Für Line

Zu den chemischen Eigenschaften von Rutherfordium, Dubnium und Seaborgium

Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Erik Strub
geboren in Kelkheim

Mainz 2000

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden chemische Experimente mit Transactiniden beschrieben; es sind dies Experimente zur Komplexierung von Rutherfordium (Rf, Element 104), Dubnium (Db, Element 105) und Seaborgium (Sg, Element 106) sowie die Entwicklung eines Experimentes zur Reduktion von Sg.

Die Experimente zur Komplexierung von Rf, Db und Sg wurden mit der automatischen HPLC-Apparatur ARCA II durchgeführt. Für das Reduktionsexperiment mit Sg wurde auf der Basis von ARCA II ein eigenes spezialisiertes automatisiertes System, KRAUT, entwickelt.

Das letztendliche Ziel der Untersuchungen ist die Platzierung der chemisch weitgehend unbekannten Transactiniden im Periodensystem. Alle erhaltenen Daten werden daher in Beziehung zu entsprechenden Datensätzen für die homologen Elemente der niedrigeren Perioden gesetzt. Zum Vergleich mit den Rf-Daten wurden Vorversuche mit trägerfreien Mengen der Homologen Zr und Hf sowie des sogenannten Pseudohomologen Th durchgeführt wurden; analog wird das Db im Vergleich mit Nb, Ta und Pa betrachtet. Für das Reduktionsexperiment waren umfangreiche Tests und Optimierungsarbeiten mit den Homologen Mo und W nötig.

Für Rf wurden, ausgehend von einer Fragestellung aus der Sg-Chemie, Verteilungskoeffizienten (K_d-Werte) an Ionenaustauschern im System HNO_3/HF bestimmt. Aus dem ursprünglichen Experiment zur Überprüfung eines einzelnen K_d-Wertes wurde eine umfangreiche Studie der Chemie von Rf in HNO_3/HF-Lösungen entwickelt. Die erhaltenen Daten zeigen erstaunliche Abweichungen des Verhaltens von Rf im Bezug zu seinen leichteren Homologen Zr und Hf und Ähnlichkeiten zu Th, wie sie aus anderen Lösungssystemen nicht bekannt sind. Daraus kann gefolgert werden, dass die Wechselwirkungen von Rf-Komplexen mit dem Nitrat-Ion sich signifikant von denjenigen der Homologen abheben.

Mit Db wurden Extraktionsversuche der Halogenokomplexe in aliphatische Amine untersucht. Db kann aufgrund der erhaltenen Daten klar als typisches Element der Gruppe 5 eingeordnet werden; im Fluoridsystem unterscheiden sich Nb, Ta und Db deutlich von Pa. Im Chloridsystem zeigt Db größere Ähnlichkeiten mit Nb als mit Ta.

Die Konzeption eines Reduktionsexperimentes für Sg hatte wenige, mit zweiwertigem Chrom (Cr^{2+}) als Reduktionsmittel für W durchgeführte Tests als Ausgangspunkt. Schließlich wurde ein heterogenes System mit Al als Reduktionsmittel gefunden. Durch eine Reihe von Tests wurde dann der endgültige Aufbau für das Sg-Eperiment ermittelt. Entsprechend den mit ARCA II ermittelten Erfordernissen wurde die Reduktionsapparatur KRAUT entwickelt, mit der ein Sg-Reduktionsexperiment durchgeführt werden kann. Die Konzeption von KRAUT ermöglicht eine saubere Trennung der reduzierten Spezies von den nicht reduzierten.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Chemie von Transactiniden[1], namentlich die Chemie von Rutherfordium (Rf, Element 104), Dubnium (Db, Element 105) und Seaborgium (Sg, Element 106)[2].
Diese Elemente kommen in der Natur nicht vor, sondern müssen künstlich erzeugt werden. Die Anlagen, die dazu notwendig sind, sind groß genug, um Fabrikhallen auszufüllen. Diese Maschinen werden rund um die Uhr betrieben. Dennoch entsteht in einigen Tagen Experimentierzeit nur eine Hand voll von Atomen. Der Nachweis eines dieser Atome ist mit so viel Aufwand verknüpft, dass man (im Einklang mit der Rhetorik der Hochenergiephysik) von einem "Ereignis" spricht, wenn er gelingt. Es stellt eine ungeheure Herausforderung dar, die kurze Zeit zwischen Entstehung und Zerfall dieser künstlichen Elemente zu nutzen, um etwas über ihre chemischen Eigenschaften in Erfahrung zu bringen.
Im Spannungsfeld von kernphysikalischen, messtechnischen und chemischen Grundlagen, zwischen Experimentierkunst und komplizierter Theorie entsteht so langsam ein Bild vom "Ende des Periodensystems". Dass diese Erkenntnisse völlig "zweckfrei" erscheinen, tut der Faszination keinen Abbruch, die man empfindet, wenn man wagt, faustisch einen Blick darauf zu werfen, *was die Welt im Innersten zusammenhält*.
Die Komplexität der durchgeführten Versuche bedingt, dass eine detaillierte Beschreibung des kompletten Aufbaus den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Dennoch bemühen sich die ersten beiden Kapitel, nicht nur ihre spezifische Fragestellung zu erläutern, sondern sie auch in einen breiten Kontext einzubetten.

1.1 Die Entdeckung der schwersten Elemente

Im Jahre 1940 wurde mit dem Neptunium (Np) das erste Transuran-Element nachgewiesen. Seitdem sind jenseits des "natürlichen Endes"[3] des Periodensystems 22 weitere Elemente hergestellt worden. Erst 1999 wurden die Entdeckungen der Elemente 114, 116 und 118 publiziert [Oganessian99a],[Ninov99b], die aber teilweise noch kontrovers diskutiert werden [Armbruster00].
Die meisten Actiniden können in makroskopischen Mengen synthetisiert werden, bis hin zu Fermium (Fm, Element 100). Der Umgang mit den Transactiniden ist nicht nur durch die extrem kurzen Halbwertszeiten im Bereich <1 min erschwert, sondern auch durch die ungünstigen Wirkungsquerschnitte (s. 2.1.3) der Kernreaktionen, die zu ihrer Erzeugung führen.
Die ersten Transurane können alle mit recht guten Ausbeuten durch Neutronen-Beschuss und nachfolgenden β^--Zerfall dargestellt werden. Effektiv wandelt sich dabei ein Neutron des Kerns in ein Proton um, die Ordnungszahl steigt also um 1.

$$^{N+Z}_{Z}\mathrm{X} + \mathrm{n} \longrightarrow {}^{N+Z+1}_{Z}\mathrm{X} \longrightarrow {}^{N+Z}_{Z+1}\mathrm{Y} + \mathrm{e}^- + \bar{\nu}$$

[1] Der Terminus "Transactiniden" mag missverständlich erscheinen; "Transactin*o*iden" bezeichnet semantisch eindeutiger, dass nicht Elemente jenseits des Actiniums, sondern Elemente jenseits des Actin(o)idenreihe angesprochen sind, also solche mit einer Ordnungszahl $Z > 103$. Dennoch wird in dieser Arbeit durchgehend die Bezeichnung "Transactiniden" gebraucht. Dies geschieht in Anlehnung an die im Englischen übliche Bezeichnung "transactinides".

[2] Die Namensgebung der transactiniden Elemente war lange Zeit ein Streitpunkt im Gefolge des kalten Krieges. Während der Anfertigung dieser Arbeit wurden von der IUPAC nach jahrzehntelanger Diskussion die endgültigen Namen für die Elemente 104 bis 109 festgelegt. Daher werden sie im folgenden konsequent mit diesen Namen und den dazugehörigen Elementsymbolen bezeichnet. Dadurch werden Namenskonflikte mit der Literatur in Kauf genommen.

[3] Uran (U) wird hier als das "natürliche Ende" des Periodensystems bezeichnet, wenngleich auch in irdischer Materie geringe Spuren primordialer Transurane nachgewiesen wurden [Hoffman71]. Auch natürliches Uran enthält Spuren von Neptunium (Np) und Plutonium (Pu).

Tabelle 1: Die bekannten Transurane

Element	$t_{1/2}$ [4]	Entdeckung	Reaktion[5]
$_{93}$Np, Neptunium	$2 \cdot 10^6$ a	McMillan, Abelson 1940	^{238}U(n,γ),β^-
$_{94}$Pu, Plutonium	$8 \cdot 10^7$ a	Seaborg et al. 1940	^{238}U(d,2n),β^-
$_{95}$Am, Americium	7380 a	Seaborg et al. 1944	^{241}Pu,β^-
$_{96}$Cm, Curium	$1.6 \cdot 10^7 a$	Seaborg et al. 1944	^{241}Pu(α, n)
$_{97}$Bk, Berkelium	1380 a	Thompson et al. 1950	^{241}Am(α,2n)
$_{98}$Cf, Californium	898 a	Thompson et al. 1950	^{242}Cm(α,n)
$_{99}$Es, Einsteinium	350 d	Thompson et al. 1952	^{238}U(15n,15γ)...
$_{100}$Fm, Fermium	100.5 d	Thompson et al. 1953	^{238}U(17n,17γ)...
$_{101}$Md, Mendelevium	55 d	Ghiorso et al. 1955	^{253}Es(α,n)
$_{102}$No, Nobelium	58 min	Ghiorso et al. 1958	^{246}Cm(^{12}C,4n)
$_{103}$Lr, Lawrencium	3.6 h	Ghiorso et al. 1961	^{252}Cf(^{11}B,6n)
$_{104}$Rf, Rutherfordium	78 s	Ghiorso et al. 1969	^{249}Cf(^{12}C,4n)
$_{105}$Db, Dubnium	34 s	Ghiorso et al. 1970	^{249}Cf(^{15}N,4n)
$_{106}$Sg, Seaborgium	< 20 s	Ghiorso et al. 1974	^{249}Cf(^{18}O,4n)
$_{107}$Bh, Bohrium	500 ms	Münzenberg et al. 1981	^{209}Bi(^{54}Cr,n)
$_{108}$Hs, Hassium	19 ms	Münzenberg et al. 1984	^{208}Pb(^{58}Fe,n)
$_{109}$Mt, Meitnerium	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)
$_{114}$114	21 s	Oganessian et al. 1999	^{244}Pu(^{48}Ca,3n)
$_{116}$116	<1 ms	Ninov et al. 1999	^{208}Pb(^{86}Kr,n),α
$_{118}$118	<1 ms	Ninov et al. 1999	^{208}Pb(^{86}Kr,n)

oder, in der üblichen Kurznotation,

$$^{N+Z}_{Z}\mathrm{X}(\mathrm{n},\beta)^{N+Z}_{Z+1}\mathrm{Y}$$

So wurden die Elemente bis $Z = 96$, Curium (Cm), erzeugt (Plutonium wurde allerdings zuerst als Produkt eines Deuteronen-Einfangs nachgewiesen). Einsteinium (Es, Element 99) und Fermium wurden im Fallout oberirdischer Wasserstoffbomben-Tests als Endprodukt multipler Neutronen-Einfänge gefunden, können aber mittlerweile an Hochfluss-Reaktoren auch in wägbaren Mengen erzeugt werden.

Diese Methode wird zunehmend aufwändiger; da durch die (n, β)-Reaktion die Kernladungszahl Z nur um 1 steigt, muss man zur Erzeugung der schwereren Elemente in der Neutroneneinfangreaktion bereits künstlich erzeugte Elemente einsetzen, deren verfügbare Mengen immer geringer werden. Dieses Vorgehen versagt zudem bei schwereren Kernen, da hier nicht mehr die entsprechenden β-Zerfälle existieren, sondern bevorzugt α-Zerfall und Spontanspaltung stattfinden.

Die Fm folgenden Transurane wurden durch α-Einfang erzeugt, entweder in (α,2n) oder (α,n)-Reaktionen. Noch schwerere Elemente werden durch Verschmelzung von Atomkernen in einer Fusions-Reaktion mit schweren Ionen erreicht. Dazu werden üblicherweise beschleunigte Atomkerne ("Projektile") auf ein stationäres "Target" geschossen. Auf dieses Verfahren wird in 2.1.4 näher eingegangen.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die bisher nachgewiesenen Transurane, Abbildung 1 gibt einen Überblick über die bekannten Nuklide der Transactiniden.

[4] Halbwertszeit des jeweils stabilsten Isotopes
[5] Kernreaktion, die bei der ersten Erzeugung des jeweiligen Elementes benutzt wurde

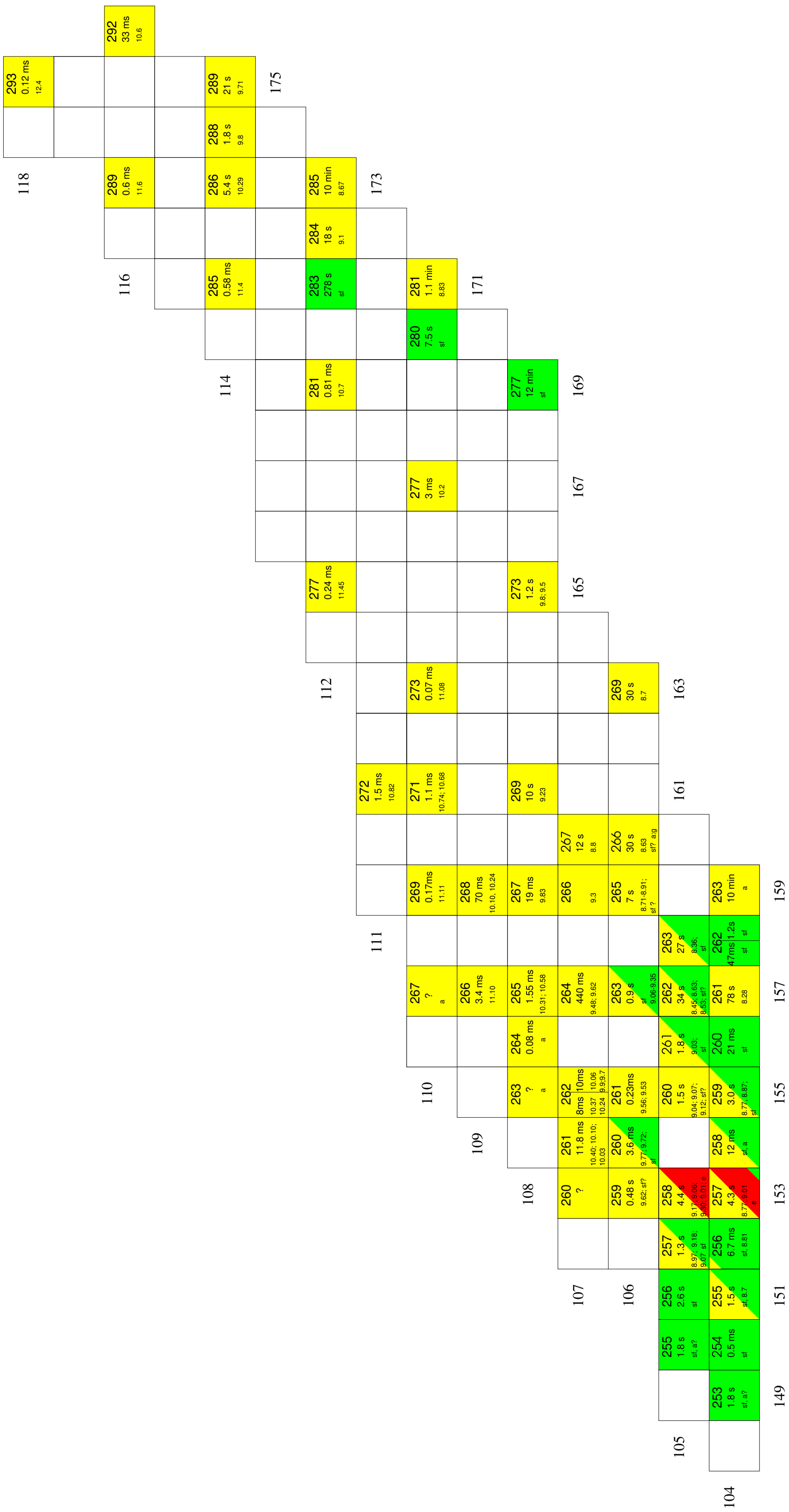

Abbildung 1: Das obere Ende der Nuklidkarte

1.2 Chemische Eigenschaften der Transurane

1.2.1 Die Actiniden

Da bis hin zum Fm die Actiniden in vergleichsweise großen Mengen erhältlich sind, sind sie auch mit chemischen Methoden eingehend untersucht worden. Nachdem 1941 kurz nach der Entdeckung von Pu gezeigt worden war, dass sich ^{239}Pu sogar besser spalten ließ als ^{235}U, wurden sämtliche Erkenntnisse über die Actiniden als kriegswichtig und geheim eingestuft. Zumindest während des 2. Weltkrieges stand die Untersuchung der Actiniden im Zeichen ihrer militärischen Anwendung, da die Spaltbarkeit der Kerne mit zunehmender Ordnungszahl wächst. Damit sinkt die kritische Masse, was die Actiniden prinzipiell als Kernwaffen-Material interessant macht. Vor allem schien die Möglichkeit attraktiv, aus Uran spaltbares Material zu "erbrüten", dass mit chemischen Methoden abgetrennt werden kann. Im Gegensatz ist die Abtrennnung des (kernwaffentauglichen) Isotops ^{235}U, das in natürlichem Uran nur zu 0.7% enthalten ist, vom mit thermischen Neutronen nicht spaltbaren ^{238}U mit erheblichem Aufwand verknüpft.
Neben der Kernspaltung von U und Pu im großen Stil in Kernreaktoren fanden einige Isotope auch an anderer Stelle im zivilen Bereich Verwendung (^{238}Pu in Isotopenbatterien, ^{241}Am in Rauchmeldern usw.).
Je weiter man allerdings im Periodensystem fortschritt, umso mehr wurde die pure Untersuchung der Elemente jenseits von aller Anwendung Ziel der Forschung. Spätestens seit den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts geht es dabei um die Erzeugung minimaler Mengen der neuen Elemente und um die Frage, wie die immer kleineren Mengen erzeugt und untersucht werden können.
Zur chemischen Charakterisierung oder zum eindeutigen Nachweis der Actiniden wurde dabei oft ihre Komplexierung mit Chelatliganden (z.B. Zitronensäure oder α-Hydroxy-iso-Buttersäure, α-HIB) herangezogen [Thompson50], [Thompson50a],[Ghiorso55],[Ghiorso55a]. Analog der Trennung der Lanthaniden lassen sich nämlich auch die Actiniden auf einem Kationenaustauscher (Cationic Ion Exchanger, CIX) trennen: Die schweren Actiniden sind einander chemisch äußerst ähnlich. Sie treten gewöhnlich im dreiwertigen Zustand auf, die Elektronenkonfigurationen unterscheiden sich lediglich durch die Anzahl der (chemisch wenig bedeutsamen) 5f-Elektronen; einzig ihr Radius schrumpft mit fortschreitender Ordnungszahl. Die Bildung von Komplexen mit den Liganden wird dadurch zunehmend begünstigt; entsprechend sinkt die Retentionszeit auf dem Austauscher (s. 2.4).

1.2.2 Die Transactiniden

Man sollte erwarten, dass nach Ende der Actinidenserie eine weitere Folge von Nebengruppen-Elementen (d-Elementen) im Periodensystem folgt. Während aber die Einpassung der Actiniden analog der Lanthaniden in das Periodensystem als gesichert angenommen werden kann, sind die Transactiniden nicht unbedingt a priori als Nebengruppen-Elemente anzusehen. Aufgrund relativistischer Effekte (s. 2.3.1) ist die elektronische Struktur dieser Elemente gegenüber den vorhergehenden Perioden signifikant verändert. Dem entsprechend zielt die chemische Untersuchung von Transactiniden darauf, die Unterschiede und Gemeinsamkeiten zu den homologen Elementen herauszuarbeiten.
Dabei werden als Vergleich nicht nur die homologen Elemente herangezogen, sondern auch die "Pseudohomologen". Das sind diejenigen Elemente aus der Actinidenreihe, die die gleiche Oxidationsstufe zeigen können wie die Transactiniden (also Th^{4+} und Pu^{4+} als Modellelemente für Gruppe 4, Pa^{5+} und Np^{5+} für Gruppe 5 und U^{6+} für Gruppe 6).
Bisher gewonnene Erkenntnisse über die Transactiniden beziehen sich auf Extraktions- und Komplexierungsverhalten, die stabilsten Oxidationsstufen,

Flüchtigkeiten der Halogenid-Verbindungen und Adsorption an Glasoberflächen [Kratz99]. Reduktionsversuche sind bisher nur mit Lr unternommen worden [Lougheed88],[Scherer88].

Umfangreiche Daten theoretischen und experimentellen Ursprungs existieren vor allem für Rf, Db und Sg. Die Chemie von Rf ist recht gut erfasst; die Produktionsraten sind hoch genug, um innerhalb eines Experimentiertages statistisch signifikante Ergebnisse zu gewinnen. Die Messung von Verteilungskoeffizienten (K_d-Werten) auf dem Anionenaustauscher (AIX) in 13 verschiedenen HF/HNO_3-Gemischen etwa wird in der vorliegenden Arbeit beschrieben (s. Abschnitt 4). Ein solch umfangreicher Datensatz erlaubt eine vergleichsweise komplexe Diskussion der Elementeigenschaften. Auch bei Db sind die Ereigniszahlen so hoch, dass in wässriger Lösung K_d-Werte bestimmt werden können (s. 7). Die Chemie des Seaborgiums wird betrachtet, seit die beiden Isotope ^{265}Sg und ^{266}Sg bekannt sind. Dennoch sind hier die Ereigniszahlen so niedrig, dass keine Verteilungskoeffizienten bestimmt (die ja die Messung von zwei Fraktionen nötig machen würde), sondern nur "ja-nein-Experimente" durchgeführt werden. Die Entdeckung dieser Isotope ermutigte im Hinblick auf die mögliche Existenz stabilerer Isotope der noch schwereren Elemente. Tatsächlich wurden inzwischen die Isotope ^{266}Bh und ^{267}Bh entdeckt, deren Halbwertszeiten eine chemische Untersuchung erlauben. Erste gaschemische Experimente mit Bh sind 1999 durchgeführt worden [Eichler00].

Für die gegenwärtig durchgeführte wässrige Chemie mit ARCA (s. 3.2.3) liegen bei Sg (bzw. bei Halbwertszeiten unter einer halben Minute) die Grenzen, da die Proben für die α-Messung eingedampft werden müssen. Dieser zeitintensive Schritt verhindert bei Überschreitung der Lebensdauer die direkte Messung des Zerfalls. Weitergehende Konzepte gehen daher beispielsweise davon aus, nach einer schnellen Chemie entstehende langlebigere Tochterisotope anzusammeln und diese nachzuweisen [Kronenberg00a]. Im Bereich der edlen Metalle (um Element 112, sofern diese Eigenschaft tatsächlich in der 8. Periode erhalten bleibt) ist auch eine direkte elektrochemische Abscheidung auf einem geeigneten Elektrodenmetall denkbar. Ansonsten bietet sich eine Gaschemie an, vor allem für die Gruppe 8 (Hassium, Hs) mit der Tendenz zur Bildung flüchtiger Tetroxide (vgl. z.B. [Zweidorf00]). Prinzipieller Vorteil der Gaschemie ist die potenziell kurze Präparationszeit der Proben, wenn es gelingt, die Reaktionsprodukte etwa auf einer gekühlten Oberfläche abzuscheiden.

1.3 Fragestellungen dieser Arbeit

1.3.1 Fluorid-Komplexbildung von Rf

In vorangegangenen Experimenten mit Sg [Schädel97a] war es als Element der 6. Gruppe charakterisiert worden. Sg wurde in einer Lösung von 0.1 M HNO_3/0.0005 M HF von CIX eluiert. Zur Identifikation des ^{265}Sg wurde der doppelte α-Zerfall in einem Energiefenster um 8 MeV verwendet. Im Experiment wurde davon ausgegangen, dass kein Element der 4. Gruppe unter den gegebenen Umständen von CIX eluiert werden kann. Dann muss hinter der Trennsäule vorhandenes Rf zweifelsfrei aus dem Zerfall von Sg nach der Trennung stammen. Deswegen wurden korrelierte $\alpha\alpha$- Zerfälle der Sg-Tochter ^{261}Rf als Signatur für das chemische Verhalten von Sg angesehen. Wegen der kurzen Halbwertszeit des ^{265}Sg wurden tatsächlich während des Experiments ausschließlich Tochter-Enkeltochter-Zerfälle nachgewiesen.

Da allerdings zuvor nicht im Versuch gezeigt worden war, dass auch Rf wie Hafnium (Hf) und Zirkon (Zr) in 0.1 M HNO_3/0.0005 M HF an CIX adsorbiert wird, sollte zunächst nachgewiesen werden, dass es wie die anderen Elemente der 4. Gruppe an CIX festgehalten wird.

Dieses Experiment war der Ausgangspunkt für eine detaillierte Studie des Verhaltens von Rf auf Ionenaustauschern in HNO_3/HF mit der automatischen Chemie-

Apparatur ARCA (s. 3.2.3). Die K_d-Werte des Rf in wässrigen HNO_3/HF-Medien auf Kationen- und Anionenaustauschern (Anionic Ion Exchanger, AIX) wurden bei verschiedensten Säurekonzentrationen gemessen.
Die Experimente wurden auf weite Konzentrationsbereiche ausgedehnt, um Hinweise auf die genaue Zusammensetzung der vorliegenden Komplexe zu erhalten. Die Kombination der Daten von AIX und CIX ermöglicht eine umfassende Interpretation. Die Variation der Konzentration des Gegenions NO_3^- erlaubt die Diskussion des Ladungszustandes der vorliegenden Komplexe.

1.3.2 Chlorid-Komplexbildung von Rf

Experimente von Czerwinski et al. [Czerwinski94] hatten in manuellen Trennungen ein Verhalten von Rf gefunden, das weniger demjenigen der Elemente der 4. Gruppe entspricht als dem Verhalten des Plutoniums. Für ARCA wurde ein Experiment konzipiert, um diese Eigenschaft zu überprüfen.

1.3.3 Halogenid-Komplexierung von Db

Mit ARCA war die Extraktion von Db in Tri-iso-Octylamin (TiOA) aus HCl/HF-Lösungen untersucht worden [Zimmermann92]. Das in diesen Experimenten beobachtete Verhalten ähnelte eher dem des Nb oder Pa als dem Homologen der 6. Periode, Ta.
Theoretische Untersuchungen [Pershina94] sagten für das Extraktions-Verhalten der Elemente aus reiner HCl eine inverse Extraktions-Reihenfolge gegenüber dem mit HCl/HF-Lösung durchgeführten Experiment vorher.
Daher wurden das HF- und das HCl-System getrennt mit dem quaternären Ammonium-Salz Aliquat336 im Experiment untersucht. Dies sollte eine detailliertere Interpretation der zuvor gewonnenen Ergebnisse ermöglichen und überdies die Zuverlässigkeit der theoretischen Vorhersagen überprüfen.

1.3.4 Reduktion von Sg

Seaborgium liegt, wie alle Transactiniden, bei seiner Erzeugung und nachfolgendem Auflösen in anorganischen Säuren, in seiner maximalen Oxidationsstufe (+6) vor (Dies geht aus den bisherigen experimentellen Ergebnissen wie auch aus theoretischen Rechnungen hervor, [Pershina99a]). Die theoretischen Vorhersagen lassen weiterhin erwarten, dass Sg das erste Transactiniden-Element sein wird, das in wässriger Lösung reduzierbar ist ($E^0(\mathrm{Sg}^{VI}/\mathrm{Sg}^{III}$= -0.46 V). Da W und Mo in wässriger Lösung (nur) bis zum dreiwertigen Zustand reduziert werden können, ist für Sg zunächst das gleiche Verhalten zu erwarten, auch wenn die Rechnungen ergeben, dass das Redoxpotential unter denjenigen von W und Mo liegt.
Ein Ziel dieser Arbeit war, ein Reduktionsexperiment für Sg zu entwickeln. Dazu war zunächst ein geeignetes Reduktionsmittel auszumachen, das Sg effizient zu einer niedrigeren Oxidationsstufe reduziert. Ein solches Reduktionsmittel muss nicht nur thermodynamisch geeignet sein (niedriges Redoxpotential), sondern auch im Hinblick auf die Kinetik wegen der kurzen Lebensdauer von Sg, die nur kurze Reaktionszeiten erlaubt.
Da das Experiment von Beginn an als HPLC-Versuch konzipiert wurde, sollte außerdem ein Austauschersystem gefunden werden, das nicht nur die reduzierten und nicht reduzierten Sg-Spezies trennt, sondern gleichzeitig andere Transactiniden zurück hält. Dies ist nötig, da die Zerfallstochter des Sg, Rf, als Signatur ebenfalls einen doppelten α-Zerfall mit ähnlichen Energien zeigt. Die Messung einer $\alpha\alpha$-Korrelation stellt aber die übliche Nachweismethode für Sg dar; folglich muss Rf effektiv diskriminiert werden, um eine Fehlidentifikation auszuschließen.

Schließlich sollte auf der Basis der bestehenden Apparatur ARCA ein automatisiertes System entwickelt werden, mit dem die Sg-Experimente durchgeführt werden können.

1.3.5 Elution von Sg von CIX in 0.1 M HNO_3

Die ersten Experimente zur Chemie von Sg [Schädel97a],[Schädel97b] hatten die Elution von Sg von CIX in 0.1 M HNO_3/0.0005 M HF untersucht. Dabei wurde gefunden, dass Sg genau wie seine leichten Homologen unter diesen Bedingungen eluiert wird. In einem Folgeexperiment wurde nun das Elutionverhalten aus reiner HNO_3 untersucht, um den Einfluss der Fluoridionen im ersten Experiment festzustellen. Die Ergebnisse dieses Experimentes sollten einen Rückschluss darauf erlauben, ob beim Zusatz von geringen Mengen HF Fluoridkomplexe entstehen, oder ob Hydrolyseprodukte wie $SgO_2(OH)_2(H_2O)_2$ oder $[SgO_3(OH)]^-$ vorliegen.

1.3.6 Komplexbildung von Sg mit α-HIB

Nach zuvor durchgeführten [Schädel97a],[Schädel97b] Experimenten zur Chemie von Sg sollte nun die Komplexbildung mit α-HIB untersucht werden bzw. das Verhalten der Sg-α-HIB Komplexe auf dem Kationenaustauscher. Übergeordnetes Ziel war hier die Einordung von Sg in das Periodensystem, also der direkte Vergleich mit den Homologen W und Mo, die unter den gleichen Bedingungen von der Säule eluiert werden.

2 Theorie

2.1 Erzeugung schwerster Elemente

2.1.1 Kernreaktionen

Die Transactiniden können gegenwärtig allein durch die Fusion von Atomkernen erzeugt werden. Nach dem Liquid Drop-Model (LDM, Flüssigkeitstropfen-Modell) müssen sich dazu die Kernoberflächen berühren; dann kann das System von der bindenden Kraft der starken Wechselwirkung zusammen gehalten werden. Da Atomkerne positiv geladen sind, muss die elektrostatische Abstoßung der Kerne überwunden werden. Die kinetische Energie, die dazu notwendig ist, ist durch das Coulomb-Gesetz gegeben (mit den Ladungszahlen der beteiligten Kerne Z_1 und Z_2 und dem Abstand der Ladungen r:

$$E_C \propto \frac{Z_1 Z_2}{r} \tag{1}$$

Diese Energie wird in das zu verschmelzende System eingebracht, indem eine Sorte von Atomkernen (Projektile) auf eine zweite (Target) beschleunigt wird, also in Form von kinetischer Energie. Die nötigen Geschwindigkeiten liegen bei etwa 10% der Lichtgeschwindigkeit; entsprechend schnelle Ionen müssen an Beschleunigern erzeugt werden. Im Falle einer Verschmelzung der beiden Kerne wird diese kinetische Energie in verschiedene Anteile dissipiert:

1. Kinetische Energie des Produktkerns. Dieser Anteil richtet sich nach dem Gesetz der Impulserhaltung und ist folglich für alle stattfindenden Fusionen gleich.

$$m_p v_p = (m_p + m_t)v; \qquad E_{kin} = \frac{m_p + m_t}{2} v^2 \tag{2}$$

   (m_p Projektilmasse, v_p Projektilgeschwindigkeit, $m_p + m_t$ Masse des fusionierten Systems, v Geschwindigkeit des fusionierten Systems)

2. Drehimpuls des Produktkerns. Dieser Anteil richtet sich danach, ob der Stoß zwischen den beiden Kernen zentral (kleiner Drehimpuls) oder eher tangential stattgefunden hat (großer Drehimpuls). Falls der Drehimpuls zu hoch ist, kann infolge der Zentrifugalkraft das System nicht fusionieren (kritischer Drehimpuls, l_{lim}). Der Drehimpuls ist bei jedem Stoß unterschiedlich; findet eine große Zahl von Stößen statt, existiert eine Verteilung von auftretenden Drehimpulsen von 0 bis l_{lim}.

3. Massendifferenz zwischen Eingangskanal und Produktkern (der Grundzustands-Q-Wert Q_{gg}). Ist das Produkt der Kernreaktion weniger fest gebunden als die Ausgangsprodukte, so muss ein Teil der kinetischen Energie zum Aufbrechen der Bindungen des ursprünglichen Kernes aufgewandt werden.

4. Anregungsenergie. Energie, die weder in kinetische Energie, Drehimpuls noch Bindungsenergie dissipiert werden kann, bleibt zunächst als Anregungsenergie des Produktkernes erhalten.

Falls also eine Kernfusion stattfindet, entsteht als primäres Produkt ein vergleichsweise hoch angeregter Produktkern, dessen Kernladungszahl Z und Nukleonenzahl A durch die Summen der Kernladungszahlen bzw. Nukleonenzahlen der Ausgangskerne gegeben sind. Ist allgemein die Anregungsenergie oder im einzelnen Fall die

Drehimpulsenergie zu hoch, findet keine Fusion statt, sondern ausschließlich konkurrierende Kernreaktionen (Quasispaltung oder Tief-Inelastische Stöße).
Zur Erzeugung schwerer Elemente benutzt man in der Regel Systeme, die so asymmetrisch wie möglich sind (leichte Projektile, schwere Targets)[6]. Dies minimiert die in das System hinein zu gebende Coulomb-Energie (s. Gleichung 1) für einen gegebenen Produktkern. Die mit Actiniden-Targets und Projektilen wie ^{18}O, ^{22}Ne, ^{26}Mg etc. erzeugten Produktkerne besitzen Anregungsenergien von 40-50 MeV; daher spricht man von "heißer Fusion". Eine Alternative ist die sogenannte "kalte Fusion", bei der besonders stabile Targetkerne (^{208}Pb, ^{209}Bi) eingesetzt werden, um den "Kühlungseffekt" der hohen Bindungsenergie dieser "magischen" bzw. "doppelt magischen" Kerne auszunutzen.
Untersucht man die Chemie schwerer Elemente, so greift man allerdings nicht auf die kalte Fusion zurück. Wegen der relativen Neutronenarmut von ^{208}Pb und ^{209}Bi entstehen dabei Produktnuklide, die zu weit von der nächsten vermuteten "Insel der Stabilität" in der Nuklidkarte entfernt sind und daher zu kurze Lebensdauern besitzen, um sie chemisch charakterisieren zu können. Daher nimmt man die ungünstigeren Erzeugungsraten der heißen Fusion in Kauf, die stattdessen neutronenreichere Isotope mit längeren Halbwertszeiten produziert.

2.1.2 Der Compoundkern

Der zumeist hoch angeregt entstehende Produktkern wird als "Compoundkern" bezeichnet. Darunter versteht man, dass der Kern nicht in seinem Grundzustand entsteht, sondern dass es sich um ein relativ hoch angeregtes Ensemble von Nukleonen handelt, das viele quantenmechanische Zustände einnehmen kann. Die Zustandsdichte ist so hoch, dass das Gebilde trotz seiner hohen (für eine Spaltung ausreichenden) Anregungsenergie mit großer Wahrscheinlichkeit nicht wieder zerfällt, sondern von einem dieser Zustände in andere übergehen kann.
Dadurch kann der Compoundkern vergleichsweise lange bestehen bleiben (bis zu ca. 10^{-14} s gegenüber der typischen Rotationsdauer eines Kernes von etwa 10^{-20} s).
Unter diesen Umständen kann die im System durch den Coulomb-Stoß enthaltene Energie letztendlich auf wenige Partikel (v.a. Neutronen) konzentriert werden. Diese werden im folgenden abgedampft und so der Produktkern "gekühlt". Bei jedem Verdampfungsschritt bleibt die Spaltung des Compoundkerns Konkurrenzreaktion. Im Bereich der Transactiniden ist die Spaltung bei weitem häufiger als die Teilchenabdampfung.

2.1.3 Der Wirkungsquerschnitt

Ein Maß (vergleichbar der Geschwindigkeits-Konstanten in chemischen Reaktionen) für die Häufigkeit, mit der letztendlich ein bestimmtes Kernreaktions-Produkt erzeugt wird, ist der sogenannte Wirkungsquerschnitt σ. Anschaulich stellt σ die Proportionalitätskonstante dar, die die Gesamtzahl der gebildeten Reaktionsprodukte A verknüpft mit dem Fluss der Projektile ϕ_p, der Zahl der Target-Atome N_t und der Bestrahlungsdauer t.

$$A = \sigma \phi_p N_t t \tag{3}$$

Da als Kernreaktionsprodukte nur selten eine einzige Spezies entsteht, spricht man für eine bestimmte Projektil-Target-Paarung ("Eingangskanal") von den verschiedenen möglichen Reaktionswegen als "Ausgangskanälen", die nebeneinander auf-

[6] Streng genommen wächst die Coulomb-Barriere für ein gegebenes Target (Kernladungszahl Z_1) natürlich mit der Kernladungszahl des Projektils (Z_2) gemäß der Formel $E \propto Z_1 Z_2$. Aufgrund des Asymmetrie-Terms in der Massenformel von Weizsäcker sind höher geladene Atomkerne aber auch zwangsläufig schwerer und vice versa.

treten. Die Einheit des Wirkungsquerschnittes ist $[\sigma]$ = barn = 10^{-24} cm^2, dies entspricht etwa dem geometrischen Querschnitt eines Atomkerns.

2.1.4 Wirkungsquerschnitte von Fusions-Reaktionen

Mit steigender Kernladungszahl des Projektils gehen rapide sinkende Wirkungsquerschnitte einher. Die Bildungs-Wahrscheinlichkeit eines Kernes (= die Wahrscheinlichkeit eines Treffers des Ausgangskanals β bei einem gegebenen Eingangskanal α) in einer Kernreaktion lässt sich als Produkt der Bildungs-Wahrscheinlichkeit des Compound-Kernes und seiner Überlebens-Wahrscheinlichkeit darstellen (→Bohrsche Unabhängigkeits-Hypothese [Bohr63]). Dies ist möglich, da der Compound-Kern als zeitlich relativ ausgedehntes System in erster Näherung "seine Herkunft vergisst", also die Wahl des Eingangskanals zur Bildung eines Compound-Kerns arbiträr ausfallen kann.
Für die Reaktion $\alpha \to \beta$ gilt also

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha c} W_\beta \tag{4}$$

mit
$\sigma_{\alpha c}$ Bildungsquerschnitt des Compound-Kerns
W_β Zerfalls-Wahrscheinlichkeit des Compound-Kerns
Die Zerfalls-Wahrscheinlichkeit des Compound-Kerns in die Ausgangskanäle W_β ergibt sich direkt als Verhältnis der Zustandsdichten der beiden Systeme, die sich aus dem statistischen Modell des Atomkerns ergibt [Feshbach87]. Bei einem mehrschrittigen Neutronenabdampfungsprozess konkurriert jeder dieser Schritte mit der Spaltung. Diese Konkurrenz kann durch das Verhältnis der Zerfallsbreiten $\frac{\Gamma_n}{\Gamma_f}$ quantifiziert werden.

$$\sigma_{\alpha\beta} = \pi \lambda\!\!\!^{-2} l_{lim}^2 p(B_{Bass}) W(\prod_{i=1}^{n} \frac{\Gamma_n}{\Gamma_f}) \tag{5}$$

Der (theoretische) Wert bei ungehinderter Fusion beträgt $\pi \lambda\!\!\!^{-2} l_{lim}^2$. Eine endliche Bildungs-Wahrscheinlichkeit kommt überhaupt nur dadurch zustande, dass die Coulomb-Barriere durch Vibrationen und Rotationen des Kerns fluktuiert, so dass Einschussenergien unterhalb der statischen Fusionsbarriere gewählt werden können. Die meisten der gebildeten Kerne spalten also sofort wieder (prompte Spaltung), auch wenn sie (im Grundzustand) eigentlich stabil sind, weil sie durch den Coulomb-Stoß in einem hoch angeregten Zustand entstehen. Insbesondere besteht bei schweren Systemen die Tendenz, dass bei nicht zentralen Stößen ein so hoher Drehimpuls übertragen wird, dass die Zentrifugalkraft eine Fusion des Systems verhindert.
Dieser sich daraus ergebende theoretische Wert wird weiterhin durch zwei Faktoren gemindert: Die Bildungs-Wahrscheinlichkeit ist gemäß der extra-push-Theorie [Swiatecki72] limitiert. Diese dynamische Behinderung unter Veränderung der Bass-Barriere [Bass80] wird in der obigen Gleichung pauschal durch den Faktor $p(B_{Bass})$ wiedergegeben.
Die Überlebens-Wahrscheinlichkeit des mehrschrittigen Neutronen-Abdampfprozesses ergibt sich aus dem Produkt der Verhältnisse der Zustandsdichten von Neutronen-Abdampfung und Kernspaltung $\frac{\Gamma_n}{\Gamma_f}$. Dies lässt insbesondere bei "heißen" Systemen, bei denen mehrere Abdampfschritte stattfinden, den Wirkungsquerschnitt weiter sinken.
In der Summe fallen die Wirkungsquerschnitte um etwa eine Größenordnung pro 1-2 Ordnungszahlen. Das bedeutet, dass bei den an Beschleunigern verfügbaren Ionenströmen gefundene Bildungsraten von Transactiniden im Bereich von 1 bis 2

Atomen pro Minute ($_{104}$Rf, $\sigma = 5 \cdot 10^{-9}$ barn) bis hin zu einem Atom innerhalb mehrerer Wochen ($_{118}$118, $\sigma \approx 10^{-12}$ barn) beträgt[7].
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.

2.1.5 Nachweis schwerster Elemente

In einem Experiment zum physikalischen Nachweis von Transactiniden wird eine Folie, die aus dem Targetmaterial besteht, dem Strahl von Projektil-Kernen aus dem Ionenbeschleuniger ausgesetzt. Das Target ist so dünn, dass die entstehenden Atomkerne aufgrund des Rückstoßes (Impulserhaltung) aus der Folie heraus geschleudert werden ("recoils"). Die unerwünschten Kernreaktionsprodukte, deren Anteil über 99.999% ausmacht, werden mit Hilfe eines Geschwindigkeitsfilters (SHIP [Münzenberg74], [Münzenberg79], VASSILISA [Yeremin94]) oder eines gasgefüllten Separators (BGS, vgl. [Ninov99a]) abgetrennt. Die gewünschten Produkt-Kerne werden aufgrund ihrer Rückstoßenergie in einem Detektorarray implantiert. Dann kann eine Zerfallskaskade des entstandenen Produkts registriert werden. Eine Zerfallskette definiert sich also durch räumliche und zeitliche Koinzidenz mehrerer Zerfälle.
Bei dieser Art des Experiments werden Masse und Ladung des entstehenden Kerns als Trennparameter benutzt, ein nachgewiesener Zerfall bestätigt also die Entstehung eines bestimmten Nuklids.

2.1.6 Charakterisierung schwerster Elemente

Sollen nun nicht physikalische, sondern chemische Eigenschaften der entstandenen Kerne untersucht werden, werden statt der physikalischen Eigenschaften (Kernladung, Kernmasse) genau diese vermuteten chemischen Eigenschaften als Trennparameter ausgewählt, so dass ein positiver Nachweis die Zuschreibung eben dieser postulierten Eigenschaften erlaubt. Misst man diese Atome am Ausgang einer chemischen Apparatur, so können nur diejenigen nachgewiesen werden, deren chemische Eigenschaften den Durchlauf durch den Aufbau erlauben.
Künstliche Elemente, insbesondere die Transactiniden, können nur in geringen Mengen erzeugt werden. Konkret bedeutet dies, dass an einer typischen Anlage zur Erzeugung schwerer Elemente, etwa am GSI-Beschleuniger UNILAC in Darmstadt, Atome stets einzeln erzeugt werden und stets als einzelne Atome in der Apparatur vorliegen (Erzeugungsrate < 1/min, Zerfallsrate > 1/min). 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 Folgenuklide.
Eine besonders geeignete Methode, die störende Hintergrundstrahlung wirkungsvoll aussondert, ist die energieaufgelöste $\alpha\alpha$-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. Bei einer Chemie in flüssiger Phase stellt sich dabei das Problem, dass in der Regel die Proben zur Trockene eingedampft werden müssen. Eine alternative Möglichkeit stellt die Iden-

[7] Die Tatsache, dass die publizierten Wirkungsquerschnitte zur Erzeugung der Elemente 112, 114 und 118 alle in der gleichen Größenordnung liegen, kann im Bild der oben zusammengefassten Theorie nicht erklärt werden, vgl. [Smolanczuk99].

tifikation von $\alpha\alpha$-Korrelationen in Szintillationslicht-Pulsen dar, wie sie derzeit mit dem SISAK-System erprobt wird [Langrock99].

2.2 Single-Atom-Chemistry

Die Verhältnisse von Produktionsraten und Halbwertszeiten der Transactiniden sind also derart, dass tatsächlich immer nur einzelne Atome in einer Apparatur vorliegen. Dies stellt spezielle Herausforderungen an die Experimentatoren; insbesondere der Nachweis der entstandenen einzelnen Atome kann praktisch nur durch die Signatur des radioaktiven Zerfalls stattfinden. Alle üblichen spektroskopischen Methoden werden versagen, solange es nicht gelingt, die interessierende Spezies wirksam von aller störenden Matrix zu trennen. Dies würde bei Transactiniden tatsächlich bedeuten, mit einzelnen Atomen im Vakuum zu arbeiten. Beim Einfangen eines einzelnen Atoms etwa in einer Penning-Falle (SHIPTRAP-Projekt, [Shiptrap]) wäre tatsächlich z.B. eine Laserspektroskopie möglich. Solange dies aber noch nicht realisierbar ist, ist die Radioaktivität der entstehenden Nuklide die einzige Möglichkeit, sie inmitten einer makroskopischen Umgebung nachzuweisen.

2.2.1 Thermodynamik

Mit einzelnen Atomen Chemie zu betreiben, wirft allerdings nicht nur praktische, sondern auch theoretische Probleme auf [Guillaumont91],[Guillaumont89]. So verlieren Begriffe wie Phase, Phasenübergang und Gleichgewicht ihre ursprüngliche Bedeutung. Diese Begriffe sind sämtlich mit der statistischen Thermodynamik verknüpft, gelten also nur, wenn eine genügend große Grundgesamtheit von Teilchen vorliegt. 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.

$$K = \frac{[A]}{[B]} \Longrightarrow K = \frac{P(A)}{P(B)} \tag{6}$$

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 ([Guillaumont91],[Guillaumont89]), dass zumindest für einfache Fälle diese “mikroskopischen” Gleichgewichts-Konstanten mit den “makroskopischen” identisch sind.

