.-P. Adloff, R. Guillaumont, *Fundamentals of Radiochemistry*, CRC, Boca Raton, **1993**.
- [106] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563.
- [107] V. Pershina, B. Fricke in *Heavy Elements and Related New Phenomena* (Hrsg.: W. Greiner, R. K. Gupta), World Scientific, Singapore, **1999**, S. 194–262.
- [108] V. Pershina, D. C. Hoffman in *Theoretical Chemistry and Physics of Heavy and Superheavy Elements* (Hrsg.: U. Kaldor, S. Wilson), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**, S. 55–114.
- [109] J. V. Kratz: *Chemistry of Transactinides* In: *Handbook of Nuclear Chemistry, Bd. 2* (Hrsg.: A. Vértes, S. Nagy, Z. Klenesár), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**, S. 323–395.
- [110] N. Trautmann, G. Herrmann, *J. Radioanal. Chem.* **1976**, *32*, 533.
- [111] G. Herrmann, N. Trautmann, *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.* **1982**, *32*, 117.
- [112] I. Zvara, B. Eichler, V. Z. Belov, T. S. Zvarova, Yu. S. Korotkin, M. R. Shalaeviskii, V. A. Shegolev, M. Hussonnois, *Sov. Radiochem.* **1974**, *16*, 709.
- [113] I. Zvara, *Isotopenpraxis* **1990**, *26*, 251.
- [114] N. Trautmann, *Radiochim. Acta* **1995**, *70/71*, 237.
- [115] A. Türler, *Radiochim. Acta* **1996**, *72*, 7.
- [116] A. Türler, K. E. Gregorich in *The Chemistry of Superheavy Elements* (Hrsg.: M. Schädel), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**, S. 117–157.
- [117] J. M. Nitschke, *Nucl. Instrum. Methods* **1976**, *138*, 393.
- [118] M. Schädel, W. Bröchle, B. Haefner, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1988**, *264*, 308.
- [119] K. Eberhardt, M. Schädel, E. Schimpf, P. Thörle, N. Trautmann, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2004**, *521*, 208.
- [120] J. V. Kratz in *The Chemistry of Superheavy Elements* (Hrsg.: M. Schädel), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**, S. 159–236.
- [121] K. E. Gregorich in *Proc. of The Robert A. Welch Foundation 41st Conference on Chemical Research*, The Transactinide Elements, 27.–28. Oktober 1997, Houston, Texas, **1997**, S. 95–124.
- [122] M. Schädel, W. Bröchle, E. Jäger, E. Schimpf, J. V. Kratz, U. W. Scherer, H. P. Zimmermann, *Radiochim. Acta* **1989**, *48*, 171.
- [123] H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, S. Goto, A. Toyoshima, I. Nishinaka, K. Akiyama, M. Hirata, S. Ichikawa, Y. Nagame, Y. Shoji, M. Shigekawa, T. Koike, M. Iwasaki, A. Shinohara, T. Kaneko, T. Maruyama, S. Ono, H. Kudo, Y. Oura, K. Sueki, H. Nakahara, M. Sakama, A. Yokoyama, J. V. Kratz, M. Schädel, W. Bröchle, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **2002**, *3*, 143.
- [124] Y. Nagame, H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, K. Akiyama, M. Hirata, I. Nishinaka, S. Ichikawa, H. Nakahara, S. Goto, T. Kaneko, H. Kudo, A. Toyoshima, A. Shinohara, M. Schädel, J. V. Kratz, H. W. Gäggeler, A. Türler, *Czech. J. Phys. Suppl.* **2003**, *53*, A299.
- [125] Y. Nagame, H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima, S. Goto, K. Akiyama, T. Kaneko, M. Sakama, M. Hirata, T. Yaita, I. Nishinaka, S. Ichikawa, H. Nakahara, *Nucl. Phys. A* **2004**, *734*, 124.
- [126] Y. Nagame, M. Asai, H. Haba, K. Tsukada, S. Goto, M. Sakama, I. Nishinaka, A. Toyoshima, K. Akiyama, S. Ichikawa, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **2002**, *3*, 129.
- [127] H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima, K. Akiyama, I. Nishinaka, M. Hirata, T. Yaita, S. Ichikawa, Y. Nagame, K. Yasuda, Y. Miamoto, T. Kaneko, S. Goto, S. Ono, T. Hirai, H. Kudo, M. Shigekawa, A. Shinohara, Y. Oura, H. Nakahara, K. Sueki, H. Kikunaga, N. Kinoshita, N. Tsuruga, A. Yokoyama, M. Sakama, S. Enomoto, M. Schädel, W. Bröchle, J. V. Kratz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5219.
