Entwicklung eines Transactiniden-Reduktionsexperimentes zur Durchführung mit der automatischen Chemieapparatur ARCA

Diplomarbeit
zur Erlangung des Grades eines Diplomchemikers
am Fachbereich Chemie
der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Erik Strub
geboren in Kelkheim

17. März 1997

1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Möglichkeit eines Reduktionsexperiments von Transactiniden untersucht. Ein solches Experiment soll in der automatischen Apparatur ARCA durchgeführt werden. Zwei verschiedene Typen von Ionenaustauscherexperimenten wurden dazu mit den homologen Elementen der Übergangsmetallreihen (Nb, W, Mo) und Cr^{2+} als Reduktionsmittel untersucht. Von besonderem Interesse dabei war die Kinetik, da die möglichen Reaktionszeiten bei einem Experiment mit Transactiniden notwendigerweise beschränkt sind.

Beide Typen von Experimenten erwiesen sich vom kinetischen Standpunkt aus gesehen als schlecht geeignet. Insbesondere schließen sich außerdem die Verwendung konzentrierter Säure als erstes Elutionsmittel und die Verwendung starker Reduktionsmittel gegenseitig aus, was für die Übertragung des Nb-Anionenaustauscherexperiments auf superschwere Elemente ein beträchtliches Hindernis darstellt. Auch das betrachtete W-Kationenaustauscherexperiment läßt auf eine langsame Kinetik schließen, so daß es ohne Modifizierungen des ARCA-Konzeptes praktisch nicht durchzuführen wäre.

Ein Reduktionsmittel, das stark genug ist, um Transactinide zu reduzieren, ist Sm^{2+}. Verschiedene Möglichkeiten zur Darstellung von $SmCl_2$ wurden erprobt. Die Handhabung von Sm^{2+} in wäßriger Lösung wurde untersucht. Es wurde ein Weg gefunden, vergleichsweise stabile Sm^{2+}-Lösungen herzustellen, der auch unter den online-Bedingungen eines typischen Transactiniden-Experiments gangbar erscheint.

Eine Möglichkeit, stabile Sm^{2+}-Lösung zu erhalten, wäre unter Umständen der Einsatz eines wasserfreien Systems. Erste Tests zum Einsatz eines ethanolischen Systems in ARCA wurden in Erwägung gezogen, aber wieder verworfen. Die dabei auftretenden Probleme erscheinen ungleich größer als die Schwierigkeit, permanent Sm^{2+} in wäßriger Lösung bereitzustellen.

$SmCl_2$ wurde abschließend als Reduktionsmittel in enstprechenden HPLC-Experimenten mit W und Mo untersucht. In beiden Fällen war die Reaktion in weniger als einer Minute beendet. Die Bedingungen erscheinen also auf ARCA übertragbar zu sein. Mit Nb wurde wegen der Säureinstabilität des Reduktionsmittels keine Reaktion erzielt.

Insgesamt scheint es möglich und greifbar, mit den vorhandenen Werkzeugen ein Reduktionsexperiment mit Transactiniden zu konzipieren, das signifikante Ergebnisse zeitigt. Im ungünstigsten Fall -falls sich keine reduzierten Ionen nachweisen lassen- gibt es jedoch mit den hier geschilderten Mitteln keine Möglichkeit zu unterscheiden, ob die Ursache dafür thermodynamischer oder kinetischer Natur ist.

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung **1**

2 Einleitung **4**
2.1 Chemie von Transactiniden 5
2.2 Vorhersagen der Quantentheorie für schwere Atome 6
2.3 Ziel der Arbeit 7

3 Theorie **9**
3.1 single-atom-chemistry 9
3.2 single-atom-Reduktionsexperimente 10
3.3 Reduktion von Komplexen 11
3.3.1 Allgemeine Theorie der Reduktion in Lösung 11
3.3.2 Möglichkeiten zur Vorhersage von Reaktionskonstanten . 11
3.3.3 Aussagen über die in dieser Arbeit behandelten Reaktionen 12
3.3.4 Ableitung eines einfachen Geschwindigkeitsgesetzes 13
3.4 HPLC 15

4 Apparatives und Methodik **16**
4.1 Der HPLC-Aufbau 16
4.2 ARCA 17
4.3 Verwendete Materialien 18
4.4 Detektion 19

5 Experimentelle Ergebnisse **20**
5.1 Standardpotentiale der betrachteten Ionen 20
5.2 Reduktionsexperimente mit Cr^{2+} 21
5.2.1 Reduktion von $^{95}Zr^{4+}/^{95}Nb^{5+}$ 21
5.2.2 Reduktion von ^{178}W 26
5.3 Darstellung von $SmCl_2$ 32
5.3.1 Die Darstellungsmethoden von $SmCl_2$ 32
5.3.2 Eigenschaften von $SmCl_2$ in Lösung 33
5.4 Darstellung von $TmCl_2$ 36
5.5 Reduktionsexperimente mit Sm^{2+} 37
5.5.1 Reduktionsversuch von Zr/Nb mit Sm^{2+} 37
5.5.2 Reduktion von ^{178}W mit Sm^{2+} 38
5.5.3 Reduktion von ^{99}Mo mit Sm^{2+} 39
5.5.4 Kinetik der Reduktion von W/Mo mit Sm^{2+} 41
5.6 Reduktionen in ethanolischer Lösung 45

6 Diskussion und Ausblick **46**
6.1 Bewertung der Reduktionsversuche im allgemeinen 46
6.1.1 Darstellung und Handhabung von $SmCl_2$ 46
6.1.2 Reduktionsexperimente mit Gruppe 5 46
6.1.3 Reduktionsexperimente mit Gruppe 6 47
6.2 Bewertung im Hinblick auf ARCA 47
6.3 Mögliche Aussagen und ihre Validität 48
6.4 Künftige Experimente 48

7 Danksagungen **49**

A Anhang-Darstellung verwendeter Reagenzien **50**
A.1 Darstellung von Zinkamalgam 50
A.2 Herstellung von Cr^{2+}-Lösung 50
A.3 Ethanolische Cr^{2+}-Lösung 50
A.4 Darstellung O_2-freier HCl 50
A.5 Gewinnung von $^{95}Zr^{4+}/^{95}Nb^{5+}$ 51
A.6 Gewinnung von ^{178}W 51
A.7 Gewinnung von ^{99}Mo 51
A.8 Darstellung von methanolischer/ethanolischer HCl 52
A.9 Herstellung von Sm^{2+} 52
A.9.1 Sm^{2+} aus wäßrig/ethanolischer Lösung 52
A.9.2 Sm^{2+} aus ethanolischer Lösung 52
A.9.3 Sm^{2+} aus Vakuumsublimation von $SmCl_3$ 53
A.9.4 Sm^{2+} aus Sm^{3+} in THF 55
A.10 Darstellung von Tm^{2+} 56

2 Einleitung

Im Jahre 1940 wurde mit dem Neptunium das erste Transuran-Element nachgewiesen. Seitdem sind jenseits des „natürlichen Endes“ des Periodensystems 19 weitere Elemente hergestellt worden, zuletzt Element 112 (1996) [27]. Die Fragestellung nach den chemischen Eigenschaften dieser Elemente birgt einige Schwierigkeiten. Können zumindest die meisten Actiniden noch in makroskopischen Mengen synthetisiert werden, so ist der Umgang mit den Transactiniden (mit Kernladungszahl $Z > 103$) nicht nur durch die extrem kurzen Halbwertszeiten im Bereich von $10^1 s$ erschwert, sondern auch durch die ungünstigen Wirkungsquerschnitte der Kernreaktionen, die zu ihrer Erzeugung führen.

Die ersten Transurane konnten alle mit recht großen Wirkungsquerschnitten durch Neutronenbeschuß (und nachfolgenden β^--Zerfall) dargestellt werden, eine Methode, die bei schwereren Elementen versagt, da hier die entsprechenden β-Zerfälle nicht stattfinden (Da ja durch die (n, β)-Reaktion Z nur um 1 steigt, ist man darauf angewiesen, daß durch Neutroneneinfang eines ebenfalls bereits künstlich erzeugten Elements ein β-aktives Isotop entsteht). So wurden die Elemente bis $Z = 96$, Curium, erzeugt (Plutonium wurde allerdings zuerst als Produkt eines Deuteroneneinfangs nachgewiesen). $_{99}$Es und $_{100}$Fe wurden in der H-Bombenasche als Endprodukt multipler Neutroneneinfänge gefunden.

Die folgenden Transurane wurden durch α-Einfang erzeugt ($(\alpha, 2n)$ oder (α, n)-Reaktion).

Noch schwerere Elemente werden durch Kernverschmelzung eines Targetkerns und eines Projektilkerns erreicht. Damit die Coulombbarriere -deren Höhe natürlich mit der Kernladung des Projektils Z_p anwächst- überwunden werden kann, benötigt man einen Ionenbeschleuniger, dessen Konstruktion umso aufwendiger ist, je schwerer das Projektil gewählt wird.

Mit steigender Kernladungszahl gehen allerdings rapide sinkende Wirkungsquerschnitte einher. Zwar entstehen viele der gewünschten Kerne, spalten aber sofort wieder (prompte Spaltung), obwohl sie (im Grundzustand) eigentlich stabil sind. Dies ist ein grundsätzlich limitierender Faktor. Darüber hinaus sinken die Fusionswahrscheinlichkeiten selbst ebenfalls mit höherer Ordnungszahl. Für die schwersten Transactiniden werden als Targets kernschalenstabilisierte Isotope (^{208}Pb, ^{209}Bi) gewählt. Der Massendefekt dieser stabilisierten Kerne wird sozusagen zur Kühlung der entstehenden Compoundkerne benutzt.

Zwar mangelt es also nicht an theoretisch möglichen Kombinationen von Targets und Projektilen, auch sind, wie oben beschrieben, vergleichsweise stabile Produkte zu erwarten; die Wirkungsquerschnitte fallen aber um etwa eine Zehnerpotenz pro 1-2 Ordnungszahlen. Das bedeutet, daß bei den an Beschleunigern verfügbaren Ionenströmen gefundene Bildungsrate von Transactiniden im Bereich von einigen Atomen pro Stunde ($_{104}$Rf, $\sigma = 5 \cdot 10^{-9}$ barn) bis hin zu einem Atom innerhalb mehrerer Wochen ($_{112}$112, $\sigma = 10^{-12}$ barn) beträgt. In einem chemischen Experiment wird diese Ausbeute weiter verringert; einerseits durch diverse Ausbeuteverluste bei Transport, Reaktion und Nachweis, andererseits durch Zerfall der Spezies während der Dauer des Einzelexperiments.

Die Tabelle gibt einen Überblick über die bisher nachgewiesenen Transactiniden. (Hier werden die jüngsten Namensempfehlungen der IUPAC aufgeführt (Rf = Rutherfordium, Db = Dubnium, Sg = Seaborgium, Bh = Bohrium, Hs = Hassium, Mt = Meitnerium). Im folgenden werden die Namen und die Elementnummern synonym benutzt.)

Element	$t_{1/2}$ [1]	Entdeckung	Reaktion[2]
$_{104}$Rf	65 s	Flerov et al. 1964	^{242}Pu($^{22}Ne, 5n$)
		Ghiorso et al. 1969	^{249}Cf($^{12}C, 4n$)
$_{105}$Db	34 s	Flerov et al. 1968	^{249}Cf($^{15}N, 4n$)
		Ghiorso et al. 1970	^{249}Cf($^{15}N, 4n$)
$_{106}$Sg	< 20 s	Flerov et al. 1974 (?)	^{243}Am($^{22}Ne, ?$)
		Ghiorso et al. 1974	^{249}Cf($^{18}O, 4n$)
$_{107}$Bh	500 ms	Münzenberg et al. 1981	^{209}Bi($^{54}Cr, n$)
$_{108}$Hs	19 ms	Münzenberg et al. 1984	^{208}Pb($^{58}Fe, n$)
$_{109}$Mt	70 ms	Münzenberg et al. 1982	^{209}Bi($^{58}Fe, n$)
$_{110}$110	1.1 ms	Hofmann et al. 1995	^{208}Pb($^{62}Ni, n$)
$_{111}$111	1.5 ms	Hofmann et al. 1995	^{209}Bi($^{64}Ni, n$)
$_{112}$112	<1 ms	Hofmann et al. 1996	^{208}Pb($^{70}Zn, n$)

2.1 Chemie von Transactiniden

Entsprechend des erschwerten Umgangs mit Transactiniden sind die chemischen Kenntnisse über diese Elemente gering. Da makroskopische Mengen wegen der kurzen Halbwertszeiten und der geringen Wirkungsquerschnitte nicht erzeugt werden können, gründen sich alle Methoden auf den finalen Nachweis des Zerfalls der entsprechenden Atome und/oder ihrer Töchter. Mißt man diese Atome am Ausgang einer chemischen Apparatur, so können nur diejenigen nachgewiesen werden, deren chemische Eigenschaften den Durchlauf durch den Aufbau erlauben. Eine besonders geeignete Methode, die störende Hintergrundstrahlung wirkungsvoll aussondert, ist die enegieaufgelöste α-α-Korrelationsmessung, also die Messung der α-Energie sowohl der zerfallenden Spezies als auch eines ebenfalls α-aktiven Tochterkerns. Hierbei sind die kurzen Halbwertszeiten im Bereich der schweren Elemente wiederum von Nutzen, da ja erst der kurz auf den Zerfall des Mutternuklids folgende Zerfall der Tochter den Nachweis der Korrelation ermöglicht.

Bisher gewonnene Erkenntnisse über Transactiniden beziehen sich auf Extraktions- und Komplexierungsverhalten, die stabilsten Oxidationsstufen,

[1] stabilstes Isotop
[2] erstes bekanntes Isotop

Flüchtigkeiten der Halogenidverbindungen und Adsorption an Glasoberflächen. Reduktionsversuche sind bisher nur mit Lr unternommen worden [37],[55].

Umfangreiche Daten theoretischen und experimentellen Ursprungs existieren vor allem von Element 105. Auch die Chemie von Element 104 ist recht gut erfaßt. Aktuelle Versuche mit Element 106 werden teils in dieser Arbeit beschrieben. Die Chemie des Seaborgiums wird verstärkt betrachtet, seit die beiden Isotope $^{265}106$ und $^{266}106$ bekannt sind. Die Entdeckung dieser Isotope ermutigt im Hinblick auf die mögliche Existenz stabilerer Isotope der noch schwereren Elemente. Entsprechend sind auch gaschemische Experimente zur Untersuchung von 107 in Vorbereitung. Prinzipiell läßt sich sagen, daß mit der gegenwärtigen Technik hier die Grenzen des Machbaren liegen, falls der Zerfall des Mutterkerns selbst nachgewisen werden soll. Weitergehende Konzepte gehen davon aus, nach einer schnellen Chemie entstehende langlebigere Tochterisotope anzusammeln und diese nachzuweisen.

2.2 Vorhersagen der Quantentheorie für schwere Atome

Quantenmechanische Rechnungen für Atome hoher Ordnungszahl oder Moleküle, die diese Atome enthalten, sind in zweierlei Hinsicht mit hohem Aufwand verbunden: Erstens handelt es sich um Systeme mit über 100 Elektronen, wodurch der Rechenaufwand stark ansteigt, zweitens müssen relativistische Effekte berücksichtigt werden, d.h., statt der Schrödingergleichnung muß die relativistische Dirac-Gleichung betrachtet werden. Es soll hier nicht näher auf die verschiedenen Methoden für quantenmechanische Rechnungen eingegangen, sondern bloß die grundlegende Problematik umrissen werden.

Zunächst herrscht starke Spin-Bahn-Kopplung , wodurch etwa die p-Orbitale in zwei Gruppen aufgespalten werden: Ein $p_{1/2}$ und zwei $p_{3/2}$-Orbitale (l ist keine „gute“ Quantenzahl mehr, stattdessen muß nun die Quantenzahl $j = l + s$ betrachtet werden[3], die als Index angegeben wird. Eine Skizze der Winkelanteile der relativistischen Orbitale zeigt, das sie grundsätzlich keine Knotenebenen besitzen. Alle sind rotationssymmetrisch zur z-Achse und sind hantelförmig oder „doughnut-shaped“ (krapfenförmig), vgl. [59].

Im klassischen Bild umkreisen die Elektronen den Atomkern, um die Coulombkräfte auszugleichen. Kernnahe Elektronen (vor allem innere s-Elektronen) erreichen bei Atomen hoher Ordnungszahl Geschwindigkeiten in der Größenordnung der Lichtgeschwindigkeit. Aufgrund der damit verbundenen Massenzunahme kontrahieren diese Orbitale, ebenso infolge der Orthogonalität die übrigen s- sowie die $p_{1/2}$- Orbitale (relativistische Kontraktion[4]). Entsprechend wer-

[3] in der Dirac-Gleichung bedeutet l auch nicht die Drehimpulsquantenzahl, sondern die sogenannte Azimutalquantenzahl, die nicht mit der nichtrelativistischen Quantenzahl l verwechselt werden sollte. Dennoch wird die traditionelle s,p,d,f-Nomenklatur auch in den relativistischen Benennungen übernommen.

[4] Zu unterscheiden von der nichtrelativistischen Lanthaniden- bzw. Actinidenkontraktion durch Abschirmungseffekte der f-Elektronen

den die Orbitale energetisch abgesenkt $(s, p_{1/2})$ bzw. angehoben (d, f) und Energiedifferenzen zwischen Orbitalen verschoben. Dies führt zu einer Änderung der chemischen Eigenschaften und in Konsequenz zu einer Aufweichung der Edelgasregel. So wird für das letzte Element der 4. Übergangsreihe, 112, vorhergesagt, daß es wegen der Energiedifferenz zwischen dem 6d und dem 8p-Orbital Edelgascharakter haben soll. Bereits in der 3. Übergangsmetallreihe treten starke relativistische Phänomene auf. Dazu zählen die Farbe von Gold, die Existenz von Au^- und Hg_2^{2+}, der Aggregatzustand von Quecksilber und die Amalgambildung [48].

Dirac-Fock-Rechnungen, die diese Effekte berücksichtigen, sind für Transactiniden ausgeführt worden [45]. Damit lassen sich Voraussagen über chemische Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen machen. Sowohl direkte elektronische Eigenschaften wie Elektronenaffinitäten oder Reduktionspotentiale, aber auch etwa die Flüchtigkeiten der Halogenide, sind so berechnet worden.

Experimente mit Transactiniden, die diese Vorhersagen bestätigen (oder widerlegen), vermögen also Aufschluß darüber zu geben, wie tief das quantentheoretische Verständnis reicht.

2.3 Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Reduktionsexperiments für Transactiniden. Zunächst sollten bereits in [25] beschriebene Tracerexperimente mit dem Reduktionsmittel Cr^{2+} wiederholt werden. Es wurde, wenn möglich, mit trägerfreien Radionukliden in unwägbaren Mengen gearbeitet, um die Bedingungen eines Transactinidenexperiments zu simulieren. Durch die Verwendung unwägbarer Mengen wird sichergestellt, daß keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Atomen stattfindet, also insbesondere keine Bildung von mehrkernigen Komplexen, Oligo- und Polymeren. Im Falle der Transactinide sind unter den gegebenen Bedingungen solche Verbindungen ja unmöglich, da sie als Einzelatome anfallen. Die Trägerfreiheit minimiert außerdem zusätzliche Wechselwirkungen zwischen aktiven und inaktiven Atomen. Im Falle der Verwendung von Ionenaustauschersäulen können beispielsweise Verdrängungseffekte auftreten. Dies gilt im besonderen Maße bei den Dimensionen der für diese Arbeit verwendeten Säulen.