2.2.2 Kinetik

Gleichwohl sind mit einzelnen Atomen durchgeführte Experimente nur dann aussagekräftig, wenn das betrachtete Atom tatsächlich das Gleichgewicht erreicht, ehe es radioaktiv zerfällt. Dies ist nur dann gegeben, wenn die Aktivierungsenergie der untersuchten Reaktion hinreichend niedrig ist. Nur dann können die in Gleichung 6 eingesetzten Wahrscheinlichkeiten beide von Null verschieden sein und nur in diesem Falle kann das Verhalten der beobachteten Spezies tatsächlich als repräsentativ für die Stoffeigenschaften angesehen werden. Borg und Dienes haben für eine einstufige Austauschreaktion, in der das Gleichgewicht innerhalb einer Sekunde erreicht werden soll, die obere Grenze für die Aktivierungsenergie angegeben [Borg81].
Chromatographische Methoden (z.B. HPLC, High Performance Liquid Chromatography) 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 letztendlich Auskunft über das Verhalten makroskopisch signifikanter Mengen von Substanzen geben, sehr wohl aus dem Verhalten einzelner Atome oder Teilchen hergeleitet werden.[8]

2.3 Theoretische Vorhersagen für schwerste Elemente

2.3.1 Relativistische Effekte

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 Schrödinger-Gleichung 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, statt dessen muss nun die Quantenzahl $j = l + s$ betrachtet werden[9], die als Index angegeben wird. Eine Skizze der Winkelanteile der relativistischen Orbitale zeigt, dass sie grundsätzlich keine Knotenebenen besitzen. Alle sind rotationssymmetrisch zur z-Achse und sind hantelförmig oder "doughnut-shaped" [Seaborg90].
Im klassischen Bild umkreisen die Elektronen den Atomkern, um die Coulomb-Kräfte 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[10]). Entsprechend werden 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 [Pyykkö88].

2.3.2 Quantenmechanische Rechnungen

Erste Multikonfigurations-Dirac-Fock-Rechnungen (MCDF), also Rechnungen, die relativistische Effekte berücksichtigen, sind vor über 20 Jahren erstmals ausgeführt

[8] Gerade im Falle der 6. Gruppe des Periodensystems mit der ausgeprägten Tendenz zur Bildung von Polymetallaten ist im Falle einzelner Atome ein völlig identisches Verhalten wie dasjenige von Makromengen freilich nicht möglich, s. 3.1.

[9] 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 der Orbitale auch für die relativistischen Benennungen übernommen.

[10] Die relativistische Kontraktion ist zu unterscheiden von der nichtrelativistischen Lanthaniden- bzw. Actinidenkontraktion, die durch Abschirmungseffekte der f-Elektronen zustande kommt.

worden [Desclaux80]. Sie erlauben die selbst-konsistente Berechnung von Atomorbitalen (AO) und dadurch die theoretische Ermittlung von Ionisationspotenzialen (vgl. [Fricke99]).
Voraussagen über chemische Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen lassen sich mit Hilfe relativistischer Molekülorbital-Rechnungen (MO-Rechnungen) treffen. Diese werden z.B. mit der ebenfalls selbst-konsistenten Dirac-Slater Discrete Variational-Methode (DS-DV) erhalten. Die DS-DV-Methode liefert zuverlässige MO und ihre Energien. Eine darauf folgende Mullikenanalyse ergibt die ionischen und kovalenten Bindungsanteile.
In einem weiteren Schritt kann die Wechselwirkung eines berechneten Moleküls mit seiner Umgebung ermittelt werden, also etwa die Hydrolyse in wässriger Lösung oder der Phasenübergang in der Extraktionschromatographie. Sowohl direkte elektronische Eigenschaften wie Elektronenaffinitäten oder Reduktionspotenziale [Pershina99a], aber auch etwa die Flüchtigkeiten der Halogenide sind so berechnet worden [Pershina99b].
Experimente mit Transactiniden, die diese Vorhersagen bestätigen (oder widerlegen), vermögen also Aufschluss darüber zu geben, wie tief das quantentheoretische Verständnis reicht.

2.4 HPLC

Wie oben dargestellt, sind chromatographische Experimente bei Experimenten mit Transactiniden die Methode der Wahl. Die HPLC ist eine der Standardmethoden instrumenteller Analytik. Kernstück einer HPLC-Anlage ist die mit einer festen Phase gefüllte 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 die Säurestärke (Ionenausschluss-Chromatographie) sein. Im vorliegenden Fall ist die Trenngröße meist die Ionenladung (Ionenaustausch-Chromatographie).
Die Messgröße eines Stoffes, die in einem chromatographischen Aufbau bestimmt wird, ist die Verweilzeit (Retentionszeit) im System. Da die Retentionszeit von den Eigenschaften des spezifischen Systems (z.B. Säulendimensionen) abhängt, wird als allgemein gültige Größe in der Regel der Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen den beiden Phasen angegeben.

2.4.1 Verteilungskoeffizienten (K_d-Werte)

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

$$K_d = \frac{c'}{c''} \tag{7}$$

also als Konzentrationsverhältnis einer Substanz in zwei verschiedenen Phasen (c' und c'') eines Systems. In Falle von zwei Phasen gleichen Aggregatzustandes ist der Verteilungskoeffizient eine dimensionslose Größe.
Im Falle eines HPLC-Systems wird die flüssige Phase über die feste Phase gepumpt, bis der Analyt eluiert wird. Der K_d-Wert bedeutet hier sinnvollerweise:

$$K_d = \frac{V_r - V_t}{V_s} = (t_r - t_t)\frac{D}{V_s} \tag{8}$$

t_r ist die Retentionszeit, korreliert mit dem 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. Bei dieser Art der Berechnung ergibt sich der Verteilungskoeffizient als dimensionslose Größe.

Im Falle von radiochemischen Bestimmungen von Verteilungskoeffizienten im Batch-Versuch wird eine feste Phase gemeinsam mit der Lösung geschüttelt, anschließend werden die Aktivitäten γ-spektroskopisch bestimmt. Der K_d-Wert ergibt sich in diesem Falle als Verhältnis der spezifischen Aktivitäten von fester und flüssiger Phase:

$$K_d = \frac{A_s^*}{A_l^*} = \frac{A_s^0 V_l}{A_l^0 m_s} \tag{9}$$

(spezifische Aktivitäten von fester (A_s^*) und flüssiger Phase (A_l^*), absolute Aktivitäten (A_s^0, A_l^0), Volumen der flüssigen Phase V_l, Masse der festen Phase m_s). In diesem Falle ist die Dimension des K_d-Wertes ml/g.

Es ist leicht ersichtlich, dass die Werte aus dem statischen und dem dynamischen System differieren würden, wenn die Gleichgewichts-Einstellung im dynamischen System während der Experimentierzeit nicht vollständig erreicht wird. In der Praxis zeigt sich, dass off-line ("batch") gewonnene Werte mit on-line-Werten ausgezeichnet übereinstimmen[11]. Diese Tatsache bestätigt die Verlässlichkeit der Methodik.

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:

$$\alpha = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} \tag{10}$$

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

2.4.2 Säulenmaterial

Das Säulenmaterial besteht aus einem Trägermaterial, in der Regel eine vernetzte polymere Matrix, zum Beispiel Co-Polymere aus Polystyrol-Divinylbenzol (DVB), Polyacrylamid-DVB oder Polytetrafluorethylen. Dieses Trägermaterial wird entweder chemisch funktionalisiert, indem Seitengruppen eingeführt werden, oder es wird eine organische Substanz "aufgezogen", das heißt physikalisch fixiert.

In den beschriebenen Experimenten wurden beide Arten von Systemen eingesetzt. Für die Versuche mit Db wurden auf Voltalef (ein polyfluoriertes Polymer) aufgezogene Amine (Aliquat336) eingesetzt und "Extraktionschromatographie" betrieben.

[11] Off-line-Werte werden mit vorproduzierten radioaktiven Substanzen gewonnen; bei on-line-Werten werden die benötigten Aktivitäten während des laufenden Experiments produziert. In der Regel werden off-line-Versuche im statischen System ("batch-mode") durchgeführt, on-line-Versuche im dynamischen System (mit ARCA). Im Laborjargon werden diese beiden Begriffspaare daher beinahe synonym verwendet.

2.5 Theorie der Reduktion

Bei Reaktionen in Lösung liegen im Gegensatz zu Reaktionen in Gasphase in der Regel komplizierte Mechanismen vor, da die miteinander reagierenden Spezies von Liganden und/oder einer Hydrathülle umgeben sind, die sich zudem im Verlaufe der Reduktion ändern werden. Es werden bis zu 7 Einzelschritte unterschieden [Newton75]:

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 (im Falle eines inner-sphere-mechanismus)
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 (im Falle eines inner-sphere-mechanismus)
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 Geschwindigkeits-bestimmende, 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 mit 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.

2.5.1 Möglichkeiten zur Vorhersage von Geschwindigkeits-Konstanten

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 [Zuckerman86]. Generell kann nur gesagt werden, dass die Raten diffusionskontrollierter Reaktionen mit zunehmender Ladungszahl der beteiligten Ionen rapide abnehmen. Debye gibt Werte für Kollisionshäufigkeiten von Ionen an [Debye42] und findet für die diffusionskontrollierte (also maximale) Geschwindigkeitskonstante bei 25°C:

$$k = 7.4 \cdot 10^9 \frac{x}{e^x - 1} \tag{11}$$

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 gleichbleibendem 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 [Marcus64] 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 [Wilkins91].

2.5.2 Aussagen über die in dieser Arbeit behandelten Reaktionen

Falls die Reduktionsreaktion mit metallischem Al an der Metalloberfläche stattfindet, scheint ein inner-sphere Mechanismus plausibel, das heißt ein Mechanismus, bei dem Liganden am Mechanismus der Elektronenübertragung teilhaben. 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.
Messwerte für Reaktionen, die sich mit denen in dieser Arbeit behandelten vergleichen lassen, sind selten. Das Paar Np^{5+}/Cr^{2+} (eines der in [Hofmeister94] untersuchten Systeme) benötigt bei Temperaturen geringfügig unter Raumtemperatur (5°C) bis zu 10 Stunden (!) zur vollständigen Reaktion, obwohl eine Potenzialdifferenz von mehr als 1 V vorliegt [Thompson67]. Ein Vergleich der in [Newton75] aufgelisteten Reaktionskonstanten für verschiedene Actiniden und Reduktionsmittel zeigt zweierlei: Erstens laufen selbst Redoxreaktionen mit hohem Potenzial 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 Experimentelle Grundlagen

3.1 Tracerexperimente

Eine geeignete Methode für Vorexperimente zur Transactinidenchemie ist die Chemie mit trägerfreien Radionukliden.
Diese Versuche werden normalerweise in einem statischen System, also im "batch mode" durchgeführt. Bei solchen batch-Experimenten werden unwägbare Mengen der zu untersuchenden Substanzen eingesetzt, die trotzdem auf Grund ihrer Radioaktivität sehr genau quantitativ bestimmt werden können. Dadurch werden zum Beispiel Beladungseffekte an Ionenaustauschern vollständig unterdrückt. In dieser Hinsicht sind Tracermengen ein gutes Modellsystem für stets nur einzeln vorkommende Atome von Transactiniden. Insbesondere in der 6. Gruppe sind in der klassischen anorganischen Chemie komplizierte polymere Molybdate und Wolframate (oder Heteropolymetallate mit weiteren Spurenelementen) bekannt. Da sich trivialerweise mit einzelnen Seaborgiumatomen keine Polyseaborgate bilden können, ist zu erwarten, dass sich die Chemie einzelner Atome deutlich von derjenigen von Makromengen unterscheiden wird. Die Konzentrationen von trägerfreien Radioisotopen in Lösung sind so gering, dass innerhalb der Lebensdauer der Atome kaum ein Stoß mit anderen Atomen des gleichen Elements stattfinden kann, der auch zu einer Reaktion führt.
Das lässt sich grob abschätzen: Wenn die Anzahl der Stöße pro Sekunde eines Moleküls in Lösung $z \approx 10^{11} s^{-1}$[Hollemann] ist und man als typische Tracermenge $N_t \approx 10^{10}$ Atome in einem Volumen von 1 ml Wasser ($3 \cdot 10^{22} \approx N_w$ Moleküle) annnimmt, ist die Anzahl der Stöße Z zwischen zwei Tracer-Atomen gegeben durch

$$Z = z \frac{N_t}{N_w} N_t = z \frac{N_t^2}{N_w} \approx 3 \cdot 10^8 s^{-1} \tag{12}$$

Eine Reaktion findet allerdings nur statt, wenn die Aktivierungsenergie E_a aufgebracht werden kann. Der Bruchteil der Moleküle mit $E < E_a$ ist nach Maxwell gegeben durch

$$P = \frac{N_t(E > E_a)}{N_t} = e^{-E_a/RT} \tag{13}$$

Für typische Werte von $E_a \approx 50$ kJ/mol und $T \approx 300$ K und mit $R = 8.314$ J mol^{-1} K^{-1} erhält man

$$P = \frac{N_t(E > E_a)}{N_t} \approx 10^{-9} \tag{14}$$

Das heißt, unter den gegebenen Umständen finden etwa $P \cdot Z = 0.3$ Umsetzungen pro Sekunde statt.
Es kann also davon ausgegangen werden, dass bei der Verwendung trägerfreier Lösungen praktisch keine Verbindungen gebildet werden, die mehrere Tracer-Atome enthalten. Trägerfreie Lösungen sind somit ein ausgezeichnetes Modell für die Chemie einzelner Atome, wie sie mit den Transactiniden betrieben wird.

3.1.1 Erzeugung von Tracern

Die benötigten Tracer wurden durch Bestrahlungen von Targets mit Neutronen am Mainzer TRIGA-Reaktor oder mit Protonen bzw. He-Kernen am Zyklotron in Karlsruhe hergestellt. Die zur Erzeugung von Tracern benutzten Kernreaktionen sind zusammengefasst im Anhang aufgelistet (S.107). Der folgende Abschnitt beschreibt die Vorbereitung der Targets bzw. die chemische Aufarbeitung.

Erzeugung von ^{175}Hf

^{175}Hf wurde am Philips-Zyklotron in Karlsruhe durch Bestrahlung von Lu mit Protonen erhalten.

Etwa 500 mg Lutetiumoxid wurden in einer Targethalterung zwischen zwei 1.1 mm dicke Graphitscheiben gepresst (Abbildung 2). Ein derartiges Target wird für eine Stunde mit einem 10 μA-Protonen-Strahl der Energie 20 MeV bestrahlt. Die ins Lu-Material eintretenden Protonen besitzen dann noch eine Energie von ca. 16 MeV und werden im Targetmaterial vollständig abgebremst. Wie aus Abbildung 77 zu sehen, wird dadurch das Maximum der Anregungsfunktion der Reaktion ^{175}Lu(p,n)^{175}Hf überstrichen. Die ^{176}Lu(p,2n)^{175}Hf trägt wegen des geringen Anteils von ^{176}Lu an natürlichem Lu und wegen des Einschusses unterhalb des Maximums der Anregungsfunktion nur unwesentlich zur Erzeugung von ^{175}Hf bei.

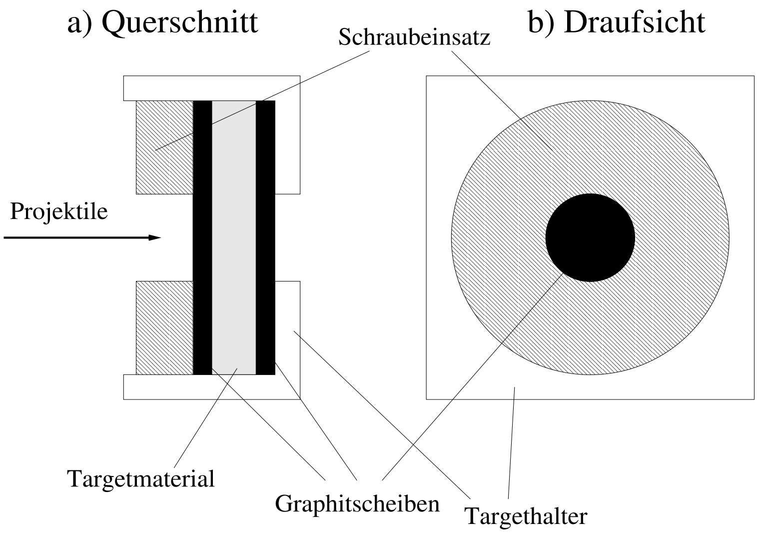

Abbildung 2: LuO_2-target zur Erzeugung von ^{175}Hf

Nach der Bestrahlung wurde das Target-Material in konzentrierter HCl aufgelöst. Lu wurde mit Hilfe einer AIX-Säule (Dowex AG1X8, 200-400 mesh) abgetrennt. Das von der Säule zurückgehaltene Hf wurde mit 4 M HCl eluiert. Anschließend wurde es eingedampft, in 12 M HCl gelöst und so aufbewahrt.

Vor einem Versuch wurde ein Äquivalent dieser Lösung eingedampft und in einer Lösung der gewünschten Konzentration aufgenommen.

Erzeugung von ^{95}Zr

200 μl einer von CIS Diagnostics GmbH, Dreieich, erhaltenen trägerfreien ^{95}Zr/^{95}Nb-Oxalatlösung mit einer Aktivität von etwa 480 kBq wurden in einer Teflonschale vorsichtig bis zur Trockene eingedampft. Dreimal wurde in 12 M HCl aufgenommen und abermals eingedampft. Dann wurde ebenfalls dreimal mit 5%igem 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 und Verspritzen von Aktivität). Zuletzt wurde der eingetrocknete Rückstand in 12 M HCl aufgenommen und bis zur Verwendung so aufbewahrt.

Erzeugung 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 Folie verwendet, die direkt auf dem Target aufliegt.

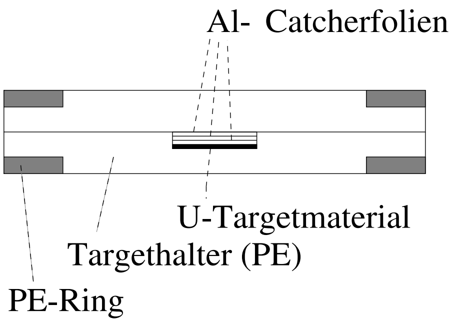

Abbildung 3: ^{235}U-Target zur Erzeugung von Spaltprodukten. Das Target enthält 0.2 mg ^{235}U, die Spaltprodukte werden aufgrund ihrer kinetischen Energie in einen Stapel aus Aluminumfolien implantiert.

Al wurde über Anionenaustauscher (Dowex AG1X8 200-400 mesh) abgetrennt: Die Lösung wurde auf die Säule aufgegeben; Al läuft in 12 M HCl hindurch, Mo bleibt als anionischer Komplex adsorbiert und kann in einem zweiten Schritt mit niedrig konzentrierter HCl (2 M) eluiert werden.
Die Aufbewahrung erfolgte ebenfalls in 12 M HCl.

On-line Erzeugung von ^{99}Mo/^{101}Mo

^{99}Mo wurde auch gemeinsam mit ^{101}Mo am Mainzer TRIGA-Reaktor online mit Hilfe eines ^{235}U-Spalttargets erzeugt. Diese Aktivitäten wurden für Experimente mit KRAUT (9.6.1) verwendet.
Die entstehenden Spaltprodukte wurden direkt mit einem He(KCl)-Gasjet (s. 3.2.2) in der Abscheideeinheit von KRAUT gesammelt und in Säuren der gewünschten Konzentration aufgelöst.

Erzeugung von ^{178}W

^{178}W wurde am Karlsruher Zyklotron aus ^{181}Ta durch Bestrahlung mit Protonen erhalten. Dazu wurde ein Stapel von Ta-beschichteten Al-Folien zwischen zwei Graphitscheiben geklemmt (Abbildung 4, vgl. [Paulus97]).
Das Target wurde in konzentrierter HCl aufgenommen. Dabei löst sich das Al und die darin enthaltenen Rückstoßprodukte, nicht aber das ursprüngliche Ta. Dadurch kann das Targetmaterial ohne Verwendung von HF aufgearbeitet werden, wodurch das Einschleppen von Fluorid in die Tracer-Experimente vermieden wird. Die HCl-Stammlösung wurde vor jedem Einzelversuch eingedampft und in der benötigten Lösung aufgenommen.

Erzeugung von Th

^{233}Th wurde durch Bestrahlung von ^{232}Th mit thermischen Neutronen am Mainzer TRIGA-Reaktor erzeugt. Es ist anzumerken, dass der auf diese Art erzeugte Th-Tracer nicht trägerfrei ist. Daher wurde durch die eingesetzte Stoffmenge und die

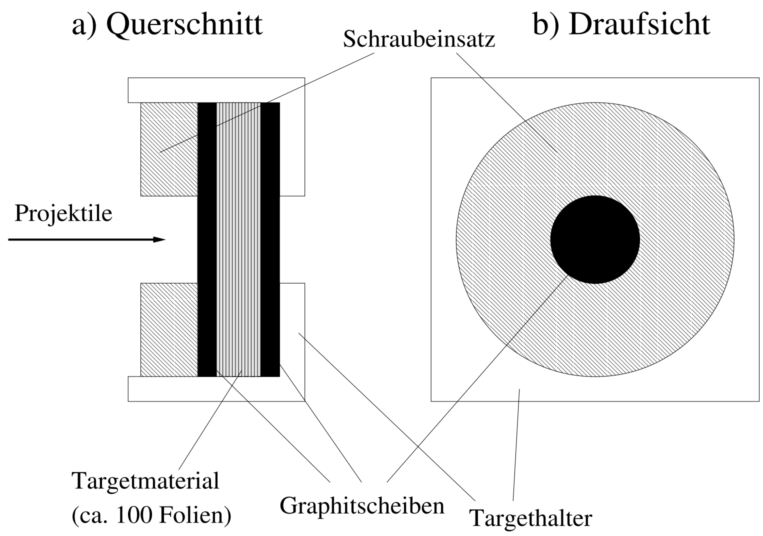

Abbildung 4: Ta-Target zur Erzeugung von ^{178}W. Das Target enthält einen Folienstapel von etwa 100 Ta-bedampften Al-Folien. Die entstehenden Kernreaktionsprodukte werden durch ihren Rückstoß in der Al-Folie implantiert.

geeignete Bestrahlungsdauer gewährleistet, dass die Trägermenge in den benutzten Lösungen etwa einen Faktor 100 niedriger lag als die Beladungskapazität der verwendeten Säulen.

3.1.2 Verwendete Austauscherharze

Für die batch-Experimente wurden Standard-Austauscher-Harze verwendet. Als Anionenaustauscher wurde Dowex AG1X8 eingesetzt, als Kationenaustauscher Dowex AG50WX8, in der Regel in einer Korngröße <400 mesh. Beides sind vernetzte (Vernetzungsgrad 8%) Polystyrol-Harze, die mit quaternären Trimethylammonium- (AIX) oder Sulfonyl-Gruppen (CIX) funktionalisiert sind.

3.2 Online-Experimente

3.2.1 Produktion von Transactiniden

Die Transactiniden wurden durch Beschuss von Actiniden-Targets mit neutronenreichen Ionen (^{18}O, ^{22}Ne) in Kernreaktionen erzeugt.
Rf und Sg wurden am Philips-Zyklotron des Paul-Scherrer-Instituts Villigen (PSI) und am UNILAC-Linearbeschleuniger der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt (GSI) mit einem ^{248}Cm-Target produziert (s.S.107); Db wurde am 88-inch-Zyklotron des Lawrence Berkeley Laboratory (LBL) unter Verwendung eines ^{249}Bk-Targets hergestellt.
Das Target-Material wurde elektrochemisch (molecular plating) aus einer $Cm(NO_3)_3$- bzw. $Bk(NO_3)_3$-Lösung in Isopropanol auf einer Be-Trägerfolie (Dicke etwa 15 μm) abgeschieden. Nach der Abscheidung wurde das Nitrat durch Erhitzen in das Oxid überführt. Die Be-Folie wird als “backing” bezeichnet. Das gesamte Target wird in einer Target-Kammer am Ende der Beschleunigerstrecke platziert.
Den prinzipiellen Aufbau der Target-Kammer zeigt Abbildung 5.
Das Target-Material ist mit dem backing zum Ionen-Strahl hin eingebaut. Eine Fens/-terfolie aus Be (oder Havar) trennt das Vakuum des Beschleunigers von der unter Druck betriebenen Target-Kammer. Zwischen der Fensterfolie und dem backing wird ein N_2-Strom zur Kühlung des Targets und der Fensterfolie geleitet.

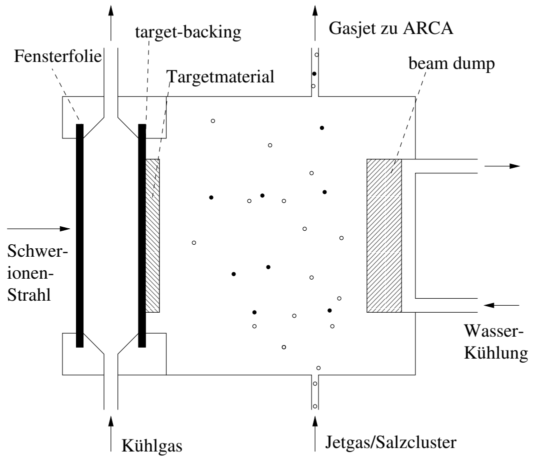

Abbildung 5: Schematische Darstellung der Target-Kammer

3.2.2 Transport der Kernreaktionsprodukte zur Chemie-Apparatur

Die Produkte der Kernreaktionen werden in Folge des Impulserhaltungs-Satzes aus der Target-Folie heraus gestoßen. Hinter dem Target befindet sich eine Kammer, die beständig mit He durchspült wird ($\approx$2.5 l/min). Das Gas wird zuvor durch einen Rohrofen geleitet, in dem KCl-Salz vorgelegt ist. Der Ofen wird bei 640° betrieben, knapp unterhalb des Schmelzpunktes von KCl. Dadurch wird der He-Jet mit KCl-Aerosolteilchen beladen[12].
Die Kernreaktionsprodukte ("recoils") werden nun im He abgebremst und an die Salz-Cluster adsorbiert. Durch eine Kapillare (PSI: 2 mm Durchmesser, 50 m Stahlkapillare; GSI: 2 mm Durchmesser, 20 m Stahl-Kapillare) werden die Cluster in das chemische Labor gespült, wo sie in der automatischen Chemieapparatur ARCA durch Impaktion abgeschieden werden. Das He wird in ARCA abgepumpt.
Der Druck in der Target-Kammer soll im Regelfall knapp über 10^5 Pa betragen, damit die Recoil-Produkte in der Kammer abgestoppt werden können. In der Sammeleinheit in ARCA darf der Druck nicht über 1000 Pa ansteigen, da sonst die Abscheidung (s. 3.2.3) der KCl-Cluster nicht gewährleistet ist. Die genauen Abmessungen der Kapillare zwischen Target-Kammer und Sammeleinheit orientieren sich daran, dass diese Druckdifferenz bei einem He-Fluss von 2-3 l/min aufrecht erhalten werden kann. Dieser hohe Gasfluss ist aus drei Gründen wünschenswert:

- Erstens soll die Target-Kammer möglichst schnell vollständig durchspült werden, um die Zerfallsverluste der Kernreaktionsprodukte zu minimieren. Die Target-Kammer lässt sich aber nicht beliebig klein wählen, da die enthaltene Gasmenge ausreichen muss, um die durch die Rückstoßenergie beschleunigten recoils abzubremsen.

- Zweitens muss gewährleistet sein, dass in der zum Experiment führenden Kapillare eine laminare Strömung herrscht. Andernfalls könnten die KCl-Cluster zu leicht an den Wänden der Kapillare absorbiert werden oder sich in kleinen Zwischenräumen absetzen.

- Drittens beeinflusst der Gasfluss bereits die Koagulation von KCl zu Clustern im Ofen. Erst bei Gasflüssen > 1.5 l/min werden Partikeldurchmesser >50

[12] Im speziellen Fall der Untersuchung der Fluorid-Komplexierung von Db wurde stattdessen KF eingesetzt, um das System chloridfrei zu halten. In diesem Falle wurden der Clusterofen bei 750°C betrieben.

nm und Partikelkonzentrationen $> 10^7$ cm^{-3} erreicht, mit denen optimale Transportausbeuten erzielt werden [Günther97].

3.2.3 ARCA II

ARCA (**A**utomatic **R**apid **C**hemistry **A**pparatus) [Schädel89] ist eine automatische Reaktionsapparatur, die es ermöglicht, eine große Anzahl von HPLC-Experimenten in schneller Folge mit der gebotenen Geschwindigkeit durchzuführen.
Ventile und Schieber des ARCA-Aufbaus werden von computergesteuerten Pressluft-Zylindern (Festo) bewegt. Bei einem Vordruck dieser Pressluft von etwa $7 \cdot 10^5$ Pa ist die Beweglichkeit dieser Teile gewährleistet, auch wenn sie so fest zusammen gepresst sind, dass bei den üblichen Lösungsdrücken von bis $3 \cdot 10^6$ Pa keine Flüssigkeit entweichen kann.
Auch die Pumpenflüsse werden computerkontrolliert. Die üblicherweise verwendete Flussrate ist 1 ml/min. Als Pumpen wurden chemisch inerte LATEK-HPLC-Pumpen verwendet, die einen konstanten Fluss auch bei schwankendem Gegendruck gewährleisten.

Die Sammeleinheit

Die mit dem He-Gasjet ankommenden Kernreaktions-Produkte werden etwa eine Minute[13] lang durch Trägheitsabscheidung [Günther97] 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 6).

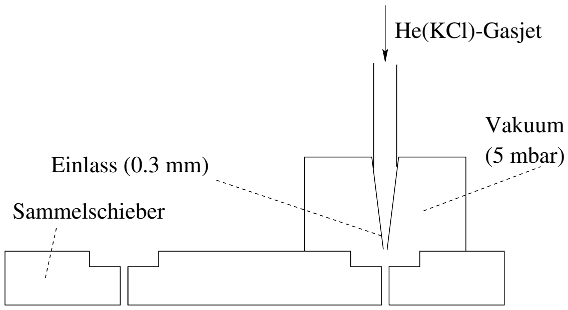

Abbildung 6: Das Prinzip der Trägheitsabscheidung in ARCA. Der mit KCl-Clustern beladene He-Jet tritt durch die Düse ein, das Gas wird bei einem Druck von etwa 500 Pa abgepumpt, die Cluster mit den adsorbierten Kernreaktions-Produkten sammeln sich aufgrund ihrer Massenträgheit in einer Sammelmulde.

ARCA kann wahlweise mit einem 4-Loch-Schieber oder einem 5-Loch-Schieber betrieben werden. Der 4-Loch-Schieber besitzt zwei Sammelmulden sowie zwei gewöhnliche Bohrungen, der 5-Loch Schieber besitzt nur eine Sammelmulde und 4 weitere Bohrungen (s. Abbildung 7).
Im Falle des 4-Loch-Schiebers wird die Sammelmulde nach Ende des Sammelns Computer-gesteuert in eine Position gefahren, in der über eine HPLC-Pumpe Lösung durch die Mulde in die HPLC-Einheit von ARCA gespült werden kann. Gleichzeitig verschiebt sich dadurch die zweite Sammelmulde unter die Jet-Düse; es wird also sofort weiter gesammelt.

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

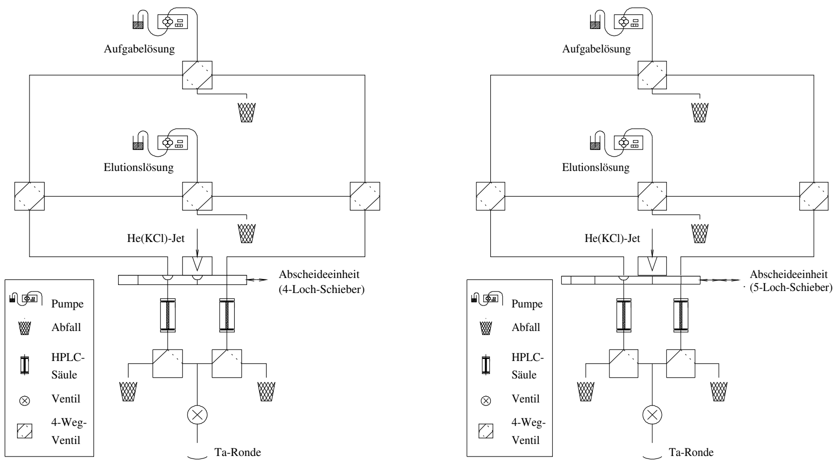

Abbildung 7: Vergleich der ARCA-Konfiguration mit 4-Loch-Schieber und 5-Loch-Schieber

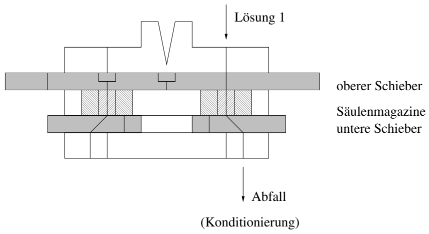

Abbildung 8: Konditionierung des 4-Loch-Schiebers zu Beginn des ersten Extraktionszyklus'. In einer Mulde des Sammelschiebers wird bereits Aktivität gesammelt, durch eine Bohrung wird die erste zu benutzende HPLC-Säule vorkonditioniert.

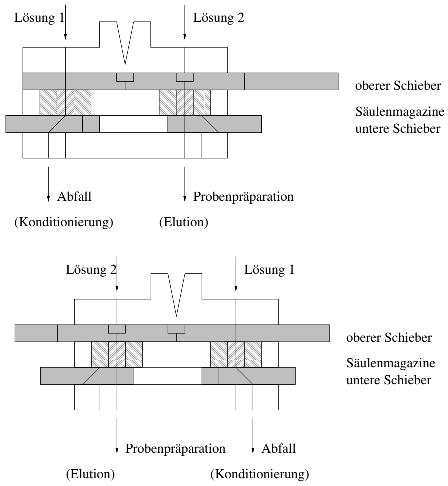

Abbildung 9: Ein vollständiger Zyklus des 4-Loch-Schiebers. Während die Aktivität aus der einen Sammelmulde gelöst und auf die Säule aufgegeben wird, wird in der zweiten Mulde bereits wieder gesammelt. Gleichzeitig wird die nächste zu benutzende HPLC-Säule vorkonditioniert. Im zweiten Schritt des Zyklus' wird aus der zweiten Mulde gelöst und in der ersten gesammelt.

Im Falle des 5-Loch-Schiebers wird die Sammelmulde nach Sammelende automatisch in die Elutionsposition gefahren. Erst nach Ende des Auflösungsvorgangs wird dann der Schieber wieder in Sammelposition gefahren. Durch die Verwendung des 5-Loch-Schiebers geht ein Teil der maximal möglichen Sammelzeit verloren; dennoch kann seine Verwendung attraktiv sein. In der Regel ist dies der Fall, wenn in einer mehrschrittigen Chemie nach der Aufgabelösung eine zweite Elutionslösung durch das System gepumpt werden soll. Wenn das Lösungsverhalten der KCl-Cluster in der ersten verwendeten Lösung signifikant schlechter ausfällt als in der zweiten, wäre es in diesem Fall möglich, dass in der Mulde zurück gebliebene Rest-Aktivitäten erst im zweiten Elutionsschritt in Lösung gehen, also erst dann, wenn eigentlich auf der Trennsäule zurückgehaltene Aktivitäten eluiert werden sollen. Damit würden K_d-Werte verfälscht.

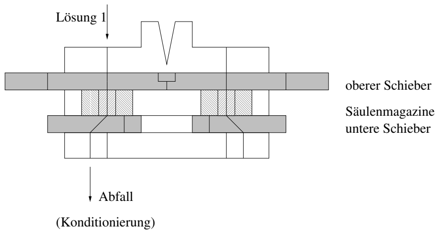

Abbildung 10: Konditionierung des 5-Loch-Schieber zu Beginn des ersten Extraktionszyklus'. In der Mulde des Sammelschiebers wird bereits Aktivität gesammelt, durch eine Bohrung wird die erste zu benutzende HPLC-Säule vorkonditioniert.

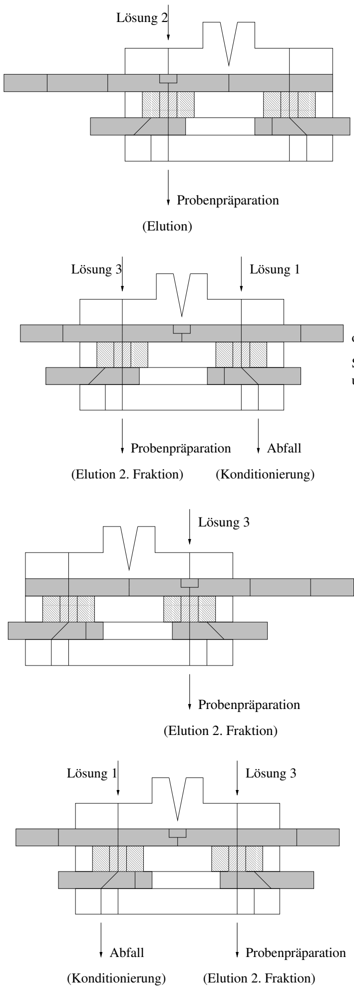

Abbildung 11: Ein vollständiger Zyklus des 5-Loch-Schiebers. Zuerst wird die gesammelte Aktivität aus der Sammelmulde abgelöst und auf eine HPLC-Säule aufgegeben (1). Während von dieser Säule eluiert wird, wird in der Mulde bereits wieder gesammelt und die nächste Säule vorkonditioniert (2). In den Schritten (3) und (4) wiederholt sich der Vorgang auf der nächsten Säule. Es ist zu beachten, dass die während der Schritte (1) und (3) angelieferte Aktivität verworfen wird.

Chemische Abtrennung

Das Kernstück von ARCA ist ein Teflonblock. Im oberen Teil des Blockes befindet sich die Abscheideeinheit. Von den Pumpen bis zur Abscheideeinheit werden die Lösungsflüsse über handelsübliche HPLC-Vierweg-Gleit-Ventile (Fa. LATEK, Heidelberg) gesteuert.

Von diesem Punkt an wurde ARCA so konstruiert, dass das Totvolumen der Apparatur minimiert wird. Die eluierten Fraktionen müssen vor der α-Messung eingedampft werden. Dieser Eindampf-Prozess stellt den Zeit-limitierenden Faktor bei Experimenten mit ARCA dar, da das Eindampfen einer Fraktion von üblicherweise 167 μl (entspechend einer Elutionszeit von 10 s mit einer Flussrate von 1 ml/min), etwa 20 s dauert (s.u.). Die Minimierung des Totvolumens hat unmittelbaren Einfluss auf die insgesamte Elutionsmenge und somit die Dauer des Eindampfens. Direkt unter dem Sammelschieber befinden sich die Trennsäulen. ARCA besitzt zwei Magazine mit Trennsäulen, die nebeneinander angeordnet sind und jeweils 20 Trennsäulen enthalten. Jede Trennsäule besitzt einen Durchmesser von 1.6 mm und eine Länge von 8 mm, was einer Menge von ca. 6 mg Säulenmaterial entspricht. Während auf einer Seite eine chemische Trennung stattfindet, wird auf der anderen Seite das Magazin um eine Position automatisch vorwärts geschoben. Dadurch kann ohne Zeitverlust für jede Trennung eine neue Säule verwendet werden[14].

Probenpräparation

Um den Nachweis des gesuchten α-Strahlers zu ermöglichen, werden die Einzelproben auf Ta-Ronden oder Ti-Folien eingedampft.

Diese liegen während der Elution auf einer Heizplatte. Das Eindampfen wird außerdem mit einem heißen He-Strom aus einer Leister-Pistole und einer auf die Mitte der Probe fokussierten Infrarot-Lampe beschleunigt. Das Eindampfen einer Probe dauert etwa 20 s. Die Optimierung dieses Eindampfprozesses ist in [Paulus97] ausführlich beschrieben.

Wenn keine HF-Lösungen verwendet werden, ist es möglich, die eluierten Lösungen nicht auf die Probenträger tropfen zu lassen, sondern mit Hilfe eines zusätzlichen Steuerventils (Fa. LEE, Frankfurt) und einer feinen Glasdüse mit 60 μm Öffung (Fa. Microdrop, Dreieich) zu sprühen. Dadurch bilden sich sehr kleine Tropfen mit relativ großer Oberfläche, was ein schnelleres Eindampfen ermöglicht.

In HF-freien Lösungen kann statt auf Ta-Ronden auf dünnen Ti-Folien (ca. 1 μm) eingedampft werden. Dies ermöglicht es, die präparierte Probe nicht nur mit einem Detektor "anzuschauen", sondern α-Partikel auch auf der Unterseite der Probe zu messen. Dadurch verbessert sich Messgeometrie von einem "2π" (in der Praxis etwa 33% des Raumwinkels) zu einem "4π"-System (in der Praxis etwa 66% des Raumwinkels, s. 3.2.5). Insbesondere erhöht sich dadurch die theoretische Nachweis-Wahrscheinlichkeit für $\alpha\alpha$-Korrelationen um den Faktor 4 ($= 0.66^2/0.33^2$). In der Praxis jedoch verringert sich die Energieauflösung der Messung auf der Unterseite, der Eindampfprozess dauert länger infolge der schlechteren Wärmeübertragung von der Heizplatte auf den Probenhalter, und es besteht die Gefahr, dass die Folie beim Eindampfen beschädigt wird oder Lösung die gewalzten Folien durch Haarlöcher durchdringt und so die Probe unbrauchbar wird. Auch ist das beobachtete Eindampfverhalten sehr unregelmäßig [Paulus97]. Daraus resultiert letztendlich für $\alpha\alpha$-Korrelationen ein geschätzter Ausbeutegewinn vom Faktor 1.5-2.

[14] Im Falle einer einschrittigen Chemie, wenn also die Säule nicht neu konditioniert werden musste, wurden Trennsäulen auch mehrfach benutzt, wenn im batch-Versuch zuvor gezeigt worden war, dass sich die Trennwirkung im zweiten Schritt nicht verschlechtert.

3.2.4 Verwendete Austauscherharze

In on-line-Experimenten wurden statt der in den batch-Experimenten verwendeten Standardmaterialien Aminex A6, Aminex A4 (CIX), oder ein Riedel de Haën-Austauscher bzw. Aminex A27 (AIX) verwendet. Dabei handelt es sich um Harze des Dowex-Typs, die sich durch eine enge Korngrößenverteilung auszeichnen (17.5±2 μm für Aminex A6, 20±4 μm für Aminex A4, 15±2 μm für Aminex A27). Dies ermöglicht eine höhere Trennleistung und somit den Einsatz kleinerer Trennsäulen und die Minimierung des Totvolumens. Bei der verwendeten Säulenlänge von 8 mm ergibt sich eine Anzahl von 100 theoretischen Böden [Paulus97].
Für die Experimente mit Db wurde Voltalef-Pulver (Voltalef 300 LD-CHR, Polytrifluormalonchlorethylen, Fa. Lehmann & Voß, Hamburg) verwendet, auf das TBP im Massenverhältnis 1:5 aufgezogen wurde. Für diese Präparation wurde nur die Siebfraktion 125-250 μm verwendet.

3.2.5 Nachweis der Transactiniden

Die Transactiniden werden durch α-Spektroskopie nachgewiesen. Dazu wird ein System von 16 PIPS-Detektoren (Passivated Ion Implanted Planar Silicon, Fa. Canberra) verwendet. Jeder Detektor besitzt eine Oberfläche von 450 mm^2 Größe. Wird die präparierte Probe auf dem Detektor platziert, überdeckt dieser etwa 1/3 des Raumwinkels, in den Strahlung von der Probe emittiert werden kann. Die Zähler sind in Vakuumkammern montiert, die jeweils vor Messbeginn evakuiert werden.
Die Energieauflösung beträgt ca. 30 KeV; wenn von der Unterseite einer auf Folie präparierten Probe gemessen wird, etwa 550 keV. Die schlechte Auflösung im Falle der Messung von der Unterseite her kommt durch den Energieverlust der α-Partikel beim Durchgang durch die Folie zustande. Der Energieverlust resultiert aus der Wegstrecke des Teilchens, die wiederum vom (unbekannten) Eintrittswinkel in das Material abhängt.
Wird bei einem Einzelexperiment ein Probenpaar erzeugt, beträgt die Messzeit folglich knapp das Achtfache der Zykluszeit, also etwa 8 Halbwertszeiten. Werden nur Einzelproben auf dünnen Folien erzeugt, ist es auch möglich, die 16 Detektoren jeweils paarweise in die Kammern einzubauen und so mit 2 Detektoren knapp 2/3 des Raumwinkels zu überdecken.
Als eindeutiger Nachweis wird eine $\alpha\alpha$-Korrelation im gesetzten Energiefenster (s. Anhang B) gewertet. Falls sich die Kontaminationen als niedrig genug erweisen, können auch α-singles ausgewertet werden. Da die Messzeit üblicherweise 8 Halbwertszeiten überstreicht, kann die Signifikanz der single-Ereignisse über eine Analyse der Lebensdauern überprüft werden. Ein weiterer Indikator zur Überprüfung, ob auch die single-Ereignisse glaubhaft sind, ist das zu erwartende Verhältnis von singles zu Korrelationen (s. Abschnitt 10).
Für jeden α-Zerfall werden list mode-Daten aufgenommen, die Information über den Zerfalls-Zeitpunkt nach Messbeginn, Zerfalls-Energie und Nummer des PIPS-Detektors enthalten.

3.2.6 Kontrolle der Ausbeute

Die Bestimmung der Ausbeute von ARCA erfolgt in der Regel über die Detektion γ-aktiver Kerne. Dies können durch Transfer-Reaktionen entstehende Produkte sein; in der Regel aber wird dem Actiniden-Target eine Menge von etwa 10% des homologen Lanthaniden-Elements beigemengt. Dadurch entstehen in Kernreaktionen neben den Transactiniden ihre Homologen der 6. Periode (also Hf, Ta und W neben Rf, Db und Sg) in ausreichender Menge, um sie γ-spektroskopisch zu untersuchen.
Für die Ausbeute-Bestimmungen wurden Ge-Halbleiterdetektoren verwendet. Spricht man im Zusammenhang mit ARCA von "Ausbeute", so sind verschie-

dene Ausbeutemessungen zu unterscheiden: Die Jet-Ausbeute, die Abscheidungs-Ausbeute, die chemische Ausbeute und die Gesamtausbeute.

Bestimmung der Jet-Ausbeute

Als Referenz für die Bestimmung der Jet-Ausbeute wird eine Metallfolie (in der Regel aus Au) direkt am Target angebracht, das eine definierte Zeit lang bestrahlt wird. Die in der Folie ("catcher-Folie") implantierten Kerne werden dann als 100%-Wert bestimmt. Dazu wird die Folie direkt γ-spektroskopisch vermessen. Enthält das Target keine Lanthaniden, muss stattdessen eine α-Messung durchgeführt werden, was eine chemische Aufarbeitung der catcher-Folie bedingt.
Die Jet-Ausbeute wird nun bestimmt, indem der He/KCl-Jet am Ausgang der Kapillare im chemischen Labor über einen Glasfaserfilter geleitet wird, auf dem sich die Partikel abscheiden ("Direct Catch"). Die Jet-Ausbeute ergibt sich direkt aus dem Vergleich der Aktivität dieses Glasfaserfilters mit derjenigen der Catcher-Folie, wenn beide im gleichen Zeitregime abgeschieden und gemessen werden.
Das Anbringen einer Catcher-Folie am Target führt gewöhnlich dazu, dass Gold-Partikel am Target zurück bleiben. Dann können durch Reaktion der Projektile mit diesen Partikeln kurzlebige Po-Isotope entstehen, die gemäß der Geiger-Nuttal-Regel ähnliche α-Energien besitzen wie die Transactiniden. Daher wurde bei den meisten der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente auf die Bestimmung der Jet-Ausbeute verzichtet.
Es darf angenommen werden, dass die Jet-Ausbeute von vorhergehenden Experimenten reproduziert werden konnte, wenn die auftretenden Aktivitäten der übrigen Ausbeutebestimmungen in den üblichen Bereichen liegen. Ein typischer Wert für die Jet-Ausbeute liegt bei etwa 50%.