- [128] A. Toyoshima, H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, K. Akiyama, I. Nishinaka, Y. Nagame, K. Matsu, W. Sato, A. Shinohara, H. Ishizu, M. Ito, J. Saito, S. Goto, H. Kudo, H. Kikunaga, C. Kato, A. Yokoyama, K. Sueki, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **2004**, *5*, 45.
- [129] H. W. Gäggeler, A. Türler in *The Chemistry of Superheavy Elements* (Hrsg.: M. Schädel), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**, S. 237–289.
- [130] I. Zvara, Yu. T. Chuburkov, V. Z. Belov, G. V. Buklanov, B. B. Zakhvataev, T. S. Zvarova, O. D. Maslov, R. Caletka, M. R. Shalaevisky, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 1885.
- [131] I. Zvara in *Transplutonium Elements* (Hrsg.: W. Müller, R. Lindner), North-Holland, Amsterdam, **1976**, S. 11–20.
- [132] U. Hickmann, N. Greulich, N. Trautmann, H. Gäggeler, H. Gäggeler-Koch, B. Eichler, G. Herrmann, *Nucl. Instrum. Methods* **1980**, *174*, 507.
- [133] H. W. Gäggeler, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1994**, *183*, 261.
- [134] H. W. Gäggeler, D. T. Jost, U. Baltensperger, A. Weber, A. Kovacs, D. Vermeulen, A. Türler, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1991**, *309*, 201.
- [135] B. Kadkhodayan, A. Türler, K. E. Gregorich, M. J. Nurmia, D. M. Lee, D. C. Hoffman, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1992**, *317*, 254.
- [136] A. Vahle, S. Hübener, R. Dressler, M. Grantz, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2002**, *481*, 637.
- [137] S. Hübener, S. Taut, A. Vahle, R. Dressler, B. Eichler, H. W. Gäggeler, D. T. Jost, D. Piquet, A. Türler, W. Bröchle, E. Jäger, M. Schädel, E. Schimpf, U. Kirbach, N. Trautmann, A. B. Yakushev, *Radiochim. Acta* **2001**, *89*, 737.
- [138] M. Schädel, E. Jäger, W. Bröchle, K. Sümmerer, E. K. Hulet, J. F. Wild, R. W. Lougheed, K. J. Moody, *Radiochim. Acta* **1995**, *68*, 7.
- [139] I. Zvara, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, *204*, 123.
- [140] I. Zvara, A. B. Yakushev, S. N. Timokhin, Xu Honggui, V. P. Perelygin, Yu. T. Chuburkov, *Radiochim. Acta* **1998**, *81*, 179.
- [141] U. W. Kirbach, C. M. Folden III, T. N. Ginter, K. E. Gregorich, D. M. Lee, V. Ninov, J. P. Omtvedt, J. B. Patin, N. K. Seward, D. A. Strellis, R. Sudowe, A. Türler, P. A. Wilk, P. M. Zielinski, D. C. Hofmann, H. Nitsche, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2002**, *484*, 587.
- [142] N. Hildenbrand, C. Frink, N. Greulich, U. Hickmann, J. V. Kratz, G. Herrmann, M. Brügger, H. Gäggeler, K. Sümmerer, G. Wirth, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1987**, *260*, 407.
- [143] P. Armbruster, Y. K. Agarwal, W. Bröchle, J. P. Dufour, H. Gäggeler, F. P. Heßberger, S. Hofmann, P. Lemmert, G. Münzenberg, K. Poppensieker, W. Reisdorf, M. Schädel, K.-H. Schmidt, J. H. R. Schneider, W. F. W. Schneider, K. Sümmerer, D. Vermeulen, G. Wirth, A. Ghiorso, K. E. Gregorich, D. Lee, M. Leino, K. J. Moody, G. T. Seaborg, R. B. Welch, P. Wilmarth, Y. Yashita, C. Frink, N. Greulich, G. Herrmann, U. Hickmann, N. Hildenbrand, J. V. Kratz, N. Trautmann, M. M. Fowler, D. C. Hoffman, W. R. Daniels, H. R. von Gunten, H. Dornhöfer, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 406.
- [144] J. V. Kratz, W. Bröchle, H. Folger, H. Gäggeler, M. Schädel, K. Sümmerer, G. Wirth, N. Greulich, G. Herrmann, U. Hickmann, P. Peuser, N. Trautmann, E. K. Hulet, R. W. Lougheed, M. J. Nitschke, R. L. Ferguson, R. L. Hahn, *Phys. Rev. C* **1986**, *33*, 504.