In einem Optimierungsprozeß sollten diese Vorversuche so modifiziert werden, daß auch Transactinide entsprechenden Reaktionsbedingungen unterworfen werden können. Dabei gilt es erstens, einen entsprechenden Zugang zur Apparatur zu entwickeln, der berücksichtigt, wie Transactinide gewöhnlich anfallen (nämlich gemeinsam mit einem Aerosol durch Trägheitsabscheidung [22] auf einem Impaktor). Zweitens muß eine Geschwindigkeitsoptimierung stattfinden, da das Verstreichen einer Halbwertszeit die Ausbeute an meßbaren Ereignissen von vorneherein halbiert. Ein vergleichsweise zeitintensiver Mischvorgang wie bei vorhergehenden Experimenten sollte also vermieden werden. Die Möglichkeit der Geschwindigkeitsoptimierung wird dabei nicht nur durch die Verweilzeit in der Apparatur, sondern auch durch kinetische Effekte eingeschränkt.

Schließlich ist noch auf sekundäre Folgen der kurzen Halbwertszeiten zu achten: Ein wesentliches Prinzip von ARCA (s.u.), das überhaupt erst die schnelle Folge der Einzelexperimente erlaubt, ist das Wechseln der HPLC-Säule nach jeder Reaktion (bzw. nach jeder zweiten Reaktion). Dies würde konkret bedeuten, daß beispielsweise ein Aufheizmechanismus für die Säulen (wie beim Lr-Experiment [55] verwendet) in das ARCA-Konzept integriert werden müßte, wenn zum Beispiel höhere Temperaturen benötigt würden. Dies könnte unter Umständen einen erheblichen Aufwand bedeuten oder sogar undurchführbar sein.

Da zur Reduktion der Transactiniden aber ein starkes Reduktionspotential nötig ist, wurde mit Seltenerdreduktionsmitteln (Sm^{2+}) gearbeitet. Es sollte ein Verfahren zur Darstellung und Handhabung dieser Reduktionsmittel gefunden werden. Dies legt die Verwendung eines nichtwäßrigen Mediums (Ethanol) nahe, was für Chemie mit schweren Elementen „Neuland“ darstellt. Bisher sind Experimente mit Transactiniden und ihren Verbindungen stets in wäßriger Lösung durchgeführt worden. Bevor also in einem ARCA-Experiment Ethanol als Lösungsmittel verwendet werden kann, gilt es, die Extraktionseigenschaften der entsprechenden Homologen aus der vorhergenden Periode in alkoholischer Lösung nachzuprüfen, um zu gewährleisten, daß die mit wäßrigen Lösungen gewonnenen Erkenntnisse übertragbar sind.

Die alternative Arbeit in wäßrigem Medium würde dagegen wegen der Instabilität etwa von Sm^{2+} nur dann möglich, wenn eine Möglichkeit gefunden würde, die Lösung über den Minutenmaßstab hinaus zu stabilisieren, etwa durch Komplexierung mit Tetraphenylbornatrium, oder aber eine Methode gefunden würde, Sm^{2+} über Stunden hinweg permanent als frische Lösung bereitzustellen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen zu einem Reduktionsexperiment für Transactiniden führen, das in der Apparatur ARCA durchgeführt werden kann. Teil dieser Arbeit ist also auch eine kurze Beschreibung dieser automatischen Apparatur.

3 Theorie

3.1 single-atom-chemistry

Künstliche Elemente, insbesondere die Transactiniden, können nur in geringen Mengen erzeut werden. Die Ursache hierfür liegt in den kleinen Wirkungsquerschnitten (In der Größenordnung von 10^{-8} barn oder noch kleiner). Konkret bedeutet dies, daß an einer typischen Anlage zur Erzeugung schwerer Elemente, etwa am GSI-Beschleuniger UNILAC in Darmstadt, Atome stets einzeln erzeugt werden.

Mit einzelnen Atomen Chemie zu betreiben, wirft nicht nur praktische, sondern auch theoretische Probleme auf [23],[24]. So verlieren Begriffe wie Phase, Phasenübergang und Gleichgewicht ihre ursprüngliche Bedeutung. Mit dem Übergang von makroskopischen (also statistisch erfaßbaren) Systemen zu Einzelatomen muß etwa das Massenwirkungsgesetz neu definiert werden. Die Massenwirkungskonstante einer Reaktion ist dann nicht länger ein Produkt aus Konzentrationen, sondern geht über in ein Produkt aus Wahrscheinlichkeiten. Im Falle eines chromatographischen Versuchs werden nicht mehr die Anteile von adsorbierter und in Lösung befindlicher Substanz betrachtet, sondern die Wahrscheinlichkeit, ein einzelnes Atom zu einem bestimmten Zeitpunkt adsorbiert oder in Lösung vorzufinden. Es wurde gezeigt ([23],[24]), daß zumindest für einfache Fälle diese „mikroskopischen“ Gleichgewichtskonstanten mit den „makroskopischen“ identisch sind.

Gleichwohl sind mit einzelnen Atomen durchgeführte Experimente nur dann aussagekräftig, wenn das betrachtete Atom tatsächlich das Gleichgewicht erreicht, ehe es radioaltiv zerfällt. Borg und Dienes haben für eine einstufige Austauschreaktion, in der das Gleichgewicht innerhalb einer Sekunde erreicht werden soll, eine obere Grenze für die Aktivierungsenergie angegeben [6].

Chromatographische Methoden (z.B. HPLC) haben für Adsorption und Desorption niedrige Aktivierungsenergien. Sie sind also für derartige Untersuchungen ideal geeignet: Wenn Adsorptions- und Desorptionsprozeß schnell genug sind, werden sie innerhalb eines Elutionsvorgangs sehr oft durchlaufen. Ein Atom ist also zeitlich teils adsorbiert, teils in Lösung. Die Bruchteile spiegeln die Adsorptionsenergie des Atoms an der stationären Phase wider. Dem Elutionszeitpunkt kann also eine Aussage über eine chemische Eigenschaft, nämlich die Bindungsstärke zwischen dem betrachteten Atom und dem Säulenmaterial entnommen werden. Folglich können chemische Eigenschaften, die letzendlich Auskunft über das Verhalten makroskopisch signifikanter Mengen von Substanzen geben, sehr wohl aus dem Verhalten einzelner Atome oder Teilchen hergeleitet werden.

3.2 single-atom-Reduktionsexperimente

Ein gewöhnlicher Versuch zur Bestimmung der Oxidationsstufe eines (radioaktiven) Elementes unter single-atom-Bedingungen verläuft prinzipiell wie folgt: Die Atome werden (gegebenenfalls komplexiert) auf eine Ionenaustauschersäule gebracht. Das Elutionsverhalten gibt dann darüber Aufschluß, ob beispielsweise ein anionischer Komplex vorliegt, der auf der Säule fixiert bleibt, oder ob das Element ohne Verzögerung eluiert wird. Der finale Nachweis des Elements erfolgt durch die Messung des Zerfalls.

Die Bedingungen werden dabei so gewählt, daß sich das schwere Element aufgrung seines Verhaltens in eine Gruppe des Periodensystems einordnen läßt und seine Eigenschaften mit den Eigenschaften der anderen Elemente dieser Gruppe verglichen werden können.

Ein entsprechendes Reduktionsexperiment unterscheidet sich von diesem Aufbau nur dahingehend, daß die Lösung vor dem Aufbringen auf die Säule reduzierenden Bedingungen unterworfen wird. Die Randbedingungen müssen so gewählt sein, daß im Falle einer Reduktion ein verändertes Elutionsverhalten resultiert, daß sich also verschiedene Oxidationsstufen des untersuchten Elements unterscheiden lassen. Zum Vergleich wird das Verhalten der entsprechenden homologen Elemente in den verschiedenen Oxidationsstufen herangezogen. Optimal wäre ein Versuchsaufbau, in dem gleichzeitig als Referenz ein weiteres Element eingesetzt wird, das auf jeden Fall reduziert wird. So wurde im Falle des Lr-Reduktionsexperiments [55] Md^{3+} mit Cr(II) quantitativ zu Md^{2+} reduziert, während gleichzeitig Lr^{3+} unreduziert blieb.

3.3 Reduktion von Komplexen

3.3.1 Allgemeine Theorie der Reduktion in Lösung

Bei Reaktionen in Lösung liegen im Gegensatz zu Reaktionen in Gasphase in der Regel komplizierte Mechanismen vor. Eine Redoxreaktion in Lösungsmittel umfaßt bis zu 7 unterscheidbare Einzelschritte [44]:

1. Bildung der reaktiven Spezies (Komplexionen oder Radikale)
2. Zusammentreffen der reaktiven Spezies (Bildung eines outer-sphere-Komplexes), precursor-Komplex
3. Bildung eines inner-sphere-Komplexes durch gemeinsame Bindung beider reaktiver Zentren an einen Liganden[5]
4. Verformung des Komplexes in eine Form, in der die Franck-Condon-Faktoren den Transfer von Elektronen ermöglichen, Ladungstransfer (Bildung des successor-Komplexes)
5. Dissoziation des successor-Komplexes[5]
6. Trennung der Zwischenprodukte
7. Weiterreaktion der Zwischenprodukte zu den Endprodukten

Aufgrund dieses Schemas ist eine grobe Klassifizierung von Redoxreaktionen möglich. Ist beispielsweise Schritt 2 der geschwindigkeitsbestimmende, ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit im vorhandenen Medium bestimmt. In diesem Falle spricht man von einer diffusionskontrollierten Reaktion. Spielt Schritt 3 (und folglich auch Schritt 5) keine Rolle (wird also die Ladung nicht gemeinsam einem Liganden übertragen), so spricht man von einer outer-sphere-Reaktion, andernfalls von einer inner-sphere-Reaktion.

Es ist einsichtig, daß die Konzentration nur mittelbar beteiligter Spezies verschiedene dieser Schritte wesentlich beeinflussen kann. Dies betrifft etwa verschiedene Liganden oder, in besonderem Maße, H^+-Ionen, deren Konzentration leicht über mehrere Größenordnungen variieren kann.

3.3.2 Möglichkeiten zur Vorhersage von Reaktionskonstanten

Bei der Reaktion von Transactiniden in Lösung handelt es sich um eine Reaktion mit Komplexen. Eine Abschätzung der Kinetik für Redoxreaktionen von Komplexen, in denen mehr als ein Elektron pro Umsetzung übertragen wird, ist schwierig [64]. Generell kann gesagt werden, daß die Raten diffusionskontrollierter Reaktionen mit zunehmender Ladungszahl der beteiligten Ionen rapide abnehmen. Debye gibt Werte für Kollisionshäufigkeiten von Ionen an [11] und

[5] im Falle eines inner-sphere-mechanismus

findet für die diffusionskontrollierte (also maximale) Geschwindigkeitskonstante bei 25°C:

$$k = 7.4 \cdot 10^9 \frac{x}{e^x - 1}$$

mit $x = 0.7(z_1 z_2)/r$ (Ionenladung z_n und -abstand r). Dies ergibt für Ionen hoher Ladung a priori eine starke Beschränkung der Reaktionsgeschwindigkeit. So ist die maximal mögliche Reaktionskonstante bei gleichbeleibendem r und einem Produkt $z_1 z_2 = 12$ um 7 Größenordnungen geringer als im Falle zweier neutraler Teilchen.

Für eine Vorhersage von k ist diese Beziehung aber kaum geeignet, wenn nicht zuverlässige Aussagen darüber gemacht werden können, welche Ladung die beteiligten Komplexe tragen.

Quantitativ sind selbst Redoxreaktionen, an denen nur ein einziges Elektron teilhat, kaum theoretisch zu fassen. Konzepte wie die Theorie von Marcus vermögen zwar unter Umständen bei Kenntnis etwa der Selbstaustauschkoeffizienten Voraussagen zu machen, doch selbst hier werden Abschätzungen für k, die um eine Größenordnung neben experimentellen Werten liegen, als „exzellente Übereinstimmung“ bezeichnet [61].

3.3.3 Aussagen über die in dieser Arbeit behandelten Reaktionen

Vermutlich liegt den Reduktionen mit Cr^{2+} in salzsauren Medien ein inner-sphere Mechanismus zugrunde. Wie dieser Mechanismus, insbesondere für einen zweiten oder dritten Reduktionsschritt im Falle einer mehr-Elektronen-Reaktion, im einzelnen aussieht, muß spekulativ bleiben. Über die Geschwindigkeitskonstanten lassen sich von der Theorie her keine befriedigenden Aussagen erzielen. Die Theorie von Debye (s.o.) liefert eine theoretische Obergrenze, die aber, falls Komplexe niedriger Ladungszahl oder gar neutrale Spezies vorliegen, nicht der limitierende Faktor sein dürfte.

Auch Meßwerte ließen sich kaum finden. Dies ist allerdings nicht verwunderlich; legt man einen zweistufigen inner-sphere-Mechanismus zugrunde, sind an der hier beschriebenen Reaktionen mindestens 5 Teilchen beteiligt (Nb^{5+}, 2 Cr^{2+} und zwei Liganden, mit denen die Ladung übertragen wird, im Falle der verwendeten konzentrierten Salzsäure Chloridionen). Dadurch ergibt sich eine so große Zahl möglicher Kombinationen von Oxidations-, Reduktionsmittel und Liganden, daß es Zufall wäre, wäre ein identisches System bereits untersucht worden. Die einzigen gefundenen Daten betreffen die Reduktion von Np^{5+} mit Cr^{2+}. Diese Reaktion wurde bereits in einem Austauschersäulenexperiment untersucht [25], da Np ein Pseudohomologes von Element 105 ist (s.o.). Das Paar Np^{5+}/Cr^{2+} benötigt bei Temperaturen geringfügig unter Raumtemperatur (5°C) bis zu 10 Stunden (!) zur vollständigen Reaktion, obwohl eine Potentialdifferenz von mehr als 1 V vorliegt [60]. Ein Vergleich der in [44] aufgelisteten Reaktionskonstanten für verschiedene Actinide und Reduktionsmittel zeigt zweierlei: Erstens verlaufen selbst Redoxreaktionen mit hohem Potential keineswegs immer innerhalb von Sekunden ab. Viele dieser Reaktionen sind offenbar kinetisch gehemmt und stark von anderen Faktoren, wie Temperatur oder pH-Wert abhängig. Daraus folgt indirekt zweitens, daß sehr ähnlich erscheinende Reaktionen durch Geschwindigkeitskonstanten charakterisiert werden, die oft um etliche Größenordnungen voneinander abweichen.

3.3.4 Ableitung eines einfachen Geschwindigkeitsgesetzes

Für die einfache Ableitung eines Geschwindigkeitsgesetzes soll hier beispielhaft die Reaktionsgleichung für die Reduktion von Nb^{5+} mit Cr^{2+} unter Annahme eines zweischrittigen Mechanismus untersucht werden. Dies erscheint zunächst vernünftig, da unumstritten ist, daß Cr(II) zu Cr(III) oxidiert wird. Allerdings propagiert [1] die intermediäre Bildung von Cr(IV), um zu erklären, warum Arsensäure nicht von Cr^{2+} reduziert wird, obwohl ihr Standardpotential deutlich höher liegt ($E_0 = 0.56V$). Da andere Oxidationsmittel mit niedrigerem Potential sehr wohl mit Cr^{2+} reagieren, kann das Argument kaum allgemein gelten. Für die hier beschriebene (notwendigerweise) einfache Betrachtungsweise wurde eine mögliche Wechselwirkung mit vierwertigem Chrom daher außer acht gelassen.

Die Reaktionsgleichungen in einem zweischrittigen Mechanismus lauten:

$$Cr^{2+} + Nb^{5+} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Cr^{3+} + Nb^{4+}$$

$$Cr^{2+} + Nb^{4+} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Cr^{3+} + Nb^{3+}$$

Es wird darüber hinaus angenommen, daß es sich bei Nb^{4+} um eine kurzlebige Spezies handelt, die nur intermediär existiert. Einerseits ergibt sich daraus, daß die Zahl der vorliegenden Nb^{4+}-Ionen sehr klein und konstant ist (Bodensteinsches Stationaritätsprinzip),

$$\frac{\partial [Nb^{4+}]}{\partial t} = 0$$

zweitens daß die Rückreaktion von Nb^{3+} praktisch nicht stattfindet,

$$k_{-2} \ll k_2$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{\partial [Cr^{2+}]}{\partial t} = 2\frac{\partial [Nb^{5+}]}{\partial t} = -2\frac{\partial [Nb^{3+}]}{\partial t} = -\frac{\partial [Cr^{3+}]}{\partial t}$$

$$\frac{\partial [Nb^{3+}]}{\partial t} = k_2[Cr^{2+}][Nb^{4+}]$$

$$0 = \frac{\partial[Nb^{4+}]}{\partial t} = k_1[Cr^{2+}][Nb^{5+}] - k_{-1}[Cr^{3+}][Nb^{4+}] - k_2[Cr^{2+}][Nb^{4+}]$$

$$\Rightarrow [Nb^{4+}] = \frac{k_1[Cr^{2+}][Nb^{5+}]}{k_{-1}[Cr^{3+}] + k_2[Cr^{2+}]}$$

Setzt man diese Beziehung für $[Nb^{4+}]$ in die Ratengleichung für $[Nb^{3+}]$ ein, erhält man:

$$\frac{\partial[Nb^{3+}]}{\partial t} = \frac{k_2 k_1 [Cr^{2+}]^2 [Nb^{5+}]}{k_{-1}[Cr^{3+}] + k_2[Cr^{2+}]}$$

Da $[Cr^{2+}]$ auf jeden Fall sehr viel größer ist als $[Cr^{3+}]$ und, damit die Reaktion überhaupt ablaufen kann, $k_{-1} < k_2$ sein muß, gilt erst recht:

$$k_{-1}[Cr^{3+}] \ll k_2[Cr^{2+}]$$

und damit

$$\frac{\partial[Nb^{3+}]}{\partial t} \approx \frac{k_2 k_1 [Cr^{2+}]^2 [Nb^{5+}]}{k_2[Cr^{2+}]} = k_1[Cr^{2+}][Nb^{5+}]$$

Dies ist die theoretische Obergrenze für die Reaktionsgeschwindigkeit, da in der obigen Herleitung beide Rückreaktionsschritte vernachlässigt wurden.

Für in der Literatur untersuchte Reaktionen, wie etwa die Reduktion von Np^{5+} mit Cr^{2+}, werden tatsächlich (experimentell ermittelte) Geschwindigkeitsgesetze dieser Art angegeben, meist mit einem zusätzlichen Korrekturfaktor, der die H^+-Ionenkonzentration miteinbezieht [44].

Es läßt sich leicht zeigen, daß in Näherung ähnliche Ratengleichungen auch für dreischrittige Reaktionen gelten. Bei der Berechnung von Reaktionskonstanten wird in dieser Arbeit von einer Ratengleichung folgender Form ausgegangen:

$$\frac{\partial[Ox]}{\partial t} = -k[Red][Ox]$$

Die im experimentellen Teil ermittelten Reaktionskonstanten beziehen sich auf eine Gleichung dieser Form.

3.4 HPLC

HPLC (High Performance Liquid Chromatography) ist eine der Standardmethoden instrumenteller Analytik. Kernstück einer HPLC-Anlage ist die mit einer festen Phase befüllte Säule. Der Analyt wird mit einer flüssigen Phase (Elutionsmittel) über das Säulenmaterial gepumpt. Die Einzelkomponenten des Analyten stehen in einem Gleichgewicht zwischen der festen und der flüssigen Phase. Säulenmaterial und Elutionsmittel werden so gewählt, daß sich die Einzelkomponenten des zu untersuchenden Gemisches aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften im HPLC-System auftrennen.

Trennende Eigenschaften können z.B. die Molekülgröße (Gelpermeations-Chromatographie), die hydrophoben Eigenschaften (reverse-phase-Chromatographie) oder pK_s-Werte (Ionenausschlußchromatographie) sein. Im vorliegenden Fall ist die Trenngröße die Ionenladung (Ionenaustausch-Chromatographie).