Bestimmung der Abscheidungs-Ausbeute

Als Referenzwert für die Bestimmung der Abscheidungs-Ausbeute gilt die Aktivität des direct catch.
Üblicherweise werden die Säulenmagazine von ARCA in der ersten Säulenposition nicht befüllt. Es ist also möglich, eine Fraktion durch eine leere Säulenposition zu eluieren, während alle übrigen Paramater an ARCA unverändert bleiben.
Die Abscheidungsausbeute ergibt sich direkt aus dem Aktivitätsvergleich einer solchen Probe mit dem direct catch, falls dieser im gleichen Zeitregime erzeugt und gemessen wurde. In der Regel liegt die Abscheidungs-Ausbeute bei etwa 90%.
Eine alternative Methode zur Bestimmung der Abscheidungs-Ausbeute ist der Ausbau des Sammelschiebers nach Ende der Sammelzeit und seine direkte Messung. Hierbei könnten aber durch das nötige Belüften der Abscheideeinheit KCl-Partikel verloren gehen. Daher wurde diese Art der Ausbeutebestimmung nur dann angewandt, wenn vermutet wurde, dass die verwendete Elutionslösung die Aktivität nicht ausreichend vom verwendeten Sammelschieber ablöste, also dann, wenn die Abscheidungs-Ausbeute unerwartet niedrig war.

Bestimmung der chemischen Ausbeute

Als standardmäßige Ausbeute-Bestimmung im laufenden Transactiniden-Experiment wurde die chemische Ausbeute bestimmt. Dazu wurden die im normalen Verlauf des Experimentes präparierten Proben nach der abgeschlossenen α-Messung zusätzlich am Ge-Detektor gemessen.
In der Regel wurde jede 8. Probe (bzw. jedes 8. Probenpaar bei der Elution von zwei Fraktionen) standardmäßig so untersucht.

Als “chemische Ausbeute” wird in dieser Arbeit die Aktivität dieser Proben im Vergleich zum direct catch bezeichnet. Wurden zwei Fraktionen eluiert, ergibt sich die Ausbeute unter Verwendung der Summenaktivität beider Proben.
Es handelt sich bei dieser Art der Ausbeute-Bestimmung nicht um eine chemische Ausbeute im engeren Sinne, da ebenso Verluste bei der Probenpräparation zum Tragen kommen. Die auf diese Art und Weise bestimmte Ausbeute beträgt in der Regel etwa 60%, die genauen Werte sind unter anderem davon abhängig, inwieweit die verwendete Lösung beim Eindampfen zu Siedeverzügen neigt.

Die Gesamtausbeute

Während eines Experimentes wird die Gesamtausbeute gewöhnlich nicht berechnet. Sie ist interessant, wenn Wirkungsquerschnitte berechnet oder überprüft werden sollen. In diesem Fall geht außer der Jet-Ausbeute ε_J, und der chemischen Ausbeute ε_C die Effizienz der Messung ε_M (ca. 33% für α-singles) ein, außerdem muss für die Experimentierzeit eine Zerfallskorrektur ε_Z angewandt werden.

$$\varepsilon_{Ges} = \varepsilon_J \varepsilon_C \varepsilon_M \varepsilon_Z \tag{15}$$

In der vorliegenden Arbeit werden keine Wirkungsquerschnitts-Rechnungen durchgeführt, nur der Vollständigkeit halber soll erwähnt werden, dass die Gesamtausbeute bei einem Rf-Experiment etwa 8% beträgt.

3.2.7 KRAUT

KRAUT (**K**reisförmige **R**eduktions-**A**RCA zur **U**nterstützung bei **T**ransactiniden-Eperimenten) ist eine Apparatur, die speziell für ein Reduktionsexperiment mit Al als Reduktionsmittel bei GSI konzipiert wurde. Wie in 9.6.1 beschrieben, fußt die Entwicklung von KRAUT auf Modifizierungen von ARCA.
Während ARCA eine recht universelle Apparatur darstellt, wurde KRAUT speziell im Hinblick auf ein einziges Experiment hin konzipiert. Dies erlaubt wesentliche Vereinfachungen bei der Anzahl beweglicher Teile und somit eine höhere Zuverlässigkeit bei einem Dauerbetrieb.

4 Fluorid-Komplexierung von Rutherfordium

4.1 Frühere Experimente

4.1.1 Allgemeine Experimente mit Rf

Mit Rf sind eine ganze Reihe chemischer Experimente durchgeführt worden (z.B. [Czerwinski94], [Kacher96], [Günther97], [Paulus97]). Dadurch konnte Rf klar als Element der 4. Gruppe charakterisiert werden. Experimente, die zwischen den Homologen von Rf differenzierten, um die Stellung von Rf innerhalb der Gruppe zu charakterisieren, lieferten teilweise Ergebnisse, die in sich oder gegenüber der Theorie [Pershina96] widersprüchlich sind.

4.1.2 Fluorid-Komplexierung von Rf

In den vergangenen Jahren sind bereits Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen zur Fluoridkomplexierung von Rf publiziert worden. Szeglowski et al. hatten gezeigt, dass Rf in 0.2 M HF anionische Komplexe bildet, die auf dem Anionenaustauscher zurückgehalten werden [Szeglowski90]. Die Extraktion aller Elemente der Gruppe 4, Ti, Zr, Hf und Rf, in Tri-iso-Octylamin (TiOA) wurde von Kacher et al. beschrieben [Kacher96]. In dieser Arbeit finden sich Anhaltspunkte dafür, dass Rf aus 0.5 M HF in TiOA extrahiert wird, ein Indiz für das Vorhandensein neutraler oder anionischer Komplexe. Pfrepper et al. [Pfrepper98] schließlich zeigten, dass in Gemischen von HNO_3 mit 0.027 M HF der K_d-Wert von Rf an AIX innerhalb der Fehlergrenzen identisch ist mit demjenigen von Hf. Als Struktur des anionischen Komplexes wird $[MF_6]^{2-}$ sowohl für Hf als auch für Rf vorgeschlagen. Bei diesem Experiment wurde die Halbwertszeit als innere Uhr für die Retentionszeit benutzt. Mit Hilfe eines bekannten K_d-Werts wurde die Retentionszeit auf der Trennsäule so eingestellt, dass sie der nuklearen Halbwertszeit entspricht. Dieses Verfahren ist insbesondere dann kritisch, wenn die K_d-Werte überschätzt worden sind. Nach [Kronenberg00a] ist der K_d-Wert für An^{3+} in 0.1 M HNO_3/>0.01 M HF nicht 10^4, wie von Pfrepper angenommen, sondern geht zurück auf $<10^3$. Damit muss der Erfolg des Pfrepperschen Experiments stark angezweifelt werden.
Eine aktuelle Zusammenfassung der wässrigen Rf-Chemie wird in Referenz [Kratz99] gegeben.

4.2 Motivation

1995 wurden erste Versuche zur wässrigen Chemie von Sg mit ARCA II durchgeführt [Schädel97a],[Schädel97b]. Bei diesen Experimenten wurde ^{265}Sg (mit einer Halbwertszeit $t_{1/2} = 7.4^{+3.3}_{-2.7}s$ [Türler97]) von einem Kationen-Austauscher (Aminex A6) mit 0.1 M $HNO_3/5{\cdot}10^{-4}$ M HF eluiert. Diese Elutionsbedingungen sind charakteristisch für Elemente der Gruppe 6. Da zur Probenpräparation etwa eine halbe Minute erforderlich war, also etwa die vierfache Halbwertszeit von ^{265}Sg, wurde nicht das Nuklid selbst detektiert. Statt dessen wurden korrelierte Mutter-Tochter-Zerfälle des Zerfallsprodukts ^{261}Rf nachgewiesen.
Damit dabei eine zweifelsfreie Zurordnung dieser gemessenen Zerfälle zu Sg-Ereignissen möglich wird, musste die Elution bei einer HF-Konzentration statt finden, bei der Elemente der Gruppe 4 auf dem Austauscher zurückgehalten werden. Dies war für Zr und Hf explizit nachgewiesen worden [Paulus97] und wurde in Analogie für Rf angenommen.
Gemäß des HSAB-Konzepts [Pearson63] sollte das hypothetische Sg^{6+}-Ion[15] eine

[15] Das HSAB-Konzept macht nur eine qualitative Aussage über die Bindungsstärke. Dabei spielt es keine Rolle, dass das Sg^{6+} unter den gegebenen Umständen eine hypothetische Spezies darstellt. Vermutlich liegt Sg(VI) in verdünnten Säuren etwa als SgO_2^{2+} vor, aber nicht als $[Sg(H_2O)_n]^{6+}$.

höhere Affininität zu F^- zeigen als jedes 4+-Ion. Im HSAB-Konzept werden Ionen durch ihre "Härte" charakterisiert. Kleine, mehrfach geladene Ionen werden als "hart" klassifiziert, große, einfach geladene Ionen als "weich". Starke Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen sind dann zu erwarten, wenn entweder beide "harte" Ionen sind (durch die Maximierung der Coulomb-Wechselwirkung), oder aber, wenn beide "weich" sind (in diesem Fall wird die Wechselwirkung durch Überlappung von Orbitalen maximal). Sg^{6+} besitzt sowohl einen kleineren Radius als auch einen höheren Ladungszustand als Rf^{4+}. Daher wird die Interaktion mit dem als "hart" geltenden Fluorid-Ion bevorzugt. Dadurch sollte auch die Tendenz zur Bildung anionischer Fluorid-Komplexe von Rf zu Sg zunehmen. Wenn also das Verhalten des Rf von demjenigen von Zr und Hf abweichen sollte, ist selbst in diesem Falle gewährleistet, daß Rf von der CIX-Säule besser zurückgehalten wird als Sg.

In jedem Falle sollte experimentell verifiziert werden, daß Rf unter den Bedingungen, wie sie beim Experiment mit Sg herrschten, nicht von CIX eluiert werden kann, sondern nur durch Zerfall der Mutter nach der chemischen Abtrennung in der Sg-Probe auftauchen kann.

Diese Überprüfung des Verhaltens von Rf war der Ausgangspunkt einer detaillierten Studie von Rf auf CIX und AIX. Diese Daten werden im folgenden vorgestellt und zu denjenigen der homologen Elemente aus Gruppe 4, Zr und Hf, in Beziehung gesetzt. Auch das pseudo-homologe Actinid Th wurde untersucht. Durch die Variation der HF-Konzentration im CIX- wie im AIX-System wurde der Versuch unternommen, Aussagen darüber zu gewinnen, in welchen Konzentrationsbereichen anionische, kationische oder neutrale Rf-Komplexe vorliegen. Dabei wurde simultan ein Datensatz für Hf erzeugt, der direkte Vergleiche zulässt. Im AIX-System wurde außerdem die HNO_3-Konzentration variiert, um Informationen über Vorhandensein und die Ladung der anionischen Komplexe zu erhalten (das genauere Vorgehen wird weiter unten erläutert, s. S. 51).

Auf der Basis der Daten ist eine ausführliche Diskussion des Verhaltens von Rf in fluoridhaltigen Lösungen möglich.

4.3 Batch-Experimente zur Charakterisierung von Zr, Hf und Th

Die Herstellung der Zr-, Hf- und Th-Tracer ist auf S.24 beschrieben. Alle Tracer wurden standardmäßig in 12 M HCl in Polypropylen-Flaschen aufbewahrt. Vor der Verwendung wurden die HCl-Lösungen in Teflon-Gefäßen eingedampft und mit einer Lösung der gewünschten Konzentration aufgenommen.

100 bis 200 mg (= m_s in Gleichung 9, S. 21) eines Ionenaustauscher-Harzes und 2 bis 4 ml (= V_l) der Lösung wurden jeweils für etwa 20 Minuten geschüttelt. Für die batch Experimente wurden Dowex AG1X8 als AIX bzw. Dowex AG50WX8 als CIX eingesetzt, meistens in der Körnung 200-400 mesh.

Nach Zentrifugation wurde die Hälfte der wässrigen Phase abgezogen und γ-spektroskopisch gemessen. Die Aktivität einer gleichen Menge der ursprünglichen Lösung (= A_l) wurde ebenfalls gemessen. Die Aktivität der festen Phase (=A_m) wurde aus der Differenz der beiden gemessenen Aktivitäten errechnet. Der K_d-Wert ergibt sich unmittelbar aus Gleichung 9.

Durch dieses Verfahren können jegliche geometrischen Effekte ausgeschlossen werden, wie sie auftreten würden, wenn das Austauscherharz direkt gemessen würde. Bei Messungen von ausgespülten Reagenzgläsern wurden keine Adsorptionseffekte beobachtet, die zu einer Verfälschung der Messwerte hätten führen können.

4.3.1 Zr, Hf und Th auf CIX

Die Ergebnisse der batch-Experimente mit Zr, Hf und Th sind in Abb.12 dargestellt. In 0.1 M HNO_3 werden alle diese Elemente am CIX adsorbiert, solange die HF-Konzentration unterhalb von 10^{-3} M liegt. Dies beweist, dass bei niedrigen HF-Konzentrationen kationische Spezies vorliegen, die auf dem Harz stark zurückgehalten werden und $\log K_d$ Werte >3 zeigen. Im Konzentrationsbereich 10^{-3} M < [HF] < 10^{-2} M sinken die K_d-Werte der Elemente der Gruppe 4. An diesem Punkt wäre der Beginn der Bildung neutraler oder anionischer Komplexe anzunehmen. Das Verhalten von Zr und Hf ist nahezu deckungsgleich, was die generelle Ähnlichkeit von Zr und Hf zeigt. An die Werte wurden *tanh* Funktionen-angepasst. Das spiegelt die Annahme wider, dass sowohl bei hohen wie bei niedrigen Konzentrationen Schwellenwerte existieren, oberhalb bzw. unterhalb derer die Adsorptionseigenschaften der Komplexe sich nicht mehr ändern. Das entspricht im molekularen Bild den Endpunkten des Gleichgewichts

$$[M(H_2O)_6]^{4+} \rightleftharpoons [MF(H_2O)_5]^{3+} \rightleftharpoons \ldots \rightleftharpoons [MF_5(H_2O)]^- \rightleftharpoons [MF_6]^{2-}$$

Die Elution von Th erfolgt bei einer HF-Konzentration, die etwa eine Größenordnung höher liegt. Dies ist verständlich, da für Th der finale gebildete Komplex $[ThF_4]$ darstellt, also eine neutrale Spezies, während sich bei Zr und Hf das Gleichgewicht schnell in Richtung negativ geladener Komplexe verschiebt.

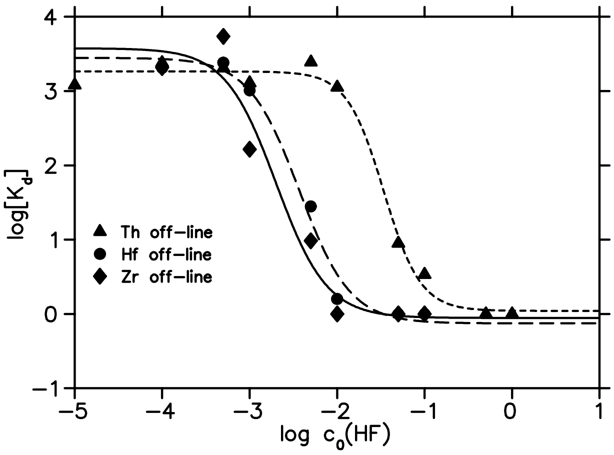

Abbildung 12: Adsorption von Zr, Hf und Th auf CIX Aminex A6 im batch-Experiment in 0.1 M HNO_3 bei verschiedenen HF-Konzentrationen. Die Linien sind an die Datenpunkte angepasste tanh-Funktionen.

4.3.2 On-line-Experiment mit Hf auf CIX

In einem ARCA-Experiment am UNILAC der GSI wurden kurzlebige Hf-Isotope ($^{165,166,167,\cdots}$Hf) durch (^{12}C,xn)-Reaktionen mit einem in ^{158}Dy angereichertem Dy-Target produziert (s. Anhang A.2). Es wurde eine Einschussenergie von 95 MeV[16] gewählt, so dass hauptsächlich der 4n- und 5n-Kanal (^{165}Hf und ^{166}Hf) populiert wurden.
Die Bestimmung der K_d-Werte wurde mit ARCA durchgeführt wie die korrespondierenden Experimente mit Rf (s.S.43).

[16] Dieser Wert ist die Energie bei Eintritt ins Target nach Abschwächung durch das Eintrittsfenster, Kühlgas und Target-Trägerfolie

Die aus den on-line Versuchen gewonnenen K_d-Werte von Hf sind in Abb.13 wiedergegeben. Die durchgezogene Linie entspricht dem Fit durch die Werte aus den batch-Versuchen. Die on-line Werte für Hf stimmen mit den Werten der off-line-Experimente überein. Dies ist ein Indikator dafür, dass im Experiment mit ARCA die Einstellung des chemischen Gleichgewichts am Austauschermaterial gewährleistet ist. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der mit ARCA gemessenen K_d-Werte und der off-line erhaltenen Messdaten.

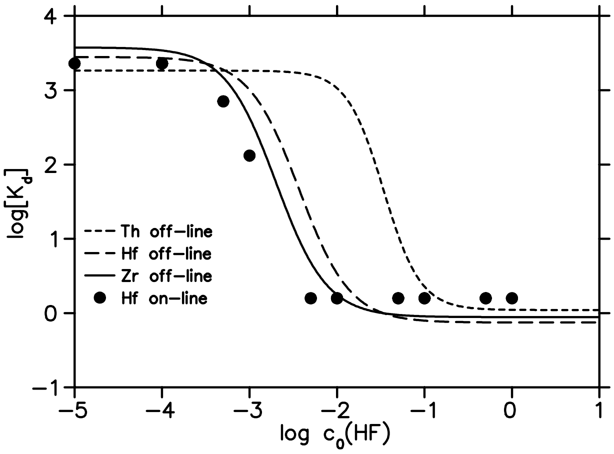

Abbildung 13: Adsorption von on-line erzeugtem Hf auf CIX Aminex A6 in 0.1 M HNO_3 bei verschiedenen HF-Konzentrationen. Die Linien sind die an die batch-Werte angepassten tanh-Funktionen.

4.3.3 Zr, Hf und Th auf AIX

Die Ergebnisse der batch-Experimente auf dem AIX sind in Abb. 14 dargestellt. Die angepassten tanh-Funktionen ergeben für Hf und Zr im Prinzip das spiegelsymmetrische Bild zu Abbildung 12; bei niedrigen HF-Konzentrationen werden die Elemente am AIX nur wenig adsorbiert, bei hohen Konzentrationen dagegen aus der Lösung extrahiert. Die Extraktion ist dabei nicht so stark wie in den CIX-Experimenten. Das ist qualitativ leicht verständlich, da der Ladungszustand des extrahierten Komplex-Ions in CIX maximal 4+ (entsprechend $[M(H_2O)_x]^{4+}$) betragen kann. Auf dem AIX ist eine maximale Gesamtladung von 2− (entsprechend $[MF_6]^{2-}$) zu erwarten. In den verwendeten Lösungen liegen außerdem Nitrat-Ionen vor, die eine ähnliche Größe wie die Fluorid-Komplexe aufweisen und mit diesen um die Bindungstellen am Austauscher konkurrieren.

Die Extraktionskurven von Zr und Hf auf AIX und CIX schneiden sich im aufsteigenden respektive absteigenden Bereich bei $0.001 < [HF] < 0.01$ M. Dies signalisiert, dass das Gleichgewicht (Gleichung 4.3.1) in diesem Bereich direkt von anionischen zu kationischen Spezies verschoben wird. Neutrale Komplexe, die von beiden Austauschermaterialien eluiert würden, liegen offenbar allenfalls intermediär in kleinen Konzentrationen vor, aber nicht als dominierende Verbindung. Wenn neutrale Komplex vorlägen, so wäre ein Konzentrationsbereich zu erwarten, in dem Zr und Hf weder auf CIX noch auf AIX adsorbiert werden.

Th hingegen zeigt auf dem AIX bis hin zu Fluorid-Konzentrationen von 1 M keine merkliche Extraktion. Ionen wie $[ThF_5]^-$, $[ThF_6]^{2-}$, $[ThF_7]^{3-}$ sind nur im Kristallgitter beschrieben, in Lösung ist der Endpunkt der Komplexbildung ThF_4, welches schwer löslich ist und folglich beim Einsatz makroskopischer Mengen ausfällt, sofern das Löslichkeitsprodukt überschritten wird.

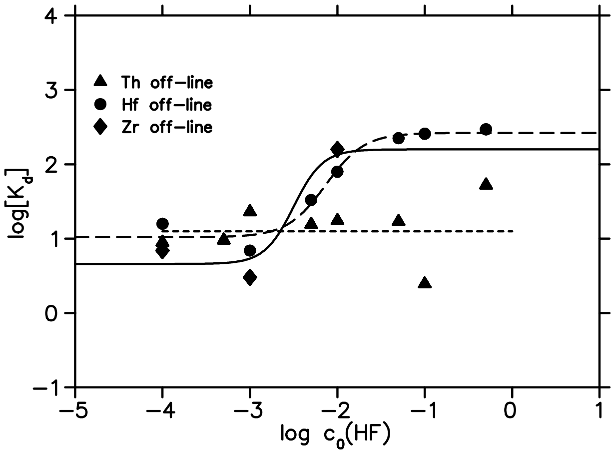

Abbildung 14: Adsorption von Zr, Hf und Th auf AIX Riedel de Haën im batch-Experiment in 0.1 M HNO_3 bei verschiedenen HF-Konzentrationen. Die Linien sind an die Datenpunkte angepasste tanh-Funktionen.

4.4 On-line-Experiment mit Hf auf AIX

Auch auf dem AIX wurden Experimente mit on-line erzeugten kurzlebigen Hf-Isotopen durchgeführt (Abbildung 15). Auch hier decken sich die on-line Daten mit den durch die off-line-Werte gefitteten Kurven.

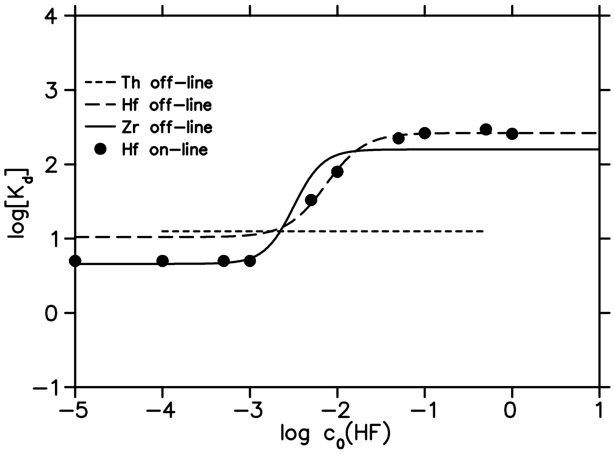

Abbildung 15: Adsorption von on-line erzeugtem Hf auf AIX Riedel de Hän in 0.1 M HNO_3 bei verschiedenen HF-Konzentrationen. Die Linien sind die an die batch-Werte angepassten tanh-Funktionen.

4.5 Adsorption von Rf auf CIX

4.5.1 Produktion und Transport von ^{261}Rf

Rf wurde in der Reaktion $^{248}(^{18}O,5n)^{261}Rf$ am Philips-Zyklotron des PSI erzeugt (s. A.2).
Ein Target mit einer Massenbelegung von 730 $\mu g/cm^2$ ^{248}Cm[17] war durch "molecular plating" von $Cm(NO_3)_3$ auf einer 12.7 μm dicken Be-Folie erzeugt worden

[17] 871 $\mu g/cm^2$ ^{248}Cm-Oxid sowie 96 $\mu g/cm^2$ Gd-Oxid einer mittleren Masse von m_{Gd}= 155 amu

[Herrmann88]. Nach dem Depositionsprozess wurde das Nitrat durch Erhitzen in das Oxid überführt.
Dieses Target wurde einem $^{18}O^{5+}$-Strahl mit einer Intensität von $3{\cdot}10^{12}s^{-1}$ ausgesetzt. Der Strahl der Energie 128.6 MeV (133 MeV)[18] wurde durch ein 10 (12.5) μm dickes Havar-Fenster, eine 4 mm dicke Schicht Kühlgas (N_2) und das Be-Backing des Targets auf 100.3 (100.2) MeV beim Eintritt ins Target-Material abgebremst und verließ das Target mit 98.7 (98.6) MeV. Dieser Energiebereich korrespondiert zum Maximum der Anregungsfunktion (s.S. 107). Der Wirkungsquerschnitt für die Produktion für die Kernreaktion $^{248}Cm(^{18}O,5n)^{261}Rf$ wird mit 5 nb nahe dem Maximum angegeben [Ghiorso70]. Dies resultiert in einer Erzeugungsrate von etwa 2 Atomen pro Minute unter den gegebenen Umständen.
Das Target enthielt 10% Gd[19]. Dadurch wurden beim Beschleuniger-Betrieb kurzlebige Hf-Isotope mitproduziert. So konnten on-line das Verhalten des Hf in der chemischen Apparatur überprüft und eine Kontrolle der Gesamtausbeute mittels γ-Spektroskopie durchgeführt werden.

4.5.2 HPLC-Aufbau

Das Experiment ist in den Abbildungen 16 und 17 skizziert.

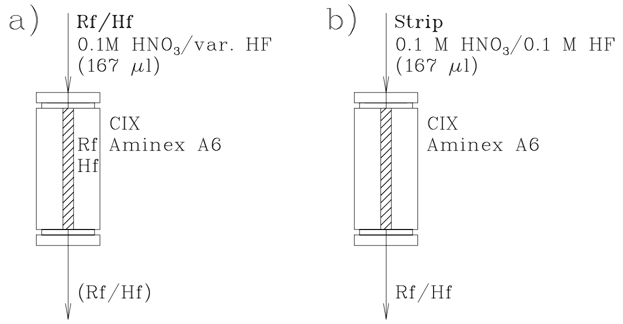

Abbildung 16: Experiment zur Fluoridkomplexierung von Rf

Rf und on-line erzeugtes Hf wurden mit dem He(KCl)-Jet zu ARCA transportiert und dort jeweils 90 s lang gesammelt. Bei einem Gasjet von 50 m Länge (Durchmesser 2 mm) und einem He-Fluss von etwa 2.5 l/min kann von einer Transportausbeute von etwa 50% ausgegangen werden.
Das Salz wurde in 200 μl 0.1 M HNO_3 / x M HF (x variiert) gelöst und auf die ARCA-Trennsäulen aufgegeben. Die Flussrate war (wie im Regelfall bei ARCA) mit 1.0 ml/min gegeben. Jede HPLC-Säule wurde zuvor mit 500 μl der verwendeten Aufgabelösung vorkonditioniert. Die Aufgabelösung wurde in einer Fraktion gesammelt und eingedampft (Probe 1). Verbleibendes Hf und Rf wurde mit einer Striplösung von 200 μl eluiert und ebenfalls eingedampft (Probe2). Das Eindampfen erfolgte wegen des HF-Gehalts der Löungen auf Ta-Ronden, da die Ti-Folien auch verdünnter HF nicht standhielten.

4.5.3 Detektion

Rf wurde mittels α-Spektroskopie detektiert. Dazu wurden die 16 PIPS-Detektoren mit je 450 mm^2 Fläche eingesetzt. Daraus resultiert bei einer Zykluszeit von 90 s und der Messung von jeweils zwei Proben pro Trennung eine Messzeit von 12 Minuten,

[18] Werte in Klammern beziehen sich auf die Bedingungen bei der Wahl des dickeren Havar-Fensters.
[19] Isotopen-Verteilung 26.2% ^{152}Gd, 9.8% ^{154}Gd, 22.3% ^{155}Gd, 16.5% ^{156}Gd, 8.3% ^{157}Gd, 10.2% ^{158}Gd,6.7% ^{160}Gd

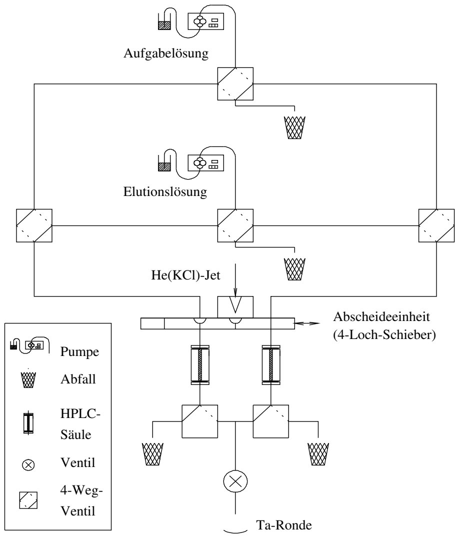

Abbildung 17: ARCA-Schema zum Fluorid-Komplexierung von Rf

Tabelle 2: $\log K_d$ Werte von Rf und Hf auf Aminex A6 in verschiedenen HNO_3/HF Medien

$[HNO_3]$	$[HF]_0$	$\log K_d$(Hf)	$\log K_d$(Rf)
0.1	0.0005	2.8	>2.17
0.1	0.01	0.1	>2.47
0.1	0.03	0	1.8
0.1	0.05	0	1.1
0.1	0.1	<0	<0

was ungefähr 10 Halbwertszeiten von ^{261}Rf entspricht. Die α-Spektren waren so untergrundsarm, dass nicht nur $\alpha\alpha$-Korrelationen des Zerfalls von Rf in No und Fm ausgewertet werden konnten, sondern auch single-Ereignisse. Das α-Energie-Fenster zwischen 8.1 und 8.5 MeV kann den Zerfällen von ^{261}Rf bzw. seiner Tochter zugeordnet werden. Dass dieses Vorgehen legitim ist, wird durch das beobachtete single/Korrelationen-Verhältnis belegt (s.S. 98).

Die K_d-Werte ergeben sich unmittelbar aus Gleichung 9 (S. 21), wenn die Aktivität der Probe 1 der wässrigen Phase und die der Probe 2 der stationären Phase zugeordnet wird. Die Austauschermenge m_s wurde im Nachhinein durch Auswiegen des Materials aus benutzten ARCA-Magazinen zu 6.6±0.3 mg ermittelt. Die Anzahl der Zerfälle in Fraktion 2 wurde zerfallskorrigiert für die Zeitdifferenz zwischen dem Messbeginn der 1. und der 2. Probe. Vom Volumen der mobilen Phase wurde das Totvolumen von ARCA (35μl) subtrahiert.

Jedes 8. Probenpaar wurde zusätzlich γ-spektroskopisch vermessen. Dadurch wurde die chemische Ausbeute kontrolliert, aber auch die Verteilung von Hf auf die beiden Fraktionen.

Die auf dem CIX gemessenen K_d-Werte (und die parallel gemessenen Hf-Werte) sind in Abbildung 18 und Tabelle 2 zusammengefasst.

Es ist zu bemerken, dass die für das Hf erhaltenen Werte mit den übrigen Hf-Werten (off-line und on-line) übereinstimmen, während sich Rf signifikant anders verhält.

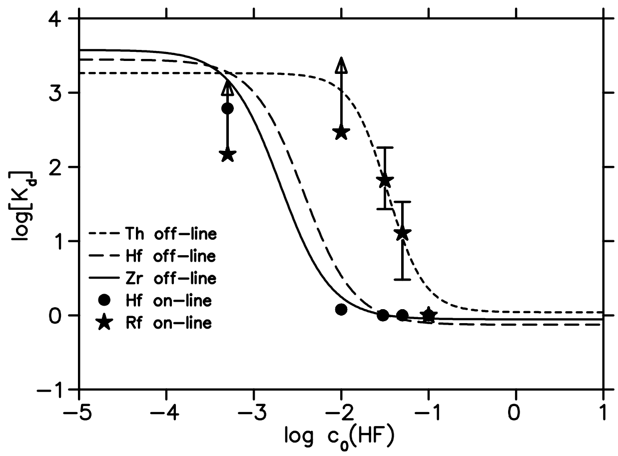

Abbildung 18: Adsorption von Rf und simultan on-line erzeugtem Hf auf CIX Aminex A6 in 0.1 M HNO_3 bei verschiedenen HF-Konzentrationen. Die Linien sind die an die Batch-Werte angepassten tanh-Funktionen.

4.5.4 Ergebnisse

Insgesamt wurden in etwa 1000 Einzelexperimenten 36 single-Ereignisse und 9 Korrelationen gemessen. Das single-Korrelationenverhältnis beträgt also 4:1. Das 68%-Vertrauensintervall (aus der Statistik kleiner Zahlen, s. Anhang C) $4^{+2.2}_{-1.2}$ ist konsistent mit dem erwarteten Wert von etwa 4.7, wie er sich für die CIX-Chemie ergibt (s. Abschnitt 10).

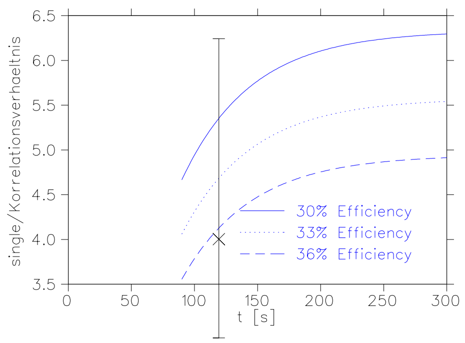

Abbildung 19: Erwartete single-Korrelationenverhältnisse für eine Rf-Chemie mit No-Abtrennung (wie die verwendete CIX-Chemie) bei einer Sammelzeit von 90 s. Der eingezeichnete Punkt gibt den Messwert wieder, der bei einer angenommenen Probenpräparationszeit von 30 s eingezeichnet ist.

Zunächst zeigt sich, dass Rf unter den Bedingungen, wie sie beim Sg-Experiment herrschten ($5 \cdot 10^{-4}$ M HNO_3) nicht eluiert wird. Folglich sind die im Sg-Experiment gemessenen Ereignisse eindeutig auf Sg zurück zu führen. Der gemessene K_d-Wert war >148. Bei [HF]=0.01 M wurde sogar $K_d > 312$ gemessen, obwohl Zr und Hf bei dieser Konzentration bereits eluiert werden. Da nicht anzunehmen ist, dass der K_d-Wert sich von 0.01 M HF zu niedrigeren Konzentrationen verringert, darf sicherlich auch unterhalb von 0.01 M ein $K_d > 300$ angenommen werden. Die angegebenen Werte sind Untergrenzen, da nur in der Elutionsfraktion Ereignisse registriert wurden, siehe Anhang C.
Der $logK_d$-Wert bei [HF]=0.1 M wurde auf 0 festgelegt, da hier davon ausgegangen wurde, dass diese Lösung Rf vollständig eluiert. Dass diese Annahme gerechtfer-

tigt ist, kann dadurch als belegt gelten, dass die Anzahl der insgesamt gemessenen Ereignisse im Rahmen der Fehler identisch ist mit der erwarteten Anzahl. Falls Rf trotzdem nicht vollständig eluiert würde, sondern ein Bruchteil auf der Säule verblieben wäre, würden sich die gemessenen K_d-Werte noch geringfügig erhöhen.
Bemerkenswert an den Messungen ist, dass die K_d-Werte von Zr und Hf im gleichen HF-Konzentrations-Bereich abfallen (zwischen 0.01 M und 0.01 M), was den Beginn der Bildung neutraler und/oder anionischer Komplexe markiert. Diejenigen von Rf sinken erst in einem Bereich eine Größenordnung höher, gemeinsam mit den Th-K_d-Werten. Zwar ist der Vergleich mit Th sehr suggestiv, da bekannt ist, dass Th keine negativen Fluoridkomplexe bildet, dies von Rf aber angenommen werden sollte (vgl. [Pfrepper98],[Kacher96],[Szeglowski90]). Dennoch bleibt festzuhalten, dass das Elutionsverhalten des Rf von CIX eher demjenigen seines Pseudo-Homologen Th ähnelt als den Homologen Zr und Hf.

4.5.5 Diskussion

Wie seine Homologen Hf und Zr zeigt auch Rf das Verhalten, dass es bei Überschreiten einer bestimmten HF-Konzentration mit 0.1 M HNO_3/HF vom CIX eluiert werden kann. Das deutet darauf hin, dass die kationischen Spezies $[RfF_n]^{(4-n)+}$ bei steigenden Fluorid-Konzentrationen an Bedeutung verlieren und dass Rf bei diesen Konzentrationen neutral oder anionisch vorliegen muss.
Die Elution erfolgt dabei in einem Konzentrationsbereich, der eine Größenordnung höher liegt als bei Hf und Zr. Qualitativ ist dies durch einen Vergleich der Ionenradien zu erklären. Diese Betrachtung erlaubt allerdings keine Erklärung dafür, dass im selben Bereich auch Th eluiert wird. Es ist aber bekannt, dass die Eigenschaften der Transactiniden punktuell denen ihrer Pseudohomologen ähneln. Es wäre zu erwarten, dass auf dem AIX Unterschiede zwischen Th und Rf stärker zu Tage treten, da Th keine anionischen Fluorid-Komplexe bildet, dies für Rf aber angenommen werden dürfte.

4.6 Adsorption von Rf auf AIX

4.6.1 HPLC-Aufbau

Der prinzipielle Aufbau ist gegenüber der CIX-Chemie unverändert. Das Elutionsschema ist in den Abbildungen 20 und 21 gezeigt. Die beiden Austauscher (Riedel de Haën bzw. Aminex A27) verhalten sich gleich, wie in in einem Testexperiment nachgewiesen wurde. Bei der dritten von insgesamt drei Strahlzeiten am PSI wurde 2M HCl als Striplösung gewählt, weil festgestellt wurde, dass Hf im Test zwar auch von 5 M HNO_3 von der Säule gestrippt wurde, aber eine gewisse Retention zeigte.

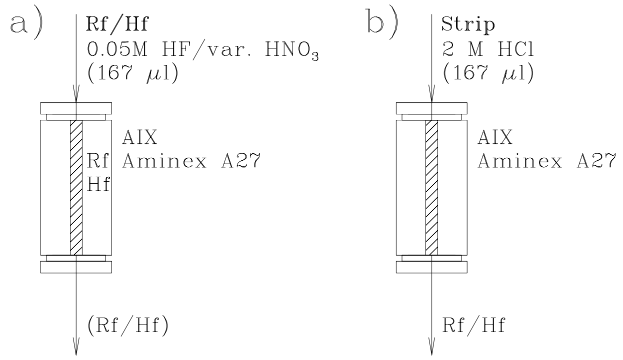

Abbildung 20: Experiment zur Fluorid-Komplexierung von Rf

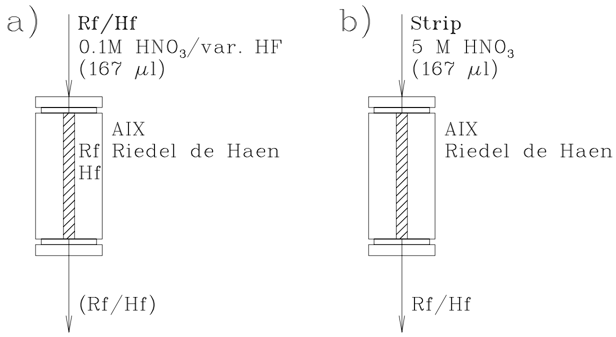

Abbildung 21: Experiment zur Fluoridkomplexierung von Rf

4.6.2 Zusätzliche Korrektur der K_d-Werte auf dem AIX

Bei Versuchen mit dem Anionenaustauscher muss eine zusätzliche Korrektur der Werte vorgenommen werden. ^{261}Rf und seine Zerfallstochter ^{257}No können α-spektrometrisch nicht eindeutig unterschieden werden. Da No als Actinid aber durch die AIX-Säule hindurchläuft, wird ein Anteil der am Ende nachgewiesenen Zerfälle No zuzuordnen sein, welches vor der chemischen Trennung aus Rf gebildet wurde. Das genaue Verfahren ist in Abschnitt 10 beschrieben.

4.6.3 Ergebnisse

Verhalten von Rf in 0.1 M HNO_3/HF

Bei 13 verschiedenen HF/HNO_3-Konzentrationen (s. Tabelle 3) wurden in über 4000 Einzelexperimenten insgesamt 203 single-Ereignisse und 25 Korrelationen gemessen. Das 68%-Vertrauensintervall des single-Korrelationenverhältnisses (aus der Statistik kleiner Zahlen, s. Anhang C) beträgt $6.0^{+0.6}_{-0.9}$ und ist konsistent mit dem erwarteten Wert von etwa 5.2, wie er sich für die AIX-Chemie ergibt (s. Abschnitt 10).

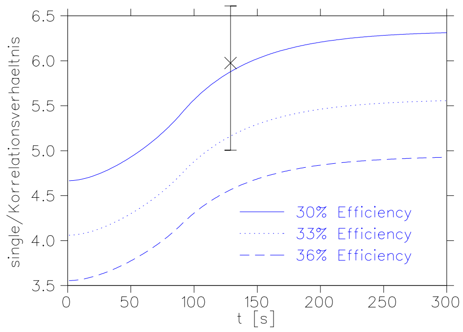

Abbildung 22: Erwartete single-Korrelationsverhältnisse für eine Rf-Chemie ohne No-Abtrennung (wie die verwendete AIX-Chemie) bei einer Sammelzeit von 90 s. Der eingezeichnete Punkt gibt den Messwert wieder, der bei einer angenommenen Probenpräparationszeit von 30 s eingezeichnet ist.

Abbildung 23 zeigt das Verhalten von Rf im System 0.1 M HNO_3 /HF (Konzentration von HF variabel). Der dargestellte $logK_d$)/Konzentrations-Bereich ist identisch gewählt wie in Abbildung 18.
Man erkennt abermals, dass die K_d-Werte des on-line erzeugten Hf im Rahmen der Fehler identisch sind mit den batch-Werten, während die Rf-Daten davon abweichen. Erstaunlich ist, dass selbst im Konzentrationsbereich 0.01 M < [HF] < 0.1 M, innerhalb dessen die Rf-K_d-Werte auf dem CIX sinken, auf dem AIX keine stärkere

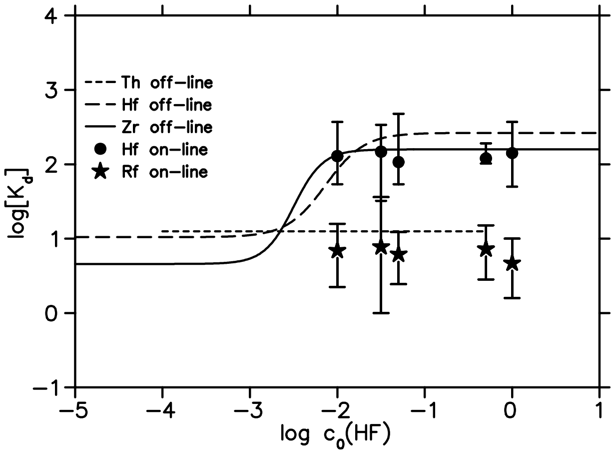

Abbildung 23: Adsorption von Rf und simultan on-line erzeugtem Hf auf AIX Riedel de Haën in 0.1 M HNO_3 bei verschiedenen HF-Konzentrationen. Die Linien sind die an die batch-Werte angepassten tanh-Funktionen.

Adsorption zu beobachten ist. Im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich bleiben die Werte für Rf im Rahmen der Fehlergrenzen konstant bei etwa $\log(K_d) = 0.7$.
Experimentell erreicht man leider im Bereich 1 molarer HF fast die technischen Grenzen, da die Proben manuell eingedampft werden, was bei Verwendung noch höherer HF-Konzentrationen ein zunehmend schwerer handhabbares Vorgehen darstellt.
Bemerkenswert ist, dass im untersuchten System offenbar Rf sich signifikant anders verhält als die übrigen Elemente der Gruppe 4 und anscheinend Ähnlichkeiten mit dem Pseudohomologen Th zeigt.

Variation der HNO_3-Konzentration

Zum Verständnis der beobachteten Phänomene erscheint es zunächst vernünftig, zu postulieren, dass das bisher etwas suggestiv als "Th-ähnlich" beschriebene Verhalten von Rf sich nur zufällig so darstellt. Dass von anderen Autoren das Vorhandensein negativer Rf-Fluoro-Komplexe beobachtet wurde, ist ein klares Indiz für ein typisches Verhalten der Gruppe 4; Th bildet in Lösung keine negativ geladenen Komplexe. Die einfachste Arbeitshypothese ist also, dass entweder negativ geladene Rf-Fluoridkomplexe erst bei höheren HF-Konzentrationen gebildet werden oder aber mit dem Austauschermaterial anders in Wechselwirkung treten als die Zr- und Hf-Komplexe.
Sollte diese Arbeitshypothese zutreffen, so muss es möglich sein, Rf auf dem AIX festzuhalten. Zur Überprüfung wurde folgender Weg eingeschlagen: Einerseits wurde im HNO_3/HF-System nach Lösungen gesucht, in denen Rf auf AIX adsorbiert wird. Dies sollte prinzipiell in einem Bereich niedrigerer HNO_3-Konzentrationen der Fall sein. Dann können die Nitrat-Ionen als Gegenionen weniger um die Bindungsplätze auf dem Austauschermaterial konkurrieren, der K_d-Wert sollte folglich steigen. Neben der Suche nach solchen Konzentrationen sollte auch versucht werden, diesen Effekt quantitativ zu erfassen: Konkurrieren Anionen ("Gegenionen", in diesem Fall Nitrat) mit der untersuchten anionischen Spezies um Plätze auf dem AIX, so sollte sich bei doppelt logarithmischer Auftragung der K_d-Werte gegen die Gegenionen-Konzentration eine Gerade ergeben, deren Steigung das Ladungsverhältnis der Anionen angibt. Postuliert man Komplexe des Typs $[RfF_6]^{2-}$, erwartet man also eine Steigung von -2.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 24 analog den bisherigen Versuchen aufgetragen.