- [145] R. J. Dougan, K. J. Moody, E. K. Hulet, G. R. Bethune, *Lawrence Livermore National Laboratory, Nuclear Chemistry Division, FY 87 Annual Report (UCAR 10062/87)*, **1987**, S. 4–17.
- [146] A. von Zweidorf, R. Angert, W. Bröchle, S. Bürger, K. Eberhardt, R. Eichler, H. Hummrich, E. Jäger, H.-O. Kling, J. V. Kratz, B. Kuczewski, G. Langrock, M. Mendel, U. Rieth, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, P. Thörle, N. Trautmann, K. Tsukada, N. Wiehl, G. Wirth, *Radiochim. Acta* **2004**, *92*, 855.
- [147] V. Z. Belov, T. S. Zvarova, M. R. Shalaevisky, *Sov. Radiochem.* **1975**, *17*, 87.

- [148] I. Zvara, O. L. Keller Jr., R. J. Silva, J. R. Tarrant, *J. Chromatogr.* **1975**, *103*, 77.
- [149] B. Wierczinski, K. Eberhardt, G. Herrmann, J. V. Kratz, M. Mendel, A. Nähler, F. Rocker, U. Tharun, N. Trautmann, K. Weiner, N. Wiehl, J. Alstad, G. Skarnemark, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1996**, *370*, 532.
- [150] H. Persson, G. Skarnemark, M. Skälberg, J. Alstad, J. O. Liljenzin, G. Bauer, F. Haberberger, N. Kaffrell, J. Rogowski, N. Trautmann, *Radiochim. Acta* **1989**, *48*, 177.
- [151] J. Alstad, G. Skarnemark, F. Haberberger, G. Herrmann, A. Nähler, M. Pense-Maskow, N. Trautmann, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1995**, *189*, 133.
- [152] M. Johansson, J. Alstad, J. P. Omtvedt, G. Skarnemark, *Radiochim. Acta* **2001**, *89*, 619.
- [153] C. Düllmann, *Volatile Heavy Element Organometallics*, mündlicher Beitrag zur 2<sup>nd</sup> International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements (TAN 03), Napa, Kalifornien, 16.–20. November **2003**.
- [154] H. Gäggeler, B. Eichler, N. Greulich, G. Herrmann, N. Trautmann, *Radiochim. Acta* **1986**, *40*, 137.
- [155] R. Eichler, M. Schädel, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5413.
- [156] B. Grapengiesser, G. Rudstam, *Radiochim. Acta* **1973**, *20*, 85.
- [157] G. Rudstam, B. Grapengiesser, *Radiochim. Acta* **1973**, *20*, 97.
- [158] Z. Szegłowski, H. Bruchertseifer, V. P. Domanov, B. Gleisberg, L. J. Guseva, M. Hussonnois, G. S. Tikhomirova, I. Zvara, Yu. Ts. Oganessian, *Radiochim. Acta* **1990**, *51*, 71.
- [159] Z. Szegłowski, H. Bruchertseifer, V. P. Domanov, B. Gleisberg, L. J. Guseva, M. Hussonnois, G. S. Tikhomirova, I. Zvara, Yu. Ts. Oganessian, *Sov. Radiochem.* **1992**, *33*, 663.
- [160] G. Pfrepper, R. Pfrepper, A. B. Yakushev, S. N. Timokhin, I. Zvara, *Radiochim. Acta* **1997**, *77*, 201.
- [161] G. Pfrepper, R. Pfrepper, R. Kraus, A. B. Yakushev, S. N. Timokhin, I. Zvara, *Radiochim. Acta* **1998**, *80*, 7.
- [162] Z. Szegłowski, *Acta Phys. Pol. A* **2003**, *34*, 1671.
- [163] D. Trubert, C. Le Naour, F. Monroy Guzman, M. Hussonnois, L. Brillard, J. F. Le Du, O. Constantinescu, J. Gasparro, V. Barci, B. Weiss, G. Ardisson, *Radiochim. Acta* **2002**, *90*, 127.
- [164] D. Trubert, M. Hussonnois, L. Brillard, V. Barci, G. Ardisson, Z. Szegłowski, O. Constantinescu, *Radiochim. Acta* **1995**, *69*, 149.