Prinzipiell läßt sich jede Art von Chromatographie mit Verteilungskoeffizienten beschreiben, die die Affinität der einzelnen untersuchten Komponenten zu den beiden Phasen beschreiben. Der K_D-Wert ist allgemein aus dem Nernstschen Verteilungssatz wie folgt definiert,

$$K_D = \frac{c'}{c''},$$

also als Konzentrationsverhältnis einer Substanz in zwei verschiedenen Phasen (c' und c''). Im Falle eines (dynamischen) HPLC-Systems wird die flüssige Phase über die feste Phase gepumpt, bis der Analyt eluiert wird. Der K_D-Wert bedeutet hier sinnvollerweise:

$$K_D = \frac{V_r - V_t}{V_s} = (t_r - t_t)\frac{D}{V_s}$$

t_r ist die Retentionszeit, also das Volumen des Elutionsmittels, bei dem das Maximum an eluierter Substanz liegt. Dieses Volumen wird um das Totvolumen V_t korrigiert, also das Volumen, bei dem eine Substanz eluiert, die keinerlei Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial zeigt. V_s ist das Volumen der stationären Phase. Diese Volumina lassen sich auch als Produkt aus Retentionszeit t_r bzw. Totzeit t_t und der Flußrate D darstellen. Je größer der K_D-Wert, umso höher ist die Affinität einer Substanz zum Trennmaterial. Ein Maß für die Trennbarkeit zweier Komponenten ist folglich der Trennfaktor α, das Verhältnis zweier K_D-Werte:

$$\alpha = \frac{K_{D1}}{K_{D2}}$$

Ziel bei einer HPLC-Trennung ist also die Maximierung von α.

4 Apparatives und Methodik

4.1 Der HPLC-Aufbau

Die folgende Skizze (Abbildung 1) gibt den optimierten Aufbau für ein Reduktionsexperiment wieder, wie er für die erfolgreichsten Versuche verwendet wurde:

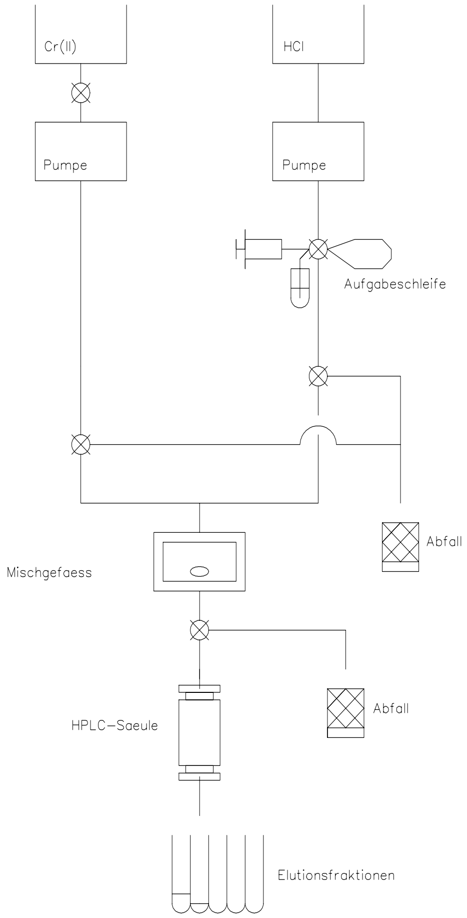

Abbildung 1: HPLC-Aufbau

Die Flußwege sind so kurz wie möglich gehalten. Das Mischgefäß enthält einen kleinen Rührfisch, da insbesondere bei Verwendung von hochmolarer HCl die Durchmischung nur sehr schlecht ist. Bei den ersten Versuchen wurde ein Mischgefäß mit einem Volumen von 1 ml benutzt.

Hinter dem Mischgefäß befindet sich ein Ventil. Dieses wird nach dem Konditionieren auf „Abfall" gestellt. So ist gesichert, daß während des Einfließens des Reduktionsmittel-Reaktand-Gemisches nicht ein Teil des Reaktanden bereits nach kurzer Reaktionszeit auf die Säule gespült wird, falls im entsprechenden Experiment eine lange Reaktionszeit erwünscht ist. Dadurch kann vermieden werden, daß unreduzierte Ionen auf der Säule fixiert werden und u.U. nur schlecht zu reduzieren sind.

Gegebenenfalls wird nun die Reaktionsmischung im Mischgefäß die gewünschte Zeit gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion wird das Ventil wieder auf „Säule“ umgestellt, und mit dem ersten Elutionsmittel wird die Lösung aufgebracht. Beim Umschalten auf das zweite Elutionsmittel wird wieder auf „Abfall“ gestellt. Falls also nun noch ein Rest an Aktivität sich im Mischgefäß befindet, wird dieser mit den Resten des ersten Elutionsmittels in den Abfall gepumpt. (Da das Volumen des Gefäßes bei eingesetztem Rührfisch etwa 1 ml beträgt, kann man wie folgt überschlagen: Bei einer Flußrate von 1 ml pro Minute halbiert sich die Aktivität im Gefäß etwa alle 30 s. Nach einer typischen Elutionszeit von 150 s befinden sich also immerhin noch 3% der eingesetzten Ionen im Mischgefäß.).

Bei einigen Elutionsversuchen wurde eine Zinkamalgamsäule direkt vor der Aufgabeschleife eingebaut, um sicherzustellen, daß Chrom auf jeden Fall als Cr(II) vorliegt. Da direkte Vergleiche zwischen Versuchen mit dieser und ohne diese Säule keine Unterschiede zeigen, wurde in der Endversion des Aufbaus auf diese Säule verzichtet. Im übrigen ergab sich, wenn der Flußweg der Cr(II)-Lösung bei laufender Pumpe geöffnet wurde, daß die austretenden Tropfen die typische hellblaue Färbung zeigten und sich erst innerhalb einiger Sekunden grün verfärbten.

Der analoge Aufbau wurde auch bei den Reduktionen mit Sm^{2+} verwendet. Für einige der Sm^{2+}-Experimente wurde ein Mischgefäß mit einem Inhalt von 300 μl benutzt. Dadurch wurden das Aufgabevolumen und die Halbwertsbreite des Elutionspeaks minimiert.

4.2 ARCA

ARCA (Automatic Rapid Chemistry Apparatus) ist eine automatische Reaktionsapparatur, die es ermöglicht, eine große Anzahl von HPLC-Experimenten in schneller Folge mit der gebotenen Geschwindigkeit durchzuführen. Bei der Erzeugung von schweren Elementen entstehen stets nur einzelne Atome. Diese werden mit einem He-Gasjet in die Apparatur gespült. Der Gasjet enthält ein Aerosol (gewöhnlich ein Alkalihalogenid) als Träger. Die ankommenden Atome werden etwa eine Minute[6] lang durch Trägheitsabscheidung [22] auf einem Schieber „gesammelt“. Das heißt, falls ein Atom entstanden ist, befindet es sich am Ende dieses Vorgangs auf dem Schieber in einer 0.5 mm tiefen Vertiefung (Abbildung 2).

[6] Die genaue Zeit ist abhängig von der Halbwertszeit des untersuchten Isotops und dem experimentellen Aufbau

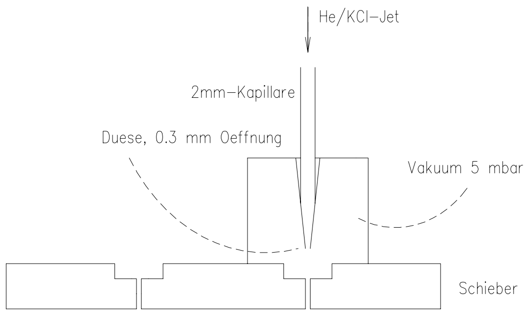

Abbildung 2: Das Prinzip der Trägheitsabscheidung

Dort werden die Atome in wäßriger Lösung aufgelöst und in eine HPLC-Säule gespült. Im Falle eines Reduktionsexperiments würde in zwei Schritten von der Säule eluiert werden. Während dieses Vorgangs wird in einer zweiten Vertiefung des Schiebers die Ausgangssubstanz für die nächste Trennung aufgefangen. Die gesamte Apparatur ist darauf ausgelegt, Totvolumina zu minimieren sowie den Übergang von einem Elutionsmittel zum nächsten möglichst „scharf“ zu gestalten. Das Totvolumen beträgt nur 35 μl [53].

Die Umschaltung zwischen den beiden Vertiefungen und den Elutionsmitteln erfolgt durch computergesteuerte Preßluftzylinder, ebenso der ständige Wechsel auf neue HPLC-Säulen.

Um den Nachweis des gesuchten α-Strahlers zu ermöglichen, werden die Einzelproben auf Metallronden oder -folien eingedampft. Dieses Eindampfen ist insofern ein kritischer Punkt des experimentellen Aufbaus, als es nahezu die Hälfte der gesamten Dauer des Einzelexperiments benötigt. Das bedeutet, daß das Elutionsvolumen direkten Einfluß auf die Eindampfdauer und damit auf die Meßausbeute ausübt. Entsprechend ist eine Minimierung der Elutionsvolumina anzustreben.

4.3 Verwendete Materialien

Bei allen Reduktionsversuchen wurde in chemisch inerten Materialien gearbeitet (Teflon, Kel-F o.ä.), um Korrosionsschäden durch die hochprozentige Salzsäure wie auch Adsorptionseffekte der Reagenzien an Glasoberflächen zu verhindern.

Die HPLC-Einrichtung bestand im wesentlichen aus Material der Firma Latek (Pumpe LATEK P 400, LATEK Constametric, LATEK P 700, Gleitventile, Vierwegventile). Diese Pumpen sind ebenfalls chemisch inert. Die Dichtungsringe wurden im Verlaufe der Arbeit sukzessive durch Teflondichtungen ersetzt.

Als Säulen wurden Teflonsäulen ($25 \cdot 1.7mm$) verwendet. In einigen Fällen wurden 75 mm lange (Glas-)säulen benutzt, um Überladungseffekte zu vermeiden.

Als Anionenaustauscher wurde Dowex AG1X8 (<400 mesh) benutzt, als Kationenaustauscher Dowex AG50WX8 (<400 mesh).

Das trägerfreie Nb/Zr-Tracermaterial ((Nb,Zr)oxalat in Oxalsäure) wurde von DAMRI, Frankreich, geliefert.

^{178}W wurde am Zyklotron des Forschungszentrums Karlsruhe durch Protonenbeschuß von Ta in der Reaktion ^{181}Ta(p,4n) hergestellt.

^{99}Mo wurde am Mainzer TRIGA-Reaktor durch Spaltung von ^{235}U hergestellt.

Die Darstellung der verwendeten Reagenzien, soweit sie nicht erworben wurden, ist im Anhang beschrieben.

4.4 Detektion

An einem ND-Vielkananalysator wurden die γ-Spektren der HPLC-Fraktionen aufgenommen. Es wurden die 757 keV-Linie von ^{95}Zr und die 766 keV-Linie von ^{95}Nb zur Auswertung herangezogen. Gewöhnlich wurden die relativen eluierten Aktivitäten gegen das Elutionsvolumen aufgetragen. ^{178}W wurde über die 57.5 keV K_α-Linie des Tochernuklids ^{178}Ta bestimmt. Die Auswertung der 91 keV-Linie des β-Zerfalls von ^{178}Ta selbst ergab bei den ersten Versuchen identische Ergebnisse[7] und wurde im folgenden nicht mehr betrachtet. ^{99}Mo wurde über die 182 keV-Linie ausgewertet.

Bei diesen teils niedrigen Energien können Absorptionseffekte beispielsweise in der Lösung oder in der Reagenzglaswand nicht vernachlässigt werden. Daher wurde bei den Elutionsversuchen darauf geachtet, daß alle Einzelproben das gleich Volumen besaßen und in identischen Reagenzgläsern vermessen wurden.

[7] Das aus ^{178}W(β^+) entstehende ^{178m}Ta hat eine Halbwertszeit von 9.25 Minuten. Es kann also davon ausgegangen werden, daß im Regelfall die gesamte Ta-Aktivität erst nach Elutionsende aus ^{178}W hervorgegangen ist.

5 Experimentelle Ergebnisse

5.1 Standardpotentiale der betrachteten Ionen

Folgende Standardpotentiale sind für diese Arbeit interessant (entnommen aus [4]; die Werte für die Transactiniden sind theoretische Vorhersagen [45]).

Reaktion	Standardpotential $E_0[V]$
$Cr^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+}$	-0.42
$Sm^{2+} \rightleftharpoons Sm^{3+}$	-1.55
$Zr^{4+} \rightleftharpoons Zr^{0}$	-1.55
$Nb_2O_5 \rightleftharpoons Nb^{3+}$	0.1
$MoO_4^{2-} \rightleftharpoons Mo^{3+}$	0.43
$WO_3 \rightleftharpoons W^{3+}$	-0.1
$104^{4+} \rightleftharpoons 104^{3+}$	-1.5
$105^{5+} \rightleftharpoons 105^{4+}$	-1.0
$106^{6+} \rightleftharpoons 106^{5+}$	-0.93

Es ist zu beachten, daß die angegebenen Werte Normalpotentiale sind, die teils experimentell schwer zugänglich sind. In realen Lösungen sind die Potentiale noch von Konzentration und pH-Wert abhängig. Näherungsweise können die Effekte aber vernachlässigt werden. Die Konzentration geht nur logarithmisch in die Nernstsche Gleichung ein, und bei niedrigem pH-Wert verschieben sich praktisch alle Potentiale mehr oder weniger gleichmäßig zu negativeren Werten. Dennoch ist die Bestimmung der genauen Potentiale diffizil. Dies trifft in besonderem Maß auf die Transactiniden zu. Hier sind die Kenntnisse über die Gleichgewichte verschiedenster Oxidationsstufen, zudem in Säuren unterschiedlicher Konzentration wegen der Komplexität der entsprechenden Berechnungen recht lückenhaft. Dennoch sind die in der Tabelle aufgeführten Potentiale ein Anhaltspunkt zur Abschätzung des Reaktionsverhaltens.

Aus der Zusammenstellung läßt sich ersehen, daß zu erwarten ist, daß Cr^{2+} Nb(V), Mo(VI) und W(VI) reduzieren kann. Alle diese Ionen werden in saurer Lösung bis zum dreiwertigen Zustand reduziert [4]. Zr(IV) wird von Cr^{2+} nicht reduziert. Von Sm^{2+} sollten dagegen theoretisch sowohl Nb(V), Mo(VI) und W(VI) reduziert werden, und zwar ebenfalls bis zum dreiwertigen Zustand. Auch Zr könnte möglicherweise reduziert werden. Die Transactiniden selber sind in ihrer höchsten Oxidationsstufe sehr stabil. Es wird erwartet, daß sowohl 106(VI) und 105(V) sich mit Sm^{2+} reduzieren lassen, möglicherweise auch 104(IV).

5.2 Reduktionsexperimente mit Cr^{2+}

5.2.1 Reduktion von $^{95}Zr^{4+}/^{95}Nb^{5+}$

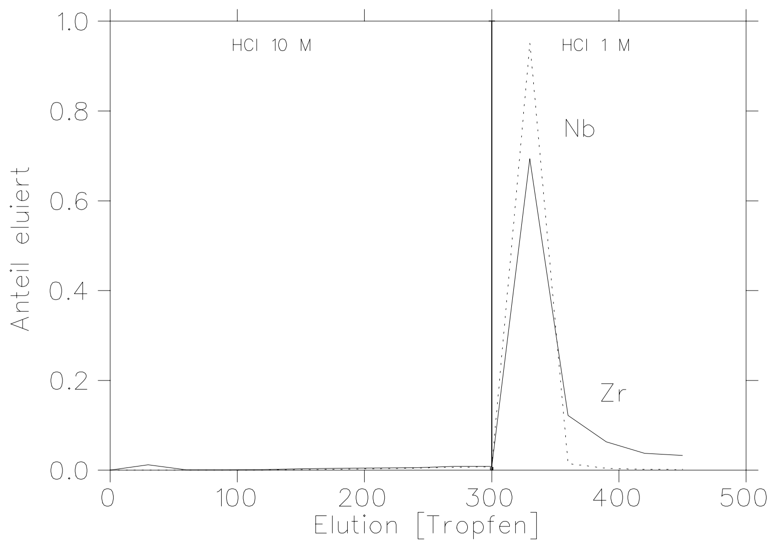

Abbildung 3: Verhalten von Zr/Nb auf AG1X8; Säulengröße 25·1.7 mm

Elution von Zr/Nb von Dowex AG1X8 Abbildung 3 zeigt das Verhalten von Zr/Nb auf einer Dowex AG1x8-Säule. ^{95}Nb und ^{95}Zr wurden mit 10 M HCl auf den Anionenaustauscher aufgebracht, der mit 10 M HCl vorkonditioniert war. Bei dieser Cl^--Konzentration liegen Zr(IV) und Nb(V) als anionische Komplexe vor und bleiben auf der Säule [32]. Zirkon bildet in hoher HCl-Konzentration Komplexe der Art $[Zr(OH)Cl_5]^{2-}$ oder$[ZrCl_6]^{2-}$; Niob bildet Oxyhalogide der Form $[NbOCl_4]^-$, $[Nb(OH)_2Cl_4]^-$ oder $[NbOCl_5]^{2-}$. Mit 1 M HCl wird die Säule gestrippt; beide Elemente werden ohne Zeitverzögerung eluiert. Zirkon bildet bei niedriger Säurekonzentration Kationen der Art $[ZrO]^{2+}$; auch Niob liegt kationisch vor.

Elution von Zr/Nb unter reduzierenden Bedingungen Niob sollte sollte sich wegen seines Standardpotentials mit Cr^{2+} reduzieren lassen, Zirkon hingegen nicht. Da sich keine stabile Lösung von Cr^{2+} in 10 M HCl herstellen läßt, wird diese erst während des Versuchs aus 12 M HCl (1.1 ml/min) und 0.08 M Cr^{2+}-Lösung in 0.3 M HCl (0.15 ml/min)[8] in einem Mischgefäß hergestellt. Die Zr/Nb-Aktivität wurde mit der Salzsäure zusammen ins Mischgefäß gespült. Bei einem Gesamtfluß von 1.25 ml/min und einem Volumen des Mischgefäßes

[8] Dies ergibt im Endeffekt eine Reduktionslösung von 0.010 M Cr^{2+} in 10.5 M HCl

von ca. 1 ml betrug die Reaktionszeit etwa 1 min, wenn man das Eigenvolumen der Teflonschläuche berücksichtigt.

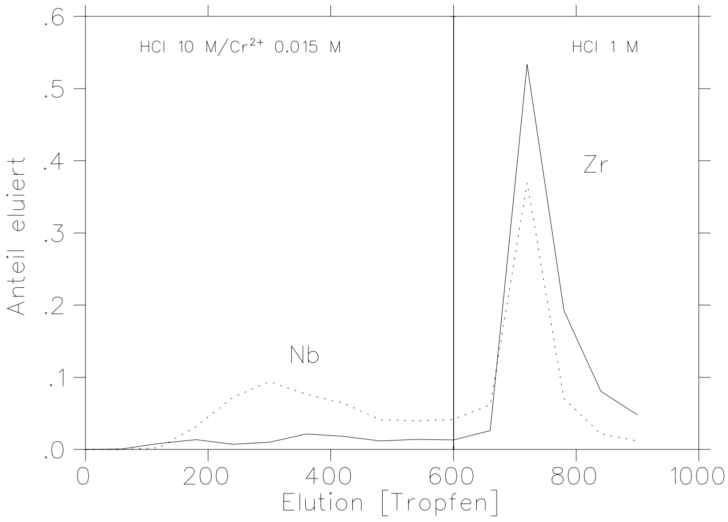

Abbildung 4: Elution von Zr und Nb unter reduzierenden Bedingungen von Dowex AG1x8, Säulengröße 25·1.7 mm

Wie Abbildung 4 zeigt, wird Nb von Cr^{2+} (teilweise) reduziert, Zr bleibt vierwertig, wie aus einem Vergleich der Normalpotentiale zu erwarten war und verhält sich wie zuvor. Das reduzierte Niob wird nicht auf der Säule festgehalten, sondern läuft durch die Säule hindurch. Die Halbwertsbreite des Nb-Peaks ist aber deutlich größer als das Volumen des Mischgefäßes. Auch wird Nb (als Nb(III)) mit deutlicher zeitlicher Verzögerung eluiert. Das läßt darauf schließen, daß hier möglicherweise Nb^{3+} nicht rein kationisch vorliegt, sondern im Gleichgewicht mit einem neutralen oder anionischen Komplex. Dies steht im Einklang mit der Literatur, wonach Nb^{3+} in [HCl]>8 M nicht mehr kationisch vorliegt [16],[9]. Möglicherweise spielt schon das Gleichgewicht mit neutralen Komplexen, z.B. $NbOCl_3$ eine Rolle. Solche Verbindungen liegen gewöhnlich in 4-6 M Lösung vor.