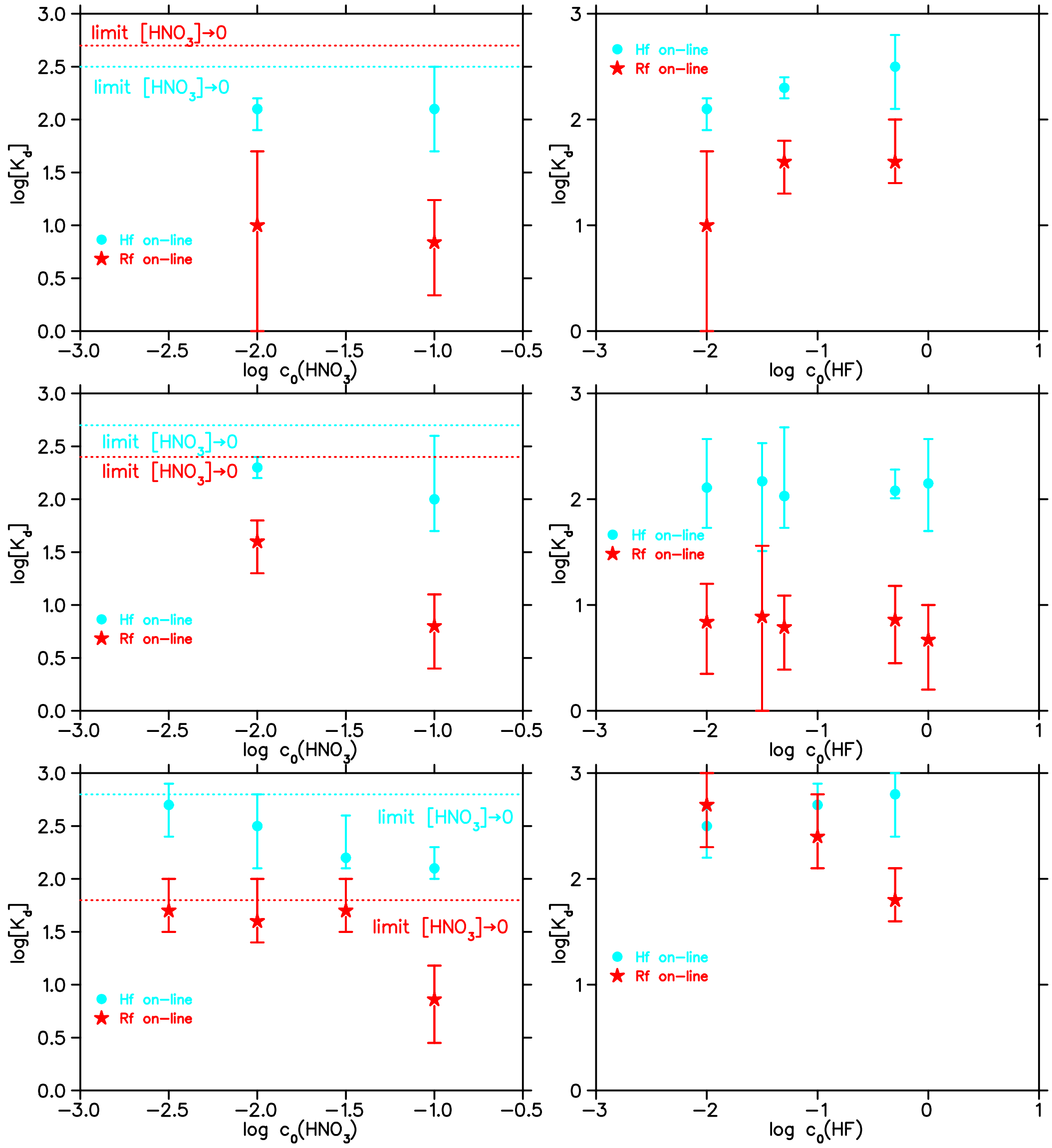

Abbildung 24: Adsorption von Rf und Hf in AIX. Linke Spalte: $[HNO_3]$ variiert, 1.) 0.01 M HF, 2.) 0.05 M HF, 3.) 0.5 M HF. Rechte Spalte: [HF] variiert, 1.) 0.01 M HNO_3, 2.) 0.1 M HNO_3, 3.) ohne HNO_3.

Man erkennt, dass in der Tat eine Abhängigkeit der Rf-K_d-Werte von der Nitrat-Konzentration besteht (linke Spalte). Allerdings ist der bei der Auftragung entstehenden Geraden nicht, wie erwartet, eine Steigung von -2 zuzuordnen. Auch zeigen die Hf-Werte nicht diese starke Abhängigkeit, obwohl die Existenz von $[HfF_6]^{2-}$ als gesichert gelten kann.
Weiterhin fällt auf, dass (nur) in reiner HF-Lösung die Fehlerbalken der Werte überlappen. Allerdings scheint hier bei Rf und Hf ein gegenläufiger Trend vorzuliegen: während für das Hf die K_d-Werte mit steigender Fluorid-Konzentration ansteigen, scheinen sie für Rf eher zu fallen.
In den folgenden Unterkapiteln sollen die Daten nun ausführlich diskutiert werden.

4.6.4 Verhalten von Rf im HNO_3/HF-System auf AIX

Es wurde nun der Versuch unternommen, sämtliche erhaltenen Werte in einem Graphen darzustellen. Dafür bietet sich zunächst ein 3D-Plot an, in dem die beiden variierten Konzentrationen und der K_d-Wert eingetragen werden. Da die gemessenen Werte die $[HF]/[HNO_3]$-Ebene nur unvollständig überdecken, wurde zwischen den gemessenen Werten jeweils linear interpoliert. Betrachtet man die Abbildungen 25 und 26, so fällt zweierlei ins Auge: Einerseits liegen praktisch bei allen gemessenen HF/HNO_3-Gemischen die K_d-Werte des Rf systematisch unter denjenigen von Hf (mit zwei Ausnahmen, bei reiner 0.01 M HF und reiner 0.05 M HF). Zweitens scheinen, wie auch aus Abbildung 24 deutlich wird, in reinen HF-Lösungen die Rf-K_d-Werte tendenziell mit steigender HF-Konzentration zu sinken, diejenigen des Rf aber zu steigen.

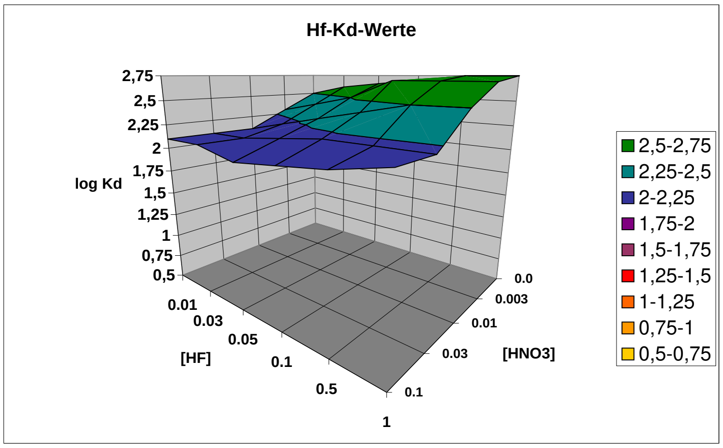

Abbildung 25: Adsorption von Hf auf AIX in Abhängigkeit von HF- und HNO_3-Konzentration. Die über Tabelle 3 hinaus gehenden Werte sind linear interpoliert.

Dies legt folgende mögliche Interpretation nahe: Die Hf-K_d-Werte hängen im Wesentlichen von der freien Fluorid-Konzentration ab, das heißt, bei gleichbleibender HNO_3-Konzentration steigen sie monoton mit der HF-Konzentration; bei gleichbleibender HF-Konzentration fallen sie monoton, wenn durch Erhöhung der HNO_3-Konzentration die Konzentration freier Fluorid-Ionen erniedrigt wird bzw. wenn die Anionen austauschenden funktionellen Gruppen zunehmend mit NO_3^--Ionen blockiert werden.

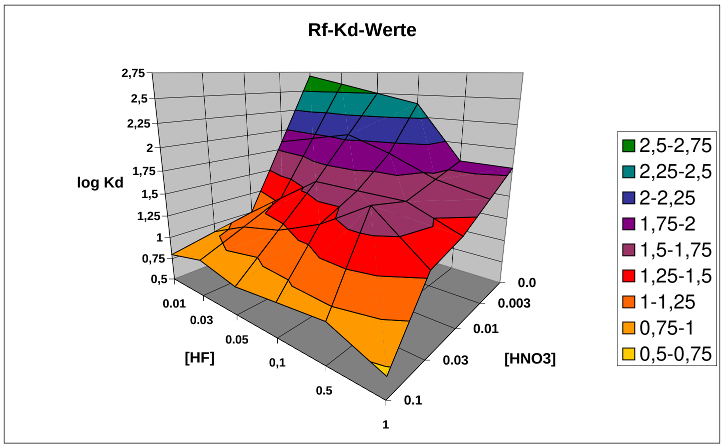

Abbildung 26: Adsorption von Rf auf AIX in Abhängigkeit von HF- und HNO_3-Konzentration. Die über Tabelle 3 hinaus gehenden Werte sind linear interpoliert.

4.6.5 Möglicher Einfluss anionischer Spezies auf die K_d-Werte

Rf scheint aber möglicherweise nicht nur mit den freien Fluorid-Ionen in Wechselwirkung zu stehen, sondern möglicherweise mit übrigen anionischen Spezies. Als anionische Spezies liegen in HNO_3/HF Gemischen NO_3^-, F^- und HF_2^- vor. Mit den bekannten Gleichgewichtskonstanten[20]

$$K_1 = \frac{[F^-][H^+]}{[HF]} = 0.00107 \tag{16}$$

$$K_2 = \frac{[F^-][HF]}{[HF_2^-]} = 0.32 \tag{17}$$

kann man in einem numerischen Näherungsverfahren bei Einsetzen von $[H^+]_0 = [HNO_3]_0$ und $[HF]_0$ iterativ die Gleichgewichtskonzentrationen der verschiedenen Spezies erhalten. Dies ist beispielhaft für zwei HNO_3-Konzentrationen in Abbildung 27 gezeigt. Die Konzentrationen verschiedener Spezies in den verwendeten Lösungen sind nochmals in Tabelle 3 aufgelistet.

Es fällt auf, dass oberhalb von $[HF]_0 \approx 0.3$ M die Spezies HF_2^- über die reinen Fluorid-Ionen dominiert. Dieser Punkt ist, da $[H^+]$ nicht direkt in Gleichung 17 eingeht, nahezu unabhängig von der HNO_3-Konzentration.

Ist dagegen die Nitrat-Konzentration $[HNO_3]_0$ zu groß, machen Nitrat-Ionen gegenüber Fluorid die Mehrzahl der vorhandenen Anionen aus. Erst bei $[HNO_3]_0 <$ 0.01 M können überhaupt mehr Fluorid-Ionen als Nitrat-Ionen in Lösung vorliegen.

Es ist bemerkenswert, dass nur bei zweien der verwendeten Aufgabelösungen Fluorid-Ionen den Hauptanteil der Anionen ausmachen, nämlich 0.05 M HF und 0.01 M HF. Dies sind genau die beiden Konzentrationen, bei denen für Rf und Hf gleichermaßen hohe K_d-Werte gemessen wurden.

[20] Dies sind aus [Paulus97] entnommene Werte; andere Literaturwerte weichen mehr oder weniger ab, z.B. K_1=0.0011, K_2=0.26 [Greenwood88], was aber bei einer logarithmischen Auftragung kaum ins Gewicht fällt.

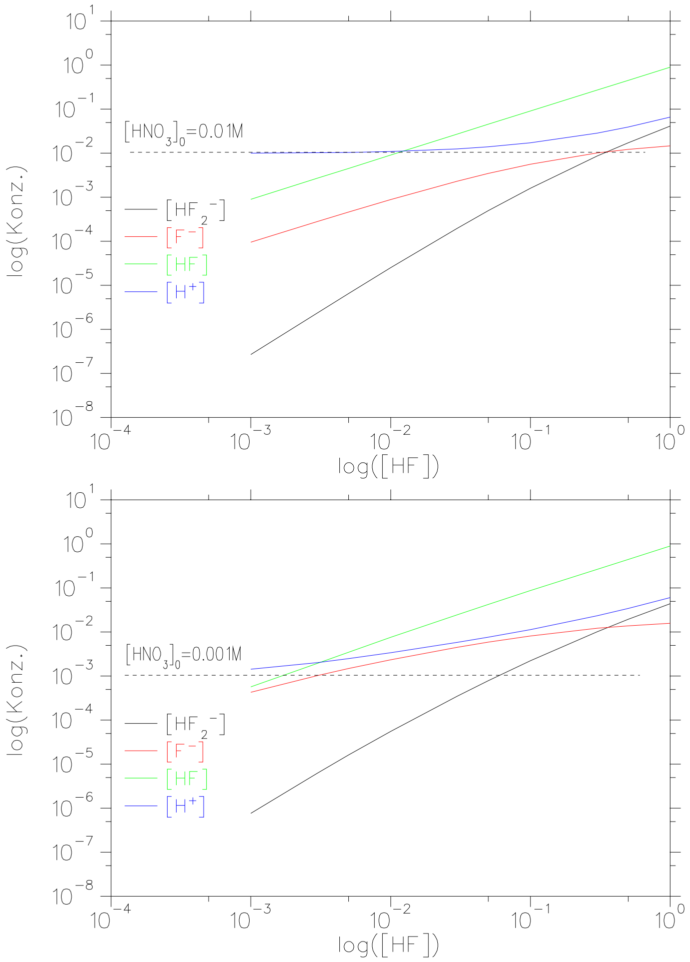

Abbildung 27: Vorliegen verschiedener Spezies in Mischungen von HNO_3/HF. Oben:[HNO_3]=0.01 M, unten: [HNO_3]=0.001 M; der Nitrat-Gehalt ist konstant.

4.6.6 Einfluss der Nitrat-Ionen-Konzentration

Der Einfluss der Nitrat-Konzentration auf die K_d-Werte lässt sich leicht quantifizieren: Trägt man die K_d-Werte gegen die Konzentration freien Fluorids auf, lassen sich Linien gleicher Nitrat-Konzentrationen in den Plot einzeichnen (Abb. 28).
Es wird deutlich, dass bei sinkender HNO_3-Konzentration die K_d-Werte von Hf und Rf ansteigen. Der Einfluss auf die K_d-Werte des Rf ist dabei stärker als auf die des Hf. In reiner HF scheinen außerdem die K_d-Werte des Rf mit steigender F^--Konzentration zu sinken, wie auch aus Abbildung 24 ersichtlich ist.
Da die F^-- bzw. NO_3^- konkurrierend auf die K_d-Werte wirken, liegt nahe, die Verteilungskoeffizienten gegen den Quotienten dieser Konzentrationen aufzutragen (Abbildung 29).
Es ist nun ein einheitlicher, steigender Trend der Daten zu erkennen. Die Werte in reiner HF können in der Abbildung nicht wiedergegeben werden, da der Quotient $[F^-]/[NO_3^-]$ nicht definiert ist.

4.6.7 Einfluss der HF_2^--Konzentration

Wie in Abbildung 24 gezeigt, sinken in reiner HF die K_d-Werte von Rf mit steigender HF- (bzw. F^--) Konzentration. Dies stellt möglicherweise ein Indiz dafür dar, dass

Tabelle 3: $\log K_d$-Werte von Rf und Hf sowie Konzentrationen verschiedener Spezies in HNO_3/HF-Lösungen, berechnet aus K_s(HF)=0.00107 und $K_s(HF_2^-)$=0.32

$[HNO_3]$	$[HF]_0$	$\log K_d$(Hf)	$\log K_d$(Rf)	$[F^-]$	$[HF_2^-]$
0.1	0.01	2.1	0.8	0.000106	3.27e-06
0.1	0.03	2.1	0.9	0.000316	2.92e-05
0.1	0.05	2.0	0.8	0.000524	8.08e-05
0.1	0.5	2.1	0.9	0.00462	0.00695
0.1	1	2.2	0.7	0.00775	0.0229
0.03	0.5	2.2	1.7	0.00937	0.0136
0.01	0.01	2.1	1.0	0.000888	2.52e-05
0.01	0.05	2.3	1.6	0.00348	0.000496
0.01	0.5	2.5	1.6	0.0122	0.0173
0.003	0.5	2.7	1.7	0.0135	0.0190
0	0.01	2.5	2.7	0.00273	6.10e-05
0	0.1	2.7	2.4	0.00855	0.00232
0	0.5	2.8	1.8	0.0141	0.0197

eine hohe HF_2^--Konzentration die Adsorption (oder die Bildung) der Rf-Fluorid-Komplexe verhindert.
Der Einfluss der HF_2^--Konzentration lässt sich allerdings mit dem vorhandenen Datensatz nicht so leicht quantifizieren wie derjenige der NO_3^--Konzentration (s.o.). Die HF_2^--Konzentration ist eine Funktion von Nitrat- und HF-Einwaage-Konzentration. Die Versuchsreihe wurde auf die Variation dieser Parameter abgestimmt. Wie aus Tabelle 3 zu ersehen, existieren nur drei Wertepaare mit annähernd gleicher HF_2^--Konzentration in sehr unterschiedlichen Nitrat- bzw. Fluorid-Konzentrationsbereichen. Ein Versuch der Auftragung von $[HF_2^-]$-Isoklinen ergibt kein aussagekräftiges Bild.

4.6.8 Einfluss der Gesamt-Anionen-Konzentration

Offenbar werden die Adsorptionseigenschaften von Rf-Fluorid-Komplexen auf AIX vom Vorhandensein anderer Anionen beeinflusst. Es liegt also nahe, zur Interpretation der Daten eine Umnormierung vorzunehmen und die K_d-Werte statt gegen $[HF]_0$ gegen das Verhältnis $[F^-]/([NO_3^-]+[HF_2^-])$ aufzutragen, also die Konzentration der komplexbildenden Spezies ins Verhältnis zur Gesamt-Konzentration der übrigen Anionen zu setzen. (Abbildungen 30, 31).
Eine Auftragung gegen den ursprünglich variierten Paramter, die HF-Konzentrstion, ergibt hingegen ein völlig ungeordnetes Bild (Abbildung 32).

4.6.9 Diskussion

Es ist bemerkenswert, dass sich die Elutionsfunktionen von Zr und Hf auf AIX und CIX jeweils symmetrisch zueinander verhalten, während es in 0.1 M HNO_3/HF zwar möglich ist, Rf von CIX zu eluieren, nicht aber auf AIX zu adsorbieren.
In diesem System ist das Verhalten von Rf klar als "Th-ähnlich" zu bezeichnen. Dies lässt sich ad hoc nicht erklären; es ist zu erwarten, dass Rf anionische Fluoridkomplexe bilden kann, auch wenn das erst bei deutlich höheren Konzentrationen der Fall sein sollte. Dies wird durch die Messwerte in reiner HF belegt, die anzeigen, dass eine Adsorption von Rf in AIX möglich ist. Dies rechtfertigt die Annahme, dass anionische Komplexe analog denjenigen von Hf und Zr vorliegen.

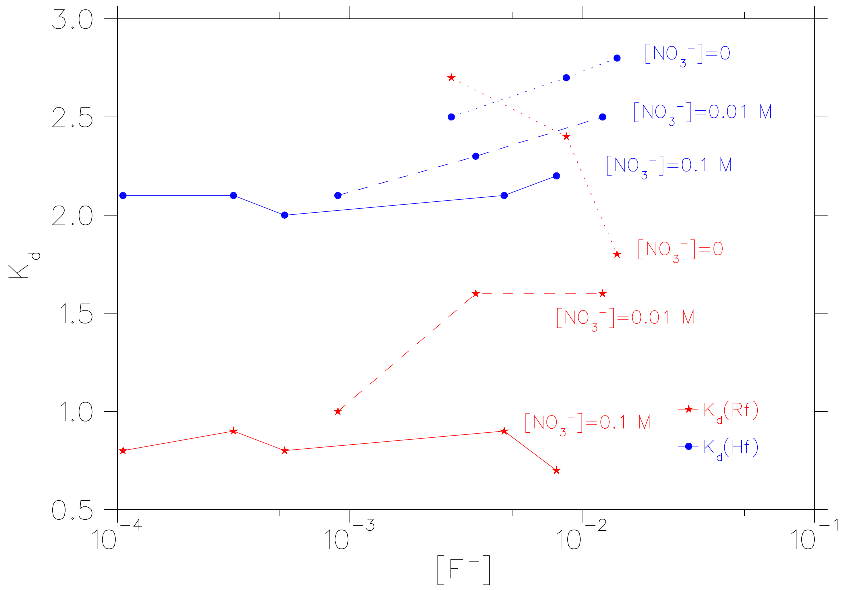

Abbildung 28: Adsorption von Hf und Rf aus HF/HNO_3-Gemischen, aufgetragen gegen die Konzentration freier Fluorid-Ionen [F^-]. Es sind Isoklinen gleicher HNO_3-Konzentrationen eingezeichnet.

Die Abhängigkeit der K_d-Werte insbesondere von der Nitrat-Konzentration ist für Rf stärker als für Hf. Auch für eine Abhängigkeit von der HF_2^--Konzentration gibt es Anhaltspunkte. Wie in Abbildung 31 gezeigt, scheint aber auch das Adsorptionsverhalten von Hf geringfügig durch die HF_2^--Konzentration beeinflusst zu sein. Das wird dadurch deutlich, dass auch die bereits hohen Hf-K_d-Werte nochmals in dem Konzentrationsbereich ansteigen, in dem das Fluorid-Ion das dominante Anion wird (“1” auf der x-Achse).
Dies ist nochmals in Abbildung 33 verdeutlicht, in die die Hf-K_d-Werte für sehr niedrige HF-Konzentrationen mit aufgenommen wurden: Zwar steigt der K_d-Wert von Hf wesentlich früher in den Bereich > 100 an, aber in dem Konzentrationsbereich, in dem F^- die dominierende anionische Spezies wird, ist nochmals ein leichter Anstieg zu verzeichnen.
Es ergeben sich verschiedene Interpretationsansätze:

- Bei einer Fluorid-Konzentration von [F^-]$\approx 10^{-5}$ M werden zwar anionische Komplexe des Typs $[MF_5]^-$ oder $[MF_6]^{2-}$ gebildet, aber ihre Adsorption auf AIX wird durch die Wechselwirkung mit den Gegenionen NO_3^- und HF_2^- behindert. Diese Behinderung könnte im Falle von Hf weniger effektiv sein als von Rf, was sich qualitativ über das Größenverhältnis der Komplexe erklären ließe (schwächere Adsorption des größeren Rf-Komplexes). Dies ist sicherlich die konventionellste mögliche Erklärung, die allerdings auch die geringste Allgemeingültigkeit besäße, da die Unterschiede von Rf und Hf dann alleine spezifisch für das $Rf/F^-/HF_2^-/NO_3^-$-System wären.

- Es wäre auch denkbar, dass anionische Fluorid-Komplexe in Konkurrenz zu NO_3^-- und HF_2^--Komplexen stehen. Dies würde eine Th-Ähnlichkeit suggerieren, da Th eine Affinität zu Nitrat-Ionen besitzt. Dies wäre in der Tat ein Rf-Verhalten, was untypisch für Gruppe 4 wäre. Diese These ließe sich durch theoretische Berechnungen der Bindungsenthalpien stützen oder widerlegen.

- Die Bildung anionischer Fluorid-Komplexe von Hf und Rf könnte auch in zwei Schritten stattfinden, nämlich bei [F^-]$\approx 10^{-5}$ M die Bildung von $[HfF_5]^-$

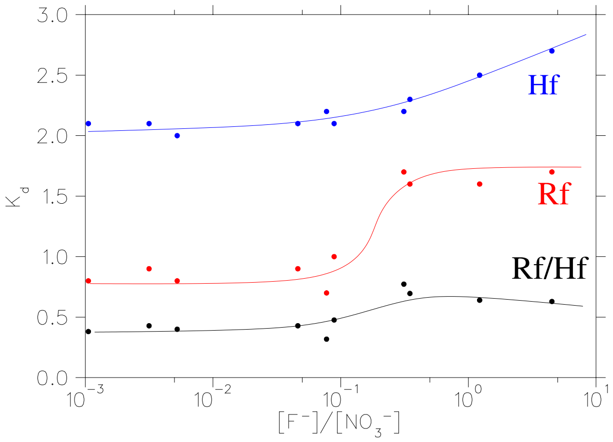

Abbildung 29: Adsorption von Hf und Rf an AIX aus HF/HNO_3-Gemischen, aufgetragen gegen den Quotienten aus Fluorid- und Nitrat-Konzentration. Die eingezeichneten Linien sind keine Fitfunktionen, sondern sollen nur das Auge führen.

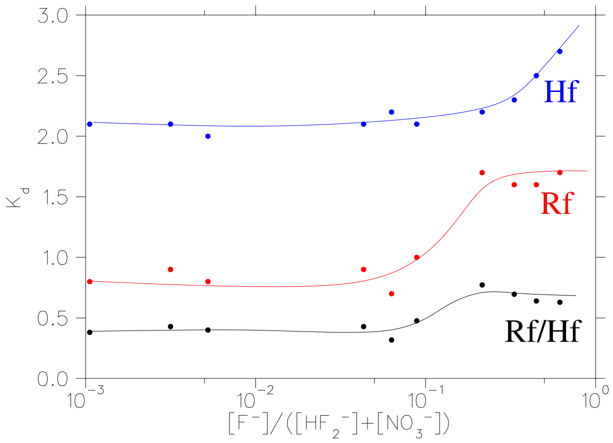

Abbildung 30: Adsorption von Hf und Rf aus HF/HNO_3, aufgetragen gegen $[F^-]/([NO_3^-]+[HF_2^-])$. Die eingezeichneten Linien sind keine Fitfunktionen, sondern sollen nur das Auge führen. Die Werte in reiner HF sind in dieser Abbildung weggelassen, um einen direkten Vergleich mit Abbildung 29 zu ermöglichen.

und $[RfF_5]^-$ und die Bildung der dianionischen Spezies erst, wenn F^- das dominierende Anion wird. Während der einfach negative Hf-Komplex adsorbiert werden kann, könnte die Wechselwirkung des schwächer adsorbierten Rf-Komplexes mit den Gegenionen zur Elution ausreichen; erst die zweifach negativen Komplexe $[MF_6]^{2-}$ können stark auf AIX festgehalten werden. Dies könnte wiederum durch die unterschiedlichen Radien bedingt sein; sollten einwertige Anionen vorliegen, werden Unterschiede in der Wechselwirkung mit anderen monovalenten Spezies stärker hervortreten als im Falle der Zweiwertigkeit. Diese Erklärung ist sicherlich die komplizierteste; allerdings werden damit sowohl die Doppelstufenstruktur der Hf-Werte erklärt als auch die beobachtete Ladungszahl der Hf- und Rf-Komplexe, die für keines der Elemente im untersuchten Konzentrationsbereich zu -2 bestimmt werden konnte.

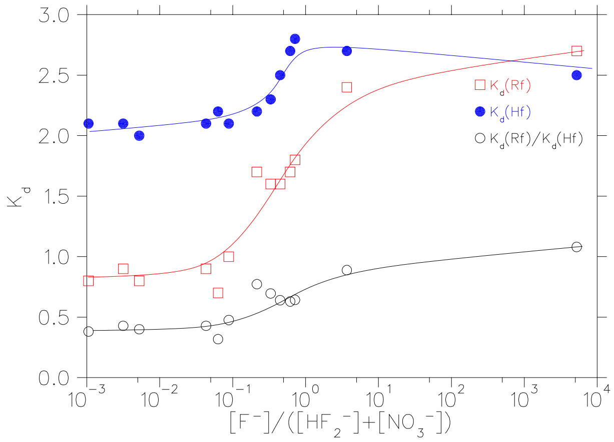

Abbildung 31: Sämtliche gemessenen K_d-Werte von Rf, simultan erzeugtem Hf und Verhältnis der K_d-Werte. Auftragung gegen die Fluoridkonzentration, normiert auf die Konzentration der übrigen anionischen Spezies.

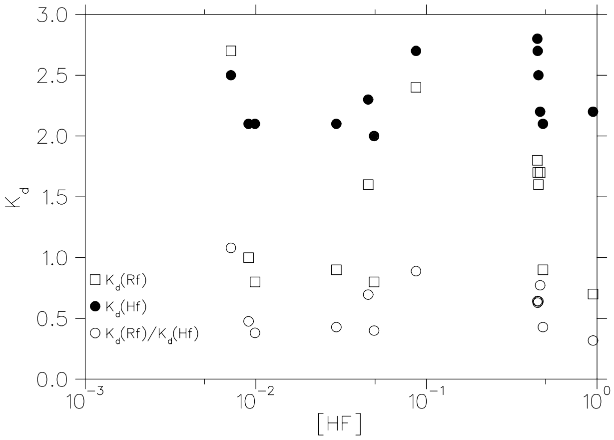

Abbildung 32: Sämtliche gemessenen K_d-Werte von Rf, simultan erzeugtem Hf und Verhältnis der K_d-Werte. Auftragung gegen die Einwaagekonzentrationen $[HF]_0$ der verwendeten Lösungen.

4.6.10 Ausblick

Künftige Rf-Experimente zur Validierung der hier ausgewerteten Daten sollten nach folgenden Gesichtspunkten durchgeführt werden:

- Die Messreihe in reiner HF sollte mit weiteren Punkten belegt werden, etwa bei 1 M HF, aber auch zwischen den vorhandenen Datenpunkten. Dies würde den interessanten gegenläufigen Trend bei Hf und Rf näher beleuchten. Auch könnte damit die These der HF_2^--Abhängigkeit untersucht werden, die sich ja letztendlich auf diesen aus nur drei Punkten bestehenden Graphen stützt.
- Analog der Darstellung in Abbildung 28 sollte auch der Versuch unternommen werden, die HF_2^--Abhängigkeit explizit zu beweisen, indem Systeme gleicher HF_2^- Konzentration untersucht werden.
- Eine weitere Möglichkeit wäre die Untersuchung der Rf-K_d-Werte bei niedrigen HF-Konzentrationen. Dies würde zeigen, ob auch Rf ein zweistufiges Extraktionsdiagramm besitzt und würde somit einen Hinweis darauf liefern, ob die Bildung anionischer Komplexe tatsächlich in zwei Schritten erfolgt.

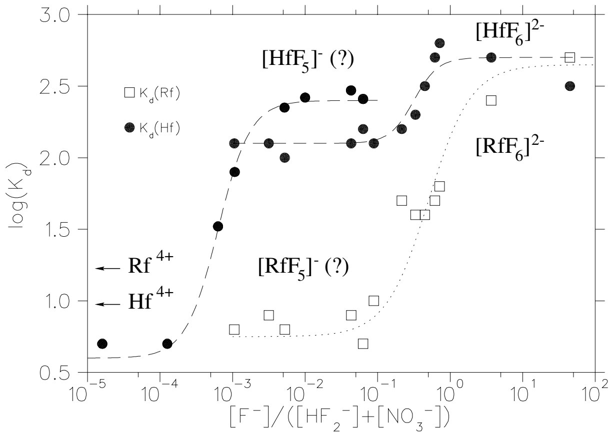

Abbildung 33: Sämtliche gemessenen K_d-Werte von Rf und simultan erzeugtem Hf. Für die Hf-K_d-Werte wurden für die off-line-Werte (linker Bereich) eine separate Funktion angepasst. Dass die off-line-Werte systematisch höher liegen als die on-line Werte zeigt an, dass hier möglicherweise kinetische Effekte vorliegen.

- Generell sollte favorisiert werden, sich bei der Bestimmung der Abhängigkeit von K_d-Werten in Säuregemischen nicht an den Einwaage-Konzentrationen der Säuren zu orientieren, sondern an den Konzentrationen der in den Lösungen vorhandenen Spezies.

5 α-HIB-Chemie mit Seaborgium

5.1 Motivation des Sg-Experiments 1998

Während einer Strahlzeit am GSI UNILAC wurde 1998 der Versuch unternommen, die Komplexierung von Sg mit α-HIB (α-Hydroxy-iso-Buttersäure) zu untersuchen. Alle Actiniden komplexieren mit α-HIB vergleichsweise schwach und werden daher auf CIX mehr oder weniger stark festgehalten. Das höherwertige Sg sollte mit α-HIB anionische Komplexe bilden, die von CIX schnell eluiert werden.

5.2 Erzeugung und Transport von Sg und Rf

Ein Target aus ^{248}Cm mit einer Massenbelegung von 691 μg/cm^2 und einer Beimengung von 22 μg/cm^2 Gd (in ^{152}Gd angereichert) wurde am UNILAC der GSI mit ^{22}Ne^{5+}-Ionen der Energie 123 MeV bestrahlt. Aus der Kernreaktion der Ne-Projektile mit dem Gd entstanden neutronenarme W-Isotope, die zur Ausbeutebestimmung benutzt wurden. Mit dem He/KCl-Gasjet wurde die Aktivität zu ARCA transportiert und jeweils 45 Sekunden lang gesammelt.
In einem Vorexperiment wurde das Verhalten von ^{261}Rf aus der ^{244}Pu(^{22}Ne,5n)-Reaktion untersucht. $^{164\cdots}$Hf wurde in der gleichen Kernreaktion mitproduziert, da das Pu-Target eine Beimischung von 10% Sm enthielt. Mit dem He/KCl-Gasjet wurde die Aktivität zu ARCA transportiert und jeweils 90 Sekunden lang gesammelt.

5.3 Experimenteller Aufbau und Ergebnisse

5.3.1 Vorversuch mit Rf

In diesem Vorexperiment wurde überprüft, ob Rf in diesem System sauber abgetrennt werden kann. Dies ist von entscheidender Bedeutung, da im Sg-Experiment wegen der kurzen Halbwertszeit des ^{265}Sg der Nachweis durch den korrelierten Tochter-Enkeltochter-Zerfall geführt wird. Kann Rf nur ungenügend abgetrennt werden, wird sein Zerfall fälschlicherweise einem Sg-Ereignis zugeordnet.

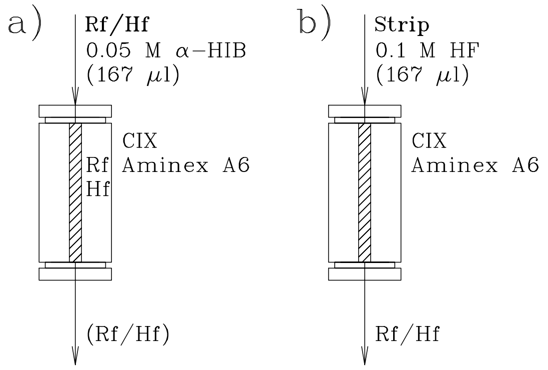

Abbildung 34: Vorexperiment zur Komplexierung von Sg (Komplexierung von Rf/Hf) mit α-HIB

Im Vorexperiment wurde die gebildete Aktivität in 167 μl 0.05 M α-HIB (ungepuffert) gelöst auf eine CIX-Säule (Aminex A6) aufgegeben (Abb. 34a). Die Säule wurde mit (ebenfalls 167 μl) 0.1 M HF gestrippt, um die Verteilung von Rf zwischen der mobilen α-HIB-Phase und der stationären Phase zu bestimmen (Abb. 34b).
Die Anzahl der gemessenen Rf-Ereignisse ließ eine hinreichend genaue Quantifizierung nicht zu; eine Prognose für den zu erwartenden Anteil an durchbrechenden

Elementen der 4. Gruppe wurde über kurzlebige Hf-Isotope erstellt. Bei der online-Auswertung (Auswertung der Lu-K_α-Linie in den γ-Spektren) wurde ermittelt, dass sich etwa 15% des gebildeten Hf in der ersten Fraktion befinden. Dies wurde für tolerabel gehalten.

5.3.2 Versuch mit Sg

Um sicherzugehen, wurde das Aufgabevolumen im Sg-Experiment stark reduziert. Es wurden 50 μl ^{265}Sg in in 0.05 M α-HIB (ungepuffert) gelöst auf eine CIX-Säule (Aminex A6) aufgegeben (Abb.35). Dabei wird angenommen, daß Sg mit α-HIB einen Komplex bildet, der durch die Säule hindurchläuft. Dies ist das zu Mo und W analoge Verhalten. Actiniden werden in diesem System als anionische Komplex auf der Säule zurückgehalten, ebenso die Sg-Tochter Rf.

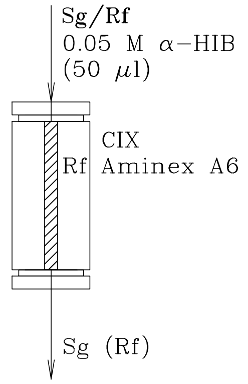

Abbildung 35: Experiment zur Komplexierung von Sg mit α-HIB

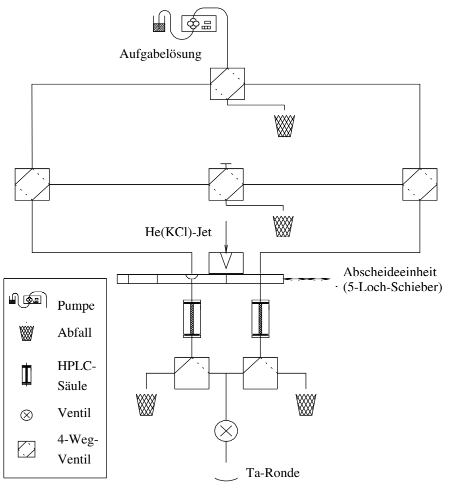

Abbildung 36: ARCA-Schema zum Experiment zur Komplexierung von Sg mit α-HIB

Bei diesem Sg-Experiment wurden insgesamt 14 korrelierte $\alpha\alpha$-Zerfälle detektiert. Bei der Auswertung wurde festgestellt, daß etwa die Hälfte der gemessenen Ereignisse als zufällig zu klassifizieren sind. Dies ergab sich aus einer Monte-Carlo-Simulation, bei der die Anzahl der gemessenen α-single-Zerfälle zufällig auf die Messzeit verteilt wurde. Dasselbe Ergebnis erhält man, wenn man die Anzahl der "scheinbaren" Korrelationen auswertet. Dazu wurde betrachtet, wie oft ein Ereignis in einer Messkammer mit Ereignissen aus den übrigen 7 Messkammern "korrelierte", also in einem Zeitfenster von 5 Halbwertszeiten nach dem ersten Zerfall erfolgte.

5.4 Validierung mit Hilfe zusätzlicher Experimente

Die im Sg-Experiment nachgewiesenen "echten" Korrelationen lassen sich entweder als Sg-Ereignisse oder Rf-Ereignisse identifizieren. Es wurde berechnet, dass sich alle 7 Ereignisse als Rf-Zerfälle erklären lassen unter der Annahme, dass etwa 30% des Rf durch die Chemie "durchbrechen". Daher wurden zunächst die im Vorexperiment (s. Abb.34) erhaltenen γ-Spektren nochmals sorgfältig ausgewertet. Bei der Auswertung der Lu-K_α-Linie sowie der 79-keV- und der 493-keV-Linie (von ^{166}Hf bzw. ^{169}Hf) wurde festgestellt, dass von einem Durchbruch von 20.9% (±3.6%[21]) der Hf-Aktivität im Vorexperiment auszugehen war. Da dies nicht signifikant von der kritischen 30%-Marke abweicht, wurde in einem späteren Experiment am GSI-UNILAC nochmals Hf in der Er(^{12}C,xn)-Reaktion erzeugt.

5.4.1 Experimenteller Aufbau und Ergebnisse

Damit wurden zwei Experimente ausgeführt:

1. Analog dem Vorexperiment wurde Hf-Aktivität mit α-HIB auf den Austauscher aufgegeben und mit 0.1 M HF gestrippt. Im Unterschied zum Vorexperiment wurden dabei aber nur 50 μl α-HIB aufgegeben, um die Verhältnisse im Sg-Experiment genauer wiederzugeben (Abb. 37). Bei diesem Experiment wurden 6-9% des Hf in der ersten Fraktion vorgefunden.

2. In einem zweiten Experiment wurde wie im eigentlichen Sg-Experiment nur mit 50 μl α-HIB-Lösung aufgegeben und der Anteil des eluierten Hf bestimmt (Abb. 35). Ein 100%-Wert wurde durch Elution durch eine leere Säulenposition in ARCA festgesetzt. Bei diesem Experiment wurden ca. 35% der Hf-Aktivität im Eluat gemessen.

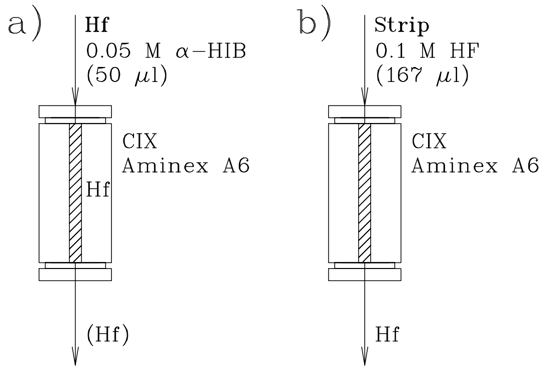

Abbildung 37: Experiment zur Komplexierung von Hf mit α-HIB (Variante 1)

5.4.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der nachträglich durchgeführten Experimente zeigen, dass eine eindeutige Identifizierung der im Sg-Experiment nachgewiesenen korrelierten Zerfälle nicht möglich ist.
Es scheint, dass bei der Einschritt-Chemie mit Aufgabe von nur 50 μl Lösung (NB: Das sind nur 15 μl mehr als das Totvolumen von ARCA) Hf- bzw. Rf-Aktivitäten in ARCA (etwa im Totvolumen unterhalb der Trennsäule) verbleiben und erst im folgenden Elutionszyklus eluiert werden, während sie bei der Zweischrittchemie in

[21] der Fehler indiziert die Schwankung der Einzelwerte

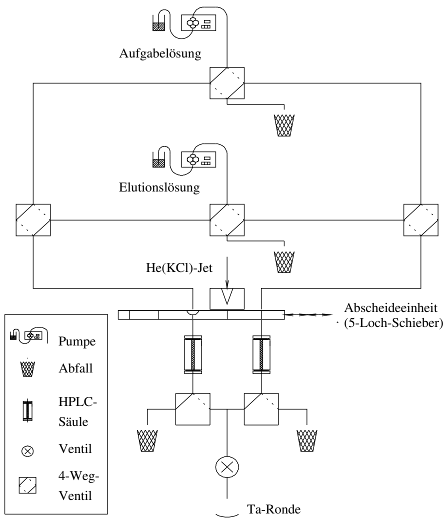

Abbildung 38: ARCA-Schema zum Experiment zur Komplexierung von Sg mit α-HIB

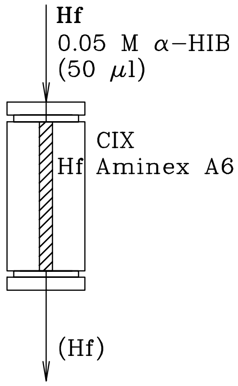

Abbildung 39: Experiment zur Komplexierung von Hf mit α-HIB (Variante 2)

die Strip-Fraktion gelangen. Diese These würde allerdings voraus setzen, daß der K_d-Wert von Hf in 0.05 M α-HIB so niedrig ist, dass eine Elution durch den Kationenaustauscher relativ schnell erfolgt. Dies steht im indirekten Widerspruch zu Messungen des K_d-Werts von Zr in 0.05 M α-HIB [Zimmermann92].

5.5 Schlussfolgerungen

Es bleibt festzuhalten, daß die 1998 durchgeführte Sg-Trennung für eine zweifelsfreie Interpretation nicht sauber genug war. Bei ähnlichen Experimenten ließen sich entsprechende Zweifel ausräumen, wenn zwischen zwei Elutionen der hinter den Trennsäulen liegende Teil von ARCA durch Durchspülen gereinigt würde.

6 Chlorid-Komplexierung von Rutherfordium

6.1 Motivation

Czerwinski et al. beschrieben die Chlorid-Komplexierung von Rf [Czerwinski94]. Manuell wurden Flüssig-Flüssig-Extraktionen mit Tributylphosphat (TBP) in Benzol durchgeführt. Dabei wurden Chlorid-Konzentration von 8 M bis 12 M variiert. Einerseits wurden HCl-Lösungen verwendet, andererseits aber auch wässrige HCl/LiCl-Lösungen, um die Cl^--Konzentration unabhängig von der konstant gehaltenen H^+-Konzentration zu ändern. Dabei wurde beobachtet, dass K_d-Werte von Rf ein Maximum bei 10 M Cl^- aufwiesen und bei 12 M wieder abfielen. Außerdem waren die beobachteten Werte durchweg niedriger als diejenigen für die anderen Mitglieder der Gruppe 4. Stattdessen wurden Ähnlichkeiten mit Pu beschrieben, das wie Th aufgrund der stabilen Oxidationsstufe +IV als Pseudohomologes von Rf gilt.

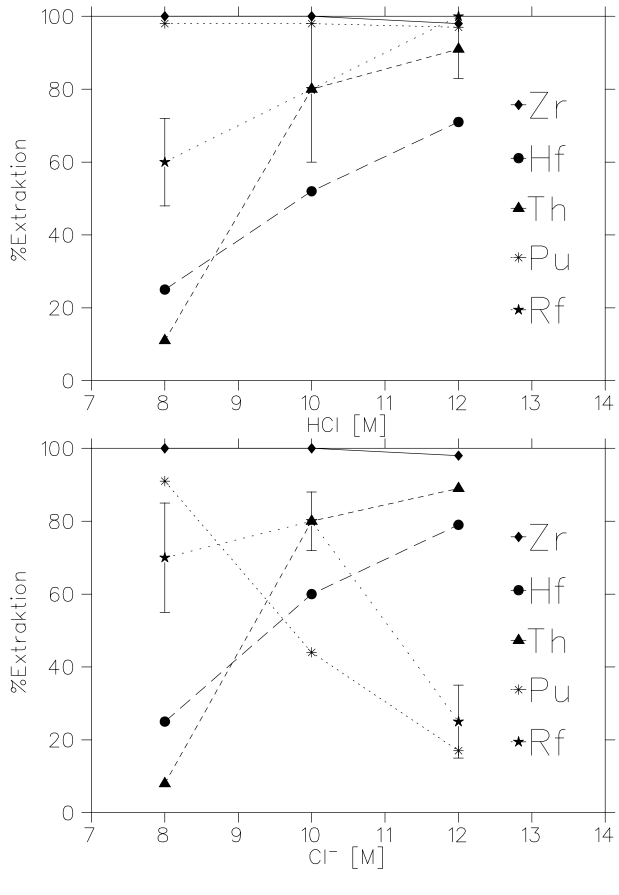

Abbildung 40: Daten zur Extraktion von Zr, Hf, Rf, Pu und Th; Abbildung in Anlehnung an [Czerwinski94]

Generell sind die Ergebnisse von manuell durchgeführten Flüssig-Flüssig-Extraktionen, wie sie beim beschriebenen Experiment durchgeführt wurden, mit Vorsicht zu betrachten, da die Volumina außerordentlich klein sein müssen und andererseits eine saubere Phasentrennung in kurzer Zeit gewährleistet sein muss. Als noch kritischer ist die Tatsache anzusehen, dass nur jeweils die organische Phase eingedampft und gemessen wurde. Dadurch blieb unbemerkt, dass der verbleibende Aktivitätsanteil gar nicht in der wässrigen Phase verblieb, sondern an den Gefäßwänden adsorbiert war. Da insbesondere die Werte von Rf und Hf in der 8 M Cl^--Lösung (reine HCl) im Widerspruch zu Ergebnissen unserer Gruppe [Günther97] stehen, wurde für ARCA ein Experiment konzipiert, um die Daten zu überprüfen. Dieses Experiment wurde in einer Strahlzeit am PSI 1997 durchgeführt.

6.2 Experimentelles

Rf wurde produziert und zu ARCA transportiert wie in 4 beschrieben.
Das Experiment zur Überprüfung der K_d-Werte von Rf und Hf im LiCl/HCl-System ist in den Abbildungen 41 und 42 skizziert. ARCA wurde durch eine zusätzliche Trennsäule ergänzt, die mit den beiden abwechselnd benutzten Trennsäulen aus den gewöhnlichen ARCA-Magazinen in Folge geschaltet war. Diese untere Trennsäule wurde jeweils für zwei Trennungen benutzt (und dazwischen neu konditioniert).