- [165] G. Pfrepper, R. Pfrepper, A. Kronenberg, J. V. Kratz, A. Nähler, W. Brüchle, M. Schädel, *Radiochim. Acta* **2000**, *88*, 273.
- [166] B. Eichler, I. Zvara, *Radiochim. Acta* **1982**, *30*, 233.
- [167] B. Eichler, *Kernenergie* **1976**, *10*, 307.
- [168] V. Pershina, D. Trubert, C. Le Naour, J. V. Kratz, *Radiochim. Acta* **2002**, *90*, 869.
- [169] K. R. Czerwinski, C. D. Kacher, K. E. Gregorich, T. M. Hamilton, N. J. Hannink, B. Kadkhodayan, S. A. Kreek, D. M. Lee, M. J. Nurmia, A. Türler, G. T. Seaborg, D. C. Hoffman, *Radiochim. Acta* **1994**, *64*, 29.
- [170] C. D. Kacher, K. E. Gregorich, D. M. Lee, Y. Watanabe, B. Kadkhodayan, B. Wierczinski, M. R. Lane, E. R. Sylwester, D. A. Keeney, M. Hendricks, N. J. Stoyer, J. Yang, M. Hsu, D. C. Hoffman, A. Bilewicz, *Radiochim. Acta* **1996**, *75*, 127.
- [171] R. Günther, W. Paulus, J. V. Kratz, A. Seibert, P. Thörle, S. Zauner, W. Brüchle, E. Jäger, V. Pershina, M. Schädel, B. Schausten, D. Schumann, B. Eichler, H. W. Gäggeler, D. T. Jost, A. Türler, *Radiochim. Acta* **1998**, *80*, 121.
- [172] W. Brüchle, E. Jäger, V. Pershina, M. Schädel, B. Schausten, R. Günther, J. V. Kratz, V. Paulus, A. Seibert, P. Thörle, S. Zauner, D. Schumann, B. Eichler, H. W. Gäggeler, D. T. Jost, A. Türler, *J. Alloys Compd.* **1998**, *271–273*, 300.
- [173] K. R. Czerwinski, K. E. Gregorich, N. J. Hannink, C. D. Kacher, B. Kadkhodayan, S. A. Kreek, D. M. Lee, M. J. Nurmia, A. Türler, G. T. Seaborg, D. C. Hoffman, *Radiochim. Acta* **1994**, *64*, 23.
- [174] C. D. Kacher, K. E. Gregorich, D. M. Lee, Y. Watanabe, B. Kadkhodayan, B. Wierczinski, M. R. Lane, E. R. Sylwester, D. A. Keeney, M. Hendricks, D. C. Hoffman, *Radiochim. Acta* **1996**, *75*, 135.
- [175] E. Strub, J. V. Kratz, A. Kronenberg, A. Nähler, P. Thörle, S. Zauner, W. Brüchle, E. Jäger, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, L. Zongwei, U. Kirbach, D. Schumann, D. T. Jost, A. Türler, M. Asai, Y. Nagame, M. Sakama, K. Tsukada, H. W. Gäggeler, J. P. Glatz, *Radiochim. Acta* **2000**, *88*, 265.
- [176] H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, I. Nishinaka, M. Sakama, S. Goto, M. Hirata, S. Ichikawa, Y. Nagame, T. Kaneko, H. Kudo, A. Toyoshima, Y. Shoji, A. Yokoyama, A. Shinohara, Y. Oura, K. Sueki, H. Nakahara, M. Schädel, J. V. Kratz, A. Türler, H. W. Gäggeler, *Radiochim. Acta* **2001**, *89*, 733.
- [177] A. Bilewicz, S. Siekierski, C. D. Kacher, K. E. Gregorich, D. M. Lee, N. J. Stoyer, B. Kadkhodayan, S. A. Kreek, M. R. Lane, E. R. Sylwester, M. P. Neu, M. F. Mohar, D. C. Hoffman, *Radiochim. Acta* **1996**, *75*, 121.
- [178] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751.
- [179] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- [180] I. Zvara, Yu. T. Chuburkov, R. Caletka, T. S. Zvarova, M. R. Shalaevsky, B. V. Shilov, *At. Energ.* **1966**, *21*, 8; I. Zvara, Yu. T. Chuburkov, R. Caletka, T. S. Zvarova, M. R. Shalaevsky, B. V. Shilov, *J. Nucl. Energy* **1966**, *21*, 60; I. Zvara, Yu. T. Chuburkov, R. Caletka, T. S. Zvarova, M. R. Shalaevsky, B. V. Shilov, *Sov. J. At. Energy* **1966**, *21*, 709.