Außerdem ist zu bemerken, daß sich Restanteile an Zr in fast allen Fraktionen finden lassen. Dieser zu [25] im Widerspruch stehende Befund mag aber auswertungsbedingt sein: Da bei den Zr/Nb-Experimenten trägerfreie Radionuklide verwendet wurden, sind im γ-Spektrum wegen des geringen Untergrundes auch kleine Peaks mit dem Auge eindeutig zu sehen, werden aber vom automatischen Peaksuchprogramm noch nicht registriert.

Insgesamt zeigt sich, daß nach einer Reaktionszeit von einer Minute nur 40-50% des Niobs reduziert sind.

Kinetik der Reduktion von Nb mit Cr^{2+} Es wurde vermutet, daß die Reduktion nicht vollständig verlief, weil möglicherweise die Kinetik zu langsam ist. Um dies zu untersuchen, wurde beim identischen Aufbau wie oben beschrieben die Reaktionszeit verlängert.

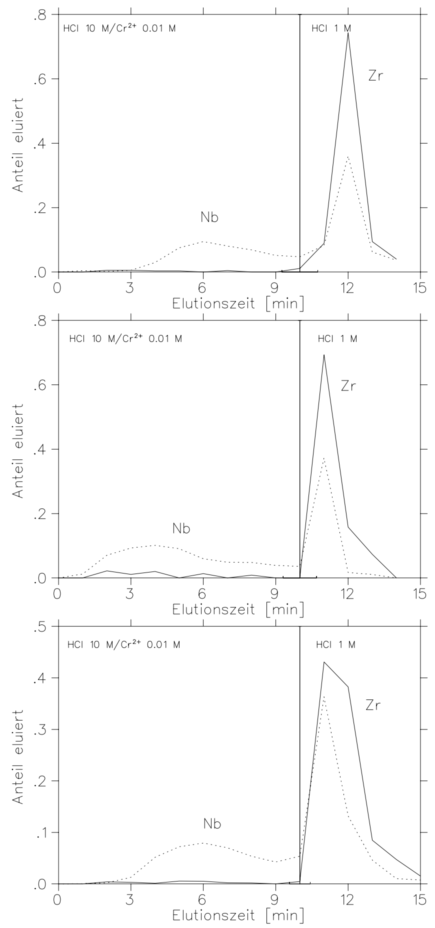

Abbildung 5: Elution von Nb und Zr nach 1 Minute, nach 30 Minuten und nach 60 Minuten Reaktionszeit, Säulengröße 25·1.7 mm

Es zeigt sich praktisch keine signifikante Veränderung der Kurven (Abbildung 5). Trägt man den reduzierten Anteil von Niob gegen die Reaktionszeit auf, liegen alle Punkte nahezu auf einer Gerade (Abbildung 6).

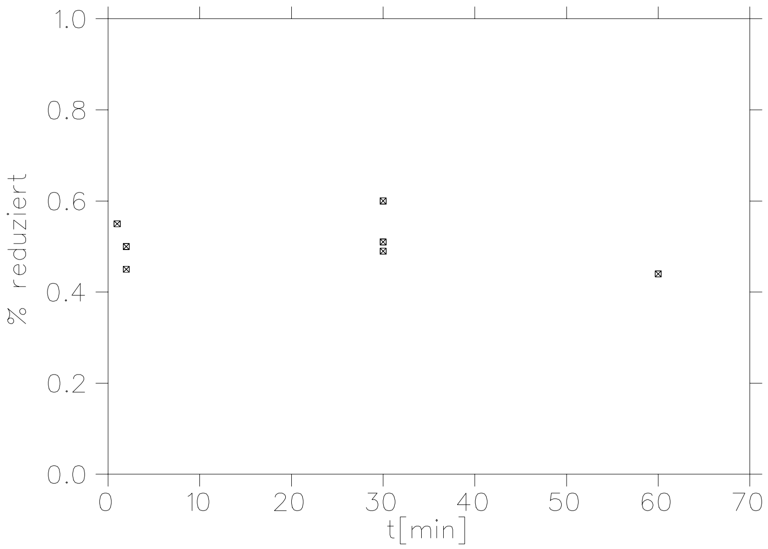

Abbildung 6: Kinetik der Nb-Reduktion mit Cr^{2+}

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, die Reaktion zu komplettieren. Als Beispiele seien der Einsatz einer zusätzlichen 1 ml Schlauchschleife in der Apparatur, der Einsatz einer Zn(Hg)-Säule, um die Existenz von Cr^{2+} sicherzustellen und die Verwendung von sauerstofffreier HCl genannt. Jedoch konnte das Ziel einer vollständigeren Reaktion nicht erreicht werden.

Da jedoch zwangsläufig zum Zeitpunkt 0 auch kein Nb reduziert sein kann, muß der Graph unterhalb von 1 min einen scharfen Knick machen. Dafür sind zwei Erklärungen denkbar:

- Die Reaktion erreicht sehr schnell ein elektrochemisches Gleichgewicht. Diese Möglichkeit ist wahrscheinlich auszuschließen. Zwar verändern sich die Redoxpotentiale mit dem pH-Wert, es wäre also möglich, daß die Betrachtung der Standardpotentiale nicht ausreicht. Andererseits verschieben sich die Potentiale aller Reagenzien mehr oder weniger gleichmäßig in Richtung positiver Werte [28]. Um einen Gleichgewichtszustand bei einem reduzierten Anteil von 50% zu haben, müßten sich aber die Potentiale viel weiter aneinander angenähert haben, als das zu erwarten wäre.
- Wahrscheinlicher ist, daß die Reaktion zwar schnell beginnt, daß aber in der konzentrierten Säure die Reduktion von H^+-Ionen zu Wasserstoff

$$2H^+ + 2Cr^{2+} \longrightarrow 2Cr^{3+} + H_2$$

wesentlich begünstigt ist, so daß die Cr^{2+}-Ionen für die Reduktion von Niob nur eine Minute oder kürzer zur Verfügung stehen, bevor sie oxidiert sind.

Aus der Anfangssteigung der Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich eine untere Grenze für die Reaktionskonstante abschätzen:

$$\frac{\partial[Nb^{5+}]}{\partial t} \approx \frac{\Delta[Nb^{5+}]}{\Delta t} = k[Nb^{5+}_{(t=0)}][Cr^{2+}]$$

$$\frac{\partial[Nb^{5+}]}{\partial t} = -0.4\frac{M}{s}[Nb^{5+}][Cr^{2+}]$$

Frühere Ergebnisse zur Reduktion von Niob mit Cr^{2+} [25] ließen sich also nicht reproduzieren. Die Reaktion wird offenbar beim Zusammentreffen der Reduktionslösung mit der 12 M HCl unterbrochen.

5.2.2 Reduktion von ^{178}W

Elution von W von Dowex AG50WX8 W(VI) wurde mit 0.03 M HCl / 0.001 M HF auf vorkonditionierten Kationenaustauscher Dowex AG50WX8 aufgebracht. Abbildung 7 zeigt, daß W(VI) ohne Verzögerung durch die Säule hindurchläuft, da es in fluoridhaltiger Lösung Verbindungen der Art WO_2F_2 bildet. W(III) würde als W^{3+} von der Säule festgehalten. Mit 4 M HCl / 0.01 M HF wird die Säule anschließend gestrippt; unter diesen Bedingungen werden sowohl W(VI) als auch reduzierte Anteil als neutrale oder anionische Komplexe eluiert. Daß ein Teil der Aktivität dennoch erst mit dem Strippen der Säule eluiert wird, läßt auf Absorptionseffekte in der Apparatur schließen, wie sie bei W(VI) bei niedrigen Konzentrationen von Komplexbildnern beobachtet werden [57].

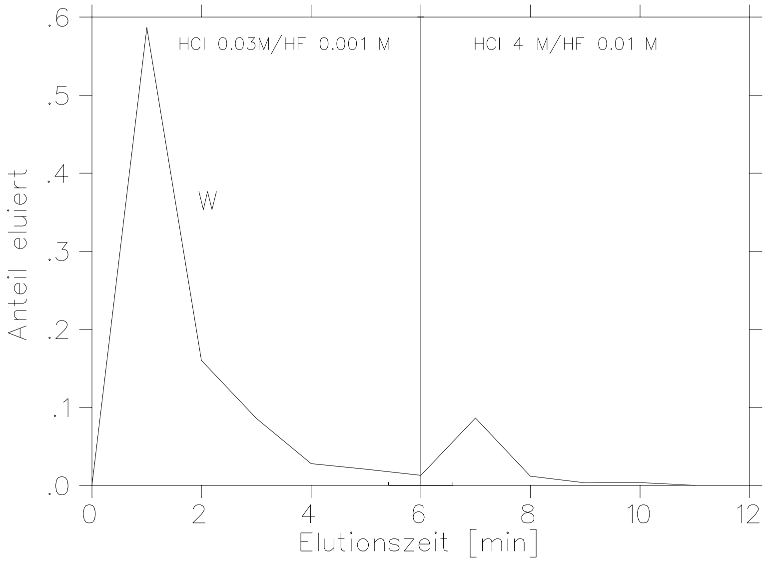

Abbildung 7: Elution von W von AG50WX8

Elution von W unter reduzierenden Bedingungen W(VI) wurde mit 0.001 M HF in einem Mischgefäß mit 0.3 M HCl/0.08 M Cr^{2+} in einem Verhältnis von 7:1 zusammengebracht [9]. Von dort wird die Lösung auf eine mit 0.03 M HCl/0.001 M HF vorkonditionierte Kationenaustauschersäule (Dowex AG50WX8) aufgebracht. W(VI) läuft ohne Verzögerung durch die Säule hindurch, W(III) würde von der Säule festgehalten. Mit 4 M HCl / 0.01 M HF wird die Säule anschließend gestrippt; unter diesen Bedingungen werden sowohl W(VI) als auch reduzierte Anteil eluiert.

[9] resultierende Lösung 0.01 M Cr^{2+}/0.027 M HCl

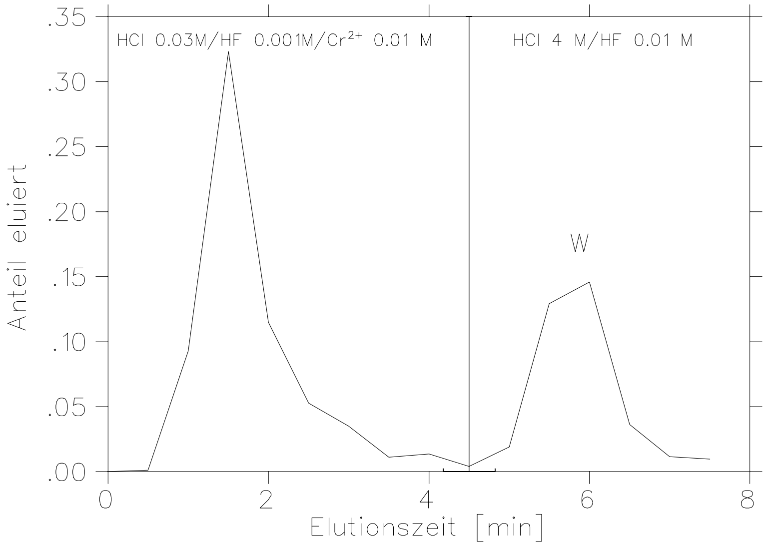

Abbildung 8: Elution von W unter reduzierenden Bedingungen

Wie aufgrund der Potentiale zu erwarten, ist W (teilweise) reduziert worden: W(VI) läuft als anionischer oder neutraler Komplex glatt durch den Austauscher hindurch, reduziertes W(III) bleibt als W^{3+} auf der Säule fixiert und kann erst mit 4 M HCl eluiert werden (Abbildung 8). Auch vierwertiges W bzw. Sg(IV) würde erst mit 4 M HCl eluiert werden.

Zu beachten ist, daß der W(VI)-Peak ein ausgeprägtes tailing zeigt, da das Mischgefäß gegenüber dem Elutionsvolumen recht groß ist. Auch tritt häufig ein zweiter kleiner Peak in der an sich reduzierten Fraktion auf; einerseits können das Reste des tailings sein, andererseits ist es möglich, daß das sechswertige Wolfram geringfügig in der Apparatur absorbiert wird und erst mit der stärkeren Säure eluiert werden kann [57].

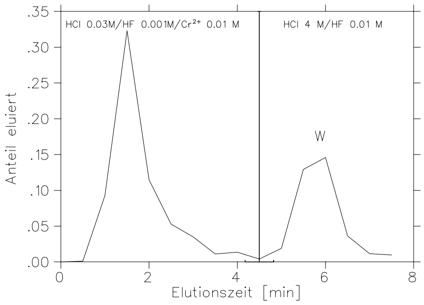

Abbildung 9: Elution von W nach 1 min Reaktion

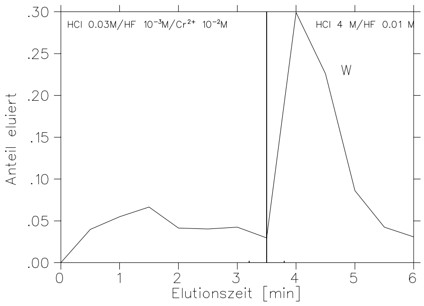

Abbildung 10: Elution von W nach 10 min Reaktion

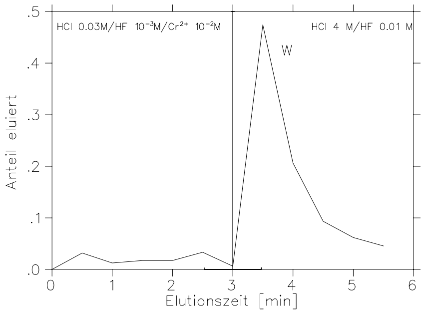

Abbildung 11: Elution von W nach 30 min Reaktion

Kinetik der Reduktion von W mit Cr^{2+} Auch W läßt sich nicht innerhalb einer Minute mit Cr^{2+} reduzieren. Im Gegensatz zur Niob-Reduktion findet sie allerdings in verdünnter Säure statt, es ist also zu erwarten, daß das Reduktionsmittel stabiler ist.

Tatsächlich zeigt sich, daß nach etwa 30 Minuten eine (fast) vollständige

Reaktion erreicht ist. Nach einer Reaktionszeit von 1 Minute befinden sich ca. 40% des Wolframs in der reduzierten Fraktion, nach 10 Minuten über 70% und nach 30 Minuten über 85% (Abbildung 9-Abbildung 12).

Bei der Elutionskurve nach 10 Minuten Reaktion zeigt sich noch ein Rest des typischen W(VI)-Peaks in der 1.5-Minuten-Fraktion. Nach 30 Minuten scheint die Reduktion abgeschlossen, jedoch wird permanent eine kleine Menge an W eluiert. Möglicherweise handelt es sich um Verdrängungseffekte durch Cr^{3+}-Ionen oder Ta^{5+}-Ionen.

Eine Auftragung der reduzierten Anteile von W gegen die Reaktionszeit zeigt Abbildung 12:

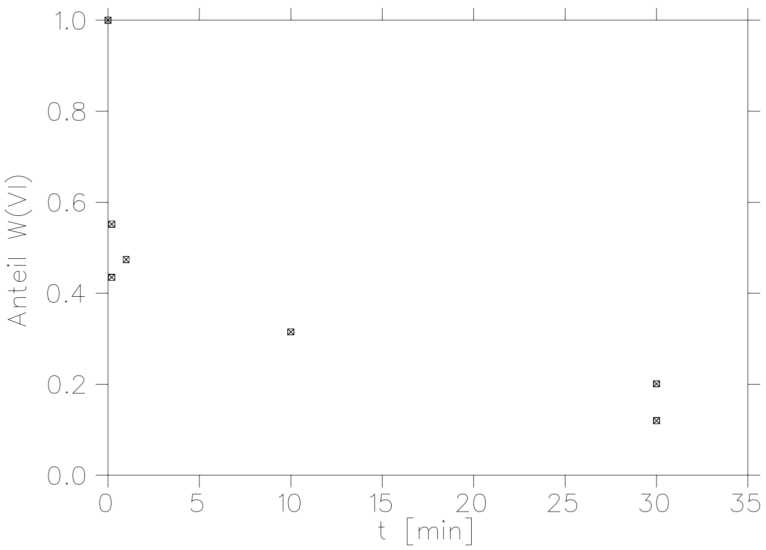

Abbildung 12: Kinetik der W-Reduktion mit Cr^{2+}

Auch hier scheint die Reaktion zuerst sehr schnell fortzuschreiten und dann langsamer zu verlaufen. Dies ist aber vermutlich ein Trugschluß. Aufgetragen sind ja nicht die wirklich reduzierten Anteile, sondern die Anteile von W in den Fraktionen, in denen reduzierte Anteile zu erwarten sind. Wie oben gezeigt, sind aber diese Werte für kleine Reaktionszeiten tendentiell zu hoch, da sich ein gewisser Anteil an W auch in den „reduzierten" Fraktionen befindet, auch wenn definitiv keine Reaktion stattgefunden hat. Das bedeutet, daß bei kurzer Reaktionszeit der W(VI)-Anteil nach oben korrigiert werden muß. Dieser Anteil könnte leicht 20% betragen, wenn eine kurze Elutionszeit gewählt ist, so daß das tailing weit in die „reduzierten" Fraktionen hineinreicht.

Für lange Reaktionszeiten wiederum sind die „reduzierten" Anteile offenbar zu hoch, da offenbar die Reaktion nach 30 Minuten beendet ist, aber trotzem etwa 10% des Wolframs eluiert wird.

Mit diesen Annahmen läßt sich die Graphik qualitativ korrigieren. Zu den Meßwerten wurde aufgrund der oben gemachten Annahmen eine Gerade $y = 0.2 - 0.01 \cdot x$ addiert.

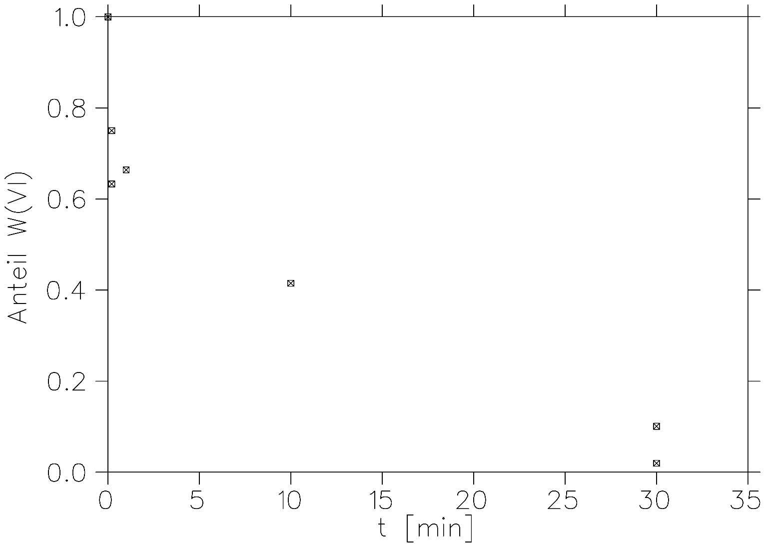

Abbildung 13: korrigierte Kinetik

So ergibt sich ein glaubwürdigeres Bild vom tatsächlichen Reaktionsverlauf. Quantitative Aussagen lassen sich aber mit dieser Methode kaum gewinnen.