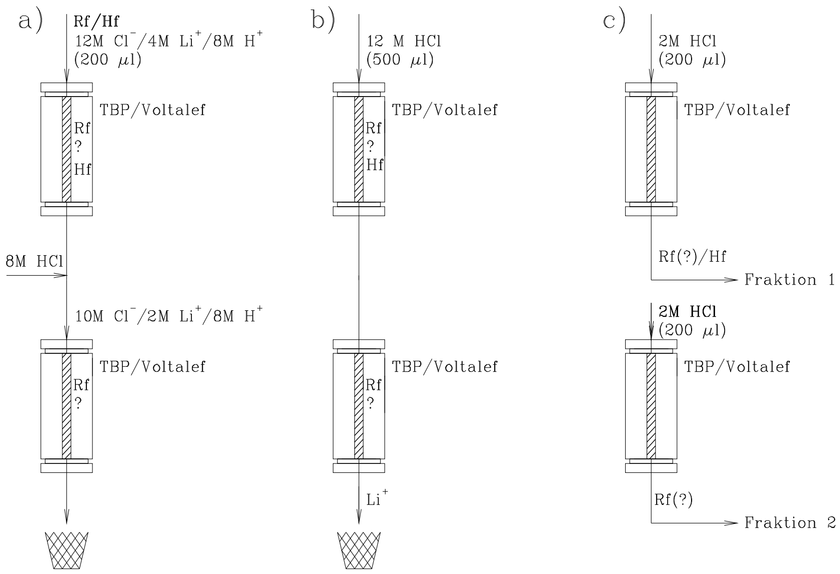

Abbildung 41: Experiment zur Extraktion von Rutherfordium-Chlorid-Komplexen in TBP. a) Aufgabe der Aktivität, b) Reinigen von Li^+, c) parallele Elution einer "Pu"- und einer "Hf"-Fraktion.

Die Chemie wurde in drei Schritten durchgeführt:

1. (Abbildung 41a). Aufgabe der Rf/Hf-Aktivität; die auf dem oberen ARCA-Schieber vom Jet angelieferte Aktivität (Sammelzeit 90 s) wurde in 8 M H^+/4 M Li^+/ 12 M Cl $^-$-Lösung aufgegeben (Flussrate 1 ml/min). Gemäß der Literatur [Czerwinski94] sollten bei diesen Bedingungen (12 M Cl^-) relativ niedrige K_d-Werte vorliegen, Rf also durch die TBP-Säule hindurchlaufen. Die Daten von Günther et al. [Günther97] dagegen würden vermuten lassen, dass Rf auf dieser Säule festgehalten wird.

   Zwischen der oberen und der unteren Trennsäule wurde 8 M HCl ebenfalls mit 1 ml/min zugespeist, so dass auf der unteren Säule eine Konzentration von 10 M Cl^- bei einem Fluss von 2 ml/min resultierte. Dort liegt laut [Czerwinski94] das Extraktionsmaximum von Rf, es sollte also festgehalten werden. Dies wäre auch der Fall, wenn die Daten von Günther et al. korrekt sind. Es wurde also eine Adsorption von Rf an der zweiten Säule erwartet.

   Die eluierte Aufgabelösung wurde verworfen.

2. (Abbildung 41b). Im zweiten Schritt wurde das ganze System mit 12 M HCl gespült. In reiner 12 M HCl sollte die gesamte Gruppe 4 und auch Rf wei-

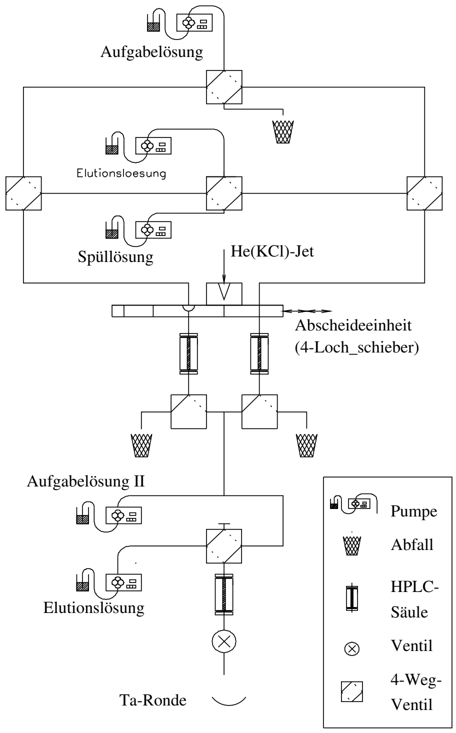

Abbildung 42: ARCA-Schema zur Extraktion von Rutherfordiumchlorid-Komplexen in TBP

terhin auf den Säulen festgehalten werden. Sinn dieses Spülschrittes war die Entfernung von Li^+. Die hohe Konzentration von LiCl im System würde sonst beim Eindampfen der Proben zur Krustenbildung führen und somit eine energieaufgelöste α-Spektroskopie verhindern.

Auch das Eluat der Spüllösung wurde verworfen.

3. (Abbildung 41c). Im Elutionsschritt wurde parallel von beiden Trennsäulen mit 2 M HCl in zwei getrennte Fraktionen eluiert. (in 2 M HCl werden sämtliche Gruppe-4-Elemente gestrippt).

Wenn der K_d-Wert von Rf in 10 M Cl^--Lösung höher ist als in 12 M ("Czerwinski-Hypothese"), sollte die Mehrzahl der gemessenen Rf-Zerfälle in Proben der 2. Fraktion stattfinden. Im umgekehrten Fall sollte sich Rf in der 1. Fraktion sammeln. Die Verteilung von Rf-Ereignissen auf die beiden Fraktionen sollte also direkt darüber Aufschluss geben, ob sich Rf "Pu-ähnlich" (Adsorption an der zweiten Säule) oder Hf-ähnlich (Adsorption an der ersten Säule) verhält.

6.3 Ergebnisse

Es ist zu bemerken, dass beim beschriebenen Experiment bis an die Grenze des mit ARCA Machbaren gegangen wurde. Schon der Betrieb von zwei in Folge geschalteten Säulen ist wegen des damit verbundenen Druckaufbaus kritisch. Dies verschärft sich weiter für die verwendeten hochkonzentrierten Lösungen (osmotischer Druck). Die Skizze (Abbildung 42) verdeutlicht den Aufbau, der in seiner Komplexität eine große Anzahl von Komponenten (drei Trennsäulen, 5 HPLC-Pumpen, deutlich mehr fittings als bei "gewöhnlichen" ARCA-Experimenten usw.) aufweist. Über weite Strecken des Experiments erwies sich diese Zusammenstellung als schwer be-

herrschbar, insbesondere wenn durch Undichtigkeiten die hochkonzentrierten HCl-Lösungen austraten. Daher wurde das Experiment frühzeitig zu Gunsten anderer Versuche abgebrochen.
Trotzdem wurden zwei α-Zerfälle registriert (beide in der zweiten, "klassischen" Fraktion). Dieses Ergebnis ist unter den gegebenen Umständen sicherlich nicht als signifikant anzusehen, dennoch sei es der Vollständigkeit halber hier erwähnt.

7 Halogenid-Komplexierung von Dubnium

7.1 Vorhergehende Experimente

Bisher durchgeführte Experimente zur wässrigen Chemie von Db [Gregorich88] bestätigten die Auffassung, dass Db der 5. Gruppe zuzuordnen ist. Dabei wurde das typische Adsorptionsverhalten der Elemente an Glasoberflächen ausgenutzt.
In der gleichen Arbeit finden sich erste Hinweise darauf, dass Db eher dem leichten Homologen Nb (Niob) ähnelt als Ta (Tantal), weil Db und Nb aus HNO_3/HF-Lösungen im Gegensatz zu Ta nicht in Methyl-iso-Butylketon (MIBK) extrahiert werden konnten. Auch die Extraktion aus verschiedenen HCl/HF-Medien in TiOA zeigte die Ähnlichkeit zu Nb (und dem Pseudohomologen Pa) [Kratz89]. In 0.5 M HCl/0.03 M HF wurde eine größere Ähnlichkeit zu Pa als zu den Homologen beobachtet [Zimmermann93], die Extraktionsreihenfolge war Ta>Nb>Db>Pa.

7.2 Motivation

Erste theoretische Vorhersagen (die sich auf ein reines HCl-System bezogen) [Pershina94] sagten jedoch eine umgekehrte Extraktionsreihenfolge voraus. Dies deutet darauf hin, dass bei den vorher gehenden Experimenten der Einfluss der in der Lösung vorhandenen Fluorid-Ionen für die Extraktionseigenschaften wesentlich war.
Die wässrige Chemie wurde im folgenden ausführlich theoretisch erörtert [Pershina98a],[Pershina98b],[Pershina99c]. Auf der Basis der DS-DV-Methode und der Mulliken-Analyse wurden die elektronischen Strukturen der hydrolysierten Kationen von Nb, Ta, Db und Pa errechnet; dadurch konnten die Änderung der freien Energie und Konstanten der Hydrolyse-Reaktionen errechnet werden. Dies zeigte, dass die Hydrolyse der freien Kationen in der Reihenfolge Nb>Ta>Db≫Pa abnehmen sollte [Pershina98a]. Danach wurde die Änderung der freien Energie bei der Komplexbildung mit Chlorid [Pershina98b] bzw. Fluorid und Bromid [Pershina99c] berechnet. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse:

- In reiner HCl (>4 M) wird die Komplexbildungstendenz durch die elektrostatische Anziehung von Zentralatom und Liganden dominiert, es ergibt sich eine Komplexbildungstendenz Pa≫Nb>Db>Ta. Die Hydrolyse dieser Komplexe als gegenläufiger Prozess verläuft in der Reihenfolge Ta>Db>Nb≫Pa, also verschieden von der Hydrolyse der Kationen (s.o.). Als Extraktionsreihenfolge bei einem Anionenaustausch-Prozess in reiner HCl > 4 M wurde Pa≫Nb≥Db>Ta vorhergesagt.
- Analoges ergibt sich für das Verhalten im reinen Fluorid- bzw. Bromidsystem.
- Die Tendenz zur Bildung der Komplexe $[ML_6]^-$ nimmt in der Reihenfolge $[MF_6]^-$ $>[MCl_6]^-$ $>[MBr_6]^-$ ab. Dies spiegelt sich darin wider, dass die Komplexbildung jeweils erst bei höherer Säurekonzentration einsetzt, also im niedrigen Konzentrationsbereich noch in Konkurrenz zur Hydrolyse steht.

Die theoretischen Rechnungen lieferten also sowohl eine Erklärung des Verhaltens der 5. Gruppe im HCl-System mit einer Fluorid-Beimengung als auch eine explizite Vorhersage für das reine HCl-System. Daher sollte nun das Verhalten in reiner HCl untersucht werden. Dies ermöglicht auch eine einfachere Betrachtung der bei den verschiedenen Konzentrationen vorliegenden Komplexe. Zusätzlich sollten auch das reine HF- und das reine HBr-System untersucht werden; auf die Experimente im reinen HBr-System wurde allerdings aus Zeitgründen verzichtet. Die Bedingungen sollten so gewählt sein, dass direkt zwischen einem Ta-ähnlichen und einem Nb-ähnlichen Verhalten unterschieden werden kann.

7.3 Experimentelles

In einem Experiment am 88-inch-Zyklotron des Lawrence Berkeley Laboratorium wurde die Halogenid-Komplexierung von Db untersucht. Dieses Experiment ist ausführlich in [Paulus97] beschrieben.
Ein ^{249}Bk-Target wurde mit ^{18}O-Projektilen der Energie E_{lab} =119.5 MeV beschossen. Die kinetische Energie der Sauerstoff-Kerne beim Eintritt ins Target-Material betrug 99 MeV (nach dem Durchgang durch eine Be-Fensterfolie, den N_2-Kühlungs-Strom und das Be-Backing). Dadurch wurden die Isotope ^{262}Db und ^{263}Db produziert.
Die Reaktionsprodukte wurden mit dem Gasjet zu ARCA II transportiert. Im Falle der Untersuchungen im HF-System wurde, um einen möglichen Einfluss von Chlorid-Ionen auszuschließen, statt des üblichen KCl-Gasjets ein KF-Gasjet eingesetzt.

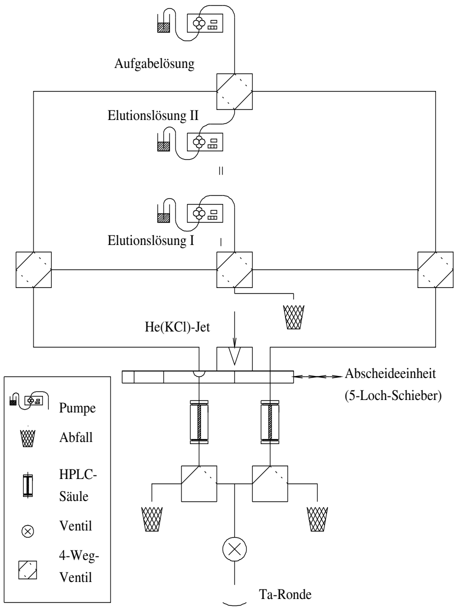

Abbildung 43: ARCA-Schema zur Extraktion von Dubnium-Halogenid-Komplexen in Aliquat336

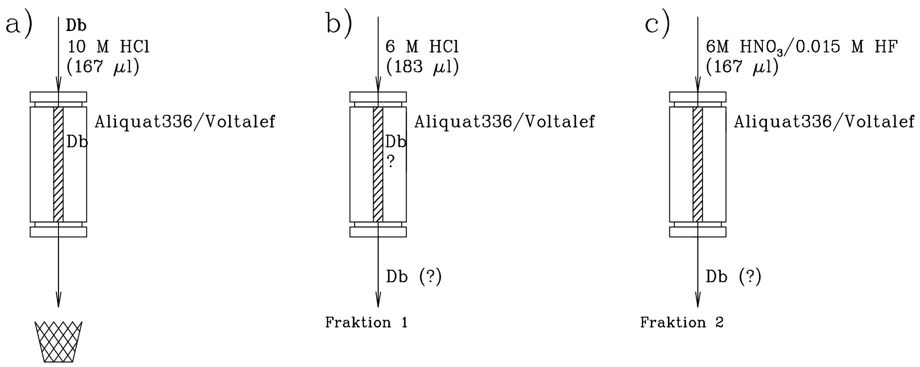

Abbildung 44: Experiment zur Extraktion von Dubnium-Fluorid-Komplexen in Aliquat336

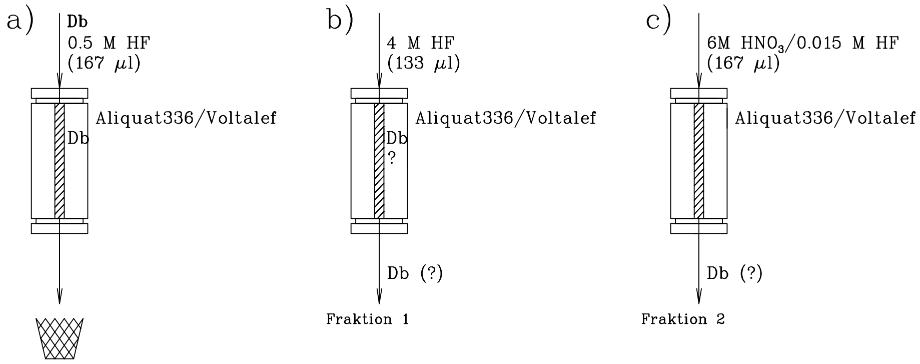

Abbildung 45: Experiment zur Extraktion von Dubnium-Fluorid-Komplexen in Aliquat336

7.3.1 Aliquat336/HCl-System

Im System Aliquat336 (Cl^--Form)/HCl wurden 930 chemische Trennungen durchgeführt. Die vom Beschleuniger kommende Aktivität wurde in 167 μl 10 M HCl gelöst und auf die Säule aufgegeben. Anschließend wurde zuerst mit 183 μl 6 M HCl eluiert, dann mit 167 μl 6 M HNO_3/0.015 M HF. In der ersten Fraktion würde Ta eluiert werden, Nb würde erst in der zweiten Fraktion folgen.

7.3.2 Aliquat336/HF-System

Im System Aliquat336 (F^--Form)/HCl wurden 388 chemische Trennungen durchgeführt. Die vom Beschleuniger kommende Aktivität wurde in 167 μl 0.5 M HF gelöst und auf die Säule aufgegeben. Anschließend wurde zuerst mit 133 μl 4 M HF eluiert, dann mit 167 μl 6 M HNO_3/0.015 M HF. In der ersten Fraktion würde Pa eluiert werden, Nb und Ta würden erst in der zweiten Fraktion folgen.

7.4 Ergebnisse

7.4.1 Aliquat336/HCl-System

Im α-Energiefenster von 8.25-8.6 MeV wurden in der "Ta-Fraktion" 6 Ereignisse, in der "Nb/Pa-Fraktion" 12 Ereignisse gemessen. Wird das Energiefenster auf 8.25-8.68 MeV geöffnet, ergeben sich für die Fraktionen 10 α-singles sowie 1 $\alpha\alpha$-Korrelation bzw. 12 singles und 2 Korrelationen.
Wie in [Paulus97] im Einzelnen dargelegt, wurden diese Rohdaten wie folgt untergrundkorrigiert:

1. Aus einer Monte-Carlo-Simulation der Verteilung der single-Ereignisse wurde die Wahrscheinlichkeit zufälliger Korrelationen errechnet. Dazu wurde die gemessene Zahl an α-Zerfällen 10000 Mal zufällig auf die Messzeit verteilt und die Anzahl der dadurch zu Stande kommenden Korrelationen bestimmt. Wie im tatsächlichen Experiment werden dabei alle Paarungen von Zerfällen mit $\Delta t < 20$ s als Korrelationen betrachtet. Demnach ist die in der Ta-Fraktion beobachtete Korrelation mit einer Wahrscheinlichkeit von 90.3% als echt zu betrachten; die zwei detektierten Korrelationen in der Nb/Pa-Fraktion sind nur mit 0.4% Wahrscheinlichkeit als zufällig zu betrachten.

2. Aus einer Untergrundmessung wurde der langlebige Untergrund zu 2.1±1.04 Ereignissen je Fraktion bestimmt und abgezogen.

3. Durch Kontaminationen von ^{211m}Po und ^{212m2}Po kommen weitere α-Ereignisse im untersuchten Energiebereich zustande. Dieser Beitrag lässt sich aus der Messung der übrigen (stärkeren) α-Peaks dieser Isotope unter Zuhilfenahme der bekannten Verzweigungsverhältnisse berechnen.

4. Die Anzahl der Ereignisse in der Nb/Pa-Fraktion wurde zerfallskorrigiert, da die Messung durchschnittlich 16 s später begann als diejenige der Ta-Fraktion. Dabei wurde eine Halbwertszeit von 34 s [Zimmermann92] zugrundegelegt.

Nun kann der K_d-Wert von Db in 6 M HCl errechnet werden. Dazu wird angenommen, dass die im zweiten Schritt (6 M HNO_3/0.015 M HF) eluierte Aktivität während des ersten Schrittes in die organische Phase extrahiert war. Dazu wurden letztendlich die single-Ereignisse im Energiefenster von 8.25-8.6 MeV sowie die Korrelationen im Energiefenster 8.25-8.68 MeV verwendet.
Durch Einsetzen der entsprechenden Größen in Gleichung 9 wurde für Db in 6 M HCl $K_d = 438^{+532}_{-166}$ errechnet. Demnach verhält sich Db in diesem System eindeutig Nb-ähnlich (Abbildung 46).

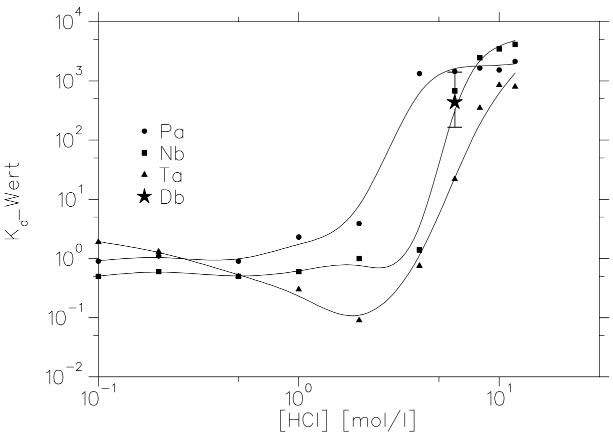

Abbildung 46: Extraktion von Pa, Nb, Ta und Db aus HCl-Lösungen in Aliquat336/Voltalef. Darstellung in Anlehnung an [Paulus97].

7.4.2 Aliquat336/HF-System

Die im Aliquat336/HF-System vorliegenden Kontaminationen waren wesentlich höher als im HCl-System. Eine Ursache dafür ist die starke chemische Beanspruchung des ARCA-Systems durch den Wechsel hochmolarer HF- und HNO_3-Lösungen. Dadurch werden die Dichtungsringe innerhalb kürzester Zeit porös, so dass sich Reste der Aufgabelösung in die Elutionslösungen gemischt haben könnten. Dadurch wiederum gelangen umfangreiche Kontaminationen in die Elutionsfraktionen.
Dementsprechend war auch die Zahl der registrierten single-Ereignisse gegenüber den registrierten Korrelationen viel zu hoch. Im Energiefenster 8.25-8.6 MeV wurden in der Pa-Fraktion 11 single-Ereignisse gemessen (8.25-8.68 MeV: 25 singles), in der Nb/Ta-Fraktion 15 singles und 2 Korrelationen (8.25-8.68 MeV: 27 singles und 4 Korrelationen). Der Anteil der Korrelationen ist viel zu niedrig gegenüber dem erwarteten Verhältnis. Daher muss angenommen werden, dass die meisten single-Ereignisse durch Kontaminationen ausgelöst wurden. Aus diesem Grund wurde das Verhalten der single-Ereignisse in diesem Experiment als nicht signifikant betrachtet und nur die wurden Korrelationen ausgewertet.
Mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation der Verteilung aller α-Zerfälle wurde wie im HCl-System die Anzahl der zu erwartenden zufälligen Korrelationen bestimmt. Bei

einer Korrelationszeit von < 20 s werden so 0.737 zufällige Korrelationen erwartet. Die Wahrscheinlichkeit, dass alle 4 Korrelationen zufällig sind, beträgt 0.6%.
Gemäß der Poisson-Verteilung ergibt sich für die Zahl der wirklichen Ereignisse in einem Vertrauensintervall von 68% auf diese Art und Weise ein Intervall von 1.57-5.60 Ereignissen. In Gleichung 9 eingesetzt, ergibt sich bei der Anzahl von 0 Ereignissen in der Pa-Fraktion ein unendlich hoher K_d-Wert. Um einen numerischen Wert zu erhalten, wurde die Wahrscheinlichkeitsverteilung für einen Erwartungswert von 0 gemäß der Poisson-Verteilung errechnet. Dadurch resultiert für ein endliches Vertrauensintervall ein Wert > 0. Daraus ergibt sich als untere Grenze für Db in 4 M HF $K_d > 570$. Hohe K_d-Werte werden auch für Nb und Ta, nicht aber für Pa beobachtet (Abbildung 47).

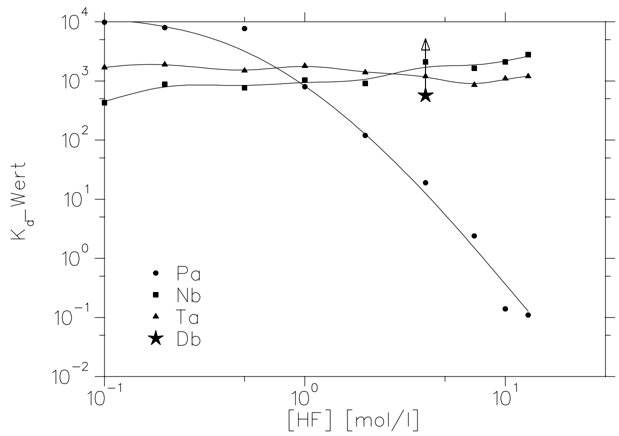

Abbildung 47: Extraktion von Pa, Nb, Ta und Db aus HF-Lösungen in Aliquat336/Voltalef. Darstellung in Anlehnung an [Paulus97].

7.5 Diskussion

Wie bereits in [Paulus97] dargelegt, lassen sich die Ergebnisse verstehen, wenn man die Tendenz der Chlorokomplexe der 5. Gruppe zur Hydrolyse berücksichtigt. Diese beeinträchtigt das Chlorid-System stärker als das Fluorid-System und bedingt auch eine stärkere Unterscheidung von Nb und Ta im Chloridsystem. Wird dagegen ein gemischtes System aus HCl mit einer geringfügigen Beimengung von HF eingesetzt, ist die Komplexbildung der Fluorid-Ionen so stark, dass keine Chloro-Komplexe vorliegen, die hydrolysiert werden könnten. Darauf soll in Abschnitt 11 nochmals eingegangen werden.

8 Ionischer Zustand von Seaborgium in Nitrat-Lösung

8.1 Motivation

Bei der ersten Untersuchung der wässrigen Chemie von Sg wurde eine HPLC-Trennung über CIX (Aminex A6) in 0.1 M HNO_3 /0.0005 M HF eingesetzt. In einem weiteren Experiment sollte nun der Einfluss der Fluorid-Ionen auf den Ausgang des Experimentes untersucht werden. Die homologen Elemente der 6. Gruppe bilden in verdünnten Säuren Komplexe des Typus $[MO_3(OH)]^-$ oder $MO_2(OH)_2(H_2O)_2$. Diese Anionen bzw. neutralen Spezies werden nicht auf CIX adsorbiert. Bei der Verwendung von reiner HNO_3 als Elutionsmittel sollte sich nun unterscheiden lassen, ob analoge Sg-Spezies existieren, oder ob Sg bei der ersten chemischen Untersuchung als gemischter Oxo-Fluoro-Komplex vorgelegen hat. Dabei kämen Komplexe des Typus $[SgO_2F_3]^-$ in Frage, aber auch neutrale Komplexe wie SgO_2F_2, die ebenfalls von CIX eluiert werden.

8.2 Erzeugung und Transport von Sg

Ein Target aus ^{248}Cm mit einer Massenbelegung von 691 μg/cm^2 und einer Beimengung von 22 μg/cm^2 Gd (in ^{152}Gd angereichert) wurde am UNILAC der GSI mit $^{22}Ne^{5+}$-Ionen der Energie 123 MeV bestrahlt. Aus der Kernreaktion der Ne-Projektile mit dem Gd entstanden neutronenarme W-Isotope, die zur Ausbeutebestimmung benutzt wurden.
Mit dem He/KCl-Gasjet wurde die Aktivität zu ARCA transportiert und dort auf einem 4-Loch-Ti-Schieber jeweils 45 Sekunden lang gesammelt.

8.3 Experimenteller Aufbau

Die Aktivität wurde mit 0.1 M HNO_3 vom Schieber abgelöst und über eine mit CIX (Aminex A6) gefüllte Säule gepumpt. Das Volumen der Aufgabelösung betrug 133 μl. Um Po und Bi abzutrennen, wurde hinter den Trennsäulen eine mit Pd/H_2 befüllte Säule (5 x 0.6 mm) eingefügt [Paulus97].

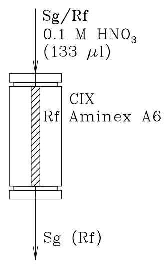

Abbildung 48: Experiment zur Extraktion von Sg

8.3.1 Detektion

Die Probenpräparation erfolgte auf Ti-Folien der Dicke 400-570 μg. Die Messung erfolgte zwischen zwei PIPS-Detektoren. Prinzipiell ermöglicht dies die Detektion von α-Zerfällen auch auf der Unterseite der Folie. Theoretisch wird damit die Nachweis-Effizienz eines α-Zerfalls verdoppelt, die einer $\alpha\alpha$-Korrelation sogar vervierfacht.
In der Praxis wird dieser Effizienzgewinn aber limitiert durch verschiedene Faktoren, vor allem durch die längere Eindampfzeit und Verluste bei porösen Folien.

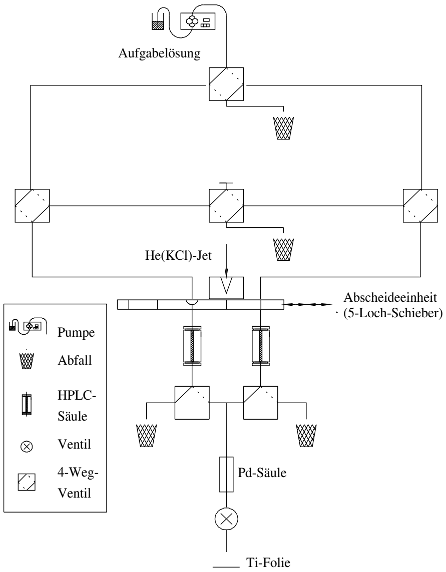

Abbildung 49: ARCA-Schema zur Extraktion von $[SgO_3(OH)_3]^-$

8.3.2 Ergebnis

Es wurden 4575 chemischen Trennungen durchgeführt. Durch die Kontaminationen mit ^{211m,212,213}Po konnten unkorrelierte α-Zerfälle nicht ausgewertet werden, obwohl in dem oben beschriebenen Aufbau etwa 96% des Po abgetrennt werden konnten.
Wie im vorigen Sg-Experiment wurden daher nur Tochter-Enkeltochter $\alpha\alpha$-Korrelationen ausgewertet, also Zerfälle von ^{261}Rf und ^{257}No im Energiefenster 8.1-8.6 MeV.
Es wurde eine $\alpha\alpha$-Korrelation detektiert. Beide Zerfälle wurden in einem der unteren PIPS-Detektoren registriert. Eine Monte-Carlo-Simulation ergab im gleichen Energiefenster eine zu erwartende Zahl von 0.49 Korrelationen. Diese relativ hohe Zahl ergibt sich vor allem durch die hohe Halbwertsbreite der α-peaks, wenn sie von der Unterseite der Probe her, also durch die Ti-Folie hindurch gemessen werden. Sie beträgt etwa 550 keV, was bedeutet, dass in eine Monte-Carlo-Simulation die Untergrund-Ereignisse eines sehr breiten Energiebereichs eingehen. Demnach kann das Ereignis zu 30% als zufällig klassifiziert werden.
Durch eine Abschätzung aus dem Vergleich der Experimentdaten mit denen von 1995 ergab sich, dass eine Zahl von 5 Korrelationen zu erwarten war. Aus dem Wirkungsquerschnitt zur Erzeugung von ^{265}Sg von 440 pb [Türler97] ergibt sich eine Zahl von $4.1^{+1.4}_{-1.1}$ zu erwartenden Korrelationen.
Es kann also mit hoher Sicherheit davon ausgegangen werden, dass tatsächlich kein Sg im Experiment eluiert wurde. W hingegen wurde, wie die Ausbeutemessungen zeigen, durchschnittlich zu 60% eluiert. Daraus lässt sich schließen, dass die “fehlenden” Sg-Ereignisse tatsächlich signifikant sind, das heisst, Sg wird nicht wie Mo und W unter den gegebenen Bedingungen eluiert.

8.3.3 Diskussion

Die Ergebnisse deuten auf ein unterschiedliches Hydrolyseverhalten der Elemente der 6. Gruppe hin. W kann in reiner HNO_3 von CIX eluiert werden, während dies bei Sg nur unter Zuhilfenahme der Komplexbildung mit Fluorid erreicht werden kann.

Betrachtet man das Hydrolysegleichgewicht

$$MO_6^{2-} \rightleftharpoons [MO_3(OH)]^- \rightleftharpoons [MO_2(OH)_2(H_2O)_2] \rightleftharpoons [MO(OH)_3(H_2O)_2]^+ \rightleftharpoons [M(OH)_4(H_2O)_2]^{2+} \rightleftharpoons \ldots [M(H_2O)_6]^{6+}$$

so ist der Trend der positiv geladenen Komplexe zur Hydrolyse in verdünnten Säuren Mo>W>Sg [Pershina00], entsprechend der Hydrolyseneigung in der 5. Gruppe Nb>Ta>Db [Pershina98a]. Dadurch kann W sowohl in reiner 0.1 M HNO_3 als auch bei einer Beimengung von HF als neutraler oder anionischer Komplex von CIX eluiert werden ($[WO_2(OH)_2(H_2O)_2]$ oder $[WO_3(OH)]^-$ bzw. WO_2F_2 oder $[WO_2F_3]^-$). Sg hingegen bildet in reiner HNO_3 weniger stark hydrolysierte Spezies, etwa $[SgO(OH)_3(H_2O)_2]^+$, die nicht von CIX eluiert werden können. Bei einem Zusatz von HF hingegen kann auch Sg neutrale oder anionische Komplexe bilden, etwa SgO_2F_2 oder $[SgO_2F_3]^-$. Diese werden von AIX eluiert. Das steht im Einklang mit einer theoretischen Abschätzung der Hydrolysekonstanten der Elemente der 6. Gruppe [Pershina00].

9 Konzeption eines Seaborgium-Reduktionsexperiments

9.1 Vorhergehende Experimente

Mit Sg sind bisher nur einfache Experimente in der Gasphase und in wässriger Lösung durchgeführt worden [Schädel97a]. Das schwerste Element, mit dem Reduktionsversuche unternommen worden sind, ist Lr ([Lougheed88],[Scherer88]).

9.2 Motivation

Soweit bekannt ist, liegen die bisher chemisch untersuchten Transactiniden bei ihrer Entstehung stets in der maximalen Oxidationsstufe vor, also Rf(IV), Db(V), Sg(VI) und Bh(VII). Die Actiniden besitzen die Elektronenkonfiguration $[Rn]5f^n7s^2$, $[Rn]5f^n6d7s^2$ oder $[Rn]7s^25f^n6d^27s^2$. Ihre chemischen Eigenschaften sind weitgehend durch die 7s- und 6d-Schale bestimmt; da aber die Energielücken zwischen den Orbitalen nicht so groß sind wie bei den Lanthaniden, spielen auch Wechselwirkungen mit den 5f-Orbitalen eine Rolle. Vor allem für die leichten Actiniden sind sehr viele Oxidationszahlen bekannt. Dennoch ist (bei den schweren Actiniden) die häufigste Oxisationsstufe +III, mit der Ausnahme des No, das im Grundzustand bereits die 5f-Schale füllt ($[Rn]7s^25f^{14}$) und dessen stabilste Oxidationsstufe +II ist. Die Redoxpotenziale der Actiniden sind stark negativ, da die $[Rn]5f^{14}$-Konfiguration als sehr stabil anzusehen ist.
Die Transactiniden zeigen die Elektronenkonfiguration $[Rn]5f^{14}6d^n7s^2$. Bei gefüllter 5f-Schale sind ihre chemischen Eigenschaften von den 7s- und 6d-Elektronen determiniert; wie für die Übergangsmetalle allgemein, sind eine Reihe von möglichen Oxidationszuständen zu erwarten. Insbesondere sollte eine Reduktion des maximal möglichen Oxidationszustands mit der Konfiguration $[Rn]5f^{14}$ mit dem Fortschreiten in der 6d-Reihe zunehmend leichter fallen. Tatsächlich nehmen die vorhergesagten Redoxpotenziale für die Transactininden im Trend ab ([Pershina99a]), eine Reduktion von Sg mit starken Reduktionsmitteln scheint möglich.

9.3 Wahl des Trennsystems

Für eine Trennung von zwei Oxidationsstufen des Sg liegt es nahe, die Komplexierung mit Fluorid zu benutzen. Gemäß des HSAB-Konzepts sollte das sechswertige Sg äußerst stabile (anionische) Fluorid-Komplexe bilden, analog den homologen Komplexen $[MoO_2F_3]^-$ bzw. $[WO_2F_3]^-$ [Kratz99]. Das schwächer geladene W^{3+} sollte eine niedrigere Tendenz zeigen, Fluorid-Komplexe zu bilden und entsprechend kationisch vorliegen. Dies ermöglicht prinzipiell zwei einfache denkbare Trennsysteme: Über AIX oder über CIX.

9.3.1 Trennung über CIX

Bei der Trennung über CIX wird das Sg(VI) (respektive W(VI)) in verdünnten Säuren (etwa HCl/HF-Gemische) in anionischer Form hindurch laufen. Reduzierte Spezies werden auf der Säule in kationischer Form adsorbiert bleiben. In einem zweiten Schritt kann sämtliche auf der Säule vorliegende Aktivität etwa mit 4 M HCl/0.01 M HF gestrippt werden.
Der Vorteil einer Trennung über CIX ist, dass Actiniden, die bei einem Sg-Experiment als Zerfalls- oder Transferprodukte auftreten, zurück gehalten würden. Auch übrige Kationen aus dem Reduktionsprozess würden auf der Säule zurückgehalten.

Der Nachteil dieses Trennsystems ist, dass die reduzierte Spezies erst im zweiten Schritt eluiert wird. Dies ist im Hinblick auf die kurze Halbwertszeit von ^{265}Sg doppelt hinderlich: Einerseits werden wegen der länger dauernden Trennung die Verluste durch den Zerfall von Sg deutlich zunehmen. Zweitens wird während des zweiten Trennschritts, der in ARCA ca. 10 s nach Beginn der Aufgabe beginnen kann, schon ein großer Teil der zu untersuchenden Aktivität nicht mehr als Sg vorliegen.
Dennoch bietet sich in einem homogenen Reaktionssystem mit kationischen Reduktionsmitteln die Verwendung von CIX an, da unter diesen Umständen das Reduktionsmittel auf der Trennsäule zurück gehalten werden kann, das nach der Reduktion als Kation vorliegt. Eine Verwendung von AIX würde einen großen Salzanteil in der Elutionsfraktion bedingen und durch die hohe Massenbelegung nach dem Eindampfen die α-Messungen erschweren.

9.3.2 Trennung über AIX

Die Alternative ist die Trennung über AIX. Hier wäre das Verhalten genau umgekehrt: Reduzierte Spezies laufen in kationischer Form durch die Trennsäule hindurch, während nicht reduzierte als Fluorid-Komplexe auf dem AIX adsorbiert bleiben. Im batch-Experiment ist es sinnvoll, diese Aktivität wiederum von der Säule zu strippen. Im Experiment mit ARCA könnte auf diesen zweiten Schritt verzichtet werden; falls in der durchlaufenden Fraktion Sg nachgewiesen werden könnte, wäre dies der Beweis für eine Reduktion.
Dieser Aufbau ermöglicht eine sehr einfache schnelle Chemie. Ein spezieller experimenteller Aufbau (s. 9.6.1) für ein HPLC-Experiment mit nur einer Fraktion würde mit weniger beweglichen Teilen auskommen und folglich zuverlässiger arbeiten können.

9.4 Wahl des Reduktionsmittels

9.4.1 Off-line-Vorversuche mit Cr^{2+}

Ausgangspunkt für die Wahl eines Reduktionsmittels für Seaborgium waren Vorexperimente [Hofmeister94] zur Reduktion von W mit Cr^{2+}. Damit wurde an vorhergehende Reduktionsexperimente von Lr^{3+} mit Cr^{2+} [Scherer88], angeknüpft. Cr^{2+} weist bereits ein so niedriges Redoxpotenzial auf, dass es an Luft nicht mehr stabil ist. Diese Versuche wurden zunächst reproduziert [Strub97].

Herstellung von Cr^{2+}-Lösung

Eine Cr^{2+} -Lösung wurde durch Auflösen von $CrCl_3$ in der Aufgabelösung (in der Regel 0.03 M HCl/0.001 M HF) unter Inertgasatmosphäre und Stehenlassen über Zn-Amalgam erhalten [Strub97]. Der Erfolg zeigt sich dadurch an, dass aus der schmutzig-grünen Cr^{3+}-Lösung eine himmelblaue Cr^{2+}-Lösung bildet. Der Aufbau ist in Abbildung 50 dargestellt.
Wie in [Strub97] ausführlich dargelegt, konnten Mo und W schließlich mit Cr^{2+} erfolgreich reduziert werden (vgl. Abbildung 51). Es stellte sich jedoch heraus, dass die Kinetik der Reduktionsreaktion zu langsam war; die Reduktion von W mit Cr(II) bei Raumtemperatur war erst nach etwa 30 Minuten beendet, eine deutlich zu lange Zeitspanne für ein Transactinidenexperiment ($t_{1/2}(^{265}Sg) \approx 7$ s).
Die Dauer der Reaktion ist also etwa drei Größenordungen zu lange für ein Experiment mit Transactiniden. Trotz einer Potenzialdifferenz von etwa 0.5 V ist die Reduktion kinetisch stark behindert.

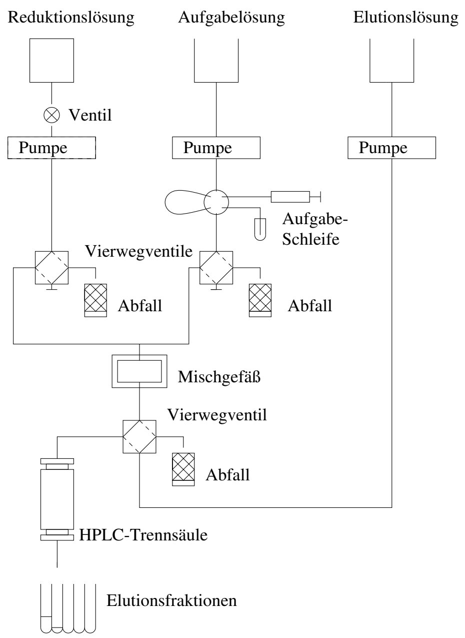

Abbildung 50: Skizze zur Reduktion von W(VI) mit Cr^{2+} im off-line-Versuch

9.4.2 Off-line-Vorversuche mit Sm^{2+}

Um die thermodynamischen Voraussetzungen zu verbessern, wurde ein noch stärkeres Reduktionsmittel gewählt, Sm^{2+}. Auch hierfür gab es Anknüpfungspunkte in der Literatur [Mikheev72],[Lougheed88]. Falls bei der Reduktions-Reaktion ein outer-sphere-Mechanismus zugrunde liegt, sagt die Marcus-Theorie einen Zusammenhang von Geschwindigkeitskonstante k und Gleichgewichtskonstante K voraus [Marcus64].

$$k \propto \sqrt{K} \tag{18}$$

Durch die Erhöhung der Potenzialdifferenz auf das Dreifache sollte also die Aktivierungsenergie der Reaktion gesenkt werden.
Sm^{2+} ist ein so starkes Reduktionsmittel, dass es selbst von Wasser oxidiert wird und in wässriger Lösung bei 0°C nur etwa 30 Minuten stabil ist [Strub97]. Zur Darstellung von $SmCl_2$ s. Anhang F.
Der Aufbau ist in Abbildung 50 dargestellt. Im Off-line-Versuch gelang die Reduktion von Mo und W unter Einsatz eines extrem kleinen Mischgefäßes (Fa. LATEK, Heidelberg, Totvolumen 5 μl) zuverlässig (s. Abbilung 52); eine Abschätzung der Kinetik ergab eine Reaktionszeit <1.5 s.

9.4.3 On-Line-Vorversuche mit Sm^{2+}

Versuchsaufbau

In einer Strahlzeit am PSI 1997 wurde der Versuch unternommen, das Reduktionsexperiment mit Sm^{2+} auf ARCA zu übertragen. Dazu wurde on-line erzeugtes W direkt in einer HCl/HF/Sm^{2+}-Lösung aufgelöst und über die ARCA-Säulen W(VI) und W(III) getrennt. Wie im off-line-Experiment wurde dazu eine zweite Strip-Fraktion mit 4 M HCl/0.01 M HF eluiert; die Trennung erfolgte über CIX (Aminex A6).

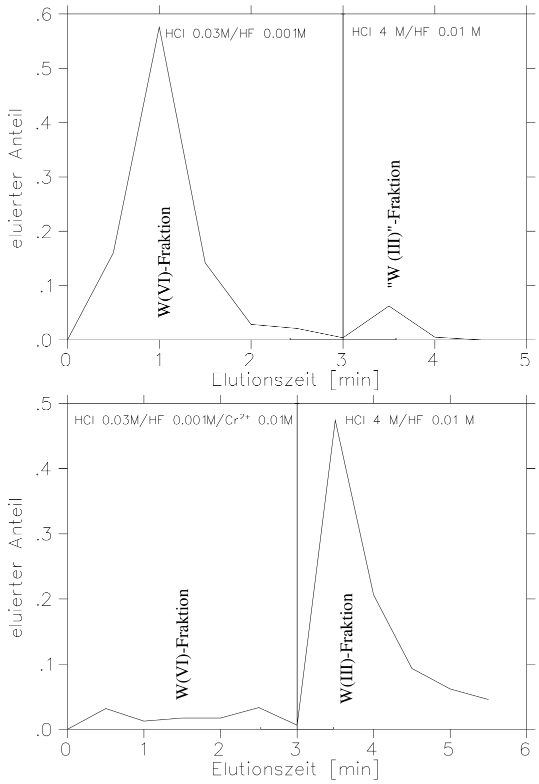

Abbildung 51: Reduktion von W mit Cr^{2+}. Die Trennung von W(III) und W(VI) erfolgte über CIX (Dowex AG50WX8). Oberes Bild: Verhalten von W ohne Zusatz von Reduktionsmittel; unteres Bild: Verhalten von W unter Zusatz von Reduktionsmittel.

Ergebnis

Im Ergebnis wurde praktisch die gesamte W-Aktivität in der durchlaufenden Fraktion gefunden, das heißt, es hatte keine Reduktion stattgefunden.

Diskussion

Prinzipiell gibt es mehrere mögliche Ursachen, warum die Übertragung der Reduktion mit Sm^{2+} auf das on-line-Experiment nicht erfolgreich war.

- Die Kapillaren-Strecke zwischen dem Vorratsgefäß und dem eigentlichen Reaktionsort war deutlich länger als im off-line-Experiment und verlief unter anderem über zwei zusätzliche Ventile. Daher kann das Reduktionsmittel im Moment des Auflösens der Aktivität bereits oxidiert worden sein. Dies ist umso wahrscheinlicher, als eine Lösung von Sm^{2+} bei 0°C zwar relativ stabil ist, sich aber bei Schütteln innerhalb weniger Sekunden entfärbt.

- Im Unterschied zum off-line-Experiment liegt im on-line-Experiment die Aktivität zunächst in fester Form vor. Dauert der Auflöseprozess lange oder ist weniger effektiv als der Mischprozess zweier Lösungen, kann sich das Reduktionsmittel möglicherweise beim Mischen zersetzen.

In der Praxis erwies sich die Handhabung in einem Experiment zur Reduktion als möglich, jedoch wurden nur schlechte Reduktionsausbeuten erzielt. Da die Sm^{2+}-Lösung nur schwach gefärbt ist, gab es keine einfache Möglichkeit der Überprüfung,

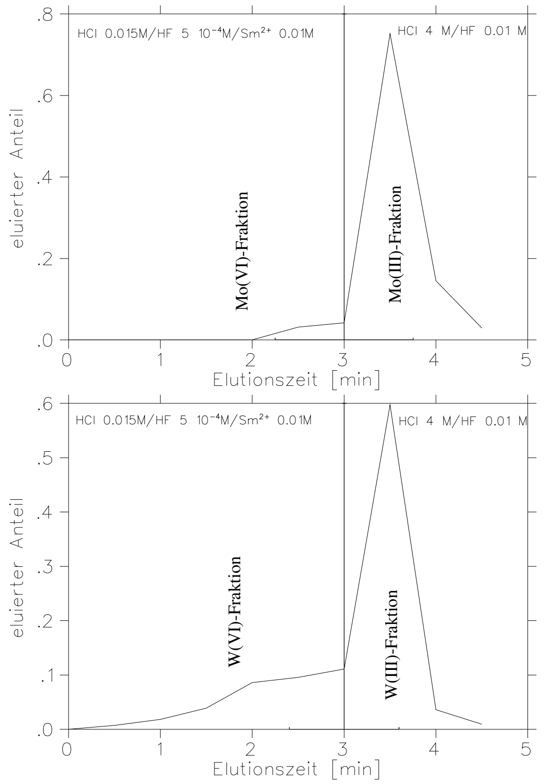

Abbildung 52: Reduktion von Mo (oben) und W (unten) im off-line-Versuch.

ob auch nach Durchlauf durch die HPLC-Pumpen noch die reduzierte Form vorlag. Daher kann keine Aussage darüber gemacht werden, ob auch in diesem Falle kinetische Effekte zum Tragen kommen oder ob Sm(II) doch zu instabil ist.
Prinzipielle Schwierigkeit im on-line-Experiment ist außerdem, dass die Lösung des Reduktionsmittels ständig erneuert werden müsste, da ja permanent Trennzyklen laufen, während im off-line-Experiment stets mit frisch angesetzter Lösung gearbeitet werden kann.