- [181] I. Zvara, Yu. Ts. Chuburkov, R. Caletka, M. R. Shalaevsky, *Sov. Radiochem.* **1969**, *11*, 161.
- [182] Yu. T. Chuburkov, I. Zvara, B. V. Shilov, *Sov. Radiochem.* **1969**, *11*, 171.
- [183] Bis der Name Rutherfordium (Rf) von der IUPAC für Element 104 befürwortet wurde (*Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 2471), verwendete die Dubna-Gruppe häufig den Namen Kurchatovium (Ku).
- [184] O. L. Keller, Jr., *Radiochim. Acta* **1984**, *37*, 169.
- [185] J. P. Desclaux, B. Fricke, *J. Phys.* **1980**, *41*, 943.
- [186] V. A. Glebov, L. Kasztura, V. S. Nefedov, B. L. Zhuikov, *Radiochim. Acta* **1989**, *46*, 117.
- [187] B. L. Zhuikov, V. A. Glebov, V. S. Nefedov, I. Zvara, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1990**, *143*, 103.
- [188] B. L. Zhuikov, Yu. T. Chuburkov, S. N. Timokhin, K. U. Jin, I. Zvara, *Radiochim. Acta* **1989**, *46*, 113.
- [189] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 1079.
- [190] B. Kadkhodayan, A. Türler, K. E. Gregorich, P. A. Baisden, K. R. Czerwinski, B. Eichler, H. W. Gäggeler, T. M. Hamilton, D. T. Jost, C. D. Kacher, J. Kovacs, S. A. Kreek, M. R. Lane, M. Mohar, M. P. Neu, N. J. Stoyer, E. R. Sylwester, M. D. Lee, M. J. Nurmia, G. T. Seaborg, D. C. Hoffman, *Radiochim. Acta* **1996**, *72*, 169.
- [191] E. R. Sylwester, K. E. Gregorich, M. D. Lee, B. Kadkhodayan, A. Türler, J. L. Adams, C. D. Kacher, M. R. Lane, C. A. Laue, C. A. McGrath, D. A. Shaughnessy, D. A. Strellis, P. A. Wilk, D. C. Hoffman, *Radiochim. Acta* **2000**, *88*, 837.
- [192] M. V. Ryzhkov, V. A. Gubanov, I. Zvara, *Radiochim. Acta* **1992**, *57*, 11.
- [193] A. Türler, G. V. Buklanov, B. Eichler, H. W. Gäggeler, M. Grantz, S. Hübener, D. T. Jost, V. Ya. Lebedev, D. Piquet, S. N. Timokhin, A. B. Yakushev, I. Zvara, *J. Alloys Compd.* **1998**, *271–273*, 287.
- [194] V. Pershina, B. Fricke, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6468.
- [195] B. Eichler, R. Eichler in *The Chemistry of Superheavy Elements* (Hrsg.: M. Schädel), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**, S. 205–236.
- [196] I. Zvara, *Radiochim. Acta* **1985**, *38*, 95.
- [197] A. Türler, H. W. Gäggeler, K. E. Gregorich, H. Barth, W. Brüchle, K. R. Czerwinski, M. K. Goyer, N. J. Hannink, R. A. Henderson, D. C. Hoffman, D. T. Jost, C. D. Kacher, B. Kadkhodayan, J. Kovacs, J. V. Kratz, S. A. Kreek, D. M. Lee, J. D. Leyba, M. J. Nurmia, M. Schädel, U. W. Scherer, E. Schimpf, D.

- Vermeulen, A. Weber, H. P. Zimmermann, I. Zvara, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1992**, *95*, 327.
- [198] V. P. Domanov, U. Zin Kim, *Radiokhimiya* **1989**, *31*, 12.
- [199] Bis der Name Dubnium (Db) von der IUPAC für Element 105 befürwortet wurde (*Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 2471), verwendete die Dubna-Gruppe den Namen Nielsbohrium (Ns) in einigen ihrer Publikationen, während die Berkeley-Gruppe sowie weitere Gruppen, die gemeinsam die chemischen Eigenschaften von Element 105 erforschten, häufig den Namen Hahnium (Ha) verwendeten.
- [200] J. V. Kratz, H. P. Zimmermann, U. W. Scherer, M. Schädel, W. Bröchle, K. E. Gregorich, C. M. Gannet, H. L. Hall, R. A. Henderson, D. M. Lee, J. D. Leyba, M. J. Nurmia, D. C. Hoffman, H. Gäggeler, D. Jost, U. Baltensperger, Y. Nai-Qi, A. Türler, C. Lienert, *Radiochim. Acta* **1989**, *48*, 121.