Eine (untere) Abschätzung der Reaktionskonstante durch Messung der durchschnittlichen Steigung des Graphen der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt:

$$\frac{\partial [W(VI)]}{\partial t} = -0.16 \frac{M}{s} [W(VI)][Cr^{2+}]$$

Im Hinblick auf ein analoges Reduktionsexperiment mit Transactiniden, in diesem Falle Element 106, ist die Situation recht entmutigend: Falls die Kinetik auch dort ähnlich langsam sein sollte, wäre es sehr schwer, signifikante Aussagen zu erhalten:

Falls in der reduzierten Fraktion keine Atome auftauchen, ist unmöglich zu unterscheiden, ob die Reaktion aus thermodynamischen oder aus rein kinetischen Gründen (noch) nicht stattgefunden hat. Falls hingegen in der reduzierten Fraktion ein Atom auftaucht, besteht nach obiger Abschätzung eine Chance von 20% dafür, daß dieses eluiert wurde, obwohl es nicht reduziert ist. Diese Trennung ist noch verbesserungsbedürftig; Hauptursache ist allerdings die Größe des Mischgefäßes, die sich leicht minimieren läßt. Auch hier konnten frühere Ergebnisse [25] zur Reduktion von Molybdän und Wolfram mit Cr^{2+} nicht vollständig reproduziert werden. Leider fehlen in [25] jegliche Angaben zur Zeitdauer der Reduktionsexperimente.

5.3 Darstellung von $SmCl_2$

5.3.1 Die Darstellungsmethoden von $SmCl_2$

Clifford [8] und Mikheev [38] verwenden Magnesium als Reduktionsmittel in saurer wäßrig-ethanolischer bzw. rein ethanolischer Lösung. Mit diesen Methoden wurden Vorversuche mit kleinen Mengen durchgeführt (entsprechend den Literaturangaben). Im beiden Fällen wurden kleine Mengen von $SmCl_2$ erhalten. Im ersteren Fall lagert sich das Produkt auf den zur Reduktion dienenden Magnesiumspänen ab. Eine Abtrennung wird in der Literatur nicht beschrieben und erscheint bei den vorliegenden Mengen schwierig.

Bei der Methode nach Mikheev löst sich das Magnesium nach einiger Zeit auf. Im vorliegenden Fall entstand eine gelartige Masse, die sich erst nach Zugabe von weiterem Lösungsmittel zentrifugieren ließ. Die Ausbeute erscheint sehr klein. Die Ursache hierfür liegt möglicherweise in der Verwendung trockenen Trichlorids, das mit Ethanol eine Art Gel bildet. Ein solches Gel behindert natürlich die Beweglichkeit jeglicher an der Reaktion beteiligten Teilchen und ist wahrscheinlich auch für die niedrigen Ausbeuten verantwortlich.

Die Darstellung nach Bärnighausen [2],[3] aus der Vakuumsublimation von $SmCl_3$ erschien attraktiver und zunächst praktikabel. In Abwandlung der Reaktionsführung wurde bereits wasserfreies $SmCl_3$ eingesetzt. Die Reaktion bei 800°C ergab kein Produkt, das weißgelbe Trichlorid war lediglich aus dem Porzellanschiffchen an die Wand des Quarzrohres sublimiert. Vermutlich lag die Ursache im Temperaturgradienden des Ofens: Das Material sublimiert aus dem heißen Schiffchen und trifft sofort wieder auf die relativ kalte Quarzwand, wo es desublimiert, ohne zu reagieren. Daher wurde ein weiteres Mal auf 1000°C erhitzt.

Etwa 40% des eingesetzten Trichlorids sind in Kristalle einer Größe von mehreren Millimetern umgesetzt (s.Anhang S.54). Teils sind die Kristalle rostrot, fast schwarz, teils sehr hell. Das läßt auf einen Restanteil von Trichlorid schließen. Die Kristalle lösen sich unter Wasserstoffbildung in Wasser und verursachen kurz eine rötliche Färbung. Auch die Intensität dieser Färbung läßt darauf schließen, daß das Produkt nicht so rein ist wie in der Literatur beschrieben.

Ein zweiter Ansatz mit 5g Edukt ergab jedoch kaum Ausbeute (wenige mg), vermutlich wiederum wegen des Temperaturgradienten im Ofen. Ein vollständiger Umsatz wäre möglicherweise mit entsprechender Reaktionszeit von einigen Tagen möglich gewesen.

Schließlich wurde doch auf die vergleichsweise aufwendige Methode nach Rossmanith [49] zurückgegriffen, bei der das Trichlorid in THF mit Naphtalinlithium reduziert wird. Hier wurde auf Anhieb eine Ausbeute von über 70% erzielt, das Produkt fällt als feines, intensiv rotbraunes Pulver an. Bei Wiederholung des Experiments unter leicht modifizierten Bedingungen wurde eine Ausbeute von 91% erhalten. Ausführliche Schilderungen der Experimente befinden sich im Anhang.

5.3.2 Eigenschaften von $SmCl_2$ in Lösung

Mit dem dargestellten $SmCl_2$ wurden verschiedene Lösungsversuche unternommen. Anfängliche Lösungsversuche ergaben stark unterschiedliche Zerfallszeiten von wenigen Sekunden bis zu einigen Minuten, bis sich die bordeauxrote Lösung entfärbte, bei höheren Konzentrationen unter starker Wasserstoffentwicklung. In der Literatur war die genaueste Angabe für eine Lösung von 150 mg/50 ml 5-7 Minuten bis zur Entfärbung [49].

Reproduzierbare Zerfallszeiten wurden erhalten, wenn wie folgt vorgegangen wurde: $SmCl_2$ wird in ein Reagenzglas eingewogen. Dieses wird mit Ar aufgefüllt. Millipore-Wasser wird aus der Spritzflasche möglichst ohne Verwirbelungen zu erzeugen zugegeben (Starkes Schütteln beschleunigt den Zerfall). Mit so hergestellten Lösungen wurde die Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration untersucht.

Beispielhaft sei hier die photometrische Messung einer Lösung von 2.4 g/l ($\approx$ 0.011 M) $SmCl_2$ (bei 400 nm) gezeigt (Abbildung 14).

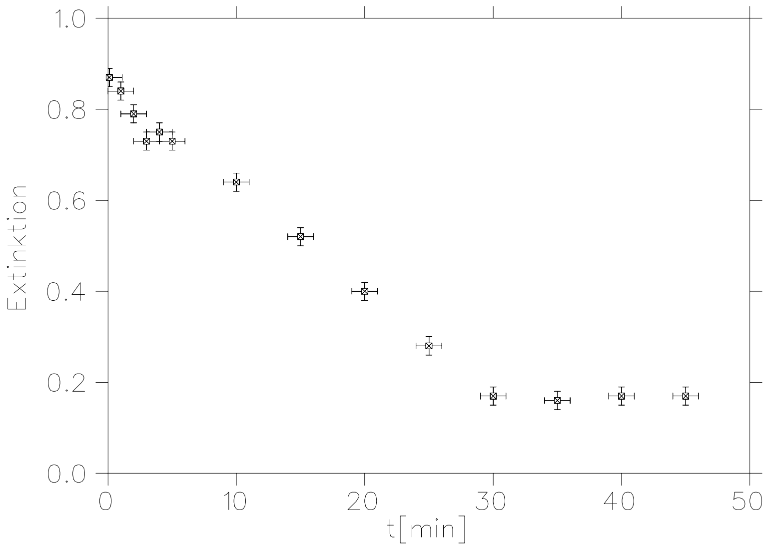

Abbildung 14: Photometrische Messung des Zerfalls von $SmCl_2$ in wäßriger Lösung

Man erkennt deutlich einen linearen Abfall, der nach etwa 30 Minuten endet. Legt man das Lambert-Beersche Gesetz zugrunde

$$E = \varepsilon c d$$

(Extinktion E, Extinktionskoeefizient ε, Konzentration c, Schichtdicke d), so läßt sich folgern, daß die Konzentration an Sm^{2+} linear abnimmt. Die Ex-

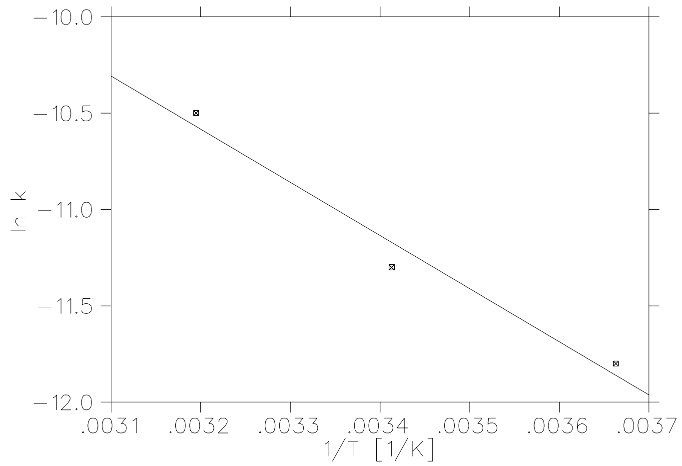

Abbildung 15: Arrheniusplot für den Zerfall von Sm^{2+} in wäßriger Lösung

tinktion fällt nicht auf 0 ab, da kleine Blasen (Wasserstoff) in der Lösung Licht streuen.

Temperaturabhängigkeit des Zerfalls von $SmCl_2$ Es wurden Lösungen von je 12 mg ($\pm 1mg$) $SmCl_2$ in 5 ml H_2O hergestellt und die Zeit bis zur vollständigen Abnahme der blutroten Färbung der Lösung bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Temperatur [°C]	0	20	40
Zerfallszeit [min]	25	15	7

Man sieht deutlich die Zunahme der Stabiltität bei sinkender Temperatur.

Trägt man in einem Arrheius-Plot $ln(k)$ gegen $\frac{1}{T}$ auf (Abbildung 15), erhält man als Steigung eine Abschätzung der Aktivierungsenergie des Zerfallsprozesses:

Die Regressionsgerade hat eine Steigung von $m = -2760K$ $(= \frac{E_a}{R})$, daraus erhält man:

$$E_a = 2760 \cdot 8.31 = 22.9 \frac{kJ}{mol}$$

Konzentrationsabhängigkeit des Zerfalls von $SmCl_2$ Es wurden verschiedene Konzentrationen an $SmCl_2$-Lösung hergestellt und die Zeit bis zur vollständigen Entfärbung bei 20°C gemessen (Abbildung 16).

Man erkennt einen deutliche Abnahme der Stäbilität mit zunehmender Konzentration.

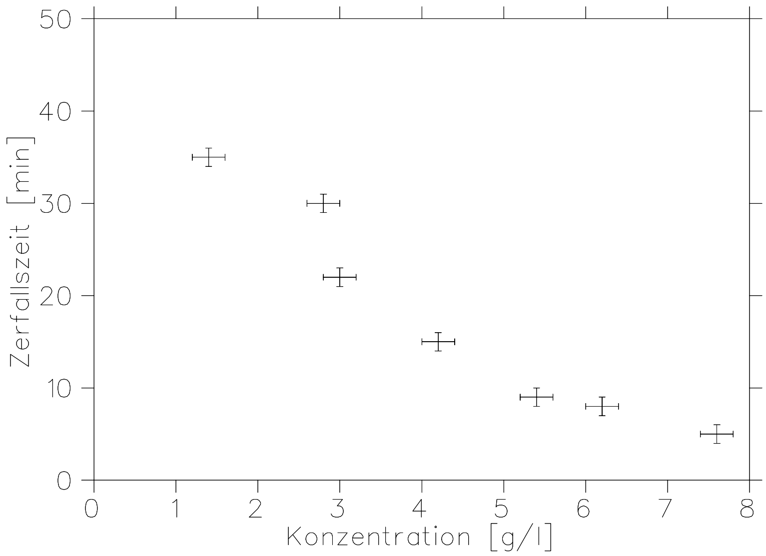

Abbildung 16: Abhängigkeit des Zerfalls von Sm^{2+} in wäßriger Lösung von der Konzentration

Sonstige Abhängigkeiten des Zerfalls von $SmCl_2$ Es wurden jeweils 12 mg $SmCl_2$ in 5 ml H_2O gelöst und die Zeit bis zur Entfärbung bei 0°C gemessen. Zum Vergleich wurde auch unter Ar rückflußgekochtes H_2O und mit Tetraphenylbornatrium ($NaBPh_4$, 12 mg/5 ml) versetztes H_2O verwendet:

Lösungsmittel	Zerfallszeit [min]
H_2O	26
	40
H_2O(Ar)	17
	23
H_2O($NaBPh_4$)	21
	28

Unter Ar ausgekochtes H_2O brachte keine signifikante Änderung der Stabilität. Tendentiell beschleunigt sich der Zerfall sogar. Offenbar ist also der Sauerstoffgehalt des Wassers nicht die entscheidende Größe. Möglicherweise beschleunigt das Vorhandensein von Ionen jeglicher Art den Zerfallsprozeß. Dies würde die konstante Zerfallsrate, den beschleunigten Zerfall bei höherer Konzentration und die Haltbarkeit in Millipore-Wasser erklären. Auch wäre plausibel, daß die in der Literatur (mit einfachem destillierten Wasser (?) erhaltenen) angegebenen Werte kleiner sind.

Mikheev erwähnt die Stabilisierung von Sm^{2+} mit $NaBPh_4$ „um den Faktor 50 bis 100“ [42]. Auch dies konnte nicht nachvollzogen werden. Die Originalpublikation war leider unzugänglich, es kann aber gemutmaßt werden, daß keine kinetische, sondern eine thermodynamische Stabilität (in einem Cokristallisationsprozeß) bestimmt wurde.

5.4 Darstellung von $TmCl_2$

Die Isolierung vom $TmCl_2$ analog derjenigen von $SmCl_2$ gelang nicht (s. Anhang). Allerdings wäre wohl auch nicht zu erwarten, daß Tm^{2+} in wäßriger Lösung stabilisiert werden kann [18].

5.5 Reduktionsexperimente mit Sm^{2+}

Die für die Reaktion benötigte Sm^{2+}-Lösung wurde jedesmal für den Versuch frisch hergestellt: etwa 60 mg $SmCl_2$ wurden in eine PE-Flasche abgewogen (nicht in der Inertgasbox(!)), die Flasche gut mit Ar aufgefüllt, vorsichtig 30 ml Millipore-Wasser hinzugegeben und nur leicht geschwenkt (nicht geschüttelt). Die Flasche wurde in Eiswasser gestellt. Die charakteristische dunkelrote Farbe war in Einzelfällen noch nach mehr als einer Stunde zu sehen. Im Falle des Reduktionsversuchs mit Nb wurde eine doppelt so hohe Konzentration angesetzt und die dadurch kürzere Zerfallszeit in Kauf genommen.

5.5.1 Reduktionsversuch von Zr/Nb mit Sm^{2+}

Die Aktivität wurde mit 12 M HCl im Mischgefäß mit 0.02 M Sm^{2+}-Lösung im Verhältnis 5:1 gemischt[10]. Aus dem Mischgefäß wurde die Lösung über die mit 10 M HCl vorkonditionierte Anionenaustauschersäule (AG1X8) gepumpt. Der zweite Elutionsschritt erfolgte mit 1 M HCl, um die Säule zu strippen.

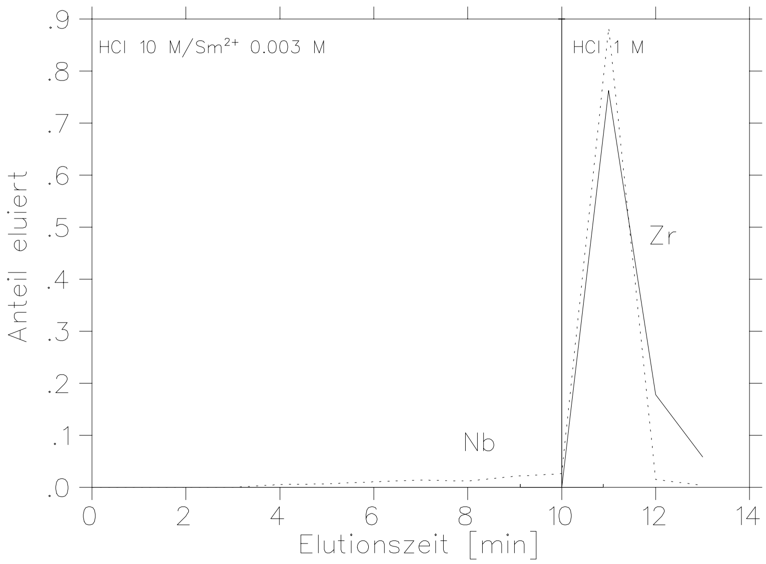

Abbildung 17: Reaktion von Zr/Nb mit Sm^{2+}; Säulenmaterial AG1x8, Säulengröße 25·1.7 mm

Die Elutionskurve (Abbildung 17) zeigt, daß offenbar nur ein Bruchteil des Nb reduziert worden ist (ca. 10%), obwohl aufgrund der Normalpotentiale eine Reduktion zu erwaren wäre. Dies stützt die Hypothese, das starke Reduktionsmittel in hochmolarer HCl nicht beständig genug sind. Dies gilt für Sm^{2+}

[10] resultierende Lösung 10 M HCl/0.0033 M Sm^{2+}

als stärkeres Reduktionsmittel erst recht, so daß der reduzierte Nb-Anteil noch kleiner ist als im Falle der Verwendung von Cr^{2+}.

5.5.2 Reduktion von ^{178}W mit Sm^{2+}

Die Aktivität wurde mit 0.03 M HCl/0.001 M HF in das Mischgefäß gespült und dort im Verhältnis 1:1 mit der 0.01 M Sm^{2+}-Lösung gemischt[11]. Die Mischung wurde über eine mit 0.015 M HCl/0.0005 M HF vorkonditionierte Säule gepumpt. Der zweite Elutionsschritt zum Strippen der Säule erfolgte mit 4 M HCl/0.01 M HF.

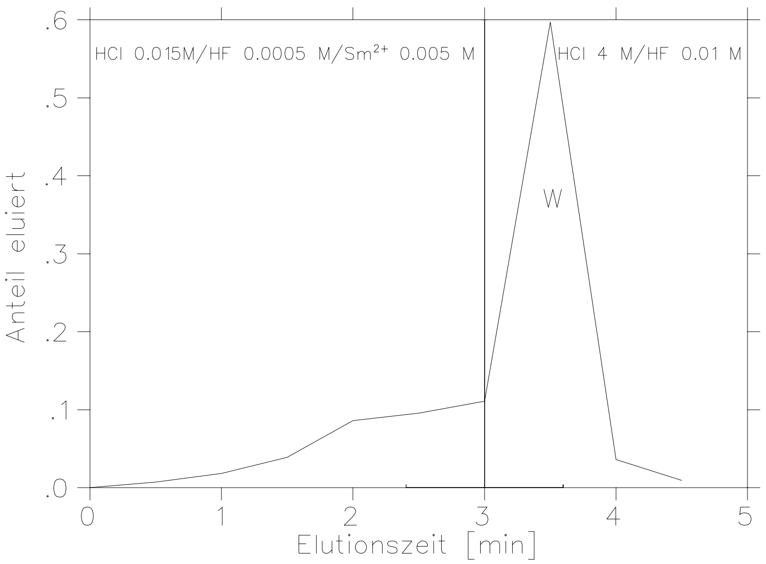

Abbildung 18: Reduktion von W mit Sm^{2+}; Säulenmaterial Dowex AG50Wx8, Säulengröße 25·1.7 mm

Wie Abbildung 18 zeigt, ließ sich W, wie aufgrund der Normalpotentiale zu erwarten, von Sm^{2+} reduzieren. Im Gegensatz zur Verwendung von Cr^{2+} ist hier jedoch die Kinetik so günstig, daß nach dem Durchlauf durch das Mischgefäß W quantitativ reduziert ist, also nach einer durchschnittlichen Reaktionszeit von etwa einer Minute. Daraus ergäbe sich eine k-Abschätzung:

$$k > 3.3\frac{M}{S}$$

Das langsame Ansteigen der Aktivität mit dem Elutionsvolumen erklärt sich wahrscheinlich aus Verdrängungseffekten, da ja die verwendete W-Lösung nicht

[11] resultierende Lösung 0.015 M HCl/0.0005 M HF/0.005 M Sm^{2+}

trägerfrei[12] ist. Dieser Effekt kam während der Durchführung der Arbeit immer stärker zum Tragen, da ja der Anteil an aktivem Wolfram ständig abnahm ($t_{1/2} = 22d$). Daß es sich tatsächlich um reduzierte Spezies handelt, erkennt man daran, daß W(VI) ein deutliches Peakmaximum in der 1.5-Minuten Fraktion haben müßte.