9.4.4 Off-line-Vorversuche mit Al

Nachdem alle bisherigen Versuche mit homogenen Systemen fehlgeschlagen waren, kam die Idee auf, metallisches Aluminium als heterogenes Reduktionsmittel zu verwenden. Zunächst wurde Al als Reduktionsmittel gewählt, da es in wässriger Lösung ein Potenzial von -1.5 V besitzt, also vergleichbar stark reduzierend wirkt wie Sm^{2+}. Der Vorteil des heterogenen Systems liegt außerdem darin, dass eine einfache Beheizung (und damit ein Überwinden der Aktivierungsbarriere) ermöglicht wird, ohne dass das Reduktionsmittels sofort zerstört wird.

Versuchsaufbau

Aluminiumfolie wurde um einen 1 mm dicken Al-Draht gerollt, der in eine Glassäule (50x1.6mm) eingeführt wurde, so dass der Hohlraum fast vollständig ausgefüllt war. Durch dieses Vorgehen sollte erstens eine möglichst große Reaktionsoberfläche zur Verfügung gestellt werden[22], zweitens wird durch das fast vollständige Ausfüllen

[22]Es lässt sich leicht ausrechnen, dass die Oberfläche zusammengerollter Aluminiumfolie (gewöhnliche Haushalts-Aluminiumfolie besitzt eine Dicke von 10 μm) sogar größer ist als die-

der Säule das Totvolumen minimiert.
Diese Reduktionssäule wurde vor der Trennsäule in das HPLC-System eingebaut, also anstatt des Mischgefäßes zwischen Aufgabeschleife und Trennsäule eingesetzt. Die Kapillaren wurden dabei in ihrer Länge so gewählt, dass es möglich war, die aluminiumgefüllte Säule in einem Wasserbad zu beheizen. Da im Falle des heterogenen Systems eine hohe Aktivierungsenergie der Reaktion zu erwarten ist, wurde die Säule auf etwa 80°C erhitzt. Abbildung 53 skizziert den Versuchsaufbau.

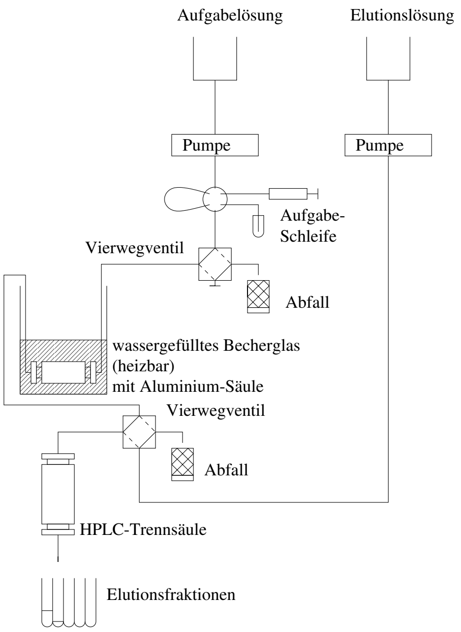

Abbildung 53: Skizze zur Reduktion von W(VI) mit Al im off-line Versuch

Die Aktivität wurde in verdünnter HCl/HF aufgegeben und mit 4 M HCl/0.01 M HF eine zweite Fraktion gestrippt. Um eine Auflösung des Aluminiums zu verhindern, wurde diese Lösung nicht über die Reduktionssäule gepumpt. Zusätzlich wurde die Aktivität der Trennsäule und der Aluminiumsäule gemessen, um sicherzustellen, dass keine Adsorptionseffekte auftraten.

Erste Ergebnisse mit Al als Reduktionsmittel

Abbildung 54 zeigt die ersten Ergebnisse im Al-Reduktionssystem.
Wie zu sehen ist, lassen sich im off-line-Versuch über 80% der Aktivität in der Stripfraktion eluieren. Es scheint opportun anzunehmen, dass sich diese Ausbeute möglicherweise noch steigern lässt, wenn die Totvolumina in einer on-line-Apparatur optimiert sind. Wird die Reduktionssäule nicht geheizt, laufen über 80% der W-Aktivität, wie zu erwarten ist, mit der Aufgabefraktion durch das System hindurch.

Anpassung des HPLC-Systems

Im geplanten Sg-Experiment sollte, wie bereits oben (1.3.4) erläutert, vor allem Rf wirksam diskriminiert werden. Daher sollte als Aufgabelösung eine Lösung gewählt werden, mit der Rf durch das CIX-System eluiert bzw. auf AIX adsorbiert wird. Bisher war in Anlehnung an frühere Experimente als Aufgabelösung 0.3 M HCl/0.01 M HF verwendet worden oder eine Mischung aus dieser Lösung und Sm^{2+}-Lösung, also mit einer resultierenden Lösung von 0.015 M HCl/0.005 M HF.

jenige einer Säulenfüllung mit Al-Pulver handelsüblicher Korngröße (oft 40 μm).

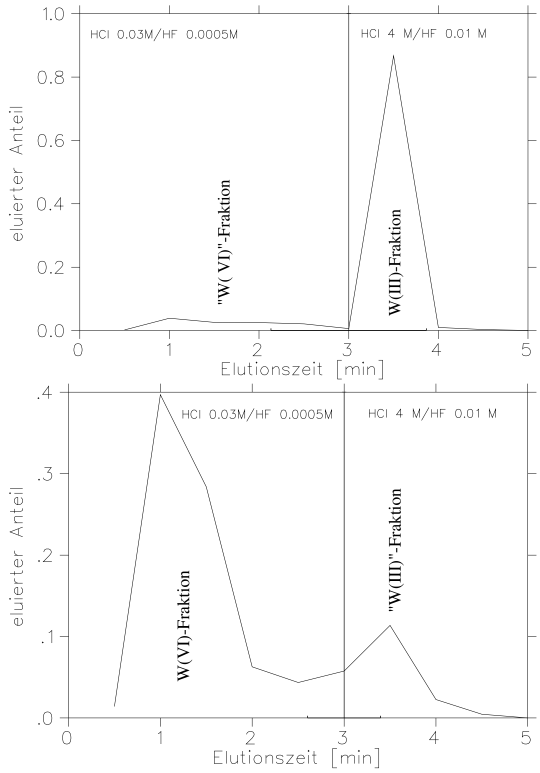

Abbildung 54: Reduktion von W mit Al, Trennung über CIX. Oben: Verhalten bei 80∘C Wasserbadtemperatur, unten: bei Raumtemperatur

Bei der Wahl des Elutionsmittels wurde nun auf die mit CIX durchgeführten Rf-Experimente zurück gegriffen (s.S. 43). In 0.1 M HF/0.1 M HNO_3 konnte Rf von CIX eluiert werden. Bei der Verwendung einer entsprechenden Lösung sollte also Rf auf jeden Fall von reduziertem Sg getrennt werden können. Da im Sg-Reduktions-Experiment keine Salpetersäure eingesetzt werden sollte (Oxidationsmittel), wurde HNO_3 durch die ebenso starke Säure HCl ersetzt und also 0.1 M HCl/0.1 M HF als Aufgabelösung gewählt.

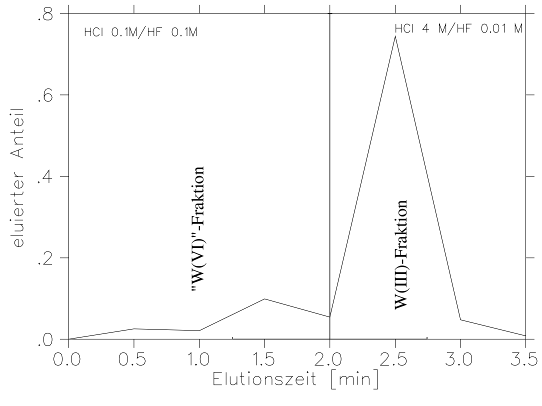

Abbildung 55: Reduktion von W mit Al, Trennung über CIX bei 80∘C.

Wie in Abbildung 55 dargestellt, unterscheidet sich das Ergebnis kaum merklich von demjenigen in der ursprünglich verwendeten Lösung (Abbildung 54).

Trennung über AIX

Nachdem prinzipiell die Trennung von W(VI) und W(III) über CIX gelungen war, rückte die Frage wieder stärker ins Interesse, wie denn ein Sg-Experiment konzipiert sein müsse. Dabei mussten die Vorexperimente in zweierlei Weise abgewandelt werden.

- Erstens scheint es unausweichlich, zu einer Chemie überzugehen, bei der reduziertes Sg bereits mit der Aufgabelösung eluiert wird. Es stellt sich als unrealistisch dar, eine zweischrittige Chemie durchzuführen, da deren erster Schritt mutmaßlich länger dauern würde als eine Halbwertszeit von ^{265}Sg (7 s). Eine Dauer von 7 s würde bei der üblichen Flussrate von 1 ml/min ein Elutionsvolumen von ca. 110 μl bedeuten. ARCA besitzt bereits ein Totvolumen von 35 μl. Im Falle des Einfügens einer weiteren (Reduktions-)Säule in ARCA oder ein ähnliches System wäre ungefähr mit einer Verdoppelung des Totvolumens zu rechnen, das zudem innerhalb gewisser Grenzen variieren würde, in dem Maße, in dem das Reduktionsmittel Al sich auflöst und damit weiteres Totvolumen erzeugt.

  Eine einschrittige Chemie bedingt den Einsatz von AIX als Trennmittel. Dadurch werden vor allem die Actiniden durch das System hindurch laufen. Auch die Sg-Chemie auf dem CIX hatte sich stets durch die Po-Isotope kontaminiert gezeigt ([Paulus97]). Es ist davon auszugehen, dass über die Technik der $\alpha\alpha$-Korrelationsmessung alle Untergrundereignisse wie in den vorhergegangenen Sg-Experimenten erfolgreich diskriminiert werden können.

  Ein Vorteil wäre hingegen, dass Al in Fluorid-haltigen Lösungen möglicherweise als $[AlF_{3+n}]^{n-}$ vorliegen könnte, so dass mindestens ein Teil des sich auflösenden Aluminiums zurück gehalten werden könnte und so beim Eindampfen der Probe Krustenbildung vermieden werden könnte.

- Zweitens wurde nun nach den mit W durchgeführten Experimenten wieder die Chemie von Mo getestet. In bisherigen Experimenten mit Transactiniden war immer wieder eine "Trendumkehr" festzustellen, d.h. eine größere Ähnlichkeit von Db zu Nb (anstatt Ta) bzw. von Rf zu Zr (statt Hf). Es sollte also gezeigt werden, dass Reduktion und Trennung auch mit Mo funktionieren.

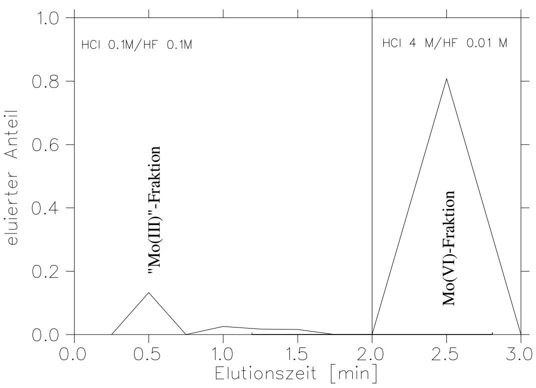

Abbildung 56: Reduktion von Mo mit Al, Trennung über AIX. Verhalten bei Raumtemperatur.

Beispielhaft sind hier die Ergebnisse im AIX-System dargestellt (Abbildungen 56 und 57). Es zeigt sich, dass sich Mo ebenso wie W reduzieren und trennen lässt. Symptomatisch ist allerdings, dass offenbar ein kleiner Teil des Mo direkt nach dem

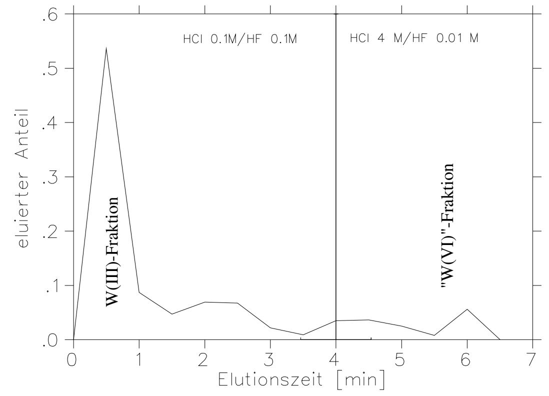

Abbildung 57: Reduktion von W mit Al, Trennung über AIX. Verhalten bei 80°C.

dem Totvolumen eluiert wird, die Trennung auf dem AIX also nicht so vollständig erscheint wie diejenige von W. Möglicherweise wird ein Anteil von Mo aufgrund des höheren Potenzials bis zum Metall reduziert, aber nirgendwo abgeschieden, sondern, da es lediglich in trägerfreier Menge eingesetzt wird, eluiert.

Symptomatisch für W und Mo ist, dass nach der Elution von etwa 60% der Aktivität bis zum Wechsel der Elutionslösung etwa weitere 20% eluiert werden.

9.4.5 Bilanz der off-line-Experimente

Sämtliche bisher durchgeführten Experimente mit Cr^{2+}, Sm^{2+} und Al als Reduktionsmittel sind nochmals schematisch in Abbildung 58 zusammengefasst.

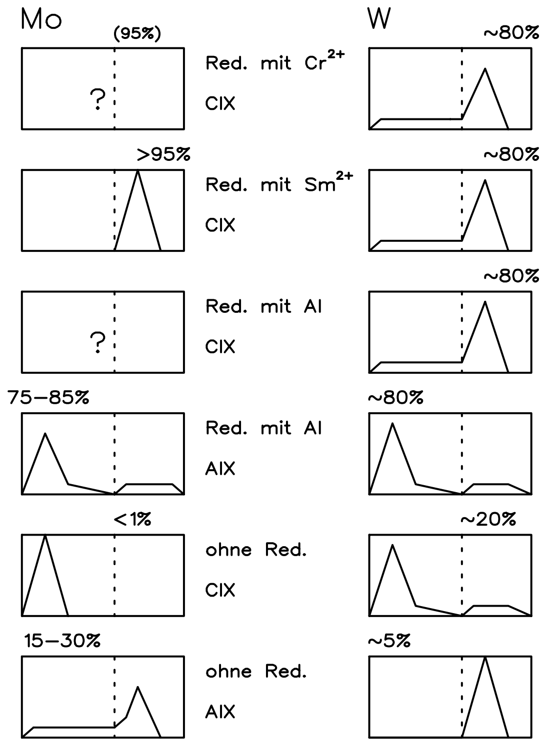

Abbildung 58: Schematische Zusammenstellung der thermodynamischen Reduktionsexperimente

Es ist festzuhalten:

- Mit Cr^{2+} ist eine Reduktion möglich, allerdings auf einer Zeitskala, die viel zu groß ist für eine Transactinidenexperiment. Auf Versuche mit Mo oder eine Trennung über AIX wurde daher verzichtet.

- Mit Sm^{2+} gelang eine Reduktion von Mo und W und eine Trennung der reduzierten/nicht reduzierten Spezies über CIX. Im on-line-Versuch konnte dies, wegen der übergroßen Instabilität von Sm^{2+}-Lösung und/oder schlechter Kinetik, nicht reproduziert werden.

- Mit Al als Reduktionsmittel konnten sowohl W als auch Mo reduziert werden. Die Trennung von Mo über CIX wurde nicht versucht, über AIX gelang eine Trennung sowohl von W als auch von Mo. Dabei scheint in beiden Fällen die maximale Reduktionsausbeute unter den gegebenen Umständen bei ca. 80% zu liegen. Dass dabei die verbleibenden 20% an Aktivität auch in der Strip-Fraktion nicht als scharfer Peak eluiert werden, kann als Hinweis dafür gedeutet werden, dass möglicherweise neutrale Spezies vorliegen, also entweder der nullwertige Zustand oder der +IV-Zustand, in dem neutrale Spezies (MoO_2 bzw. WO_2) vorliegen.

- In der Gegenprobe lässt sich nicht reduziertes Mo ohne weiteres von CIX eluieren. Die Elution von W(VI) verläuft nicht so sauber.

  Im AIX-System bricht ein gewisser Anteil an Mo durch die Trennsäule hindurch. Denkbare Ursachen hierfür wäre das teilweise Vorliegen von $MoO_2(OH)_2(H_2O)_2$ als neutrale Spezies. Prinzipiell wäre zu erwarten, dass Mo leichter als W bereits in Wasser teilweise reduziert werden kann.

9.4.6 Kinetik der Reduktion mit Al

In einem nächsten Schritt wurde die Kinetik der Reduktionsreaktion untersucht. Dazu wurden die oben beschriebenen Trennungen über AIX und CIX bei einer Anzahl von Temperaturen durchgeführt.
Wie bisher wurde die Aktivität in 0.1 M HCl/0.1 M HF aufgegeben und mit 4 M HCl/0.01 M HF eine zweite Fraktion gestrippt. Jede dieser beiden Fraktionen hatte ein Volumen von etwa 2 ml (entsprechend 2 min Elutionszeit). Eine solch lange Elutionszeit ist nötig, da unter den gegebenen Umständen die Halbwertsbreite der Elutionspeaks, wie aus den Abblidungen zu ersehen, etwa 1 ml beträgt. Ursache hierfür ist neben dem Totvolumen der Apparatur vor allem das Volumen der Aufgabeschleife (etwa 100 μl). Es ist also zu erwarten, dass in einer optimierten Reduktionsapparatur die Volumina deutlich reduziert werden können.
Um eine Auflösung des Aluminiums zu verhindern, wurde die Strip-Lösung nicht über die Reduktionssäule gepumpt. Zusätzlich wurde die Aktivität der Trennsäule und der Aluminiumsäule vermessen, um sicherzustellen, dass keine Adsorptionseffekte auftraten. Bei ersten Versuchen bestätigte sich sehr schnell, dass bei erhöhter Temperatur eine Reduktion stattfindet, nicht aber bei Raumtemperatur.
Die Trennung war sowohl über Anionenaustauscher als auch über Kationenaustauscher möglich. In beiden Systemen wurde die Temperaturabhängigkeit der Ausbeute bestimmt.
Man erkennt, dass bei Raumtemperatur praktisch keine Reduktion stattfindet; im Bereich von etwa 50°C steigt die Reduktionsausbeute an, bis sie bei etwa 80°C ein Maximum von etwa 80% erreicht, und zwar im Falle von AIX wie von CIX. Durch den CIX läuft aber eine gewisse Menge an Aktivität auch bei niedrigen Temperaturen hindurch. Da alle übrigen Ergebnisse darauf hinweisen, dass bei 20°C noch keine Reduktion stattfindet, ist dies wohl darauf zurückzuführen, dass W(VI)

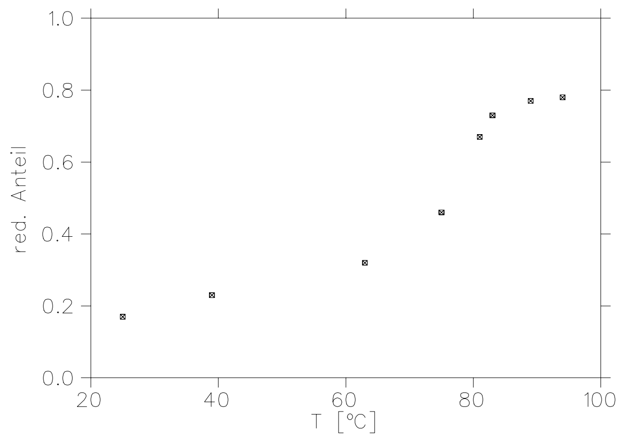

Abbildung 59: Kinetik der Reduktion von W(VI) mit Al, Trennung über CIX

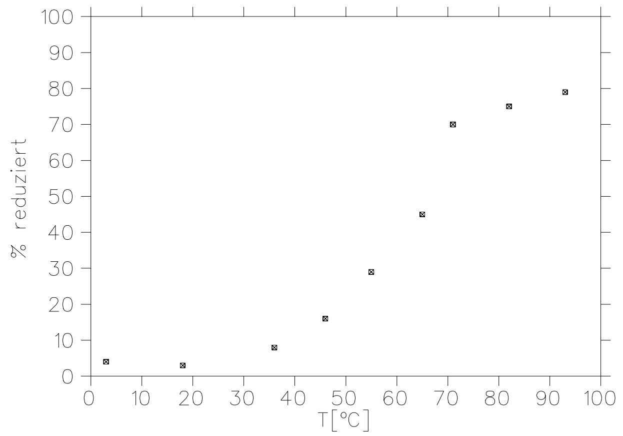

Abbildung 60: Kinetik der Reduktion von W(VI) mit Al, Trennung über AIX

von CIX nicht vollständig innerhalb von 2 Minuten eluiert werden kann. Das lässt sich dadurch erklären, dass möglicherweise neben anionischen Komplexen des Typ $[WO_2F_3]^-$ oder $[WO_2F_4]^{2-}$ neutrale Komplexe, etwa $[WO_2F_2]$ vorliegen, die eine hohe Retentionszeit auf dem Austauschermaterial zeigen können.
Die Obergrenze der Reduktionsausbeute liegt in beiden Fällen bei etwa 80%, ist also offenbar limitiert. Ursachen dieser Limitierung könnten Unzulänglichkeiten des experimentellen Aufbaus sein (unvollständige Reaktion durch zu kurze Kontaktzeiten mit der Aluminiumsäule), aber auch chemische Ursachen kommen in Frage; insbesondere wäre möglich, dass reduziertes W bei den herrschenden Temperaturen reoxidiert werden könnte.

Abschätzung der Aktivierungsenergie der Reduktion

Mit Hilfe der Arrheniusgleichung

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{19}$$

lässt sich die Aktivierungsenergie einer Reaktion abschätzen. Indem man die Geschwindigkeitskonstanten logarithmisch gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur aufträgt, erhält man eine Gerade der Steigung E_a/R (R=8.314 J mol^{-1}K $^{-1}$).

Da keine zeitabhängigen Messungen vorgenommen wurden und das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion spekulativ ist, kann man sich folgendermaßen behelfen: Die Konzentrationsverläufe bei unterschiedlichen Temperaturen sind bis auf einen Streckungsfaktor als identisch anzusehen ("Zeit-Temperatur-Superposition"). In einem kleinen Konzentrationsintervall (entsprechend einem kleinen Zeit- oder Temperaturintervall) können die Konzentrationen der beteiligten Spezies quasi als konstant angesehen werden; damit wird der Stoffumsatz $d[X]/dt$ (bzw. $d[X]/dT$) in diesem Intervall proportional zu k. Man kann also die Temperaturabhängigkeit der Reduktionsausbeute durch eine Funktion annähern und in zwei dicht beieinanderliegenden Punkten Tangenten anpassen. Diese Anpassung sollte in einem Bereich maximaler Krümmung erfolgen. Dies wird im Folgenden getan.

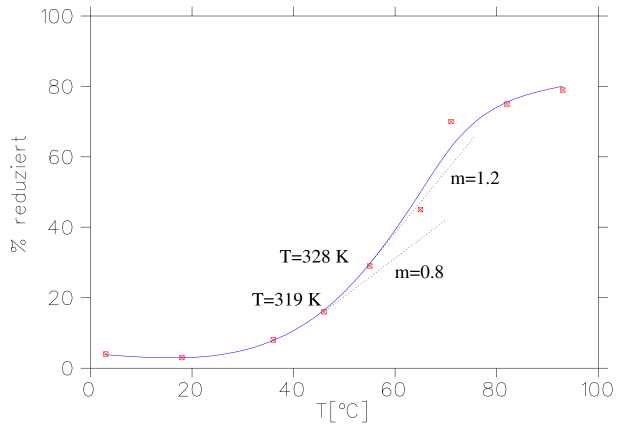

Abbildung 61: Kinetik der Reduktion von W(VI) mit Al. Anpassung von zwei Tangenten mit der Steigung $m(T) \propto (d[W(III)]/dt)$ im Bereich maximaler Krümmung.

Mit Gleichung 19 ergibt sich

$$\frac{\Delta \ln m(T)}{\Delta \frac{1}{T}} = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = 8.314 \frac{\ln 1.2 - \ln 0.8}{\frac{1}{328} - \frac{1}{319}} \approx 39[\frac{kJ}{mol}] \tag{20}$$

Diese Abschätzung ist sicherlich als sehr ungenau anzusehen, es ergibt sich aber eine Aktivierungsenergie von der Größenordnung, wie sie in wässriger Lösung zu erwarten ist. Eine analoge Abschätzung für die Trennung im CIX liefert das gleiche Ergebnis.

9.5 Entwicklung einer Apparatur für ein Sg-Reduktionsexperiment

9.5.1 Modifizierungen von ARCA II

Für die Vorversuche mit on-line erzeugtem W als Modell-Experiment für eine Reduktion von Sg wurde die vorhandene Apparatur ARCA II modifiziert. Zwischen die Sammeleinheit und die Trennsäulen wurde ein mit Heizpatronen bestückter Block eingefügt, in dem zwei Reduktionssäulen (zunächst 1.6 x 50 mm, später 1.1 x 50 mm) eingebracht werden konnten. Die aufgelösten Kernreaktionsprodukte strömten so zunächst über die heißen Reduktionssäulen und dann über die Austauschersäulen von ARCA II.
Bei diesem Aufbau war es nicht möglich, die Austauschersäulen mit einer zweiten Fraktion zu strippen, um den Anteil des adsorbierten (unreduzierten) W direkt zu bestimmen. Dazu wäre eine höher konzentrierte HCl nötig gewesen, die die Aluminiumsäulen in kurzer Zeit aufgelöst hätte. In einem Sg-Experiment wäre wegen der kurzen Lebensdauer prinzipiell das Eluieren einer zweiten Fraktion zeitlich nicht möglich, daher wurde diese Einschränkung in Kauf genommen. Die Menge des unreduzierten W wurde im on-line Experiment stets wie folgt bestimmt: Es wurden unter vier verschiedenen Bedingungen Proben eluiert:

- ohne Reduktionsmittel, ohne Trennsäule
  Diese Messung wurde durchgeführt, um sicherzustellen, dass sämtliche vorhandene Aktivität das leere System während der Elutionszeit durchlaufen kann. Relativ zu einem direct catch am Kapillarenausgang des Gasjets werden hier im Idealfall 100% erreicht.

- ohne Reduktionsmittel, mit Trennsäule
  Da die Trennsäule unreduzierte Spezies zurückhalten soll, sollte hier (fast) keine Aktivität messbar sein. Aus dem Verhältnis der gemessenen Aktivität zur Gesamtaktivität kann ein K_d-Wert für W(VI) berechnet werden.

- mit Reduktionsmittel, ohne Trennsäule
  Durch diese Messung kann getestet werden, ob Aktivität am Reduktionsmittel adsorbiert wird.

- mit Reduktionsmittel, mit Trennsäule
  Dies ist das eigentliche Reduktionsexperiment.

Sei die gemessene (normierte) Aktivität bei Variante n A_n, dann ergibt sich der K_d-Wert für W(VI) aus

$$K_d = \frac{(A_1 - A_2)V_l}{A_2 m_s} \tag{21}$$

die Reduktionsrate x[23] aus

$$A_4 = xA_3 + (1-x)A_2 \tag{22}$$

Aus der Reduktionsrate ergibt sich unmittelbar der Anteil von W(VI) im Eluat, da sich dieses entsprechend des aus A_1 und A_2 bestimmten K_d-Wertes veteilt.

$$A_{4,r} = (1-x)A_3 \frac{A_2}{A_1 - A_2} \tag{23}$$

[23] Unter der Annahme, dass reduziertes W durch die Säule hindurchläuft. Da Adsorption von W(III) auf der Säule bedeuten würde, dass der Anteil an W(III) höher ist, ist das in Bezug auf die Reduktionsrate eine konservative Abschätzung.

Daraus erhält man den relativen Anteil von unreduziertem W im Eluat. Um diesen Anteil ist die Reduktionsausbeute nach unten zu korrigieren.

Da das vorhergesagte Redoxpotential für Sg sehr niedrig ist [Pershina96], musste ein entsprechend starkes Reduktionsmittel gewählt werden. Der später in [Pershina99a] für die Reduktion $Sg^{VI} \rightarrow Sg^{III}$ angegebene Wert ist zwar dem Redoxpotential von W vergleichbar, wie sich aber in den Vorversuchen zeigen sollte, ist die Wahl eines starken Reduktionsmittels wegen der stark ausgeprägten kinetischen Behinderung trotzdem als sehr sinnvoll anzusehen.

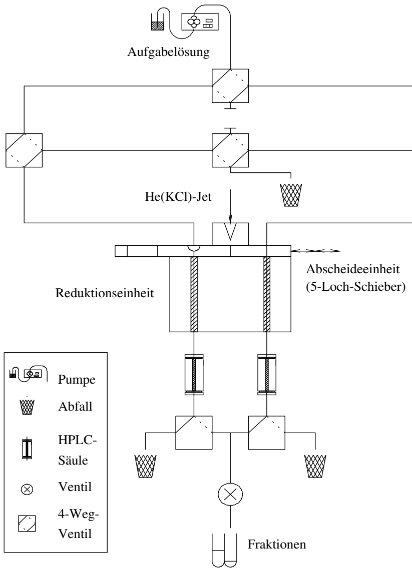

Abbildung 62: ARCA-Schema zum Vorxperiment zur Reduktion von Sg

Die benötigten W-Aktivitäten wurden am PSI in der Reaktion Dy(^{18}O,xn) erzeugt, an der GSI in der Reaktion Er(^{12}C,xn). Das Elutionsvolumen betrug in der Regel 200 μl.

9.5.2 Versuche mit einem Ti-Reduktionskopf

Die ersten Versuche mit einer modifizierten ARCA wurden mit einem Reduktionsaufsatz aus Ti durchgeführt (Abbildung 63). Wie auch die Nachfolgemodelle konnte dieser Aufsatz mit Hilfe von zwei Heizpatronen erhitzt werden. Es wurde ein Aufsatz aus Metall gewählt, um optimale Wärmeübertragung zu gewährleisten.

Zweimal wurden mit diesem Aufsatz Experimente durchgeführt (s. Tabelle 4). Beim ersten Einsatz wurden sie zugunsten anderer Experimente schnell abgebrochen. Bei einer Strahlzeit an der GSI 1998 wurde das schlechte Ergebnis quantifiziert und der Versuch gemacht, eine Ausbeutesteigerung durch eine höhere HF-Konzentration zu erreichen.

Bei den Ergebnissen dieser Experimente fällt auf, dass offenbar ein nicht geringer Teil der Aktivität im Reduktionskopf adsorbiert wird.

Vor allem ergaben sich apparative Probleme mit dem Transport des Sammelschiebers in der Ti-Führung. Der Reibungswiderstand bzw. die Abnutzung des Schiebers (Material: Kel-F) war sehr groß und führte immer wieder zu Justierungsproblemen an ARCA.

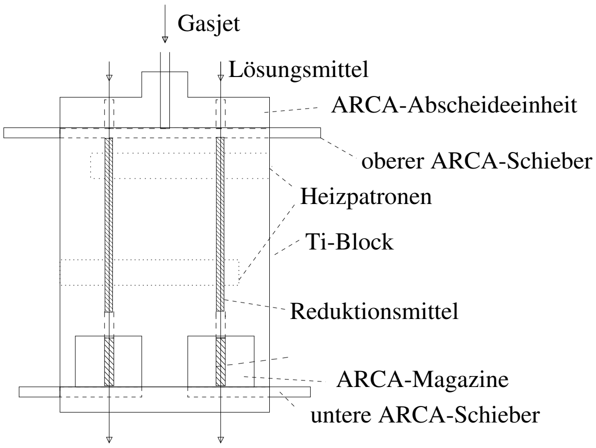

Abbildung 63: Skizze des Ti-Reduktionskopfes (Querschnitt)

9.5.3 Versuche mit einem PEEK-Reduktionskopf

Vor allem, um einen besseren Transport des Sammelschiebers zu ermöglichen, wurden zwei "PEEK"-Reduktionsköpfe für ARCA entworfen. Der erste dieser Köpfe (Abbildung 64) war aus massivem PEEK gefertigt. PEEK kann leicht bis auf 200°C geheizt werden (dies ist etwa die Temperatur, die nötig ist, um ein schnelles Erhitzen der durchlaufenden Lösung zu erreichen). Um einen besseren Wärmeübertrag von den Heizpatronen zu gewährleisten, wurden diese nicht direkt in das PEEK-Material eingelegt, sondern in zwei Blöcke aus Cu, die wiederum in den Reduktionskopf intergriert wurden.
Dieser Kopf zeigte beim Einsatz aufgrund der Hitze so starke Verformungen, dass der Schiebertransport nicht mehr gewährleistet war, daher wurde er sogleich durch das "Nachfolgemodell" ersetzt.

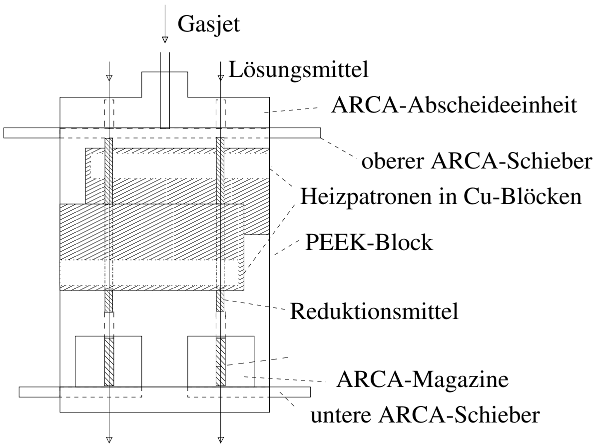

Abbildung 64: Skizze des PEEK-Reduktionskopfes mit eingelegten Kupferblöcken (Querschnitt)

9.5.4 Versuche mit einem Messing/PEEK-Reduktionskopf

Die Variante des eben beschriebenen Kopfes bestand aus Messing, dessen Oberfläche zum Schutz gegen die starken Säuren vergoldet wurde. Da eine Vergoldung der

Bohrungen für das Aluminium von innen nicht möglich war, wurden in den Block PEEK-Säulen eingelegt.

9.5.5 Versuche mit verschiedenen Reduktionsmitteln

Da das Rollen der Al-Folie als schlecht reproduzierbar empfunden wurde, wurden die Säulen nun mit Al-Pulver befüllt[24]. Damit zeigte sich die Reduktion prinzipiell als durchführbar. Allerdings löste sich das Aluminium relativ schnell auf (eine Säulenfüllung hielt etwa 1/2 Stunde). Dies würde im Sg-Versuch das Problem einer großen Variabilität des Totvolumens aufwerfen.
Alternativ wurde ein Versuch mit Zn-Granalien (ALFA, -20 mesh) unternommen. Hier wurde praktisch keine Reduktion erzielt.
Ein Experiment mit Ti-Pulver (ALFA, -325 mesh) (auch Ti sollte in saurer Fluorid-haltiger Lösung ein stark negatives Potential besitzen und zudem anionische Fluorid-Komplexe bilden, die also auf AIX zurück gehalten werden) verlief ebenfalls negativ. Dies bestätigte endgültig, dass die Versuche mit dem Ti-Reduktionsaufsatz wohl deswegen fehlgeschlagen waren, weil Aktivität dauerhaft adsorbiert wurde.

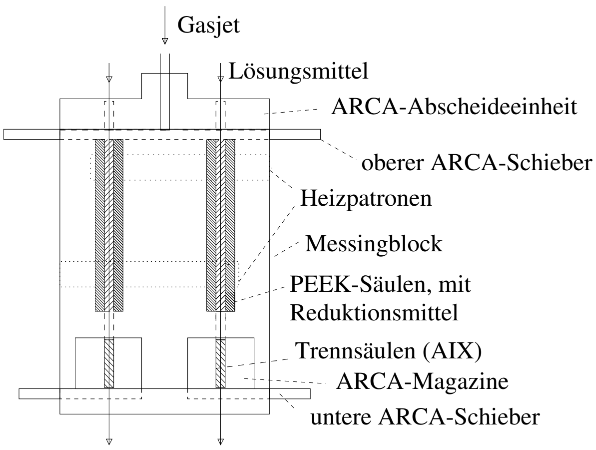

Abbildung 65: Skizze des Reduktionskopfes aus Messing (vergoldet) mit PEEK-Einsätzen für die Al-Säulen.

9.5.6 Versuche mit Al-Draht als Reduktionsmittel

Al hatte sich als sehr wirkungsvolles Reduktionsmittel erwiesen. Nun wurde abermals Al-Draht als Reduktionsmittel eingesetzt. Eine wesentliche Verbesserung wurde dadurch erreicht, dass die Bohrungen der PEEK-Säulen von 1.5 auf 1.1 mm reduziert wurden. Dadurch musste der 1-mm-Al-Draht nicht mehr mit Al-Folie umwickelt werden. Stattdessen wurden nur jeweils ein 50 mm langes Stück Al-Draht in die Säule eingeführt.
Dies hat folgende Vorteile:

- Das Wickeln der Folie entfällt, es werden also bei jeder Neubefüllung der Reduktionssäule gut reproduzierbare Bedingungen geschaffen.
- Das Auflöseverhalten von Al-Draht in heißer HCl/HF-Lösung ist deutlich verlangsamt gegenüber dem Pulver (in einer Stunde Betrieb lösen sich etwa 50 mg Al, die Hälfte der vorhandenen Menge).

[24]Al-Pulver sphärisch (ALFA, Karlsruhe), 17-20 μm. Sphärisches Pulver wurde eingesetzt, um eine möglichst definierte Oberfäche einzusetzen, wie sie mit dem üblichen Al-Pulver nicht erzeugt werden kann, welches aus einem Mahlvorgang hervorgeht und daher sehr unspezifische Formen und Größenverteilungen besitzt.

- Das dadurch entstehende Totvolumen zwischen Draht und Säulenwand ist minimal bzw. niedriger als die ohnehin durch das Auflösen des Al entstehende Variation des Totvolumens (50 mg $\approx$ 20 μl).

Nun konnten endlich die Ergebnisse des offline-Versuchs reproduziert werden (Abbildungen 66,67).

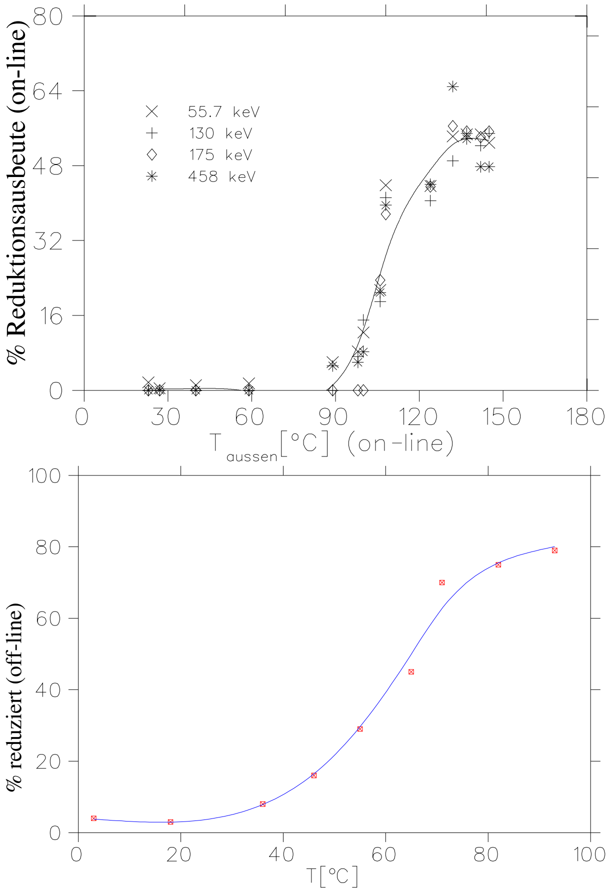

Abbildung 66: Reduktion von W on-line (oben) und off-line im Vergleich. Der Unterschied in der Temperaturskala kommt dadurch zustande, dass im Falle der on-line Reduktion die Temperatur an der Außenseite des Reduktionskopfes gemessen wird. Die im off-line-Versuch (unten) angegebene Temperatur ist die Wasserbadtemperatur. Alle Trennungen wurden in 0.1 M HCl / 0.1 M HF ausgeführt.

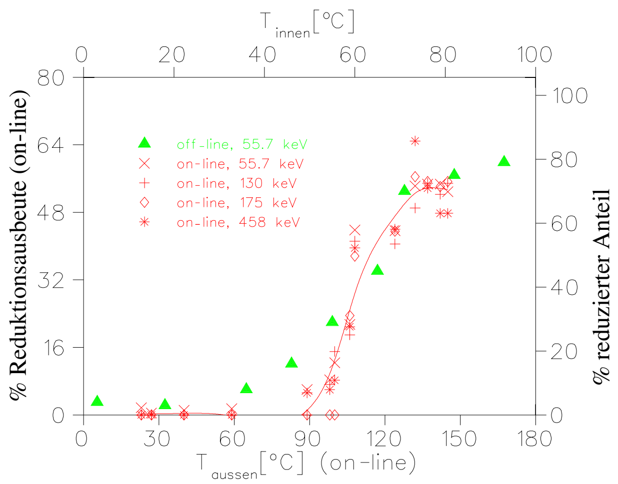

Abbildung 67: Direkter Vergleich von on-line und off-line-Experiment. Obere x-Achse: Temperatur im offline-Versuch (Wasserbad), untere x-Achse: Temperaturmessung am Reduktionsblock. Linke y-Achse: Reduktionsausbeute (Gesamtausbeute), rechte y-Achse: Reduktionsausbeute im off-line Versuch.

In einem abschließenden Versuch wurde die Säulenlänge durch das Einlegen eines Stückes Teflon-Kapillare in den Reduktionsaufsatz auf ein 25 mm langes Al-Stück halbiert. Die Ausbeute fiel hierbei deutlich niedriger aus. Möglicherweise wäre umgekehrt durch eine Verlängerung eine weitere geringe Ausbeutesteigerung möglich gewesen. Dies hätte aber wiederum ein höheres Totvolumen erzwungen, daher wurde die Reduktionsapparatur mit 50 mm Reduktionsstrecke konzipiert.

9.6 Entwicklung von KRAUT

Nachdem mit der modifizierten Version von ARCA im on-line-Versuch W erfolgreich reduziert werden konnte, wurde auf dieser Basis eine spezielle Reduktionsapparatur entwickelt. Dabei sollten folgende Randbedingungen beachtet werden:

- Die beheizte Reduktionseinheit sollte räumlich von Abscheidung und chemischer Trennung isoliert sein. Dadurch wird vermieden, dass Teile der Apparatur sich im Dauerbetrieb durch die Wärmebelastung verformen.

  Bei ARCA hatten sich Verformungen des Abscheideschiebers gezeigt, die aufwändige Nachjustierungen erforderlich machten. Auch die Abscheideeinheit selbst verformte sich geringfügig, es bestand die Gefahr, dass der Absaugstutzen undicht wird.

- Die Anzahl beweglicher Teile sollte gegenüber ARCA deutlich reduziert werden, um die Zuverlässigkeit während einer langen Betriebsdauer zu erhöhen. Da das Reduktionsexperiment als Einschritt-Experiment konzipiert ist, sollte ein Großteil der Verteilerventile wegfallen können.

- Die Säulenmagazine sollten durch ein System ersetzt werden, in dem die verwendeten Säulen rekonditioniert und recycelt werden können. Das vermindert den Wartungsaufwand drastisch. Sowohl der Magazinwechsel als auch das permanente Neufüllen der Säulen entfällt damit. Außerdem wird dadurch gegebenenfalls eine kürzere Zykluszeit und damit eine Ausbeuteerhöhung ermöglicht.

9.6.1 Der Aufbau von KRAUT

Den Aufbau von KRAUT skizziert Abbildung 68.
Abscheide-, Reduktions- und Trenneinheit sind räumlich auseinander gezogen und nur über die üblichen Teflon-Kapillaren (Innendurchmesser 0.3 mm) und Fittings verbunden.

Der Abscheideschieber

Der Abscheideschieber ist durch einen Zweilochschieber ersetzt, der wie in ARCA durch einen Festo-Pressluftzylinder bewegt wird. Dieser übernimmt zugleich die Funktion eines Verteilerventils: Die HPLC-Pumpe läuft ständig, allein durch die Bewegung des Schiebers wird der Fluss abwechselnd über die rechte oder die linke Abscheidemulde geleitet. Damit entfällt die Möglichkeit, den Schieber durch "Spülen" mit einer Elutionslösung zu reinigen. Eine Vorkonditionierung der verwendeten HPLC-Säulen ist trotzdem durch direkten Anschluss einer HPLC-Pumpe an die Chemie-Einheit möglich.

Die Reduktionseinheit

Die Reduktionseinheit besteht wiederum aus vergoldetem Messing und wird mit zwei Heizpatronen erhitzt. Die PEEK-Säule, die das Al enthält, kann nach Losdrehen der beiden Fittings innerhalb kürzester Zeit nach vorne ausgeklappt, ausgesto-

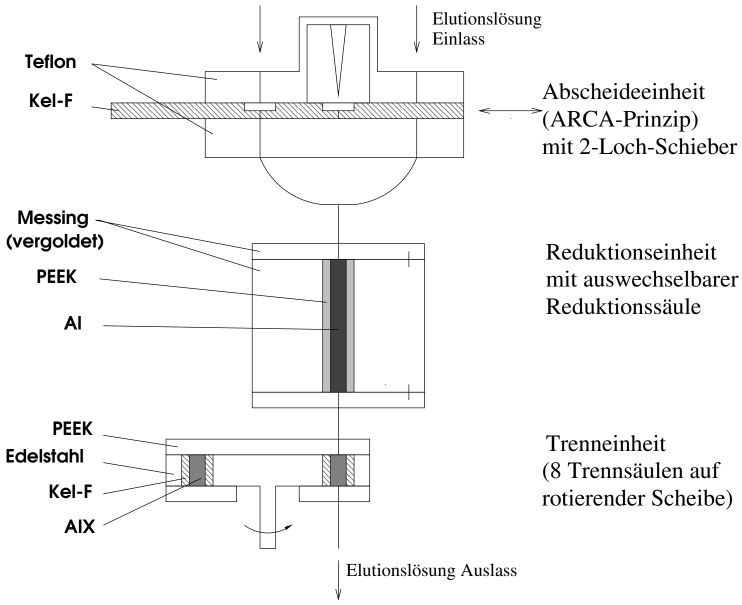

Abbildung 68: Schematischer Aufbau von KRAUT (nicht maßstabsgetreu).

ßen und neu befüllt werden. Die Fittings, die die Reduktionseinheit mit dem Rest der Apparatur verbinden bestehen aus PEEK.

Die Trenneinheit

Die Trenneinheit besteht aus einer runden Edelstahlscheibe, die acht eingepresste Kel-F-Säulen enthält. Sie wird durch einen Motor (Bosch) gesteuert, der genau in die 8 möglichen Positionen gesteppt werden kann. Die Scheibe läuft zwischen 16 Teflon-Fittings. An einer Position der Scheibe läuft die Elutionslösung hindurch. Auch die übrigen 7 Positionen sind zugänglich und können zum Strippen, Reinigen und Neukonditionieren der Säulen an HPLC-Pumpen angeschlossen werden. Der Motor wird über eine SPSS-Steuerung angesprochen, die für die ersten Versuche von der ARCA-Steuerung aus getriggert wurde.