- [201] H. P. Zimmermann, M. K. Gober, J. V. Kratz, M. Schädel, W. Bröchle, E. Schimpf, K. E. Gregorich, A. Türler, K. R. Czerwinski, N. J. Hannink, B. Kadkhodayan, D. M. Lee, M. J. Nurmia, D. C. Hoffman, H. Gäggeler, D. Jost, J. Kovacs, U. W. Scherer, A. Weber, *Radiochim. Acta* **1993**, *60*, 11.
- [202] V. Pershina, *Radiochim. Acta* **1998**, *80*, 75.
- [203] V. Pershina, *Radiochim. Acta* **1998**, *80*, 65.
- [204] W. Paulus, J. V. Kratz, E. Strub, S. Zauner, W. Bröchle, V. Pershina, M. Schädel, B. Schausten, J. L. Adams, K. E. Gregorich, D. C. Hoffman, M. R. Lane, C. Laue, D. M. Lee, C. A. McGrath, D. A. Shaughnessy, D. A. Strellis, E. R. Sylwester, *Radiochim. Acta* **1999**, *84*, 69.
- [205] V. Pershina, T. Bastug, *Radiochim. Acta* **1999**, *84*, 79.
- [206] M. Schädel, W. Bröchle, E. Schimpf, H. P. Zimmermann, M. K. Gober, J. V. Kratz, N. Trautmann, H. Gäggeler, D. Jost, J. Kovacs, U. W. Scherer, A. Weber, K. E. Gregorich, A. Türler, K. R. Czerwinski, N. J. Hannink, B. Kadkhodayan, D. M. Lee, M. J. Nurmia, D. C. Hoffman, *Radiochim. Acta* **1992**, *57*, 85.
- [207] J. V. Kratz, M. K. Gober, H. P. Zimmermann, M. Schädel, W. Bröchle, E. Schimpf, K. E. Gregorich, A. Türler, N. J. Hannink, K. R. Czerwinski, B. Kadkhodayan, D. M. Lee, M. J. Nurmia, D. C. Hoffman, H. Gäggeler, D. Jost, J. Kovacs, U. W. Scherer, A. Weber, *Phys. Rev. C* **1992**, *45*, 1064.
- [208] H. W. Gäggeler, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1994**, *183*, 261.
- [209] A. Türler, *Radiochim. Acta* **1996**, *72*, 7.
- [210] H. W. Gäggeler, D. Jost, J. Kovacs, U. W. Scherer, A. Weber, D. Vermeulen, A. Türler, K. E. Gregorich, R. A. Henderson, K. R. Czerwinski, B. Kadkhodayan, D. M. Lee, M. J. Nurmia, D. C. Hoffman, J. V. Kratz, M. K. Gober, H. P. Zimmermann, M. Schädel, W. Bröchle, E. Schimpf, I. Zvara, *Radiochim. Acta* **1992**, *57*, 93.
- [211] V. Pershina, W. D. Sepp, B. Fricke, D. Kolb, M. Schädel, G. V. Ionova, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1116.
- [212] V. Pershina, W. D. Sepp, T. Bastug, B. Fricke, G. V. Ionova, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1123.
- [213] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5852.
- [214] A. Ghiorso, M. Nitschke, J. R. Alonso, M. Nurmia, G. T. Seaborg, E. K. Hulet, R. W. Lougheed, *Phys. Rev. Lett.* **1974**, *33*, 1490.
- [215] V. A. Druin, B. Bochev, Yu. V. Lobanov, R. N. Sagaidak, Yu. P. Kharitonov, S. P. Tretyakova, G. G. Gulbekyan, G. V. Buklanov, E. A. Erin, V. N. Kosyakov, A. G. Rykov, *Sov. J. Nucl. Phys.* **1979**, *29*, 591.
- [216] Yu. A. Lazarev, Yu. V. Lobanov, Yu. Ts. Oganessian, V. K. Utyonkov, F. Sh. Abdullin, G. V. Buklanov, B. N. Gikal, S. Iliev, A. N. Mezentsev, A. N. Polyakov, I. M. Sedykh, I. V. Shirikovskiy, V. G. Subbotin, A. M. Sukov, Yu. S. Tsyganov, V. E. Zhuchko, R. W. Lougheed, K. J. Moody, J. F. Wild, J. H. McQuaid, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 624.