Ein weiterer Beleg dafür, daß es sich um einen Verdrängungseffekt handelt, ist, daß er sich deutlich vermindert, wenn eine Säule höherer Kapazität benutzt wird (Abbildung 19):

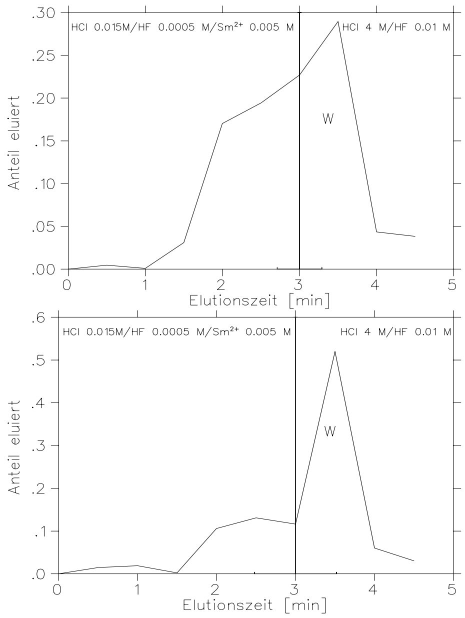

Abbildung 19: W-Reduktion mit 25 mm Säule und 75 mm Säule

5.5.3 Reduktion von ^{99}Mo mit Sm^{2+}

Die Versuche mit Molybdän wurden analog denen mit Wolfram durchgeführt: Die Aktivität wurde mit 0.03 M HCl/0.001 M HF in das Mischgefäß gespült und dort im Verhältnis 1:1 mit der etwa 0.01 M Sm^{2+}-Lösung gemischt[13]. Die Mischung wurde über eine mit 0.015 M HCl/0.0005 M HF vorkonditionierte Säule gepumpt. Der zweite Elutionsschritt zum Strippen der Säule erfolgte mit 4 M HCl/0.01 M HF. Molybdän verhält sich völlig analog zu Wolfram.

Auch hier wurden die oben beschriebenen Verdrängungseffekte beobachtet und deswegen mit 75 mm Säulen gearbeitet. Da hier jedoch mit frisch erzeugter

[12] Das Ta-Material des Targets war nicht abgetrennt, s. Anhang

[13] resultierende Lösung 0.015 M HCl/0.0005 M HF/0.005 M Sm^{2+}

Aktivität gearbeitet wurde, war mit einem günstigeren Verhältnis Aktivitätsmenge/Trägermenge [14] zu rechnen.

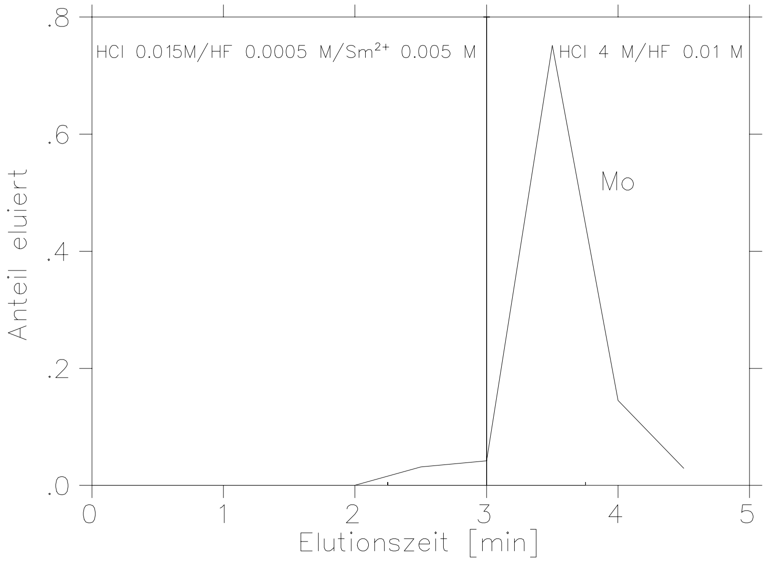

Abbildung 20: Reduktion von Mo mit Sm^{2+}

Wie zu erwarten, ließ sich auch Mo mit Sm^{2+} quantitativ reduzieren (Abbildung 20). Die Reduktion verläuft ebenso schnell wie diejenige von W, d.h. sie ist nach 1 Minute vollständig. Eine untere Grenze für k wäre demnach wie bei W:

$$k > 3.3 \frac{M}{S}$$

[14] auch hier enthält die Lösung noch Material des Targets, das abgetrennt werden könnte, s. Anhang

5.5.4 Kinetik der Reduktion von W/Mo mit Sm^{2+}

Zur genaueren Untersuchung der Kinetik der Reduktionen mit Sm^{2+} wurde das Mischgefäß aus der Apparatur ausgebaut, sodaß die Reaktionszeit sich auf die Zeit beschränkt, die die Lösungen brauchen, um durch die Leitung bis zur Säule zu fließen, das sind bei den gegebenen Verhältnissen etwa 6 Sekunden.

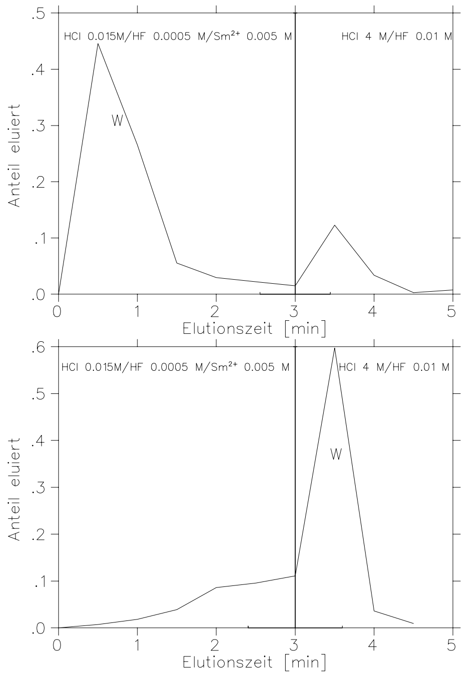

Abbildung 21: Reaktionskinetik oder Mischungskinetik? Elution von W nach 6 Sekunden Reaktionszeit bei möglicherweise ungenügender Durchmischung und nach 60 Sekunden

Es zeigt sich, daß überraschenderweise nur etwa 20% des W reduziert sind (Abbildung 21). Allerdings ist möglich, daß die unvollständige Reaktion damit zusammenhängt, daß die Mischung von W(VI) und Reduktionsmittel ungenügend ist, weil im Aufbau weder Mischgefäß noch Rührer vorhanden waren.

Um zu untersuchen, ob die Reduktion tatsächlich eine Kinetik im Bereich einer Minute besitzt, oder ob bloß unvollständige Durchmischung vorlag, wurde ein zweites Mischgefäß konzipiert, das nur etwa 300 μl größer ist als der Rührfisch. Dies hätte eine Reaktionszeit von etwa 20 Sekunden zufolge. Handelt es sich bei der unvollständigen Reaktion um einen Mischungseffekt, so sollte die Reaktion auch im kleinen Mischgefäß vollständig ablaufen. Handelt es sich um einen kinetischen Effekt, sollte im kleinen Mischgefäß ein deutlich geringerer Anteil reduziert werden.

Ein kleineres Mischgefäß hat zudem zwei weitere Vorteile: Erstens nimmt das tailing der Elutionskurve ab, da das Mischgefäß schneller geleert wird. Das bedeutet, daß das Maximum des Elutionspeaks zu kürzeren Elutionszeiten hin verschoben wird. Zweitens sollte auch eine deutlich verringerte Halbwertsbreite resultieren.

Zunächst wurde die Charakteristik des Mischgefäßes bestimmt. Dazu wurde W-Aktivität unreduziert über die Austauschersäule geschickt. Der Elutionspeak wurde mit Elutionspeaks des großen Mischgefäßes und dem Elutionspeak ohne Mischgefäß verglichen.

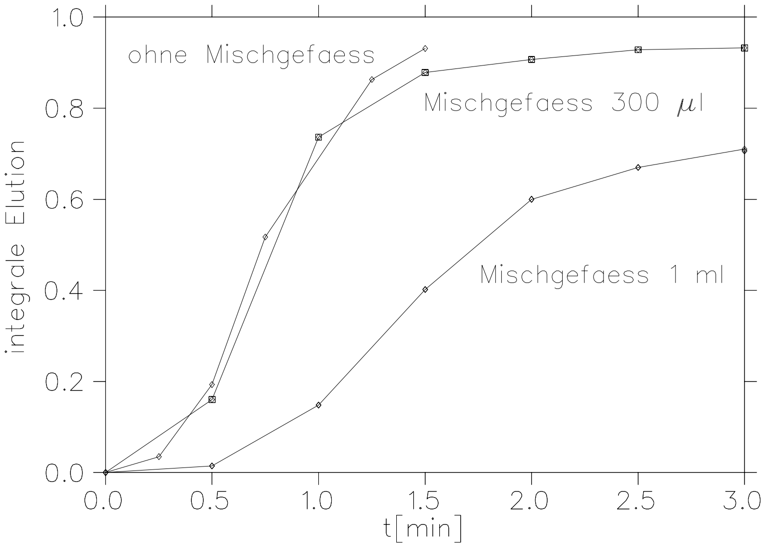

Abbildung 22: Integrale Elution mit verschiedenen Mischgefäßen

Man erkennt an der Auftragung der integralen Elution (Abbildung 22) schnell die steil ansteigenden Kurven der ohne Mischgefäß bzw. mit kleinem Mischgefäß aufgenommenen Werte. Man beachte, daß beide schnell auf über 90% steigen. Das bedeutet eine wesentlich bessere Trennung als beim großen Mischgefäß und rechtfertigt einen Wechsel des Elutionsmittels bereits nach 2 Minuten bei deutlicherer Trennung.

Aus Differenzierung der integralen Elutionsverläufe wurden idealisierte Elutionskurven (Abbildung 23) gewonnen. Hier erkennt man , daß die Halbwertsbreite und das tailing beim kleinen Mischgefäß viel weniger ausgeprägt sind. Die Elutionskurve des kleinen Gefäßes ist praktisch identisch mit der Elutionskurve ohne Mischgefäß. Dies war zu erwarten: Wird das Experiment ohne Mischgefäß durchgeführt, so ergibt sich trotzdem ein Aufgabevolumen von 200 μl[15]. Das

[15] Das Volumen der Aufgabeschleife für die Aktivität beträgt ca. 100 μl, bei einer Mischung 1:1 mit Sm^{2+}-Loßung resultiert also ein Aufgabevolumen von 200 μl.

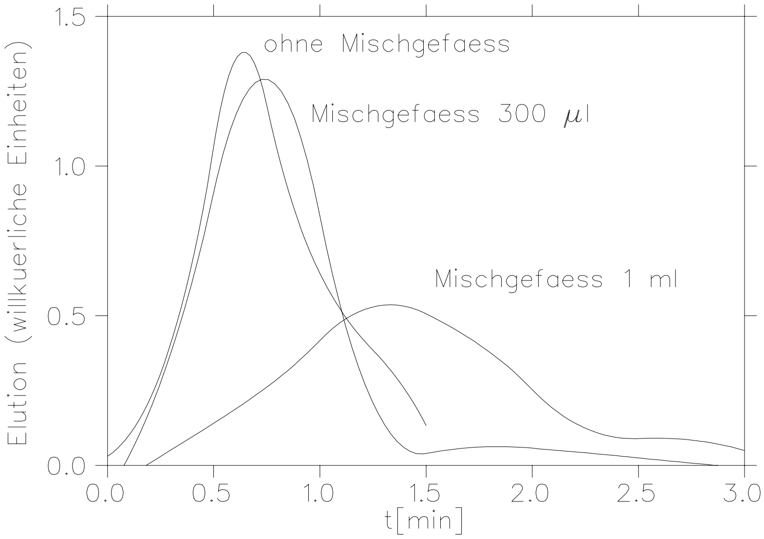

Abbildung 23: Idealisierte Elutionskurven für verschiedene Mischgefäße

kleine Mischgefäß ist nur geringfügig größer.

Abschätzung von k für die Reduktion von Mo/W mit Sm^{2+} Da nach einer Elutionszeit von nur zwei Minuten über 90% des nicht reduzierten Mo oder W eluiert sein sollten, wurde im abschließenden kinetischen Experiment hier das Elutionsmittel gewechselt.

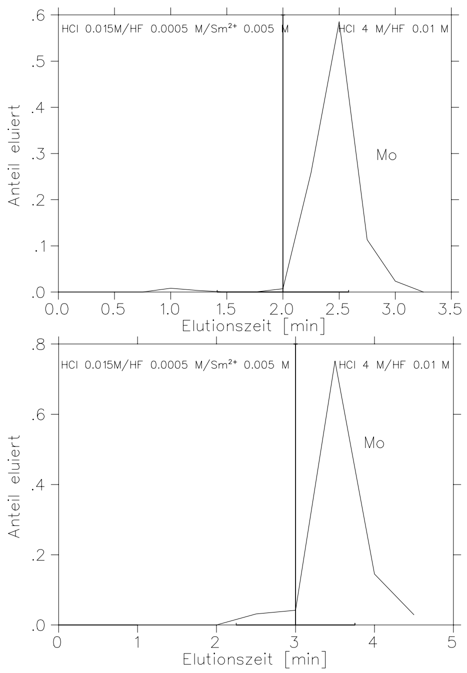

Abbildung 24: Elution von Mo nach einer Reaktionszeit von 20 bzw. 60 Sekunden

Der Vergleich der Elutionskurven nach ca. 20 s Reaktionszeit (kleines Mischgefäß) bzw. 60 s (großes Gefäß) zeigt, daß beide praktisch identisch sind. Daraus folgt, daß die Reaktion auf jeden Fall nach 20 Sekunden abgeschlossen ist, und zwar sowohl im Falle des Mo wie auch des W. Die Beobachtungen legen nahe, daß die Reaktion im Prinzip spontan stattfindet, sofern eine ausreichende Durchmischung vorliegt.

Die untere Grenze für den Wert von k wäre bei einer angenommenen Reaktionszeit von 20 s:

$$k > 10\frac{M}{s}$$

Die Reaktion ist also mindestens um den Faktor 60 schneller als die analoge Reduktion mit Cr^{2+}.

5.6 Reduktionen in ethanolischer Lösung

Eine Möglichkeit zur Anwendung stärkerer Reduktionsmittel wäre, ein anderes Lösungsmittel zu wählen, etwa Ethanol. Dies würde eine umfangreiche Modifizierung bedeuten. Im speziellen Falle der Verwendung von Sm^{2+} besteht außerdem das Problem, das kein Lösungsmittel außer Wasser bekannt ist, das eine ausreichende Menge an Sm^{2+} ohne Verwendung eines Komplexbildners löst.

Testweise wurden auch die verwendeten aktiven Proben Lösungsversuchen unterzogen: Zr/Nb-Lösung und W-Lösung wurden eingedampft. Das Eindampfgefäß wurde zuerst mit 100 μl Ethanol, dann mit 100 μl H_2O ausgespült. Die Aktivitäten in den Lösungen wurden bestimmt. Es zeigte sich, daß sich über 85% der Zr/Nb-Aktivität und über 99% der W-Aktivität in der wäßrigen Phase befanden. Der niedrige Anteil im Falle von W erklärt sich wahrscheinlich daraus, daß das Material nicht trägerfrei ist und der Träger sich in Ethanol nur unzureichend löst. Wie zu erwarten, lösen sich die ionischen Verbindungen schlechter in Ethanol als in Wasser.

Daraufhin wurden keine weiteren Versuche zur Übertragung der Reduktionen in ethanolisches Medium unternommen, da der Umgang mit Sm^{2+} in wäßriger Lösung einfach erscheint gegenüber den zahlreichen Schwierigkeiten bei der Arbeit im ethanolischen Systems. Insbesondere für ein ARCA-Experiment wäre das Lösungsverhalten in Ethanol äußerst hinderlich.

6 Diskussion und Ausblick

6.1 Bewertung der Reduktionsversuche im allgemeinen

6.1.1 Darstellung und Handhabung von $SmCl_2$

Darstellung und Handhabung von $SmCl_2$ erscheinen vergleichsweise unkompliziert. Damit steht ein Reduktionsmittel zur Verfügung, das zumindest 106^{6+} reduzieren können sollte.

Damit scheint das Potential der zweiwertigen Seltenerdverbindungen ausgereizt. Tm^{2+}, das Ion mit dem nächstniedrigeren Potential, läßt sich nur mit weit höherem Aufwand darstellen; daß eine Tm^{2+}-Lösung in Wasser stabilisiert werden könnte, erscheint utopisch, da das Reduktionspotential (-2.2 V) noch deutlich unter dem des offenbar metastabilen Sm^{2+} liegt. Insofern würde man hier wieder auf die Schwierigkeiten stoßen, die beim Übertrag des experimentellen Aufbaus in ein wasserfreies System auftreten. Sm^{2+} ist Cr^{2+} als Reduktionsmittel überlegen. Die Ursache hierfür kann im Unterschied des Standardpotentials liegen; eine mögliche Begründung könnte aber auch sein, daß Sm^{2+} als im HSAB-Konzept „weichere" Säure in einem inner-sphere-Prozeß leichter ladungstragende Liganden austauscht als Cr^{2+}.

6.1.2 Reduktionsexperimente mit Gruppe 5

Die Vorversuche mit Nb zeigen, daß mit einem analogen Aufbau ein Reduktionsversuch mit dem superschweren Element 105 keine Reduktion erzielt werden kann. Es erscheint evident, daß die hohe Säurekonzentration, die das Aufbringen auf den Kationenaustauscher erfordert, die Existenz starker Reduktionsmittel verhindert. Es sind zuviele Hydroniumionen vorhanden, so daß die Entstehung von H_2 gegenüber der Reduktion von Nb(V) stark begünstigt ist.

Die beobachtete lange Retentionszeit der Nb(III)-Spezies macht das Experiment unattraktiv. Da offenbar das dreiwertige Nb nicht glatt durch die Säule hindurchläuft sondern mit dem Austauschermaterial in Wechselwirkung tritt, würde das im Falle eines Transactiniden-Experiments bedingen, daß eine großer Teil der Aktivität wegen der kurzen Halbwertszeit auf der Säule verlorengeht.

Mit dem hier untersuchten System scheint ein Reduktionsversuch mit 105 nicht durchzuführen zu sein. Es müßte zunächst eine Möglichkeit gefunden werden, die Reduktionsreaktion in verdünnter Säure durchzuführen. Ideal wäre ein System wie das für die 6. Gruppe verwendeten, in dem die Aufgabe auf die Säule in verdünnter Säure erfolgt und in dem eine der beiden vorliegenden Oxidationsstufen direkt mit dem Elutionsmittel durch die Säule hindurchläuft. Ein geeignetes System könnte Dowex AG1x8/verdünnte HF sein. Reduzierte Db^{3+}-Ionen würden keine Anionen bilden und durch die Säule hindurchlaufen, nichtreduzierte könnten mit HCl gestrippt werden.