9.6.2 On-line-Versuche mit Mo

KRAUT wurde zuerst am Mainzer TRIGA-Reaktor eingesetzt. Radioaktives Mo (^{101}Mo und ^{99}Mo) wurde mit einem Spalttarget erzeugt und mit einem He/KCl-Gasjet zu KRAUT transportiert. Die HPLC-Säulen wurden mit AIX (Dowex AG1X8 $<$ 400 mesh) befüllt und mit Teflon-Fritten auf der Unterseite abgedichtet. Durch eine leere Säulenposition wurde der “100%”-Wert an Aktivität bestimmt. Mit beheizter Reduktionseinheit wurde dann über 30 Sekunden hinweg mit 0.1 M HCl/0.1 M HF eluiert (beim üblichen Fluss von 1 ml/min), die Fraktionen tropfenweise gesammelt und vermessen. Die Versuche wurden ohne Beheizung wiederholt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 69.
Das Ergebnis zeigt mehrere erstaunliche Eigenschaften:

1. Auch durch das leere System tritt Mo nur zeitverzögert hindurch. Diese Verbreiterung der Elution scheint bei dem gegebenen Totvolumen (etwa 70 μl) unerwartet groß. Offenbar spielt Adsorption an Oberflächen eine Rolle oder aber zeitverzögerte Elution auf Grund nicht-laminarer Flüsse.

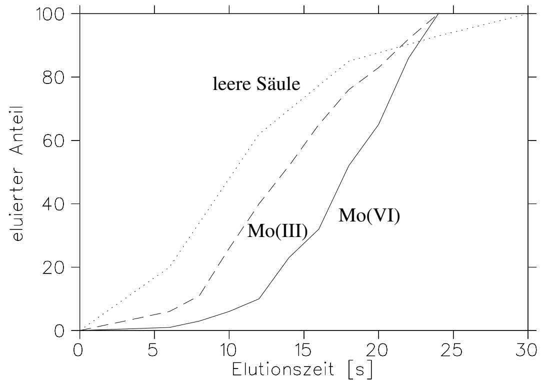

Abbildung 69: Trennung von Mo(VI)/Mo(III) in KRAUT

2. Ohne Reduktion (bei ausgeschalteter Beheizung) läuft Mo trotzdem relativ rasch durch das System hindurch, erst nach etwa 24 Sekunden ist die Aktivität vollständig eluiert.

3. Mit Reduktion wird Mo geringfügig schneller eluiert.

Insgesamt scheint die Auftrennung wesentlich weniger deutlich zu sein als im Falle von W. Wollte man unter diesen Bedingungen ein Sg-Experiment durchführen, so könnte nur etwa 12 s lang eluiert werden. Dadurch würde im Eluat ein Verhältnis unreduziertes:reduziertes Mo von ca. 1:4 vorliegen. Das erscheint ausreichend für einen eindeutigen Nachweis einer Reduktion bei niedrigen Zählraten, allerdings würde dabei auf etwa 50% der Ausbeute verzichtet.

9.6.3 On-line-Versuche mit W

Die oben beschriebenen Versuche wurden am UNILAC der GSI mit in der Er(^{12}C,xn)-Reaktion erzeugtem W wiederholt (Abbildung 70). Allerdings wurde hier nicht tropfenweise gesammelt, sondern in Elutionsfraktionen von 5 s an aufwärts und die Aktivitäten integral gemessen.

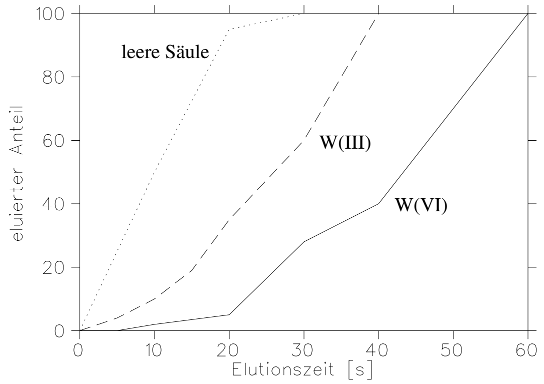

Abbildung 70: Trennung von W(VI)/W(III) in KRAUT

Das Ergebnis ist in mehrerlei Hinsicht ernüchternd. Auch hier zeigt sich die starke zeitliche Verzögerung des Elutionspeaks, eher noch stärker als bei Mo. Die Trennung der zwei Oxidationszustände W(VI)/W(III) scheint nur geringfügig besser zu sein. Insbesondere zeigt sich aber, dass bis zu einer Elutionszeit von 20 s (die Standard-Elutionszeit im Experiment mit ARCA(!)) die Trennung gut verläuft, dann aber auch W(VI) eluiert wird.

Im direkten Vergleich zu einem bei niedrigerer Temperatur durchgeführten Test wird nochmals deutlich, dass auch nicht reduziertes W offenbar rasch eluiert wird.

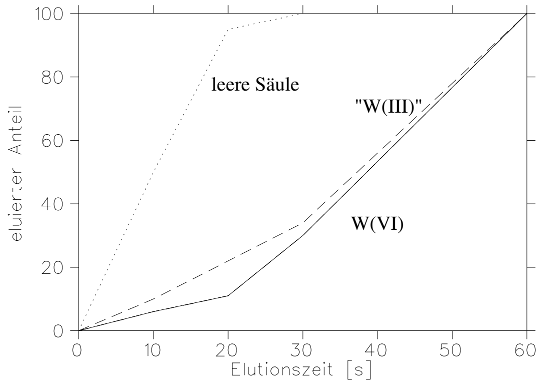

Abbildung 71: Trennung von W(VI)/W(III) in KRAUT bei 100°C

Wollte man ein Reduktionsexperiment unter diesen Umständen durchführen, so würde man etwa 20 s eluieren und folglich eine Reduktionsausbeute von etwa 50% erreichen, bei recht guter Abtrennung von nicht reduziertem W. Da bei einem Sg-Experiment davon ausgegangen werden müsste, dass Sg sich wie W *oder* Mo verhält, gibt es kein optimales Elutionsschema. Bei der optimalen Elutionszeit für Mo ist viel zu wenig reduziertes W eluiert, bei der optimalen Elutionszeit für W bricht Mo bereits durch.

Variation des Elutionsmittels

In einer weiteren Strahlzeit an der GSI wurde der Versuch unternommen, das Elutionsmittel zu wechseln. Dazu wurde zunächst reine 0.1 M HF eingesetzt. Dieses Elutionsmittel bot sich auch an, weil Rf in dieser Lösung auf dem AIX zurück gehalten wird (s. Abschnitt 4), conditio sine qua non für ein Sg-Experiment.
In diesem Experiment zeigte sich, dass zwar W in reiner HF ausgezeichnet auf dem AIX zurück gehalten wird (<5% Elution innerhalb einer Minute), dass aber keine Reduktion stattfindet. Auch durch Zugabe von 0.01 M HCl zur Elutionslösung konnte keine Reduktion erreicht werden.

9.7 Zusammenfassung der Reduktionsexperimente

Die folgende Tabelle 4 fasst alle Reduktionsexperimente mit festen Reduktionsmitteln zusammen.

9.8 Diskussion und Ausblick

Die hier dargestellten Ergebnisse dokumentieren die Entwicklung eines Sg-Reduktions-Experimentes über etwa 4 Jahre hinweg. Dabei werden die Schwierigkeiten eines solchen Unterfangens immer wieder deutlich:

- Es wird ein System benötigt, das Sg mutmaßlich effektiv reduziert. Dazu sind günstige thermodynamische Vorraussetzungen erforderlich. Dies führte zu der Entwicklung vom bisher etablierten Reduktionsmittel Cr^{2+} hin zu stärkeren Reduktionsmitteln. Diese können allerdings nicht ohne Weiteres in wässriger Lösung gehandhabt werden.

- Vor allem der Zwang zu einer schnellen Kinetik führte anschließend zum Einsatz eines heterogenen Systems. Die Vorteile liegen auf der Hand: Stabilität

Tabelle 4: Zusammenstellung aller Reduktionsexperimente. Die mit * gekennzeichneten Werte sind keine Messwerte, sondern aus den übrigen Messwerten mit Hilfe eines angenommen K_d Wertes von ca. 500 rekonstruiert.

Exp.	Exp. #	Red.-Kopf	Red.-mittel	Harz	% eluiert	% reduziert	Bemerkungen
KC 97	0	Glas	Al-Folie	AIX	80	80	off-line
PSI 5/98	0a	Ti	Al-Folie	ohne	-	-	kaum Ausbeute
GSI 7/98	1a	Ti	ohne	ohne	39	-	wie 5/98
	1b	Ti	Al-Folie	ohne	17	-	
	1c	Ti	ohne	AIX	5*	-	
	1d	Ti	Al-Folie	AIX	11*	10*	
GSI 7/98	2a	Ti	ohne	ohne	64	-	[HF] höher
	2b	Ti	Al-Folie	ohne	41	-	
	2c	Ti	ohne	AIX	7	-	
	2d	Ti	Al-Folie	AIX	31	30	
GSI 11/98	3a	PEEK	ohne	ohne	100	-	gute Ausbeute
	3b	PEEK	Al-Pulver	ohne	85	-	Al löst sich
	3c	PEEK	ohne	AIX	10*	-	
	3d	PEEK	Al-Pulver	AIX	67*	64*	
GSI 11/98	4a	PEEK	ohne	ohne	100	-	keine Reduktion
	4b	PEEK	Zn-Pulver	ohne	98	-	
	4c	PEEK	ohne	AIX	13	-	
	4d	PEEK	Zn-Pulver	AIX	< 5	< 5	
GSI 3/99	5a	PEEK	ohne	ohne	100	-	
	5b	PEEK	Ti-Pulver	ohne	3	-	Adsorption auf Ti
GSI 3/99	6a	PEEK	ohne	ohne	100	-	gute Ausbeute
	6b	PEEK	Al-Draht	ohne	74	-	
	6c	PEEK	ohne	AIX	5	-	
	6d	PEEK	Al-Draht	AIX	54	52	
GSI 6/99	7a	PEEK	ohne	ohne	100	-	50x1.1 mm Säule
	7b	PEEK	Al-Draht	ohne	71	-	
	7c	PEEK	ohne	AIX	3	-	
	7d	PEEK	Al-Draht	AIX	66	63	
GSI 6/99	8a	PEEK	ohne	ohne	100	-	25x1.1 mm Säule
	8c	PEEK	ohne	AIX	4	-	
	8c	PEEK	Al-Draht	AIX	44	42	
KC 12/99	9a	PEEK	ohne	ohne	100	-	KRAUT, Mo
	9b	PEEK	Al-Draht	ohne	-	-	
	9c	PEEK	ohne	AIX	12	-	
	9d	PEEK	Al-Draht	AIX	50	38	
GSI 2/00	10a	PEEK	ohne	ohne	100	-	KRAUT, W
	10b	PEEK	Al-Draht	ohne	-	-	
	10c	PEEK	ohne	AIX	10	-	
	10d	PEEK	Al-Draht	AIX	50	40	
GSI 7/00	10a	PEEK	ohne	ohne	100	-	KRAUT, W
	10b	PEEK	Al-Draht	ohne	-	-	
	10c	PEEK	ohne	AIX	-	-	
	10d	PEEK	Al-Draht	AIX	< 5	< 5	

des Reduktionsmittels bei gleichzeitiger Möglichkeit der Beheizung und so des Herabsetzens der Aktivierungsbarriere. Andererseits bedingt die Integration einer Beheizung in das ARCA-Konzept Schwierigkeiten bei der Materialauswahl. Durch den Verbrauch an Reduktionsmittel und der wegen der Hitze nötigen räumlichen Trennung von Abscheidung, Reduktion und Säulentrennung ergeben sich hohe Totvolumina.

- Bei der Wahl des Trennsystems gebietet die kurze Halbwertszeit von ^{265}Sg, die einschrittige AIX-Chemie zu favorisieren. Auf dem CIX-System scheint zudem die W(VI)/W(III)-Trennung weniger eindeutig zu sein, vor allem kann W(VI) in der "reduzierten" Fraktion auftauchen. Derartige Kontaminationen sollten aber möglichst unterdrückt werden. Dadurch handelt man sich andererseits zusätzliche Schwierigkeiten ein: Eine schlechte Abtrennung von den Actiniden wird von vorne herein in Kauf genommen. Metallische Reduktionsmittel bilden außerdem bei der Reaktion Kationen, die durch die Trennsäule hindurchlaufen, wenn sie nicht komplexiert werden können. Da es sich hierbei um makroskopische Mengen handelt, ist zu erwarten, dass die α-Messung ungünstig beeinflusst werden wird.

- Al als starkes Reduktionsmittel wird schnell verbraucht. Getestete Alternativen scheitern allerdings aus verschiedenen Gründen: Zr reduziert nicht effektiv, Ti adsorbiert die Aktivität.

- Ein weiterer kritischer Punkt ist das Zeitregime der Elution. Der Elutionspeak ist wegen des hohen Totvolumens (und möglicherweise wegen kinetischer Effekte) nicht sehr scharf. Dies hat einerseits zur Folge, dass das Elutionsvolumen nicht beliebig reduziert werden kann, was wiederum lange Präparationszeiten (Eindampfzeiten) bedingt. Andererseits muss, um eine deutliche Abtrennung (und damit eine deutliche Aussage des Sg-Experiments) erhalten zu können, eine relativ niedrige Gesamtausbeute eventuell hingenommen werden.

- Als Elutionsmittel kommen von vornherein nur beim Eindampfen rückstandsfreie Säuren in Frage. Dabei ist ein bestimmter Anteil an HF notwendig, um Sg(VI) wirksam zu komplexieren und abzutrennen. Dies ist auch für die Komplexierung und Abtrennung von Rf nötig. Andererseits zeigen die Ergebnisse der Versuche in Abschnitt 4, dass zu hohe HF-Konzentrationen offenbar zum Absinken der Rf-K_d-Werte führen.

- Außerdem ist für die Reduktion zwingend die Anwesenheit einer starken Säure erforderlich. Diese muss ebenfalls rückstandfrei eindampfen und darf kein Oxidationsmittel sein (die Alternative HNO_3 entfällt also). Die Anwesenheit von H^+-Ionen wiederum senkt die Konzentration freier Fluoridionen. Diesem Effekt kann aber durch Steigerung der HF-Konzentration nur bedingt entgegengewirkt werden, da sich zu hohe HF-Konzentrationen aus den oben genannten Gründen verbieten.

In dem Raum, der durch die beschriebenen Parameter aufgespannt wird, wurden systematisch die Freiheitsgrade einer nach dem anderen getestet. Dabei zeigt sich, dass in den meisten Fällen nur ein sehr enger Spielraum existiert.
Am Ende ergibt sich, dass bei Lösung aller technischen Probleme der Wahl des Elutionsmittels entscheidende Bedeutung zukommt: Es wird ein Reduktionsmittel benötigt, das Rf auf dem AIX zurückhält. Explizit konnte das bisher nur für 0.1 M HF und 0.01 M HF gezeigt werden, bei höherer oder niedrigerer Konzentration kann nicht von einer verlässlichen Trennung ausgegangen werden, ohne dass das Adsorptionsverhalten von Rf eindeutig gezeigt ist. Andererseits ist für die Reduktion die Anwesenheit einer starken Säure nötig, um eine Aktivierung des Al zu erreichen.

Eine zu hohe Konzentration an HCl (bzw. starken Säuren im allgemeinen) führt aber zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen HF und freien Fluorid-Ionen und damit zu einer schlechteren Auftrennung.
Sollte auf der Basis der hier beschriebenen Daten ein Reduktionsexperiment für Sg konzipiert werden, so bieten sich zwei (allerdings in ihrem Potenzial stark beschränkte) Möglichkeiten an: Entweder die Optimierung des Elutionsmittels im Bereich 0.01...0.1 M HF/0.01...0.1 M HCl, oder aber die Veränderung der Trennsäulengröße. Für beide Wege erscheint bei beobachteten Bedingungen aber fragwürdig zu sein, ob auf ihnen das Ziel erreicht werden kann. Insbesondere wenn man sich die erwarteten Experimentierzeiten und Zählraten eines Sg-Experiments vor Augen hält, sind die Anforderungen an die Eindeutigkeit eines solchen Experiments derart hoch, dass bezweifelt werden darf, ob ein seriöses Konzept auf der Grundlage der bisherigen Ergebnisse überhaupt möglich ist.

10 Nobelium in der Rutherfordium-Chemie

Die Zerfallstochter von ^{261}Rf, ^{257}No, ist ebenfalls ein α-Strahler mit ähnlicher Halbwertszeit (26 s statt 78 s) und folglich gemäß der Geiger-Nuttalschen Regel ähnlicher α-Energie. Da die Detektoreffizienz bei den beschriebenen Experimenten nicht bei 100% liegt, wird in der Regel keine $\alpha\alpha$-Korrelation des Mutter-Tochter-Zerfalls gemessen, sondern meist nur ein einzelnes α-Teilchen ("single"). Wenn die Messzeit lang ist gegenüber den Halbwertszeiten der gemessenen Nuklide, dann gehen die gemessenen singles zu je 50% auf den Zerfall von No respektive Rf zurück, falls zu Beginn der Messung nur Rf vorlag.
Folglich ist für eine gegebene efficiency ε bei einer Rf-Stoffmenge N_1 die integrale Zählrate

$$Z_i = 2N_1\varepsilon \tag{24}$$

zu erwarten. Die Zahl der zu erwartenden Korrelationen ist

$$Z_k = N_1\varepsilon^2 \tag{25}$$

und die Zahl der Einzelereignisse

$$Z_s = Z_g - 2 \cdot Z_k = 2 \cdot N_1 \cdot (\varepsilon - \varepsilon^2) \tag{26}$$

Das single-Korrelationsverhältnis ist in diesem Fall eindeutig durch die efficiency bestimmt, nämlich:

$$\frac{Z_s}{Z_k} = 2(\frac{1}{\varepsilon} - 1) \tag{27}$$

10.1 Modellierung des No-Anteils

In der Realität wird No aus Rf während der Sammelzeit in ARCA und während der Zeit der Probenpräparation nachgebildet, so dass bei Messbeginn bereits eine No-Aktivität vorliegt. Auch im Fall einer chemischen Abtrennung von No wird dieses während der Zeit der Probenpräparation nachgebildet.
Um die dadurch verursachten Effekte zu quantifizieren, wurde ein Modellsystem wie folgt berechnet:

1. Es wird von einer Sammelzeit von 90 s ausgegangen. 90 s lang wird Rf, aus der Targetkammer kommend, gesammelt. Die gesammelte Menge von Rf erhöht sich also linear und beträgt nach Ende der Sammelzeit 100%:

   $$N_1^s(t) = \frac{t}{90} \tag{28}$$

   Gemäß der Gleichung für den radioaktiven Zerfall zerfällt die gesammelte Aktivität jedoch. Die Gesamtaktivität am Ende der Sammelzeit erhält man folgendermaßen: Die Sammelzeit wird in Zeitintervalle unterteilt, die klein sind gegenüber der Halbwertzeit. Die in einem Zeitintervall gesammelte Aktivität wird zerfallskorrigiert auf das Ende der Sammelzeit; die Gesamtaktivität ergibt sich durch Aufsummierung der Aktivitäten aus den einzelnen Zeitintervallen:

   $$N_1(t) = \lim_{n\to\infty} \sum_{i=0}^{n} \frac{1}{n} e^{-\lambda_1 \frac{i}{n} t} \tag{29}$$

   Entsprechend ist die gebildete Menge No

$$N_2^b(t) = \frac{t}{90}1 - N_1(t) = \lim_{n\to\infty}\sum_{i=0}^{n}\frac{1}{n}(1 - e^{-\lambda_1 \frac{i}{n} t}) \tag{30}$$

welches seinerseits wieder zerfallskorrigiert werden muss. Dazu wird genauso vorgegangen wie bei Gleichung 29, nur wird hier die Gleichung für die Nettobildungsrate des Tochternuklids benutzt [Lieser91]:

$$N_2(t) = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}(N_1(t) - \lim_{n\to\infty}\sum_{i=0}^{n}\frac{1}{n}e^{-\lambda_2 \frac{i}{n} t}) = \tag{31}$$

$$\lim_{n\to\infty}\frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}\sum_{i=0}^{n}\frac{1}{n}(e^{-\lambda_1 \frac{i}{n} t} - e^{-\lambda_2 \frac{i}{n} t}) \tag{32}$$

2. Nach Ende der Sammelzeit von 90 s zerfallen die dann vorhandenen Aktivitäten gemäß der gewöhnlichen Zerfallsgleichungen:

$$N_1(t) = N_1(90s)e^{-\lambda_1(t-90s)} \tag{33}$$

$$N_2(t) = N_2(90s)e^{-\lambda_2(t-90s)} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}N_1(t)(1 - e^{-(\lambda_2-\lambda_1)(t-90s)}) \tag{34}$$

3. Nun muss berücksichtigt werden, dass das zum Beginn der chemischen Trennung vorhandene No möglicherweise abgetrennt wird. Idealerweise sei angenommen, dass die Trennung keine Zeit benötigt.

   Die Aktivität des bereits bei der Trennung vorhandenen No ("primordiales No") bzw. des nachgebildeten No ergeben sich aus den einzelnen Termen von Gleichung 34:

$$N_{2,p}(t) = N_2(90s)e^{-\lambda_2(t-90s)} \tag{35}$$

$$N_{2,n}(t) = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}N_1(t)(1 - e^{-(\lambda_2-\lambda_1)(t-90)}) \tag{36}$$

10.2 Konsequenzen der Anwesenheit von No

Die mit dem beschriebenen Modellsystem ausgerechneten Stoffmengen bzw. Aktivitäten sind in Abb.72 und Abb.73 wiedergegeben. Die jeweils durchgezogene Linie steht für das gesamte No; gepunktet ist die Menge des (gegebenenfalls) abgetrennten No eingezeichnet; gestrichelt ist die Menge des nach der Trennung nachgebildeten No gezeichnet, dessen Verhalten folglich für Rf charakteristisch ist. Aus den Abbildungen geht hervor, dass zwar die No-Stoffmenge stets unterhalb der Rf-Stoffmenge bleibt, dass aber die No-Aktivität wegen der kürzeren Halbwertszeit diejenige von Rf ab einem spezifischen Punkt übersteigt. Dies ist selbst dann der Fall, wenn durch die chemische Trennung No diskriminiert werden kann.
Die Anwesenheit von No hat zweierlei Konsequenzen:

- "primordiales" No wird ggf. (je nach der angewandten chemischen Prozedur) nicht abgetrennt. In diesem Fall werden bei der α-Messung singles gemessen, die nicht auf Rf zurückgehen und deswegen nicht für Rf charakteristisch sind.

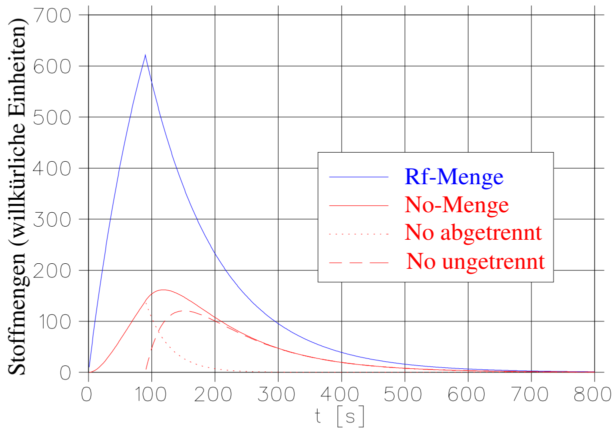

Abbildung 72: Stoffmengen von No und Rf im ARCA-Modellsystem

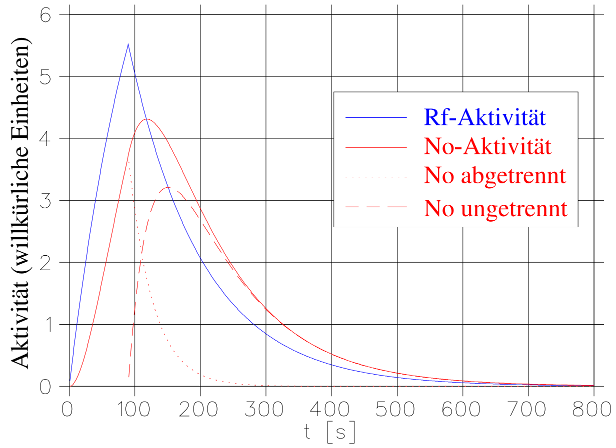

Abbildung 73: Aktivitäten von No und Rf im ARCA-Modellsystem

Der Anteil der gemessenen No-Zerfälle, der im Fall unvollständiger Abtrennung primordialen Nobeliums zu erwarten ist, ergibt sich direkt aus dem Verhältnis der zum Messbeginn vorhandenen Stoffmengen, wenn davon ausgegangen werden kann, dass sämtliche Aktivität während der Messzeit zerfällt. Dies ist bei der für ARCA üblichen Messzeit von 720 s gegeben (s. Abb.72,73).

$$Z_p(t) = \frac{N_{2,p}(t)}{2N_1(t) + N_2(t)} \tag{37}$$

Abb.74 zeigt den Anteil der Zerfälle, die primordialem No zugeordnet werden können, falls keine chemische Abtrennung erfolgt. Man sieht, dass bei einem Messbeginn 30 s nach Sammelende (t ≈120 s) der Anteil bei ungefähr 4.5% liegt. Für die Auswertung der Messdaten wurde davon ausgegangen, dass bei der AIX-Chemie No durch die Säule bricht. Von der Gesamtzahl der gemessenen Ereignisse wurden 4.5% abgezogen. Als Modell für die Verteilung dieser No-Zerfälle auf die beiden Fraktionen wurde die Verteilung des Actinids Fm zugrundegelegt. Diese wurde aus den Zählraten im Energiefenster 6.9 . . . 7.2 MeV der α-Spektren bestimmt.

- Da bei Messbeginn nicht nur Rf, sondern auch nachgebildetes und primordiales No vorliegt, ist ein von Gleichung 27 abweichendes single-Korrelationen-Verhältnis zu erwarten. Die singles, die von nachgebildetem No stammen,

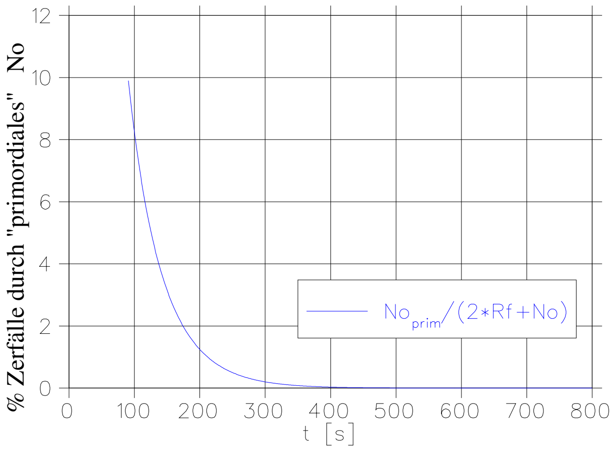

Abbildung 74: Anteil der Zerfälle, die primordialem No zugeordnet werden können

gehen allerdings auf Kerne zurück, die zum Zeitpunkt der chemischen Trennung Rf waren. Das Verhalten der nachgebildeten No-Aktivität ist also für das Verhalten von Rf charakteristisch.

Es ergibt sich im Falle vollständigen Durchbrechens primordialen No das gemessene single-Korrelationen-Verhältnis zu

$$\frac{Z_s(t)}{Z_k(t)} = \frac{(2N_1(t) + N_2(t))\varepsilon}{N_1(t)\varepsilon^2} = 2 + \frac{N_2(t)}{N_1(t)\varepsilon} \tag{38}$$

bzw. im Falle vollständiger Zurückhaltung

$$\frac{Z_s(t)}{Z_k(t)} = \frac{(2N_1(t) + N_2(t) - N_{2,p}(t))\varepsilon}{N_1(t)\varepsilon^2} = 2 + \frac{N_2(t) - N_{2,p}(t)}{N_1(t)\varepsilon} \tag{39}$$

Die zu erwartenden single-Korrelationen-Verhältnisse sind in den Abbildungen 75 und 76 aufgetragen. Dabei sind die erwarteten Verhältnisse nicht nur für die nominelle Detektor-Effizienz von 33% , sondern auch für 30% und 36% aufgetragen. Damit wird die Schwankungsbreite deutlich, die dadurch entsteht, wenn sich das Präparat nicht geometrisch optimal in der Mitte der Eindampf-Ronde befindet. Nimmt man als Messbeginn 30 s nach Sammelende an, also $t = 120$ s, so ergeben sich für eine efficieny $\varepsilon = 33\%$ zu erwartende single-Korrelationen-Verhältnisse von 4.7:1 bzw 5.1:1. Für alle anderen Fälle, bei denen No nur teilweise abgetrennt wird, liegt das zu erwartende Verhältnis zwischen diesen Werten.

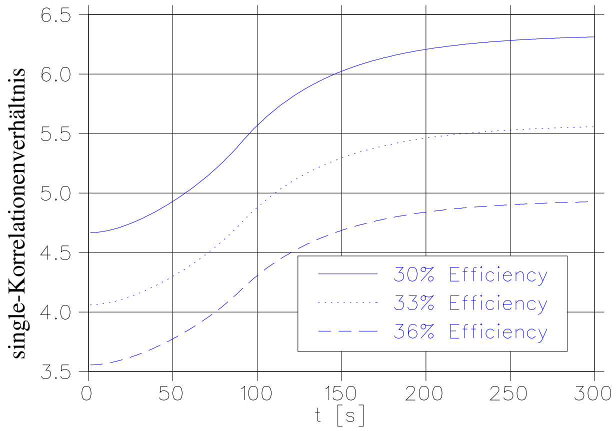

Abbildung 75: single-Korrelationen-Verhältnis bei durchbrechendem No

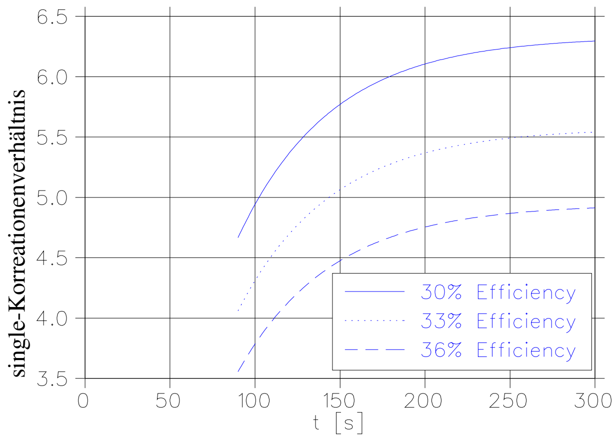

Abbildung 76: single-Korrelationen-Verhältnis bei zurück gehaltenem No

11 Diskussion

11.1 Rf-Experimente

11.1.1 Eigenschaften von Zr, Hf und Th in Fluorid-Lösungen

Th koordiniert in HF-Lösungen maximal zum Tetrafluoro-Komplex ThF_4. Vereinzelt wurde auch H_2ThF_6 postuliert [Wadhwani52], aber nach allgemeiner Auffassung ist ThF_4 Endpunkt der Reaktion [Buslaev65], [D'Eye55]. In Lösung liegen daneben die Ionen ThF^{3+}, ThF_2^{2+} und ThF_3^+ vor [Gmelin93]. ThF_4 ist schwer löslich in H_2O (0.17 mg/1000g bei RT) [Spitzin17], trotzdem fällt ThF_4 aus, wenn das F:Th-Verhältnis >1.3 ist [Dodgen49], und ThF_4 löst sich bei Zugabe zusätzlichen Thoriums, diese Angaben sollten für tracer-Mengen freilich irrelevant sein.
Im Gegensatz dazu steht das typische Verhalten der 4. Gruppe [Fay87]: Zr/Hf-fluoro-Verbindungen sind in großer Vielfalt [Colton69], [Cotton75] bekannt. Neben $[MF_6]^{2-}$, $[MF_7]^{3-}$ und $[MF_8]^{4-}$ sind bei makroskopischen Mengen der Metalle auch mehrkernige Komplexe bekannt. Im Kristall sind Zr und Hf mit F 6-8fach koordiniert.
In wässrigen Lösungen von Metallkonzentrationen $< 10^{-4} M$ dominiert auch bei makroskopischen Megen die mononukleare Spezies M^{4+}. Während andere Halogeno-Komplexe beim Auflösen hydrolysieren, bilden Zr(IV) und Hf(IV) sehr stabile $[MF_6]^{2-}$-Anionen, auch $[MF_7]^{3-}$ disproportioniert zu $[MF_6]^{2-}$ und F^-, wie Raman-spektrokopisch gezeigt wurde [Dean67]. Die Halogeno-Komplexe $[MX_6]^{2-}$ sind für Fluor äußerst stabil; auch das Oxid MO_2 löst sich in 5 M HF als $[MF_6]^{2-}$ [Griffith67]. Leitfähigkeitsmessungen signalisieren ebenfalls, dass die Fluorokomplexe keine Hydrolyse eingehen [Schmitt60].

11.1.2 Eigenschaften von Rf

Die für Rf erhaltenen Ergebnisse sind konsistent mit der Annahme, dass auch Rf Komplexe des Typs $[RfF_6]^{2-}$ bilden kann. Die Adsorption auf AIX scheint jedoch deutlich erschwert zu sein. Obwohl im untersuchten System eine punktuelle Ähnlichkeit mit dem Pseudohomologen Th besteht, erscheint es beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnisse möglich, die Ergebnisse zu erklären, ohne Rf elektronische oder chemische Eigenschaften ähnlich denen des Th zuzuschreiben. Es ist lediglich zu erklären, warum sich die Adsorption von Rf auf CIX geringfügig und die Adsorption auf AIX so deutlich vom Verhalten der Homologen unterscheiden.
Die schlechtere Sorption auf AIX scheint der schwächeren Fluoro-Komplexbildung des Rf aufgrund seines größeren Ionenradius zu entsprechen.
Die konservativste Interpretation der hier beschriebenen CIX-Daten ist mit Sicherheit die Annahme, dass die Fluoro-Komplexe des Rf durch die in der Lösung vorhandenen Gegenionen in ihrer Adsorption auf dem Austauscher beeinträchtigt werden, dass sich aber nicht die prinzipielle Struktur der Komplexe ändert (dafür spricht auch der parallele Anstieg der K_d-Werte beim Auftreten der Dominanz von F^--Ionen). Auf dem AIX spielt also nicht nur die Fluorid-Ionen-Konzentration in Bezug auf die Komplexbildungs-Eigenschaften eine Rolle, sondern auch die Wechselwirkung mit weiteren Anionen. Mit Sicherheit besitzt die Nitrat-Konzentration einen starken Einfluss auf das Adsorptionsverhalten, während der Einfluss von HF_2^- detaillierterer Untersuchung bedarf. Es spricht nichts gegen die Annahme, dass auf jeden Fall oberhalb einer spezifischen Konzentration von Fluorid-Ionen alle Elemente der Gruppe 4 als $[MF_6]^{2-}$ vorliegen. Bei niedrigen F^--Konzentrationen stehen diese Komplexe mit kationischen Formen im Gleichgewicht; ebenfalls in Analogie wird auch bei Rf das Komplexbildungsgleichgewicht bis zum vierwertigen Rf^{4+} verschoben. In einem Zwischenbereich existieren möglicherweise Komplexe der Art $[MF_5]^-$,

die sich in der Konkurrenz mit anderen einwertigen Anionen signifikant unterscheiden. Im Moment stellen sich diese Unterschiede aber so subtil dar, dass sie mit chemischer Intuition allenfalls qualitativ verstanden werden können. Eine theoretische Rechnung zur Fluorid-Komplexbildung von Rf steht noch aus [Pershina00].
Erstaunlich ist, dass Rf sich in seinen Eigenschaften sowohl von Zr als auch von Hf deutlich unterscheidet, während bisher bei den Transactininden eine gewisse "Trendumkehr" der Eigenschaften beobachtet wurde, also eine größere Ähnlichkeit zu den Homologen der vorletzten Periode.

11.2 Db-Experimente

11.2.1 Eigenschaften von Nb, Ta und Pa in HCl- und HF-Lösungen

Für die 5. Gruppe muss die stärkere Tendenz zur Hydrolyse in Betracht gezogen werden. Dadurch verstärkt sich im HCl-System auch die Ähnlichkeit von Nb und Ta mit Pa. Nb und Ta liegen bei hoher HF-Konzentration als $[MF_6]^-$, $[MF_7]^{2-}$, $[MF_8]^{3-}$ oder sogar $[MF_9]^{4-}$, auch mehrkernige Formen sind bekannt [Hubert-Pfalzgraf87]. Für Nb ist auch in Fluorid-Lösungen das Oxohalogenid $[NbOF_5]^{2-}$ bekannt [Davidovich72]. Die Bereitschaft zur Bildung von Anionen ist im Fluorid-System stärker als im Chlorid-System [Hubert-Pfalzgraf87], erst in höhermolaren Lösungen werden Nb und Ta auch als $[MF_6]^-$ in Amine extrahiert [Davey78].

11.2.2 Eigenschaften von Db

Aufgrund der Hydrolyse werden Nb und Ta aus HCl erst bei hohen Konzentrationen in Aliquat336 extrahiert, später als das Pseudohomologe Pa. Dass sich im Aliquat336/HCl-System Db eindeutig Nb-ähnlich verhält, entspricht der allgemeinen "Trendumkehr" bei den Eigenschaften der Transactiniden. Durch die generelle Ähnlichkeit der 5. Gruppe mit dem fünfwertigen Pa in diesem System ist Db hier auch dem Pa ähnlich. Die Extraktionssequenz Pa>Nb≈Db>Ta wurde theoretisch richtig vorhergesagt [Pershina98a]. Basis dieser Vorhersage war die Annahme der Konkurrenz zwischen Hydrolyse und Chlorid-Komplexbildung.
In HF ist die Komplexbildungstendenz der 5. Gruppe so stark, dass sie auch bei niedrigen Fluorid-Konzentrationen schon in Aliquat336 extrahiert werden können. Db zeigt hier das typische Verhalten eines Elementes der Gruppe 5 und unterscheidet sich deutlich von Pa, das bei hohen HF-Konzentrationen nicht mehr extrahiert wird. Das Extraktionsverhalten von Db in Aliquat336 ist also sowohl im HCl- als auch im HF- System vor allem dem Nb ähnlich, aber nicht dem Pa. In HF zeigt die gesamte 5. Gruppe ein deutlich von Pa abweichendes Verhalten. Die zuvor beobachtete "umgekehrte" Extraktionsreihenfolge Ta>Nb>Db>Pa [Zimmermann93] ist also ein Ergebnis des Zusammenspiels von Fluorid- und Chlorid-Ionen in Konkurrenz mit der Hydrolyse.

11.3 Sg-Experimente

Die 6. Gruppe ist dominiert von der Hydrolyse, also der Bildung von anionischen Oxo-Komplexen einer großen Variabilität, in makroskopischen Mengen verbunden mit ausgeprägter Neigung zu Oligo- und Polymeren [Dori87], [Sykes87].
Dass Sg in 0.1 M HNO_3 ohne Zusatz von Fluorid-Ionen nicht von CIX eluiert wird, deutet auf eine schwächere Hydrolysetendenz hin. Während Mo und W in verdünnter Salpetersäure gleichermaßen hydrolysiert werden (zu H_2MO_4 bzw. korrekter $MO_2(OH)_2$, [Baes76]), könnte die Hydrolyse von Sg bereits eine Stufe vorher stoppen (also bei $[SgO_2(OH)]^+$). Das würde im Einklang stehen mit der Tatsache,

dass generell die Hydrolysetendenz innerhalb der Gruppen von oben nach unten abnimmt, wie sie ja auch für die 5. Gruppe theoretisch berechnet worden ist.
Da die Fluorid-Ionen eine starke Affinität zu den Metallen besitzen, können bei Zusatz auch kleiner Mengen HF aus kationischen Spezies neutrale oder anionische Komplexe hervor gehen ($[SgO_2F_2]$ oder $[SgO_2F_3]^-$), die dann von CIX eluiert werden können.

11.4 Generelle Trends

Betrachtet man die Gruppen 4, 5 und 6 im Zusammenhang und versucht, gemeinsame Trends der Eigenschaften der ersten drei Transactiniden Rf, Db und Sg zu beschreiben, so verhalten sich diese Elemente erstaunlich "normal". Mit dieser Arbeit wurde ein weiteres Mal die Tendenz der "Trendumkehr" der Eigenschaften beim Übergang von der 6. Periode zur 7. bestätigt. Dies mag man einen relativistischen Effekt nennen, der dadurch zu Stande kommt, dass die nichtrelativistische Actiniden-Kontraktion durch die relativistische Expansion der Orbitale mit hohem Bahndrehimpuls aufgehoben wird. Ein direkter relativistischer Effekt in dem Sinne, dass chemische Eigenschaften der Gruppen "verschwimmen", dass sich also elektronische Niveaus so ändern, dass die Gruppenzugehörigkeiten nicht mehr als gesichert gelten können, wird aber nicht zur Beschreibung benötigt. Ein stärkerer Einfluss ist sicherlich mit zunehmender Besetzung der 5f-Schale zu erwarten.
Die Tendenz zur Hydrolyse nimmt von Gruppe 4 nach 5 und 6 zu. Die hier beschriebenen Beobachtungen sind konsistent mit der Annahme, dass das auch in der Actinidenserie noch zutrifft. Dementsprechend liegt Rf in Fluorid-Lösungen höherer Konzentration als $[RfF_6]^{2-}$ vor, analog $[ZrF_6]^{2-}$ oder $[HfF_6]^{2-}$. Bei niedrigen HF-Konzentrationen existieren dagegen die "nackten" Kationen ohne aus der Hydrolyse hervorgehende Oxoliganden. Db liegt, genau wie seine Homologen, in HCl teilweise als Oxohalogeno-Komplex vor ($[Db(OH)_2X_4]^-$ oder $[DbOX_4]^-$), der im Gleichgewicht steht mit den verschiedenen hydrolysierten Spezies bei niedrigen Säurekonzentrationen. Das Verhalten von Sg schließlich geht konform mit der Bildung anionischer oder neutraler Komplexe , also $[SgO_2F_3]^-$, $[SgO_2F_4]^{2-}$ oder $[SgO_2F_2]$ im HNO_3/HF-System bzw. der Existenz einer kationischen hydrolysierten Spezies wie $[Sg(OH)_3(H_2O)_2]^+$ in reiner HNO_3.

11.5 Ausblick

Für Experimente mit Db oder Rf ist ARCA ein hervorragend geeignetes Instrument. Die Ereigniszahlen sind hier so hoch, dass K_d-Werte mit ausreichender Signifikanz betimmt werden können. Die Variabilität von ARCA ermöglicht es, flexibel (auch während des laufenden Experiments) auf Anforderungen zu reagieren. Insbesondere für Rf wird das ARCA-Prinzip auch in Zukunft eine Fortsetzung der Experimente erlauben. Es erscheint lohnend, das zweidimensionale HF/HNO_3-System weiter auszuleuchten, um mehr über die Komplexbildungs-Eigenschaften von Rf zu erfahren (s. Abschnitt 4).
Im Falle von Sg sind die gemessenen Ereigniszahlen so klein, dass ein äußerst sorgfältig konzeptioniertes System eingesetzt muss, um in einer akzeptablen Experimentierzeit signifikante Ergebnisse zu erhalten. ARCA stößt hier an ihre Grenzen, aufgrund der Halbwertszeit ist es unmöglich, hier einen Verteilungskoeffizienten zu bestimmen. Um das zu erreichen, müssen neue Systeme entwickelt werden. Die sogenannte Dreisäulentechnik ist hier viel versprechend. Durch eine kontinuierliche Chemie können die Halbwertszeitprobleme umgangen werden. Hier vorgelegte Ergebnisse haben gezeigt, dass eine on-line-Auswertung von Sg-Experimenten in wässrigen Systemen ohnehin so wenig aussagekräftig ist, dass der Schritt zu einem off-line-Messprinzip gerechtfertigt erscheint.

Auch die Entwicklung des Reduktionsexperimentes zeigt, dass eine hohe Verlässlichkeit mit einem universellen System wie ARCA nur für sehr einfache Fälle zu erreichen ist. Schon geringfügige Kontaminationen können Ergebnisse insignifikant werden lassen. Auch nach der Konzipierung von KRAUT allerdings scheinen die Verhältnisse eines Reduktionsexperimentes derzeit so komplex, dass fraglich ist, ob die Probleme durch bloßes Justieren an Parametern wie Konzentrationen oder Säulenmaterialen angegangen werden können, da sie unterschiedlichsten Limits, vor allem gegeben durch die Eigenschaften der Zerfallstöchter, unterliegen.
Künftige Transactinidenchemie wird stärker als bisher Entwicklungszeiten und Planungen benötigen, die ganz speziell auf ein chemisches Problem ausgerichtet sind. Dazu bietet es sich an, möglichst spezifische Eigenschaften der Elemente als Trenngrößen zu verwenden (etwa die Bildung von flüchtigen Tetroxiden im Falle von Hs oder von Legierungen im Falle von Element 111 oder 112), die nicht auf eine Quantifizierung angewiesen sind (wie etwa Verteilungskoeffizienten) und folglich auch bei kleinsten Ereigniszahlen signifikante Aussagen erlauben werden.

A Kernreaktionen

A.1 Wirkungsquerschnittberechnung mit HIVAP

Der an der GSI entwickelte HIVAP-Code [Blann72],[Reisdorf81] errechnet Wirkungsquerschnitte für Fusions-Reaktionen. Prinzipiell werden dabei eine Einschuss-Energie, Target- und Projektilkern vorgegeben. Das Programm ermittelt den entstehenden Compoundkern, seine Bildungs-Wahrscheinlichkeit, seine Anregungs-Energie und Überlebens-Wahrscheinlichkeit (s. 2.1.4).
Die Bildungs-Wahrscheinlichkeit lässt sich klassisch errrechnen, indem für eine gegebene Einschuss-Energie des Projektilkerns alle möglichen Trajektorien bis zum kritischen Drehimpuls (bei dem das System durch die Zentrifugalkraft destabilisiert wird) simuliert werden. Für schwere Systeme kann HIVAP noch mit einer extra-push-Komponente und Parametern für eine fluktuierende Spaltbarriere justiert werden.
Die Anregungs-Energie ergibt sich dann unmittelbar aus der Massen-Differenz der beteiligten Kerne, der kinetischen Energie des Projektils und der in Drehimpuls dissipierten Komponente.
Die Übergangs-Wahrscheinlichkeiten in die möglichen Endzustände des Systems sind gemäß der Bohrschen Unabhängigkeitshypothese [Bohr63] invariant gegenüber der Entstehungsgeschichte des Compoundkerns und werden über die Zustandsdichten der beteiligten Kerne ermittelt.
Eine Monte-Carlo-Simulation über die möglichen Abdampfungsschritte liefert schließlich die Wirkungsquerschnitte der möglichen Ausgangskanäle.
Bei der Wahl verschiedener Einschussenergien variiert letztendlich vor allem die Anzahl der Neutronen, die der Compoundkern emittiert, um seine Anregungsenergie zu dissipieren.
Die absoluten Wirkungsquerschnitte hängen von vielen HIVAP-Eingabeparametern (Barrierenfluktuation, extra-push,...) ab; Abweichungen von realen Wirkungsquerschnitten können bei einer oberflächlichen Justierung der HIVAP-Parameter leicht eine Größenordnung betragen. Es ist aber bemerkenswert, dass die Maxima der berechneten Anregungsfunktionen sich auf der Skala der Einschussenergien unter Variation aller möglichen Eingabeparameter nur unwesentlich verschieben. HIVAP ist also ein zuverlässiges Instrument bei der Suche nach einer optimalen Einschussenergie zur Erzeugung eines gewünschten Kerns.