- [217] R. W. Lougheed, K. J. Moody, J. F. Wild, J. H. McQuaid, Yu. A. Lazarev, Yu. V. Lobanov, Yu. Ts. Oganessian, V. K. Utyonkov, F. Sh. Abdullin, G. V. Buklanov, B. N. Gikal, S. Iliev, A. N. Mezentsev, A. N. Polyakov, I. M. Sedykh, I. V. Shirikovskiy, V. G. Subbotin, A. M. Sukov, Yu. S. Tsyganov, V. E. Zhuchko, *J. Alloys Compd.* **1994**, *213/214*, 61.
- [218] M. Schädel, W. Bröchle, R. Dressler, B. Eichler, H. W. Gäggeler, R. Günther, K. E. Gregorich, D. C. Hoffman, S. Hübener, D. T. Jost, J. V. Kratz, W. Paulus, D. Schumann, S. Timokhin, N. Trautmann, A. Türler, G. Wirth, A. Yakushev, *Nature* **1997**, *388*, 55.
- [219] M. Schädel, W. Bröchle, B. Schausten, E. Schimpf, E. Jäger, G. Wirth, R. Günther, J. V. Kratz, W. Paulus, A. Seibert, P. Thörle, N. Trautmann, S. Zauner, D. Schumann, M. Andrassy, R. Misiak, K. E. Gregorich, D. C. Hoffman, D. M. Lee, E. Sylwester, Y. Nagame, Y. Oura, *Radiochim. Acta* **1997**, *77*, 149.
- [220] M. Schädel, W. Bröchle, E. Jäger, B. Schausten, G. Wirth, W. Paulus, R. Günther, K. Eberhardt, J. V. Kratz, A. Seibert, E. Strub, P. Thörle, N. Trautmann, A. Waldeck, S. Zauner, D. Schumann, U. Kirbach, B. Kubica, R. Misiak, Y. Nagame, K. E. Gregorich, *Radiochim. Acta* **1998**, *83*, 163.
- [221] V. Pershina, J. V. Kratz, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 776.
- [222] C. Nash, B. E. Bursten, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 669.
- [223] B. Eichler, A. Türler, H. W. Gäggeler, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9296.
- [224] V. Pershina, B. Fricke, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 144.
- [225] V. Pershina, B. Fricke, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8748.
- [226] S. N. Timokhin, A. B. Yakushev, H. Xu, V. P. Perelygin, I. Zvara, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, *212*, 31.
- [227] A. B. Yakushev, S. N. Timokhin, M. V. Vedenev, H. Xu, I. Zvara, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, *205*, 63.
- [228] A. Türler, W. Bröchle, R. Dressler, B. Eichler, R. Eichler, H. W. Gäggeler, M. Gärtner, K. E. Gregorich, S. Hübener, D. T. Jost, V. Ya. Lebedev, V. Pershina, M. Schädel, S. Taut, S. N. Timokhin, N. Trautmann, A. Vahle, A. Yakushev, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2349; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2212.
- [229] W. Bröchle, *Radiochim. Acta* **2003**, *91*, 71.
- [230] A. Vahle, S. Hübener, H. Funke, B. Eichler, D. T. Jost, A. Türler, W. Bröchle, E. Jäger, *Radiochim. Acta* **1999**, *84*, 43.
- [231] V. Pershina, T. Bastug, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 1441.
- [232] R. Eichler, B. Eichler, H. W. Gäggeler, D. T. Jost, D. Piquet, A. Türler, *Radiochim. Acta* **2000**, *88*, 87.
- [233] I. Zvara, V. P. Domanov, S. Hübener, M. R. Shalaevskii, S. N. Timokhin, B. L. Zhuikov, B. Eichler, G. V. Buklanov, *Sov. Radiochem.* **1984**, *26*, 72.
- [234] V. P. Domanov, S. Hübener, M. R. Shalaevskii, S. N. Timokhin, D. V. Petrov, I. Zvara, *Sov. Radiochem.* **1983**, *25*, 23.
- [235] M. Schädel, E. Jäger, E. Schimpf, W. Bröchle, *Radiochim. Acta* **1995**, *68*, 1.
- [236] R. Eichler, B. Eichler, H. W. Gäggeler, D. T. Jost, R. Dressler, A. Türler, *Radiochim. Acta* **1999**, *87*, 15.
- [237] G. Münzenberg, P. Armbruster, H. Folger, F. P. Heßberger, S. Hofmann, J. Keller, K. Poppensieker, W. Reisdorf, K.-H. Schmidt, H.-J. Schött, M. E. Leino, R. Hingmann, *Z. Phys. A* **1984**, *317*, 235.