6.1.3 Reduktionsexperimente mit Gruppe 6

Im Falle eines Reduktionsexperiments in der Gruppe 6 scheinen die Verhältnisse günstiger:

Hier existiert ein System, in dem die Aktivität in niedermolarer Säure aufgegeben werden kann. Auch im Falle der langsamen Oxidation mit Cr(II) (Abbildung 12) wird die Reaktion nicht abgebrochen, sondern verläuft offenbar auch beim vorliegenden pH-Wert.

Ein weiterer Vorteil des Kationenaustauschersystems ist, daß die nichtreduzierten Ionen ohne Wechselwirkung durch die Säule hindurchlaufen; die reduzierten werden ohne weitere Verzögerung gestrippt. Dies bedeutet, daß beide Elutionsfraktionen sehr klein sein können. Im Prinzip lassen sich die Volumina durch Verminderung des Aufgabevolumens fast beliebig reduzieren. Damit gehen entsprechend kurze Elutionszeiten einher.

Grundsätzlich ist zu erwarten, daß Sm^{2+} in der Lage sein sollte, 106^{6+} zu reduzieren [45]. Eine offene Frage bleibt die Kinetik. Da ein direkter Bezug zwischen der Potentialdifferenz und der Reaktionsrate nicht gegeben ist, ist durchaus im Bereich des Möglichen, daß die Reaktion auf einem ähnlichen Zeitmaßstab stattfindet wie die Reduktion von Mo und W. Auch wenn aus relativistischen Effekten resultiert, daß Sg^{4+} stabiler sein sollte als Sg^{3+}, ändert das nichts am experimentellen Aufbau, da vierwertige Ionen unter den gegebenen Umständen das gleiche Elutionsverhalten zeigen wie dreiwertige.

6.2 Bewertung im Hinblick auf ARCA

Ein eventuelles 105-Experiment mit ARCA ist nicht ohne weiteres sinnvoll durchzuführen, da das bisher untersuchte Verfahren weder geeignet scheint, Dubnium quantitativ zu reduzieren, noch eine schnelle Trennung von Db(III) und Db(V) zu erreichen. Eine reelle Möglichkeit wäre das AG1x8-System mit verdünnter HF.

Dem Einsatz eines Kationenaustauscherexperiments zur Reduktion von 106 stehen keine großen Hindernisse entgegen. $SmCl_2$ kann vor einem Experiment hergestellt und lang genug aufbewahrt werden. Sm^{2+}-Lösung kann leicht permanent bereitgestellt werden.

Wenn das Aufgabevolumen -wie in ARCA- sehr klein ist, sollten sich auch die Elutionsvolumina auf Werte im Bereich von $200 \mu l$ drücken lassen.

Der folgerichtige nächste Schritt wäre die Reduktion von Wolfram unter online-Bedingungen in ARCA. Diese Versuche sollten auch nochmals mit Cr^{2+} durchgeführt werden. Da ja die Aktivität unter online-Bedingungen per Trägheitsabscheidung in trockenem Zustand anfällt, wäre durchaus möglich, daß die Reduktion auch mit Cr^{2+} schneller verläuft, wenn W(VI) direkt in der Reduktionslösung aufgelöst wird. Auch die Verwendung von Sm^{2+} unter online-Bedingungen könnte dann überpruft werden.

6.3 Mögliche Aussagen und ihre Validität

Das Grundproblem eines Reduktionsexperiments ist die Kinetik: Sollte in einem 106-Experiment keine reduzierten Spezies auftauchen, könnte die Reaktionsgeschwindigkeit so langsam sein wie etwa die Reduktionsreaktionen mit Cr^{2+}, es könnte aber auch bedeuten, daß die Reaktion aus thermodynamischen Gründen nicht stattfinden kann.

Falls ein signifikanter Bruchteil an 106 reduziert werden sollte, kann ein solches Reduktionsexperiment für eine Abschätzung des Redoxpotentials von Seaborgium benutzt werden. Dabei handelt es sich um eine untere Grenze.

Im Falle unvollständiger Reaktion wäre zunächst davon auszugehen, daß die Ursache dafür in der Kinetik zu suchen ist. Das Verhältnis von reduzierten zu nichtreduzierten Ionen läst sich daher nicht für eine Abschätzung des Redoxpotentials von 106 (welches dann in der Nähe desjenigen von Sm^{2+} liegen würde) aufgrund der Nernstschen Gleichnung nutzen. Eine solche Abschätzung müßte von vollendeter Gleichgewichtseinstellung ausgehen, was unter den gegebenen Umständen rein spekulativ wäre.

6.4 Künftige Experimente

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt scheint es nur noch ein Doppelschritt zur Ausführung eines 106-Reduktionsexperiments zu sein:

- Die Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente mit W(VI) und Cr^{2+} bzw. Sm^{2+} in ARCA, das heißt mit online erzeugter W-Aktivität, die mit einem He/KCl-Jet in einer Vertiefung abgeschieden wird.
- Die Übertragung von W auf Element 106.

Falls 106 in einem ARCA-Experiment mit Sm^{2+} (teilweise) reduziert werden kann, wäre von Interesse, ob dieses Ergebnis auch mit anderen Reduktionsmitteln erreicht werden kann. Es kann, wie beschrieben, aus kinetischen Erwägungen heraus, nur eine Abschätzung von unten vorgenommen werden. Da, wie ebenfalls erwähnt, genaue Potential nur schwer angegeben werden können, wäre es sinnvoll, mindestens ein weiteres Reduktionsmittel mit einem Standardpotential zwischen -0.5 V und -1.5 V auszuwählen,z.B. $YbCl_2$.

Sollte 106 nicht vollständig reduziert werden, wäre zu überlegen, welche Möglichkeiten offenstehen, um zu untersuchen, ob es sich um einen kinetischen oder thermodynamischen Effekt handelt. Anbieten würde sich die Variation der Sm^{2+}-Konzentration. Diese kann zwar wegen des Zerfalls nicht beliebig erhöht werden, aber eine gewisse Bandbreite, etwa von 10^{-3} M bis zu 0.03 M, erscheint möglich. Wenn Sg reduziert würde, könnte ein Folgeexperiment darüber Auskunft geben, in welcher Oxidationstufe das Element vorliegt.

7 Danksagungen

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. J.V. Kratz für die persönliche Betreuung und die ständige Diskussionsbereitschaft. W. Paulus danke ich für seine Hilfsbereitschaft „in allen Lebenslagen“ und für die praktische Einführung in den Laborslang („Fupp's paradise“). Bei der Glasbläserwerkstatt und der mechanischen Werkstatt bedanke ich mich für die Fertigung der diversen Reaktionsgefäße. Dem FZ Karlsruhe sowie den Operateuren am TRIGA Mark II sei Dank für die bereitgestellten W- und Mo-Aktivitäten.

A Anhang-Darstellung verwendeter Reagenzien

A.1 Darstellung von Zinkamalgam

Um Zinkamalgam zu erhalten, wurde zu 100 g Zn-Granulat 3 g Hg gegeben. Es wurde so lange geschüttelt, bis kein ungebundenes Hg mehr zu sehen war (5-10 min). Das erhaltene Amalgam wurde bis zur Verwendung unter destilliertem Wasser aufbewahrt.

A.2 Herstellung von Cr^{2+}-Lösung

Die Reduktionslösung wurde folgendermaßen hergestellt [25],[56]:

In einer Schutzgasatmosphäre (Argon in einer Glovebox) wurden 330 mg $CrCl_2$ abgewogen und in 250 ml 0.3 M HCl gelöst, um eine bezüglich Cr^{2+} 0.01 M Lösung zu erhalten (N.B.: Dazu wären 308 mg $CrCl_2$ nötig, die Menge wurde aber etwas erhöht, da der Gehalt auf $CrCl_2$-Gefäß mit „$>$ 90%“ angegeben war). Die erhaltene Lösung war zunächst grünlich, wie auch das $CrCl_2$-Pulver. Auch war die Lösung nicht völlig klar.

An sich sollte $CrCl_2$ farblos sein. Die leicht hellgrüne Farbe und die Konsistenz lassen darauf schließen, daß der hygroskopische Stoff bereits Wasser angezogen hat und teilweise oxidiert ist. Die Lösung wurde in einem Spezialgefäß über etwa 30 g Zn(Hg) aufbewahrt. Das Spezialgefäß zeichnet sich durch einen Überdruckausgleich (wegen sich entwickelnden Wasserstoffs) und eine direkte HPLC-Anschlußmöglichkeit aus.

Nach etwa 24-36 stündigem Stehen unter Argon wurde die Lösung klar und hellblau. Die so erhaltene Lösung wurde teils über mehrere Wochen hinweg aufbewahrt. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff stellt sich innerhalb kurzer Zeit (Minutenbereich) die typische „chromgrüne“ Färbung von Cr(III) ein.

A.3 Ethanolische Cr^{2+}-Lösung

Ethanolische Cr^{2+}-Lösung wurde völlig analog der wäßrigen Lösung hergestellt. Die Farbe ist nicht himmelblau wie die wäßrige Lösung, sondern eher dunkel türkis gefärbt, wie die wäßrige Lösung direkt nach der Wasserzugabe, jedoch klar.

Innerhalb weniger als einer Minute an der Luft stellt sich auch hier die wesentlich dunklere chromgrüne Farbe ein.

A.4 Darstellung O_2-freier HCl

Um O_2-freie HCl darzustellen, wurde zunächst eine übersättigte HCl-Lösung hergestellt. Dies geschah durch etwa zweistündiges Einleiten von Chlorwasserstoff in konzentrierte Salzsäure (milder HCl-Strom durch eine Glasfritte, Magnetrührer). Die so erhaltene Lösung wurde titriert und eine Molarität von $>$ 13 festgestellt.

Diese übersättigte Lösung wurde mit Wasser, welches ebenfalls etwa zwei Stunden von Ar durchblubbert wurde, auf die benötigte Konzentration verdünnt.

A.5 Gewinnung von $^{95}Zr^{4+}/^{95}Nb^{5+}$

200μl der tägerfreien $^{95}Zr/^{95}Nb$-oxalatlösung mit einer Aktivität von etwa 480 kBq wurden in einer Teflonschale vorsichtig bis zur Trocknene eingedampft. 3 Mal wurde in 12 M HCl aufgenommen, abermals eingedampft. Dann wurde ebenfalls 3 Mal mit 5%iger H_2O_2 aufgenommen, um restliche Oxalsäure zu zerstören. Weitere 2-3 Mal wurde in 10% H_2O_2/12 M HCl aufgenommen und eingedampft. (höhere H_2O_2-Konzentrationen führen zu vergleichsweise starker Blasenbildung; platzende Blasen können die Abdampfapparatur kontaminieren). Zuletzt wurde der eingetrocknete Rückstand in 10 M HCl aufgenommen und bis zur Verwendung so aufbewahrt. Diese Aktivitätsmenge reichte für etwa 10 Versuche aus.

A.6 Gewinnung von ^{178}W

^{178}W wurde am Karlsruher Zyklotron aus ^{181}Ta durch Bestrahlung mit Protonen erhalten:

$$^{181}Ta(p,4n) \longrightarrow^{178} Wo$$

Das Target wurde in konzentrierter HCl aufgenommen. Diese Stammlösung wurde vor jedem Einzelversuch eingedampft und in der benötigten Lösung aufgenommen.

Die so hergestellte Lösung war nicht frei von Tantal. Dies stellte zunächst kein Problem dar, da infolge der hohen Aktivität nur sehr kleine Volumnina an Stammlösung verwendet wurden. Bei späteren Versuchen ($t_{1/2} = 22d$) traten Verdrängungsphänomene auf. Für künftige Versuche sollte das Tantal vor dem Elutionsversuch abgetrennt werden.

A.7 Gewinnung von ^{99}Mo

Ein ^{235}U-Target (0.2 mg) wurde im Mainzer TRIGA-Reaktor 6 Stunden lang bestrahlt. Die entstehenden Spaltprodukte wurden dabei in einer dreifachen Lage Aluminiumfolie (10 μm) implantiert. Nach einer Abklingzeit von 12 Stunden wurden diese drei Folien in konzentrierter HCl aufgelöst. Für die Reduktionsversuche von ^{99}Mo wurde nur die Aktivität der targetnächsten Folie verwendet. Vor dem Einsatz in der HPLC-Apparatur wurde die Lösung eingedampft, in H_2O_2 aufgenommen, nochmals eingedampft und in der gewünschten Lösung (0.03 M HCl, 0.001 M HF) aufgenommen. So wurde auch in [25] verfahren. Da im vorliegenden Fall aber zumindest bei den 25·1.7 mm-Säulen Verdrängungseffekte auftraten, sollte Al bei künftigen Versuchen abgetrennt werden, um bessere Ergebnisse zu erhalten.

A.8 Darstellung von methanolischer/ethanolischer HCl

Wie bei der Herstellung von sauerstofffreier HCl wurde HCl-Gas in das entsprechende Lösungsmittel unter Rühren auf dem Magnetrührer eingeleitet. Gegebenenfalls ist Kühlung sinnvoll (bei mehr als 100 ml Lösung). Der HCl-Strom wurde so schwach eingestellt, daß die Blasen sich während des Aufstiegs in der Lösung deutlich verkleinern. Nach etwa 20 Minuten Durchfluß wurden in Ethanol Konzentrationen von etwa 7 mol/l, in Ethanol von ca. 8.5 mol/l bestimmt.

A.9 Herstellung von Sm^{2+}

Zur Darstellung zweiwertiger Halogene der Lanthaniden sind verschiedene Wege beschrieben worden.

Die simplere Methode scheint zunächst die Darstellung in wäßrig-ethanolischer Lösung zu sein [8]. Auch Möglichkeiten mit rein ethanolischer Lösung sind beschrieben worden [38]-[40]. Beide verwenden Mg als Reduktionsmittel im Überschuss, welches entweder teils nicht reagiert und so die Abtrennung des ausfallenden Produkts erschwert. Außerdem liegt die Ausbeute recht niedrig, zwischen 10 und 20 % [39], von Versuch zu Versuch schwankend.

Ein alternativer Weg ist die Vakuumsublimation entweder aus $SmCl_3$ oder aus einem Reaktionsgemisch von Sm und $SmCl_3$. Auch hier wird eine „niedrige Ausbeute“ angegeben [2]. Zudem wird die Reaktion in der Reihe Eu,Yb,Sm und der Reihe I,Br,Cl erschwert [43].

Ein dritter Weg mit Ausbeute von über 90% $SmCl_2$ ist auch beschrieben [49], aber laut Literatur mit aufwendiger Vorbereitung der Lösungsmittel verknüpft.

A.9.1 Sm^{2+} aus wäßrig/ethanolischer Lösung

Diese Vorschrift orientiert sich an [8]. Ca. 100 mg $SmCl_3$ wurden in 30 ml Ethanol gelöst, einige Tropfen HCl zugegeben, etwa 100 mg Mg-Späne hinzugefügt. Es wurde eine Gasentwicklung beobachtet. Auf den Mg-Spänen setzte sich eine kleine Menge brauner Substanz ab. Da [8] keine detaillierte Vorschrift enthält und das Produkt offenbar nicht abgetrennt wurde, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

A.9.2 Sm^{2+} aus ethanolischer Lösung

Die Methode gemäß [38] wurde mehrmals mit mäßigem Erfolg getestet. 0.5 ml 7.5 M HCl (in absolutem Ethanol) wurden zu einer Lösung von 50 mg $SmCl_3$ in Ethanol gegeben. 50 mg Mg-Späne wurden hinzugegeben.

Es ist eine vergleichsweise starke Gasentwicklung zu beobachten. Das Mg verschwindet, es bildet sich eine gelartige Masse.

Nach Zugabe weiteren Ethanols wurde abzentrifugiert. Es wurde eine kleine Menge (schätzungsweise einige mg) rotbraunen Niederschlags erhalten, tendentiell weniger als die angegebene Literaturausbeute [38]. Jedoch wird diese auch als zwischen 10 und 20 % schwankend angegeben [39].

A.9.3 Sm^{2+} aus Vakuumsublimation von $SmCl_3$

Die Methode nach Bärnighausen wurde geringfügig modifiziert.

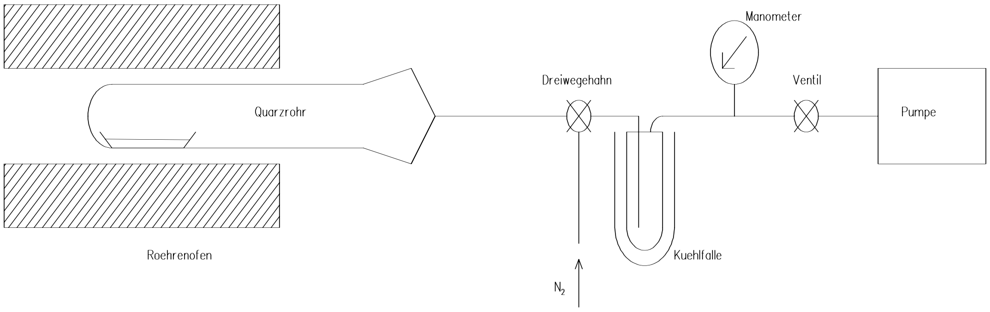

Abbildung 25: Aufbau

Die Apparatur wurde vor Versuchsbeginn dreimal mit N_2 geflutet. Der Innendruck betrug laut Anzeige weniger als 5 mmHg, da ein besserer Vakuumwert aber auch durch direktes Koppeln des Manometers mit der Pumpe keine niedrigere Anzeige erreicht wurde, kann davon ausgegangen werden, daß die Genauigkeit des Manometers unzureichend war und der Druck wahrscheinlich niedriger lag als 100 Pa, vermutlich sogar im Bereich des von der Pumpe zu erzeugenden Minimaldrucks von etwa 1 Pa. Es wurde wasserfreies $SmCl_3$ eingesetzt.

1.Versuch Es wurden 0.320 g $SmCl_3$ verwendet. Nach langsamem Aufheizen auf 200°C innerhalb von 90 Minuten wurde die Temperatur weitere 90 Minuten aufrechterhalten, dann innerhalb von einer halben Stunde auf 880°C erhitzt[16]. Etwa 3 h wurde bei dieser Temperatur belasssen, dann langsam abgekühlt und die Apparatur mit Stickstoff geflutet. Als Reaktionsprodukte ergaben sich einerseits ein schwarzer, feiner sublimierter Niederschlag, vermutlich Samarium, und weißer Niederschlag sowie weiße, teils gelbliche erstarrte Tropfen an der Wand des Quarzrohrs sowie im Porzellanschiffchen, vermutlich Edukt. Die rotbraune Färbung von $SmCl_2$ war nirgends zu finden. Das Verteilungsmuster der Sub-

[16]Die Temperatur wurde etwas höher gewählt, da der von Bärnighausen angegebene Schmelzpunkt von $SmCl_2$ an anderer Stelle als zu niedrig angesehen wird.

stanzen läßt darauf schließen, das der maximale Temperaturwert nur in einem eng begrenzten Teil des Ofens erreicht wurde.

2.Versuch Es wurden 1.157 g $SmCl_3$ verwendet. Nach langsamem Aufheizen auf 200°C innerhalb von 240 Minuten wurde innerhalb von einer halben Stunde auf 800°C erhitzt. Etwa 3 h wurde bei dieser Temperatur belasssen, dann langsam abgekühlt und die Apparatur mit Stickstoff geflutet. Die Reaktionsprodukte erschienen ähnlich wie zuvor. Darüber befand sich recht viel Masse weiterhin im Schiffchen, teils braunschwarz gefärbt. Die rotbraune Färbung von $SmCl_2$ war nicht erkennbar. Daraufhin wurde nochmals für drei Stunden auf 1000°C erhitzt. In der Kühlfalle fanden sich nun einige grüne Cl_2-Kristalle. Im Quarz befand sich nun eine ausgedehnte Zone an der Wand mit roten und rotbraunen Kristallen, außerdem weitere feinverteilte Substanz im vorderen Teil des Quarzrohres (Abbildung 26 „rotbrauner Feststoff").

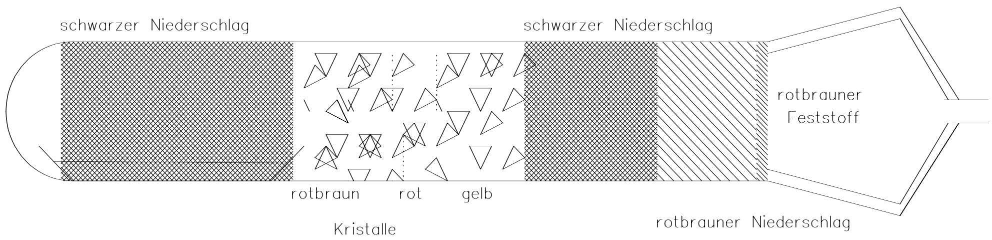

Abbildung 26: zur Darstellung von $SmCl_2$ nach Bärnighausen

Die Apparatur wurde mit Ar geflutet, unter der Ar-Dusche das Quarzrohr mit einem Stopfen verschlossen. Das so gelagerte $SmCl_2$ wurde während des Wochenendes aufbewahrt. Es wurden ca 400 mg der rotbraunen Kristalle erhalten (etwa 30 % Ausbeute). Die Kristalle waren nicht löslich in Ethanol, aber löslich in Wasser, ebenso der feinsublimierte Niederschlag. Eine ausreichende Menge Kristalle (etwa 100 mg/ml) ergab eine schwach rotgefärbte Lösung, die sofort ein Gas entwickelte (H_2). Innerhalb von 30 Sekunden war die Färbung verschwunden. Zurück blieb eine trübe Lösung sowie einige schwarze Flöckchen.

Zusammenfassend konnte so also $SmCl_2$ in nicht allzu schlechter Ausbeute gewonnen werden, wenn auch offenbar nicht in Reinform, sondern verschmutzt, vermutlich mit $SmCl_3$ und dem Metall selbst. Das hat seine Ursache möglicherweise im Temperaturgradienten des verwendeten Röhrenofens, der offenbar nur in einem kleinen Raumbereich die angezeigte Temperatur aufweist.

3. Versuch Es wurden 5.1 g $SmCl_3$ verwendet. Es wurde innerhalb von einer halben Stunde direkt auf 1000°C erhitzt. Etwa 3 h wurde bei dieser Temperatur belasssen, dann langsam abgekühlt. Dann wurde abermals 6 h auf 1000° erhitzt. Trotzdem zeigten sich hier keine großen Kristalle, sondern nur wenige mg eines feinen Sublimats. Ein Großteil des Edukts war im Quarzrohr verteilt, aber offensichtlich nicht umgesetzt.

A.9.4 Sm^{2+} aus Sm^{3+} in THF

Literaturvorschrift Die Vorschrift [49] wurde nur leicht modifiziert. 80 ml THF wurden 6 h über K, dann 6 h über CaH_2 unter Rückfluß gekocht, danach jeweils abdestilliert und anschliessend in den Reaktionskolben überführt, in dem $SmCl_3$ (3.00 g) und Naphtalin (1.50 g) vorgelegt waren. Unter Ar von Kruste befreites und geschnittenes Li (80 mg) wurde hinzugegeben. Alle Operationen wurden unter Ar bzw. im Ar-Gegenstrom ausgeführt, aber nicht in der Inertgasbox. Ar wurde über eine Oxisorbpatrone gereinigt.

Die Mischung wurde 6 h lang unter Rühren mit dem Magnetrührer unter leichtem Rückfluß erhitzt. Das Aussehen war suspensionsartig trübe. Nach wenigen Minuten zeigte sich bereits eine dunkelrote Färbung. Nach 6 h Reaktionszeit war die Färbung eher gelblich-rot. Trotzdem wurde weiter wie in der Literatur verfahren und über Nacht gerührt. Die Lösung erwies sich als unfiltrierbar (sämtliche Färbung gelangte entweder durch den Filter, oder aber der Filter war augenblicklich verstopft. Vermutlich hat hier nur sehr wenig Produkt vorgelegen und die Filtration wurde durch feinstverteiltes Trichlorid in Emulsion erschwert.

Modifizierte Variante Die Originalvorschrift wurde modifiziert. Die gesamte Apparatur war mit Ar geflutet und mußte erst zum Filtrieren (im Ar-Gegenstrom) wieder kurz geöffnet werden. 100 ml THF (p.a.) wurde nur kurz mit kleiner Kolonne (5 cm) von K abdestilliert, direkt in den Reaktionskolben. Dort waren Li (80 mg), $SmCl_2$ (3.00 g) und Naphtalin (1.50 g) vorgelegt. Unter leichtem Rückfluß und Rühren bildete sich schnell (wenige Minuten) die dunkelrote Färbung, die immer intensiver wurde. Nach etwa zwei Stunden war das Li vollständig verschwunden. Daraufhin wurden am Reaktionskolben der Anschluß an die Destillation und der Rückflußkühler entfernt und durch eine Glasfritte ersetzt (alles im Ar-Gegenstrom), der Inhalt durch Umdrehen des Kolbens direkt gefiltert, einige Minuten im Vakuum getrocknet. Das Filtrat war nur leicht rot, der Rückstand rotbraun. Bedingt durch dieses Vorgehen blieb eine vergleichsweise hohe Menge des Produkts an verschiedenen Stellen im Kolben haften. Trotzdem ergab sich eine Ausbeute von mehr als 70% $SmCl_2$ (1.93 g Produkt, das vermutlich noch etwas feucht, aber im wesentlichen pulvrig war). Bei der Wiederholung des Experiments wurden aus ebenfalls 3.00 g $SmCl_3$ 2.44 g trockenes Produkt erhalten (91%).

$SmCl_2$ ist rotbraun, eine wäßrige Lösung ist ebenfalls intensiv rot und enfärbt sich innerhalb von 30 Sekunden bis einer Stunde, je nach den Umständen (s.o.). An der Luft bildet sich innerhalb von 1-2 Stunden ein weißgraues Pulver, das sich schlecht in Wasser löst.

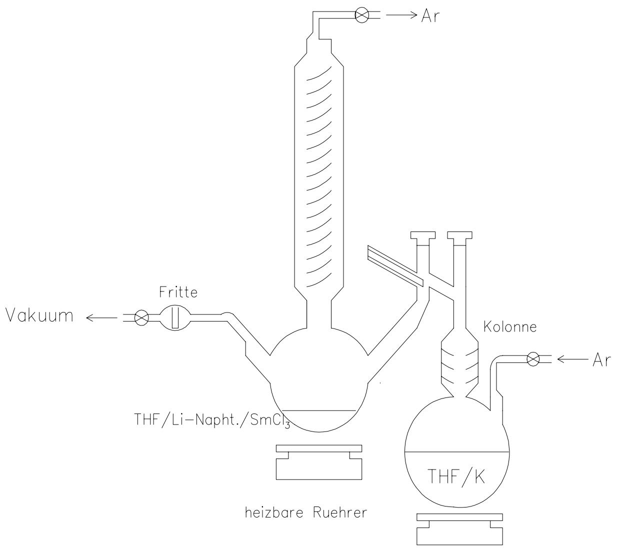

Abbildung 27: Apparatur zur Darstellung von $SmCl_2$

A.10 Darstellung von Tm^{2+}

Die Methode von Rossmanith [49], die im Original nur zur Synthese der „klassischen" Seltenerddichloride $EuCl_2$, $YbCl_2$ und $SmCl_2$ beschrieben wurde, wurde analog auf $TmCl_2$ übertragen (in der für das $SmCl_2$ oben beschriebenen Variante). Der Versuch zur Darstellung von $TmCl_2$ auf diesem Wege wurde zweimal durchgeführt.

Die gesamte Apparatur war mit von Sauerstoff befreitem Ar geflutet und mußte erst zum Filtrieren (im Ar-Gegenstrom) wieder kurz geöffnet werden. Ca. 20 ml THF (p.a.) wurden mit kleiner Kolonne (5cm) von K abdestilliert, direkt in den Reaktionskolben. Dort waren 14 (12) mg Li, 549 (464) mg $TmCl_2$ und 244 (219) mg Naphtalin vorgelegt. Im Gegensatz zum $SmCl_2$ lag in der Hitze eine farblose Lösung und keine Suspension vor. Unter leichtem Rückfluss und Rühren bildete sich innerhalb von 50 Minuten eine dunkle braunrote bis schwarze Färbung, die immer intensiver wurde. Nach etwa drei Stunden hatte das Li vollständig reagiert. Daraufhin wurden am Reaktionskolben der Anschluß an die Destillation und der Rückflußkühler entfernt und durch eine Glasfritte ersetzt (alles im Ar-Gegenstrom), der Inhalt durch Umdrehen des Kolbens direkt gefiltert, einige Minuten im Vakuum getrocknet. Der Rückstand war nur zunächst dunkelgrau, leicht grünlich. (Beim zweiten Versuch war -möglicherweise bedingt durch Eindringen von kleinen Mengen Luft beim Platzen des Inertgasballons- vor der Filtration ein Teil des Bodensatzes deutlich heller, der Rückstand folglich etwas heller als beim ersten Versuch).

Noch während des Trocknens im Vakuum färbte sich das Produkt innerhalb von etwa 30 s hellgrau, fast weiß. Dieser Stoff war nicht gut in Wasser löslich und zeigte keine Gasentwicklung.

Der braunschwarze Stoff, der sich zunächst bildete enthielt möglicherweise einen Anteil $TmCl_2$, welches aber unter den gegebenen Umständen nicht isolierbar scheint. Die Ausbeute (an hellgrauem Stoff, möglicherweise einem Oxychlorid) betrug 194 mg (47 %) bzw. 185 mg (46 %). Wahrscheinlich war die Umsetzung nicht vollständig (die kleine Menge Li könnte mit Wasser oder Luftresten reagiert haben) und ein Teil des Thuliums blieb als vergleichweise gut lösliches Tm^{3+} im Filtrat. Möglich wäre auch, daß Reaktionen mit der Glasoberfläche des Kolbens stattgefunden haben.

Literatur

[1] Ardon, Plane, Journal of the American Chemical Society 81, 3197 ff. (1959)

[2] H. Bärnighausen, Journal für praktische Chemie, 4. Reihe, 14, 313 ff. (1961)

[3] H. Bärnighausen, Revue de Chimie Minerale 10, 77 ff. (1973)

[4] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Standard Potentials in Aequeous Solution, International Union of Pure and Applied Chemistry, 453 ff., 547 ff. (1985)

[5] Blumenthal, Journal of Chemical Education 26, 472 (1949)

[6] R. J. Borg, G. J. Dienes, Journal of Inorganic Nuclear Chemistry 43, 1129 ff. (1981)

[7] Z. I. Bykouskaya, Zhurnal Analytika Khimia 20 (2), 178 ff (1965)

[8] A. F. Clifford, H. C. Beachell, Journal Of The American Chemical Society 70, 2730 f. (1948)

[9] D. Cozzi, S. Vivarelli, Zeitschrift für anorganische Chemie 279, 165 ff. (1955)

[10] K. R. Czerwinski, K. E. Gregorich, N. J. Hannink, C. D. Kacher, B. A. Kadkhodayan, S. A. Kreek, D. M. Lee, M. J. Nurmia, A. Türler, G. T. Seaborg, D. C. Hoffman, Radiochimica Acta 64, 23 ff., 29 ff. (1994)

[11] P. Debye, Trans. Electrochemical Society 82, 268 (1942)

[12] K. Eberhardt, J. Alstad, W. Brüchle, E. Jäger, H. O. Kling, M. Mendel, R. Malmbeck, A. Nähler, J. P. Omtvedt, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, G. Skarnemark, U. Tharun, N. Trautmann, N. Wiehl, Institut für Kernchemie Universität Mainz, Jahresbericht 1995, 9

[13] H. W. Gäggeler, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 183, 261 ff. (1994)

[14] H. W. Gäggeler, D. T. Jost, J. Kovaca, U. W. Scherer, A. Weber, D. Vermeulen, A. Türler, K. E. Gregorich, R. A. Henderson, K. R. Czerwinski, B. Kadkhodayan, D. M. Lee, M. Nurmia, D. C. Hoffman, J. V. Kratz, M. K. Gober, H. P. Zimmermann, M Schädel, W. Brüchle, E Schimpf, I. Zvara, Radiochimica Acta 57, 93 ff. (1992)

[15] A. Ghiorso, G. T. Seaborg, A Half Century of Synthetic Elements, (1996)

[16] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 49 B1, 217 (1970)

[17] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 49 A, 274 f. (1969)

[18] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 39 4a (1982)

[19] M. K. Gober, Doktorarbeit Universität Mainz (1992)

[20] M. K. Gober, J. V. Kratz, H. P. Zimmermann, M. Schädel, W. Brüchle, 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, Radiochimica Acta 57, 77 ff. (1992)

[21] R. Günther, W. Paulus, M. Andrassy, W. Brüchle, E. Jäger, J. V. Kratz, R. Misiak, Y. Nagame, Y. Oura, M. Schädel, B. Schausten, E.Schimpf, D. Schumann, A. Seibert, G. Wirth, S. Zauner, Institut für Kernchemie Universität Mainz, Jahresbericht 1995, 10

[22] R. Günther, Dissertation Uni Mainz (1997)

[23] R. Guillaumont, J. P. Adloff, A. Peneloux, P. Delamoye, Radiochimica Acta 54, 1 ff. (1991)

[24] R. Guillaumont, J. P. Adloff, A. Peneloux, Radiochimica Acta 46, 169 ff. (1989)

[25] A. Hofmeister, Diplomarbeit an der Universität Mainz, 1994

[26] D. C. Hoffman, Radiochimica Acta 61, 121 ff. (1993)

[27] 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, Zeitschrift für Physik A 354, 229 (1996)

[28] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, Inorganic Chemistry (1993)

[29] D.A. Johnson, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry 20, 1 ff. (1977)

[30] K. E. Johnson, J. R. Mackenzie, Journal of Inorganic Nuclear Chemistry 32, 43 ff. (1970)

[31] H. B. Kagan, J. L. Namy, Handbook on the Physics and Chemistry or Rare Earths (ed. Eyring), 525 ff. (1984)

[32] J. Korkisch, CRC Handbook of Ion Exchange Resins: Their Applikation to Inorganic Analytical Chemistry, Vol. IV, CRC Press Inc. Boca Raton, Florida, 257 ff., 304 ff. (1989)

[33] J. V. Kratz, Chemie in unserer Zeit 4/95, 194 ff.

[34] J. V. Kratz, H. P. Zimmermann, U. W. Scherer, M. Schädel, W. Brüchle, K. E. Gregorich, C. M. Gannett, H. L. Hall, R. A. Henderson, D. M. Lee, J. D. Lezba, M. J. Nurmia, D. C. Hoffman, H. Gäggeler, D. Jost, U. Baltensperger, Ya Nai-Qi, A. Türler, Ch. Lienert, Radiochimica Acta 48, 121 ff. (1989)

[35] D. M. Laptev, V. F. Goryushkin, N. M. Kulagin, E. S. Vorontsov, Russian Journal of Inorganic Chemistry 21, 1438 ff. (1975)

[36] K. H. Lieser, Einführung in die Kernchemie (1991)

[37] R.W. Lougheed, K. J. Moody, R. J. Dougan, J. F. Wild, E. K. Hulet, Lawrence Livermore National Laboratory, Nuclear Chemistry Division Annual Report 1988, 130 f.

[38] N. B. Mikheev, V. I. Spitsyn, A. N. Kamenskaya, B. A. Gvodzev, V. A. Druin, I. A. Rumer, R. A. Dyachkova, N. A. Rozenkevitch, L. N. Auerman, Inorganic Nuclear Chemistry Letters 8, 929 ff. (1972)

[39] N. B. Mikheev, A. N. Kamenskaya, R. A. Dyachkova, I. A. Rumer, N. A. Rozenkevitch, L. N. Auerman, Inorganic Nuclear Chemistry Letters 8, 523 ff. (1972)

[40] N. B. Mikheev, V. I. Spitsyn, A. N. Kamenskaya, I. A. Rumer, N. A. Rozenkevitch, L. N. Auerman Soviet Radiochemistry 14, 494 (1972)

[41] N. B. Mikheev, B. F. Myasoedov in Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, 347 ff. (1985)

[42] N. B. Mikheev, S. A. Kulzukhin, Radiochemistry (Radiokhimiya) 35 No.5, 36 (1993)

[43] T. Moeller in Comprehensive Inorganic Chemistry 4, 1 ff. (1973)

[44] T. W. Newton, The Kinetics of the Oxidation-Reduction Reactions of Uranium, Neptunium, Plutonium and Americium in Aequeous Solutions, US Energy Research and Development Administration, 1975

[45] V. G. Pershina, Chemical Reviews 96, 1977 ff. (1996)

[46] A. Posledni, W. Paulus, J. V. Kratz, M. Schädel, S. Zauner, Institut für Kernchemie Universität Mainz, Jahresbereicht 1994, 1

[47] R. Dressler et al., Datenkatalog und Spektrensammlung, Paul Scherrer Institut (1994)

[48] P. Pyykkö, Chemical Reviews 88, 563 ff. (1988)

[49] K. Rossmanith, Monatshefte Chemie 110, 109ff. (1979)

[50] S. Salot, J. C. Warf, Journal Of The American Chemical Society 90, 1932 f. (1968)

[51] M. Schädel, Radiochimica Acta 70/71, 207 ff. (1995)

[52] M. Schädel, W. Brüchle, 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. Kadhodayan, D. M. Lee, M. J. Nurmia, D. C. Hoffman, Radiochimica Acta 57, 85 ff. (1992)

[53] M. Schädel, W. Brüchle, E. Jäger, E. Schimpf, J. V. Kratz, U. W. Scherer, H. P. Zimmermann, Radiochimica Acta 48, 171 ff. (1989)

[54] M. Schädel, J. Alstad, M. Andrassy, W. Brüchle, R. Dressler, K. Eberhardt, B. Eichler, B. Fricke, H. W. Gäggeler, M. Gärtner, R. Günther, K. E. Gregorich, R. Heimann, D. C. Hoffman, S. Hübener, E. Jäger, D. T. Jost, B. Kadkhodayan, J. V. Kratz, D. M. Lee, R. Malmbeck, M. Mendel, R. Misiak, A. Nähler, Y. Nagame, J. P. Omtvedt, Y. Oura, W. Paulus, V. Pershina, F. Rocker, B. Schausten, E. Schimpf, D. SChumann, A. Seibert, G. Skarnemark, E. Sylwester, St. Taut, S. Timokhin, U. Tharun, P. Thörle, N. Trautmann, A. Türler, N. Wiehl, B. Wierczinski, G. Wirth, A. Yakuschew, S. Zauner, Institut für Kernchemie Universität Mainz, Jahresbericht 1995, 11 ff.

[55] U. W. Scherer, J. V. Kratz, M. Schädel, W. Brüchle, K. E. Gregorich, R. A. Henderson, D. Lee, M. Nurmia, D. C. Hoffman, Inorganica Chimica Acta 146, 249 ff. (1988)

[56] U. W. Scherer, Dissertation Uni Mainz, GSI-Report 89-19 (1989)

[57] D. Schumann, private Mitteilung

[58] G. T. Seaborg, Radiochimica Acta 61, 115 ff. (1993)

[59] G. T. Seaborg, W. D. Loveland, The Elements Beyond Uranium, John Wiley and Sons (1990)

[60] R. C. Thompson, J. C. Sullivan, Journal of the American Chemical Society 89, 1089 ff. (1967)

[61] R. G. Wilkins, Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Compounds, 257 ff. (1991)

[62] H. P. Zimmermann, M. K. Gober, J. V. Kratz, M. Schädel, W. Brüchle, 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, Radiochimica Acta 60, 11 ff. (1993)

[63] H. P. Zimmermann, Dissertation Uni Mainz, GSI-Report 92-04 (1992)

[64] J. J. Zuckerman (editor), Inorganic Reactions and Methods, Vol. 15, 1 ff. (1986)