- [238] C. Düllmann, B. Eichler, R. Eichler, H. W. Gäggeler, D. T. Jost, D. Piquet, A. Türler, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **2002**, *479*, 631.
- [239] C. Düllmann, R. Dressler, B. Eichler, H. W. Gäggeler, F. Glaus, D. T. Jost, D. Piquet, S. Sovrana, A. Türler, W. Bröchle, R. Eichler, E. Jäger, V. Pershina, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, H.-J. Schött, G. Wirth, K. Eberhardt, P. Thörle, N. Trautmann, T. N. Ginter, K. E. Gregorich, D. C. Hoffmann, U. W. Kirbach, D. M. Lee, H. Nitsche, J. B. Patin, R. Sudowe, P. Zielinski, S. N. Timokhin, A. B. Yakushev, A. Vahle, *Z. Phys. A* **2003**, *53*, A291.
- [240] V. Pershina, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **2002**, *3*, 137.
- [241] V. Pershina, T. Bastug, B. Fricke, S. Varga, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 792.

- [242] V. Pershina, GSI Scientific Report 2003, GSI 2004-1 **2004**, S. 191.
- [243] „Gaschemische Untersuchung in situ gebildeter flüchtiger Oxide des Rutheniums, Osmiums und Hassiums“: A. von Zweidorf, Dissertation, Universität Mainz, **2003** und A. von Zweidorf, *Gaschemische Untersuchung in situ gebildeter flüchtiger Oxide des Rutheniums, Osmiums und Hassiums*, ibidem-Verlag, Stuttgart, **2003**.
- [244] B. Eichler, V. P. Domanov, *J. Radioanal. Chem.* **1975**, *28*, 143.
- [245] V. P. Domanov, B. Eichler, I. Zvara, *Sov. Radiochem.* **1984**, *26*, 63.
- [246] V. P. Domanov, I. Zvara, *Sov. Radiochem.* **1984**, *26*, 731.
- [247] F. Zude, W. Fan, N. Trautmann, G. Herrmann, B. Eichler, *Radiochim. Acta* **1993**, *62*, 61.
- [248] J. Merinis, G. Bouissières *Anal. Chim. Acta* **1961**, *25*, 498.
- [249] P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412.
- [250] E. Eliav, U. Kaldor, P. Schwerdtfeger, B. A. Hess, Y. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 3203.
- [251] M. Seth, P. Schwerdtfeger, M. Dolg, K. Faegri, B. A. Hess, U. Kaldor, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 461.
- [252] M. Seth, P. Schwerdtfeger, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 3623.
- [253] W. Liu, C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 3730.
- [254] W. Loveland, K. E. Gregorich, J. B. Patin, D. Peterson, C. Rouki, P. M. Zielinski, K. Aleklett, *Phys. Rev. C* **2002**, *66*, 044617.
- [255] R. Eichler, W. Brüche, R. Buda, S. Bürger, R. Dressler, C. E. Düllmann, J. Dvorak, K. Eberhardt, B. Eichler, C. M. Folden, H. W. Gäggeler, K. E. Gregorich, F. Haenssler, H. Hummrich, E. Jäger, J. V. Kratz, B. Kuczewski, D. Liebe, D. Nayak, H. Nitsche, D. Piquet, Z. Qin, U. Rieth, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, A. Semchenkov, S. Soverna, R. Sudowe, N. Trautmann, P. Thörle, A. Türler, B. Wierczinski, N. Wiehl, P. A. Wilk, G. Wirth, A. B. Yakushev, A. von Zweidorf, *Radiochim. Acta* **2005**, zur Veröffentlichung angenommen.
- [256] V. Pershina, T. Bastug, C. Sarpe-Tudoran, J. Anton, B. Fricke, *Nucl. Phys. A* **2004**, *734*, 200.
- [257] B. Eichler, H. Rossbach, *Radiochim. Acta* **1983**, *33*, 121.
- [258] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **1995**, *52*, 2765.
- [259] S. Soverna, R. Dresseler, C. E. Düllmann, B. Eichler, R. Eichler, H. W. Gäggeler, F. Haenssler, J.-P. Niklaus, D. Piquet, Z. Qin, A. Türler, A. B. Yakushev, *Radiochim. Acta* **2005**, *93*, 1.
- [260] R. Lougheed, *Nature* **1997**, *388*, 21.
- [261] M. Jacoby, *Chem. Eng. News* **1997**, *75*, 5.