A.2 Zusammenstellung der benutzten Kernreaktionen

Im Folgenden sind die während der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente benutzten Kernreaktionen aufgelistet. Exemplarisch sind einzelnen Reaktionen Graphen zur Wirkungsquerschnittberechnung mit HIVAP hinzugefügt.

- Erzeugung von trägerfreiem Hf am Zyklotron in Karlsruhe:

  Lu(p,xn)Hf

- Erzeugung von trägerfreiem W am Zyklotron in Karlsruhe:

  Hf(α,n)W

  Ta(p,n)W

- Erzeugung von ^{233}Th am TRIGA-Reaktor in Mainz:

  ^{232}Th(n,γ)^{233}Th

- Erzeugung von ^{99,101}Mo am TRIGA-Reaktor in Mainz:

  ^{235}U(n,Spaltung)^{99}Mo (5.7%) + ^{101}Mo (6.2%) + ...

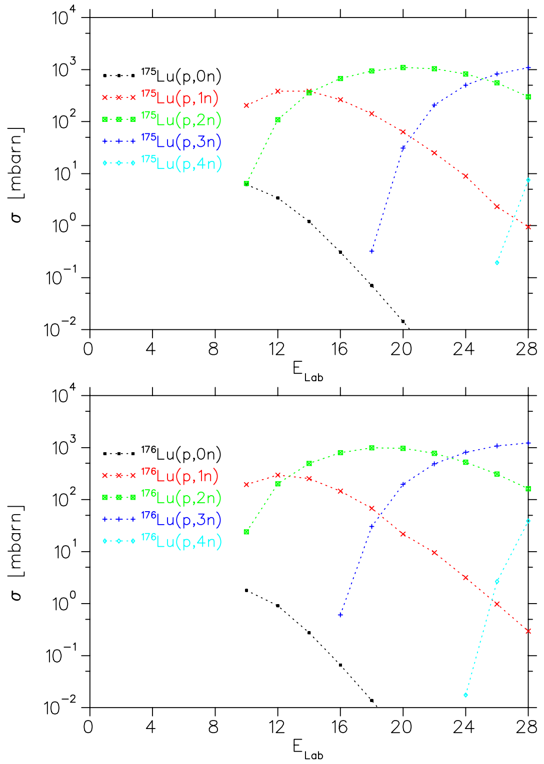

Abbildung 77: Mit HIVAP berechnete Anregungsfunktionen für die Reaktionen^{y}Lu(p,xn)$^{y-x}$Hf. Man erkennt, dass bei einer Einschussenergie unterhalb von 16 MeV die (p,2n)-Reaktionen dominieren.

- On-line-Erzeugung von Hf am PSI-Cylotron oder dem UNILAC:
  Dy(^{12}C,xn)Hf
  Gd(^{18}O,xn)Hf
- On-line-Erzeugung von W:
  Er(^{12}C,xn)W
  Gd(^{1}8O,xn)W
- Erzeugung von Rf:
  ^{248}Cm(^{18}O,xn)Rf
  ^{244}Pu(^{22}Ne,xn)Rf
- Erzeugung von Db:
  ^{249}Bk(^{18}O,xn)Rf
- Erzeugung von Sg:
  ^{248}Cm(^{18}O,xn)Sg

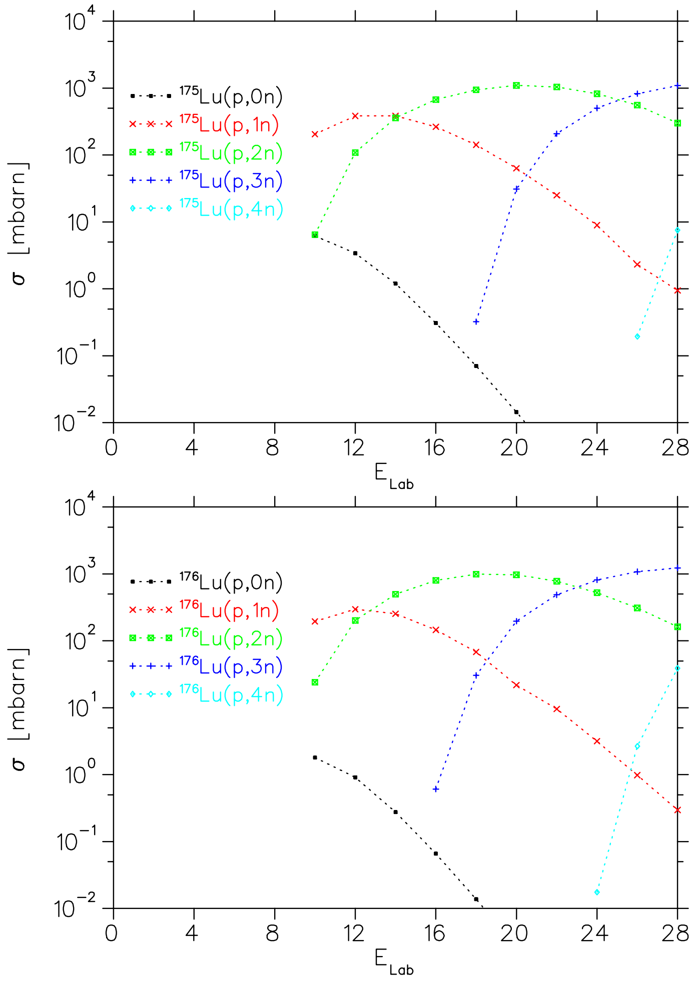

Abbildung 78: Mit HIVAP berechnete Anregungsfunktionen für die Erzeugung von ^{178}W aus Hf.

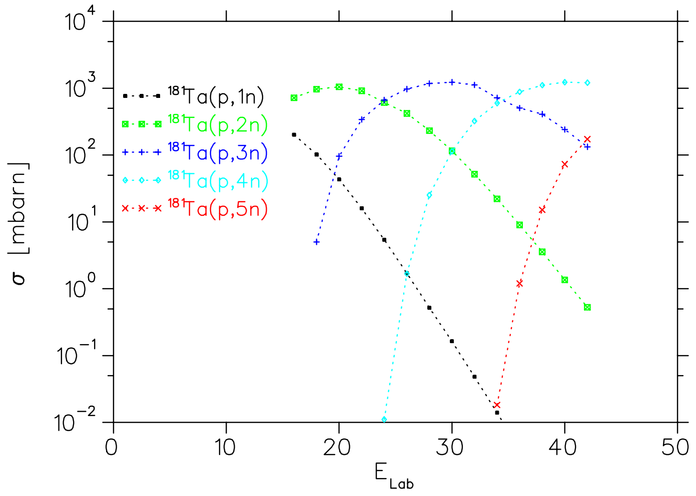

Abbildung 79: Mit HIVAP berechnete Anregungsfunktionen für die Erzeugung von ^{178}W aus Ta.

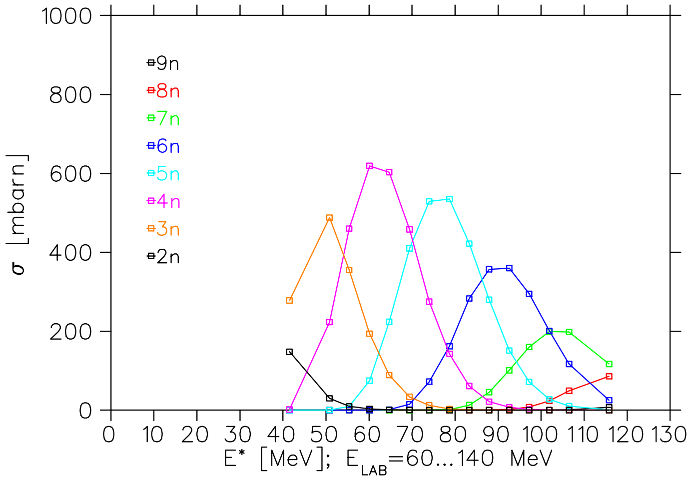

Abbildung 80: Mit HIVAP berechnete Anregungsfunktionen für die Reaktionen^{158}Gd(^{12}C,xn)$^{170-x}$Hf. Auf der Ordinate aufgetragen sind die Anregungsenergien E^{*}; die geplotteten Punkte korrespondieren zu Laborenergien von 60 bis 140 MeV in 5-MeV-Schritten.

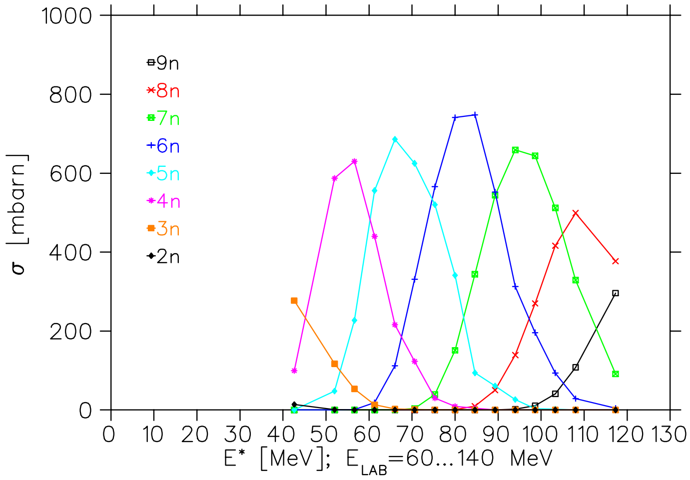

Abbildung 81: Mit HIVAP berechnete Anregungsfunktionen für die Reaktionen^{168}Er(^{12}C,xn)$^{180-x}$W. Auf der Ordinate aufgetragen sind die Anregungsenergien E^{*}; die geplotteten Punkte korrespondieren zu Laborenergien von 60 bis 140 MeV in 5-MeV-Schritten. Liegt E_{lab} zwischen 95 und 105 MeV, werden vor allem der 5n- und 6n-Kanal populiert.

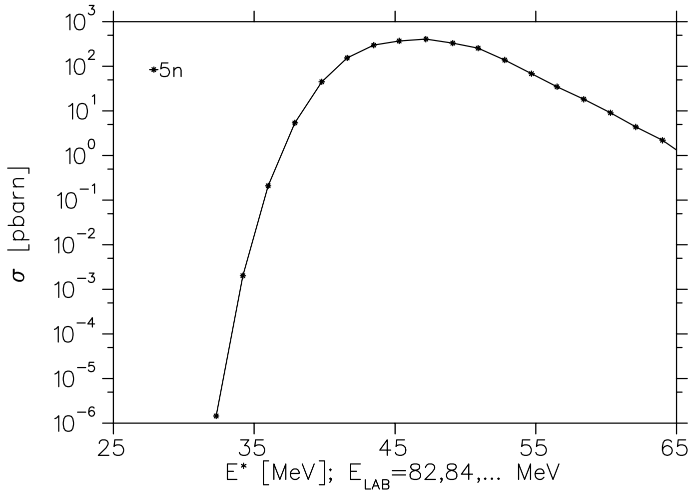

Abbildung 82: Mit HIVAP berechnete Anregungsfunktion für die Reaktion^{248}Cm(^{18}O,5n)^{261}Rf. Auf der Ordinate aufgetragen sind die Anregungsenergien E^*. Das Maximum der Funktion liegt bei einer Laborenergie von $E_{lab} \approx 98$ MeV, entprechend einer Anregungsenergie $E^* \approx 47$ MeV

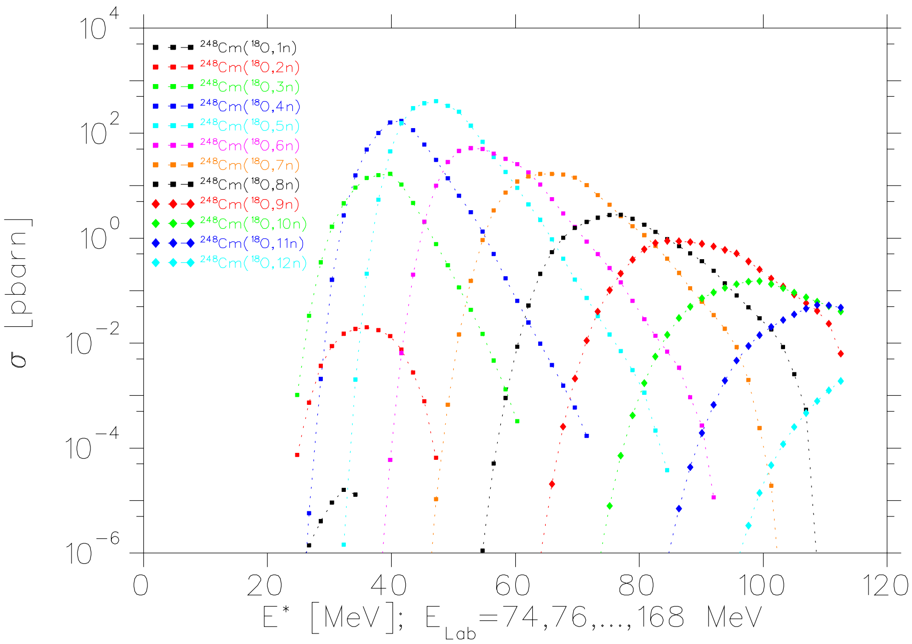

Abbildung 83: Mit HIVAP berechnete Anregungsfunktionen für die Reaktionen ^{248}Cm(^{18}O,xn)$^{266-x}$Rf. Auf der Ordinate aufgetragen sind die Anregungsenergien E^*.

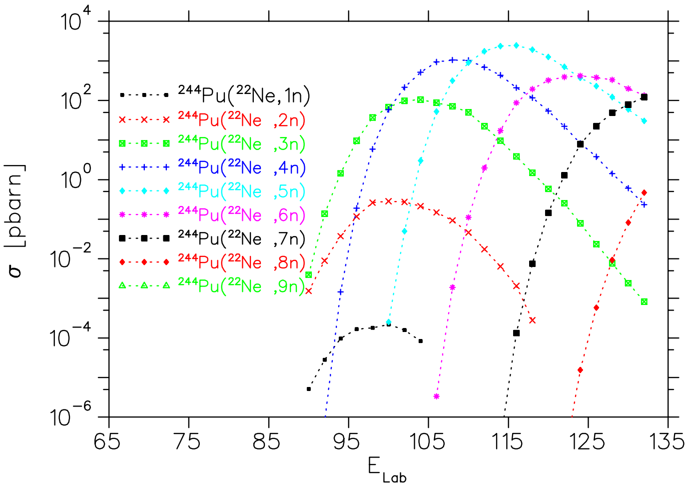

Abbildung 84: Mit HIVAP berechnete Anregungsfunktionen für die Reaktionen ^{244}Pu(^{22}Ne,xn)$^{266-x}$Rf. Bei einer Einschussenergie von 115 MeV erreicht die 5n-Reaktion ihr Maximum.

A.3 HIVAP-Eingabefile

Hier sei ein Beispiel für einen HIVAP-Eingabefile gegeben, wie er für die obigen Rechnungen verwendet wurde. Es ist anzumerken, dass das Ändern einzelner Parameter sich in der Regel zwar auf Beträge der errechneten Funktionswerte auswirkt, dass sich aber die Maxima der Anregungsfunktionen nur unwesentlich verschieben. Dokumentation zu den halbautomatisierten Rechnungen findet sich im Netzwerk des Insituts für Kernchemie in der Datei `D$G30:[strub.hivap]readme.txt`, Kommentare und Dokumentation zum HIVAP-Eingabefile in `D$G30:[strub.hivap]readmehivap.txt`.

```
  Hf_177_plus_alpha
---------------------------------------------------------------------
  PROJEKTILMASSENZAHL= 4
  PROJEKTILORDNUNGSZAHL= 2
  TARGETMASSENZAHL= 177
  TARGETORDNUNGSZAHL= 72
  ISHELL(GS)= 2  ISHELL(SADDLE)= 2  PAIRING= 4  MC= 0  MP= 0
  IBF= 1
  FISROT PARAMETERS= 0
  NOFISSION=0  NONEUTRONS=0  NOPROTONS=0  NOALPHAS=0 NOGAM=0
  DISC=0  GAMMA PARAMETERS(IGAM)= 1
---------------------------------------------------------------------
  MAX NEUTRON LOSS= 7
  MAX PROTON LOSS= 4
  MASSES LOG UNIT=9  NUMB=0  IOVER=1  INERT=0  INERF=0 FINERT=1
  LIMITS= 1  PRINT= 5  LOGUN= 0
  AUSGABEFORMAT LIN(0)/LOG(1) ICOR= 1
  ISOMERS= 0
  LEVDENS= 3
  IRAST= 0  WKB= 1  ITRANS= 0
  DREHMOMENTKOPPLUNG exakt(0)/(1)  JFJI = 0
---------------------------------------------------------------------
  IF JFJI NOT ZERO
  ANG.MOM. LOSS  NEUTRONS 1  PROTONS 1  ALPHAS 3
---------------------------------------------------------------------
  IF IGAM NOT ZERO
  EG1WU= 0.010
  EG2WU=10  EG1MIN= 1  EG1MAX= 7
  EG2MIN=  1  EG2MAX= 4 FACT= 1
---------------------------------------------------------------------
  IF  IGAM NOT ZERO
  IM MOMENT KEINE GDR
  CGIANT= 0.0  EGIANT= 0  WGIANT=  0  STRIPE= 0    IOPT= 0
---------------------------------------------------------------------
  SIEHE LEVDENS LEVELPAR= 1.153
  SIEHE LEVDENS AF/AN= 1.0
  BARFAC= 1.0  EDAMP=18 BAR0=  0.
  SHELL0= 0.0
  DELT= 11.  QVALUE= 0.
---------------------------------------------------------------------
     ONLY IF LIMITS NOT ZERO
 CUT=.1E-12 FRACT2=.1E-12  ABSMIN=0 PRCN=0 SIGLOW=0 DEL1=0
 NOLEP=1 =1 =1
```

```
----------------------------------------------------------------------
 IF INERT NOT ZERO (LOWER PART YRAST LINE)
 ENERGY       SPIN           ENERGY       SPIN     ENERGY    SPIN
----------------------------------------------------------------------
 E=62
 IEXC 0 IFUS=11 LIMBAR= 0 JLOWER 0 JUPPER 0 0 0 0 ENERGY1= 0
 V0=70  r0=1.12 D=0.75 Q2=0   CRED=1.0  NOCURV=0 NOPROX=0  IOPT=0
 ITEST=0 sigr=4.5 cutoff=5.0 xth=0.700 APUSH=18.0  FPUSH=0.75 SPUSH=0
----------------------------------------------------------------------
 E=64
 IEXC 0 IFUS=11 LIMBAR= 0 JLOWER 0 JUPPER 0 0 0 0 ENERGY1= 0
 V0=70  r0=1.12 D=0.75 Q2=0   CRED=1.0  NOCURV=0 NOPROX=0  IOPT=0
 ITEST=0 sigr=4.5 cutoff=5.0 xth=0.700 APUSH=18.0  FPUSH=0.75 SPUSH=0
----------------------------------------------------------------------
 E=66
 IEXC 0 IFUS=11 LIMBAR= 0 JLOWER 0 JUPPER 0 0 0 0 ENERGY1= 0
 V0=70  r0=1.12 D=0.75 Q2=0   CRED=1.0  NOCURV=0 NOPROX=0  IOPT=0
 ITEST=0 sigr=4.5 cutoff=5.0 xth=0.700 APUSH=18.0  FPUSH=0.75 SPUSH=0
----------------------------------------------------------------------
 E=68
 IEXC 0 IFUS=11 LIMBAR= 0 JLOWER 0 JUPPER 0 0 0 0 ENERGY1= 0
 V0=70  r0=1.12 D=0.75 Q2=0   CRED=1.0  NOCURV=0 NOPROX=0  IOPT=0
 ITEST=0 sigr=4.5 cutoff=5.0 xth=0.700 APUSH=18.0  FPUSH=0.75 SPUSH=0
----------------------------------------------------------------------
 E=70
 IEXC 0 IFUS=11 LIMBAR= 0 JLOWER 0 JUPPER 0 0 0 0 ENERGY1= 0
 V0=70  r0=1.12 D=0.75 Q2=0   CRED=1.0  NOCURV=0 NOPROX=0  IOPT=0
 ITEST=0 sigr=4.5 cutoff=5.0 xth=0.700 APUSH=18.0  FPUSH=0.75 SPUSH=0
----------------------------------------------------------------------
 -1   0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
```

B Detektion der verwendeten Isotope

Folgende Tabelle fasst die γ-Linien und die charakteristischen α-Zerfälle und $\alpha\alpha$-Korrelationen zusammen, die zum Nachweis der verwendeten Isotope benutzt wurden.

Isotop	$t_{1/2}$	Messung	Ereignisart	Zerfalls-Energien
^{95}Zr	64 d	off-line	γ-Zerfall	E_γ=724 keV E_γ=757 keV
^{97}Zr	17 h	off-line	γ-Zerfall	E_γ=508 keV
^{95}Nb	35 d	off-line	γ-Zerfall	E_γ=766 keV
^{97}Nb	74 min	off-line	γ-Zerfall	E_γ=658 keV
^{99}Mo	66 h	on-/off-line	γ-Zerfall	E_γ=182 keV
^{101}Mo	14.6 min	on-line	γ-Zerfall	E_γ=192 keV
^{165}Hf	75 s	on-line	γ-Zerfall	E_γ=179.9 keV
^{166}Hf	6.8 min	on-line	γ-Zerfall	E_γ=78.8 keV
^{167}Hf	2.1 min	on-line	γ-Zerfall	E_γ=315.2 keV
^{169}Hf	3.25 min	on-line	γ-Zerfall	E_γ=492.8 keV
$^{166..170}$Hf	-	on-line	Lu $K_{\alpha 1}$	E_γ=54.1 keV
^{177}Ta	57 h	off-line	γ-Zerfall	E_γ=114 keV
^{179}Ta	665 d	off-line	γ-Zerfall	E_γ=343 keV
^{177,179}Ta	-	off-line	Hf $K_{\alpha 1}$	E_γ=55.8 keV
^{172}W	6.7 min	on-line	γ-Zerfall	E_γ=130.2 keV Eγ=174.9keV Eγ=457.63 keV
^{173}W	7 min	on-line	γ-Zerfall	E_γ=130.2 keV Eγ=174.8 keV Eγ=457.61 keV
^{172,173}W	-	on-line	Ta $K_{\alpha 1}$	E_γ=57.5 keV
^{178}W	22 d	off-line	Ta $K_{\alpha 1}$	E_γ=57.5 keV
^{181}W	121 d	off-line	Ta $K_{\alpha 1}$	E_γ=57.5 keV
^{233}Pa	27 d	off-line	γ-Zerfall	E_γ=300 keV Eγ=312 keV
^{239}Np	56 h	off-line	γ-Zerfall	E_γ=228 keV E_γ=278 keV
^{261}Rf	78 s	on-line	α-Zerfall $\alpha\alpha$-Korr.	E_α=8.1-8.5 MeV E_α2= 8.1-8.5 MeV
^{262}Db	34 s	on-line	α-Zerfall $\alpha\alpha$-Korr.	E_α=8.25-8.6 MeV E_α2= 8.25-8.68 MeV
^{263}Db	27 s	on-line	α-Zerfall $\alpha\alpha$-Korr.	E_α=8.25-8.6 MeV E_α2= 8.25-8.68 MeV
^{265}Sg	7 s	on-line	$\alpha\alpha$-Korr.	E_α1/2= 8.1-8.6 MeV

C Zur Fehlerrechnung

C.1 Allgemeines

Prinzipiell lassen sich Zählraten mit der Poisson-Statistik erfassen. Die analytische Darstellung der Poisson-Verteilung liefert die Wahrscheinlichkeit $P(N)$ des Auftretens eines Messwertes N zu

$$P(N) = \frac{\lambda^N}{N} e^{-\lambda} \tag{40}$$

Der Poisson-Parameter λ entspricht dabei sowohl dem Erwartungswert $E(N)$ als auch der Varianz der Verteilung. Im Grenzfall großer Zählraten kann die Poisson-Verteilung durch eine Gauß-Verteilung angenähert werden. D.h. in diesem Fall entspricht die Varianz der Verteilung σ^2 dem Poisson-Parameter λ. Der statistische Fehler einer (relativ großen) Zählrate kann daher mit $\sigma = \sqrt{N}$ (entsprechend einem Vertrauensintervall von 0.68) angegeben werden.
Im Falle kleiner Ereigniszahlen kann das nicht gelten - es ist leicht ersichtlich, dass einem Messwert von 1 mit der Standardabweichung ± 1 sonst mit 16%iger Wahrscheinlichkeit ein Messwert < 0 entspräche, ein offensichtlich unsinniges Ergebnis.

C.2 Fehler in K_d-Werten bei der Errechung aus kleinen Ereigniszahlen

Die Fehler der K_d-Werte in dieser Arbeit wurden wie folgt bestimmt: Der K_d-Wert ergibt sich aus dem Quotienten der Zählraten in den Fraktionen 1 und 2:

$$K_d = \frac{A_1}{A_2} \tag{41}$$

Wären A_1 und A_2 genügend groß, könnten sie als normalverteilt angenähert werden, besäßen die Zählraten die Standardabweichungen $\sigma_{A1} = \sqrt{A_1}$ bzw. $\sigma_{A2} = \sqrt{A_2}$. Nach dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung ergäbe sich dann

$$\Delta K_d = \sqrt{(\frac{\partial K_d}{\partial A_1}^2 A_1 + \frac{\partial K_d}{\partial A_2}^2 A_2)} = K_d \sqrt{\frac{1}{A_1} + \frac{1}{A_2}} \tag{42}$$

Die Fehler der Zählraten bei kleinen Ereigniszahlen ergeben sich dagegen aus der Regener-Verteilung [Regener51]. Um den Fehler eines Quotienten aus zwei kleinen Zahlen zu erhalten, geht man wie folgt vor [James90]:
Wird ein Ereignis beobachtet, so gehört es entweder zur Menge der “Signalereignisse” (Anzahl $s = A_1$) oder derjenigen der “Referenzereignisse” (Anzahl r= A_2)[25]. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein beobachtetes Ereignis der Menge der Signalereignisse zuzuordnen ist, ist offenbar

$$p = \frac{r}{1+r} \tag{43}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um ein Referenzereignis handelt, beträgt folglich

$$q = 1 - p = \frac{1}{1+r} \tag{44}$$

[25]Streng genommen müsste man hier nach [Swartz68] natürlich auch die Menge der Untergrundereignisse berücksichtigen. Die Binomialverteilung in Gleichung 45 würde in diesem Fall in eine Trinomialverteilung übergehen. In der Praxis der hier beschriebenen Messungen ist der gemessene Untergrund (aus einer mehrere Wochen andauernden Messung ohne Präparate) mit einem Anteil von deutlich weniger als 10% zu veranschlagen, weswegen er für die Errechung der Fehlergrenzen vernachlässigt werden kann.

In einem Experiment, in dem $N = A_1 + A_2$ Ereignisse gemessen werden, folgt die Wahrscheinlichkeit, dass n Signalereignisse vorliegen, der Binomialverteilung

$$f(n,r) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = \binom{N}{n} \left[\left(\frac{r}{1+r}\right)^n \left(\frac{1}{1+r}\right)^{N-n} \right] \tag{45}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass $n < k$ beträgt, ist folglich

$$P(n < k) = \sum_{n=0}^{A_1 - 1} f(n,r) = F(A_1, r) \tag{46}$$

mit

$$F(A_1, r) = \sum_{n=0}^{A_1 - 1} f(n,r) \binom{N}{n} \left[\left(\frac{r}{1+r}\right)^n \left(\frac{1}{1+r}^{N-n}\right) \right] \tag{47}$$

Zur Festlegung der Grenzen eines Vertrauensintervalls von K_d^- bis K_d^+ mit einer Konfidenz von $\beta = 1 - \alpha$ lässt sich benutzen

$$\frac{\alpha}{2} = F(A_1 + 1, K_d^+) \tag{48}$$

bzw.

$$1 - \frac{\alpha}{2} = F(A_1 + 1, K_d^-) \tag{49}$$

Auf diese Art und Weise wurden mit dem Programm `SMERQS` [Brandt99] die Fehlergrenzen der K_d-Werte auf einem Signifikanzniveau von 68% (wenn nicht anders angegeben) errechnet.

Es sei noch bemerkt, dass (auch bei kleinen Ereigniszahlen) eine leichte Abschätzung des Fehlers des K_d-Wertes möglich ist: Mit den beiden Zählraten A_1 und A_2 kann man die obere und untere Grenze des K_d-Wertes annähern durch

$$K_d^+ = \frac{A_1 + \sqrt{A_1}}{A_2 - \sqrt{A_2}} \tag{50}$$

und

$$K_d^- = \frac{A_1 - \sqrt{A_1}}{A_2 + \sqrt{A_2}} \tag{51}$$

Wie folgende Tabelle belegt[26], stimmen diese Werte vor allem bei hohen K_d-Werten nahezu mit den Grenzen des mit `SMERQS` berechneten Intervalls auf einem Signifikanzniveau von 82% ($=\sqrt{0.68}$) überein. Insbesondere bei der üblichen logarithmischen Auftragung der K_d-Werte unterscheiden sich die Fehler beider Methoden nicht merklich.

[26]Die hier angegebenen K_d-Werte sind das bloße Verhältnis der Zählraten A_1 und A_2 und unterscheiden sich folglich von "echten" K_d-Werten durch den fehlenden Volumenkorrekturfaktor, die $\log(K_d)$-Werte weichen also von den "wahren" um einen konstanten Faktor ab

A_1	A_1	A_1/A_2 "K_d"	$\log(K_d)$	$\log(K_d^+)$ Gl.50	$\log(K_d^-)$ Gl.51	β	$log(K_d^+)$ SMERQS	$\log(K_d)^-$ SMERQS
4	4	1	0	0.48	-0.47	0.68	0.32	-0.41
						0.80	0.51	-0.43
9	9	1	0	0.30	-0.30	0.68	0.25	-0.21
						0.82	0.32	-0.28
4	9	0.444	-0.35	0	-0.80	0.68	-0.03	-0.66
						0.82	-0.05	-0.76
9	4	2.25	0.35	0.78	0	0.68	0.70	0.11
						0.82	0.80	0.03
2	27	0.074	-1.13	-0.81	-1.74	0.68	-0.74	-1.58
						0.82	-0.66	-1.74
27	2	13.5	1.13	1.74	0.81	0.68	1.60	0.90
						0.82	1.74	0.81

C.3 Konfidenzintervall des Messwertes "0"

Bei den Versuchen mit Rf auf dem Kationenaustauscher wurde teilweise eine Verteilung auf zwei Fraktionen gemessen, bei denen einer der Messwerte 0 war. In diesen beiden Fällen keine Ereignisse in der 1. Fraktion nachgewiesen; dadurch ergäbe sich rein rechnerisch ein unendlich hoher K_d-Wert.
Um endliche (einzeichenbare) Werte zu erhalten, wurde folgendermaßen vorgegangen: Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Messwert von 0 einem höheren wahren (ganzzahligen) Wert entspricht, ist durch die Poissonverteilung gegeben. Umgekehrt lässt sich berechnen, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass ein bestimmter Messwert überschritten ist. Da die Poisson-Verteilung eine diskrete Verteilung darstellt, ist das nur für ganzzahlige Messwerte möglich.
Bei der Errechnung eines Vertrauensintervalls interessiert dagegen der durchschnittliche Messwert für eine gegebene Wahrscheinlichkeit. Durch eine Monte-Carlo-Simulation wurde nun ermittelt, welche durchschnittliche tatsächliche Anzahl von Ereignissen auf einem Signifikanz-Niveau von 90% noch mit einem Messwert von 0 übereinstimmt ($\approx$2.3 Ereignisse).

C.4 Fehler im K_d-Wert der Homologen der Transactiniden

Im Falle der Bestimmung der Homologen können die Zählraten als so hoch angenommen werden, dass für die einzelnen Messwerte eine Standardabweichung von $\sqrt{N}$ angenommen werden darf. Die statistischen Fehler der batch-Versuche ergeben sich dadurch als so klein, dass sie in den Auftragungen kaum deutlich würden, daher wurde meist auf eine Auftragung verzichtet.
In der Regel sind die rechnerisch sich ergebenden Standardabweichungen der K_d-Werte kleiner als die tatsächlichen Schwankungen der einzelnen Messwerte. Dies weist darauf hin, dass insbesondere bei der Messung mit ARCA systematische Fehler in die Berechnungen eingehen, z.B. Schwankungen der Austauschermenge in den Trennsäulen, unterschiedliche Verluste beim Eindampfen der α-Präparate usw.
Die K_d-Werte der Homologen, sofern sie simultan mit den Transactiniden erzeugt wurden, sind in den Auftragungen mit Fehlerbalken versehen, die die tatsächlichen Schwankungsbreiten der Messwerte wiedergeben (100%-Intervall). Wie aus dem Vergleich mit den (rein statistisch bedingten) Fehlerbalken Transactiniden-K_d-Werte ersichtlich, ist deren Spreizung in der Regel größer als die Schwankung der einzelnen Messwerte der Homologen. Der statistische Fehler stellt bei den üblichen Zählraten die größte Unsicherheit gegenüber allen systematischen Fehlern dar.

D Standardpotenziale

Folgende Standardpotenziale sind für diese Arbeit interessant (entnommen aus [Bard85] und [Hollemann]); die Werte für die Transactiniden sind theoretische Vorhersagen [Pershina99a]). Die Literaturwerte schwanken zum Teil beträchtlich, so wird in [Huuhey93] als Redoxpotenzial für Al -1.677 V angegeben. Im Falle der Verwendung metallischer Reduktionsmittel in Säuren wäre auch zu fragen, inwiefern nascierender Wasserstoff zum negativen Redoxpotential beiträgt.

Reaktion	Standardpotenzial $E_0[V]$
$Zn^0 \rightleftharpoons Zn^{2+}$	-0.76
$H^0 \rightleftharpoons H^+$	-2.1
$Ti^0 \rightleftharpoons Ti^{4+}$	-1.6
$Cr^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+}$	-0.42
$Sm^{2+} \rightleftharpoons Sm^{3+}$	-1.55
$Al^{3+} \rightleftharpoons Al^0$	-1.5
$Mo^{6+} \rightleftharpoons Mo^{3+}$	0.3
$W^{6+} \rightleftharpoons W^{3+}$	-0.2
$Sg^{6+} \rightleftharpoons Sg^{3+}$	-0.46

Es ist zu beachten, dass die angegebenen Werte Normalpotenziale sind, die teils experimentell schwer zugänglich sind.
In realen Lösungen sind die Potenziale noch von Konzentration und pH-Wert abhängig. Näherungsweise wurden diese Effekte vernachlässigt. Die Konzentration geht nur logarithmisch in die Nernstsche Gleichung ein, und bei niedrigem pH-Wert verschieben sich praktisch alle Potenziale mehr oder weniger gleichmäßig zu negativeren Werten.
Mo(VI) und W(VI) werden in saurer Lösung bis zum dreiwertigen Zustand reduziert[Bard85]. Es ist daher zu erwarten, dass Sg(VI) mit Aluminium zu Sg(III) reduziert werden kann.

E Ionenradien

Folgende Tabelle versucht einen Überblick über die Radien einiger Ionen zu geben, die eine Basis für die Diskussion in dieser Arbeit geben. Es ist zu anzumerken, dass es sich bei den Shannon-Prewitt-Radien [Shannon69],[Shannon76] um Kristallradien handelt. Die Radien der polyatomaren Ionen wurden dagegen in einer Born-Haber-Rechnung erhalten [Jenkins79], aber an die Shannon-Prewitt-Radien angepasst [Huuhey93]. Der Wert für Rf^{4+} schliesslich ist das Ergebnis relativistischer Rechnungen [Johnson90]. An anderer Stelle wurden Rechnungen für die Bindungsabstände von MCl_4 (M=Zr, Hf, Rf) publiziert, die auf einen etwas geringeren Ionenradius hindeuten [Varga00]. Weiterhin ist die Vergleichbarkeit insbesondere bei nichtsphärischen Ionen wie HF_2^- sicherlich begrenzt. In jedem Falle geben die Daten einen Eindruck der Größenverhältnisse wieder.

Ion	Koordinationszahl	Radius [pm]
Zr^{4+}	4	73
Zr^{4+}	6	86
Zr^{4+}	8	98
Hf^{4+}	4	72
Hf^{4+}	6	85
Hf^{4+}	8	97
Th^{4+}	6	108
Th^{4+}	8	119
Rf^{4+}	4	79
$[ZrF_6]^{2-}$	-	273
$[HfF_6]^{2-}$	-	271
F^-	4	117
F^-	6	119
Cl^-	6	167
OH^-	4	121
OH^-	6	123
NO_3^-	-	165
HF_2^-	-	158

F Darstellung von zweiwertigem Samarium

Es wurde eine Originalvorschrift aus [Rossmanith79] modifiziert. Die Reaktion zur Darstellung von $SmCl_2$ fand in einer Ar-Atmosphäre statt (Bild 85). Zum Filtrieren wurde die Apparatur im Ar-Gegenstrom geöffnet. 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), $SmCl_3$ (3.00 g) und Naphtalin (1.50 g) vorgelegt. Unter leichtem Rückfluss und Rühren bildete nach wenigen 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. Eine hohe Menge des Produkts blieb 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 entfärbt 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.

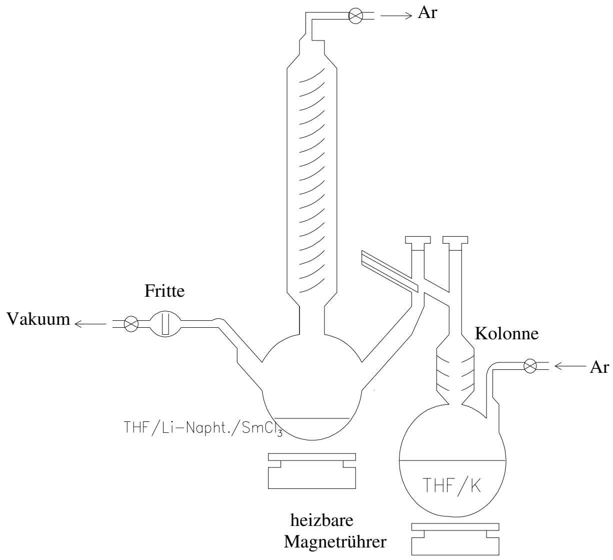

Abbildung 85: Apparatur zur Darstellung von $SmCl_2$

G Verwendete Akronyme

α-HIB
α-Hydroxy-iso-Buttersäure
AIX
Anionenaustauscher (Anionic Ion Exchanger)
AO
Atomorbital
ARCA
Automated Rapid Chemistry Apparatus
CIX
Kationenaustauscher (Cationic Ion Exchanger)
DS-DV
Dirac-Slater Discrete Variational
DVB
Divinylbenzol
GSI
Gesellchaft für Schwerionenforschung
HPLC
High Performance Liquid Chromatography
HSAB-Konzept
Hard/Soft-Acid/Base-Konzept
KC
Institut für Kernchemie der Universität Mainz
KRAUT
Kreisförmige Reduktions-Apparatur zur Unterstützung bei Transactinidenexperimenten
LBL
Lawrence Berkeley Laboratory
LDM
Liquid Drop Model
MCDF
Multi Configuration Dirac-Fock
MIBK
Methyl-iso-Butylketon
MO
Molekülorbital
PIPS
Passivated Ion Implanted Planar Silicon
PSI
Paul Scherrer-Institut
TBP
Tributylphosphat
TiOA
Tri-iso-Octylamin
UNILAC
Universal Linear Accelerator

Literatur

[Adloff93] Adloff, J.P., Guillaumont, R.: *Fundamentals of Radiochemistry*, CRC Press, Boca Raton (1993).

[Ardon59] Ardon, Plane, Journal of the American Chemical Society 81, 3197 (1959)

[Armbruster00] Armbruster, P., The European Physical Journal, A7, 23, (2000)

[Bärnighausen61] Bärnighausen, H., Journal für praktische Chemie, 4. Reihe, 14, 313 (1961)

[Bärnighausen73] Bärnighausen, H., Revue de Chimie Minerale 10, 77 (1973)

[Bard85] Bard, A.J., Parsons, R., Jordan, J., *Standard potentials in Aequeous Solution*, International Union of Pure and Applied Chemistry, (1985)

[Baes76] Baes, C.F., Mesmer, R.E., *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley (1976)

[Bass80] Bass, R., *Nuclear Reactions with Heavy Ions*, Springer Verlag (1980)

[Blann72] GSI version of the code ALICE, Blann, M., Plasil, F.: Phys Rev. Lett.29, 303 (1972).

[Bohr63] Bohr, N., Nature 137, 344 (1963)

[Borg81] Borg, R.J., Dienes, G.J., Journal of Inorganic Nuclear Chemistry 43, 1129 (1981)

[Brandt99] Brandt, S., *Datenanalyse*, Spektrum Verlag, Heidelberg, Berlin (1999)

[Buslaev65] Buslaev, Yu.A., Guestyakova, M.P., Russian Journal of inorganic Chemistry 10, 356 1965

[Bykouskaya65] Bykouskaya, Z.I., Zhurnal Analytika Khimia 20(2), 178 (1965)

[Clifford48] Clifford, A.F., Beachell, H.C., Journal Of The American Chemical Society 70, 2730 (1948)

[Colton69] Colton, R., Canterford, J.H., *Halides of the Second and Third Row Transition Metals*, 110, Wiley, London (1969)

[Cotton75] Cotton, S.A., Hart, F.A., *The Heavy Transition Elements*, 3, Macmillan, London (1975)

[Czerwinski94] Czerwinski, K.R., Gregorich, K.E., Hannink, N.J., Kacher, C.D., Kadkhodayan, B.A., Kreek, S.A., Lee, D.M., Nurmia, M.J., Türler, A., Seaborg, G.T., Hoffman, D.C., Radiochimica Acta 64, 23, 29 (1994)

[Davidovich72] Davidovich, R.L., Levchishina, T.F., Kaidalova, T.A., Sergienko, V.I., Journal of Less-Common Metals 27, 35 (1972)

[Davey78] Davey, D.E., Catrall, R.W., Cardwell, T.J., Magee, R.J., Journal of Inorganic Nuclear Chemistry 40, 1135, 1141 (1978)

[Debye42] Debye, P., Trans. Electrochemical Society 82, 268 (1942)

[Dean67] Dean, P.A.W., Evans, D.F., Journal of the Chemical Society A, 698 (1967)

[Desclaux80] Desclaux, J.-P., Fricke, B., Journal of Physics 41, 943 (1980)

[D'Eye55] D'Eye, R.W.M., Booth, G.W., Journal of Inorganic Nuclear Chemistry, 1, 326 (1955)

[Dressler94] Dressler,R., et al., *Datenkatalog und Spektrensammlung,*, Villigen (1994)

[Dodgen49] Dodgen, H.W., Journal of the American Chemical Society 71, 2600 (1949)

[Dori87] Dori, Z., in in Wilkinson, G. (ed.) *Comprehensive Coodination Chemistry*, Pergamon Press, 3 973, (1987)

[Eberhardt95] Eberhardt, K., Alstad, J., Brüchle, W., Jäger, E., Kling, H.O., Mendel, M., Malmbeck, R., Nähler, A., Omtvedt, J.P., Schädel, M., Schausten, B., Schimpf, E., Skarnemark, G., Tharun, U., Trautmann, N., N. Wiehl, N., in *Institut für Kernchemie Universität Mainz, Jahresbericht 1995*, 9 (1996)

[Eichler00] Eichler, R., Brüchle, W., Dressler, R., Düllmann, Ch., Eichler, B., Gäggeler, H.W., Gregorich, K.E., Hoffman, D.C., Hübener, S., Jost, D.T., Kirbach, U., Laue, C.A., Lavanchy, V.M., Nitsche, H., Patin, J., Piquet, Schädel, M., Shaughnessy, D.A., Strellis, D.A., Taut, S., Tobler, L., Tsyganov, Y.S., Türler, A., Vahle, A., Wilk, P.A., Yakushev, A.B., Nature 407, 63 (2000)

[Fay87] Fay, C.R., in in Wilkinson, G. (ed.) *Comprehensive Coodination Chemistry*, Pergamon Press, 3, 363, (1987)

[Feshbach87] Feshbach, H., Physics Today 11/87 (1987)

[Fricke99] Fricke, B., in: *Heavy Elements and Related New Phenomena*, ed. Greiner, W., Gupta, R.K., World Scientific, Singapore (1999).

[Gäggeler94] Gäggeler, H.W., Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 183, 261 (1994)

[Gäggeler92] Gäggeler, H.W., Jost, D.T., Kovaca, J., Scherer, W.U., Weber, A., Vermeulen, D., Türler, A., Gregorich, K.E., Henderson, R.A., Czerwinski, K.R., Kadkhodayan, B., Lee, D.M., Nurmia, M., Hoffman, D.C., Kratz, J.V., Gober, M.K., Zimmermann, H.P., Schädel, M., Brüchle, W., Schimpf, E., Zvara, I., Radiochimica Acta 57, 93 (1992)

[Ghiorso55] Ghiorso, A., Thompson, S.G., higgins, G.H., Seaborg, G.T., Studier, M.H., Fields, P.R., Fried, S.M., Diamond, H., Mach, J.F., Pyle, G.L., Huizenga, J.R., Hirsch, A., Manning, W.M., Browne, C.I., Smith, H.L., Spence, R.W., Physical Reviews 99, 1048 (1955)

[Ghiorso55a] Ghiorso, A., Harvey, B.G., Choppin, G.R., Thompson, S.G., Seaborg, G.T., Physical Reviews 98, 1518 (1955)

[Ghiorso70] Ghiorso, A., Nurmia, M., Eskola, K., Eskola, P., Physics Letters. 32B, 95 (1970).

[Ghiorso96] Ghiorso, A., Seaborg, G.T., *A Half Century of Synthetic Elements*, (1996)

[Gmelin93] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 44 C 4 (1993)

[Gmelin82] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 39 4a (1982)

[Gober92a] Gober, M.K., Doktorarbeit Universität Mainz (1992)

[Gober92b] Gober, M.K., Kratz, J.V., Zimmermann, H.P., Schädel, M., Brüchle, W., E Schimpf, Gregorich, K.E., Türler, A., Hannink, N.J., Czerwinski, K.R., Kadkhodayan, B., Lee, D.M., Nurmia, M.J., Hoffman, D.C., Gäggeler, H., Jost, D., Kovacs, J., Scherer, W.U., Weber, A., Radiochimica Acta 57, 77 (1992)

[Greenwood88] Greenwood, N.N., Earnshaw, A., *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1055 (1988)

[Gregorich88] gregorich, K.E., Henderson, R.A., Lee, D.M., Nurmia, M.J., Chasteler, R.M., Hall, H.L., Bennett, D.A., Gannett, C.M., Chadwick, R.B., Leyba, J.D., Hoffman, D.C., Herrmann, G., Radiochimica Acta 43, 223 (1988)

[Griffith67] Griffith, W.P., Wickins, T.D., Journal of the Chemical Society A, 675 (1967)

[Günther95] Günther, R., Paulus, W., Andrassy, M., Brüchle, W., Jäger, E., Kratz, J.V., Misiak, R., Nagame, Y., Oura, Y., Schädel, M., Schausten, B., Schimpf, E., Schumann, D., Seibert, A., Wirth, G., Zauner, S., in *Institut für Kernchemie Universität Mainz, Jahresbericht 1995*, 10 (1996)

[Günther97] Günther, R., Dissertation Universität Mainz (1997)

[Guillaumont91] Guillaumont, R., Adloff, J.P., Peneloux, A., Delamoye, P., Radiochimica Acta 54, 1 (1991)

[Guillaumont89] Guillaumont, R., Adloff, J.P., Peneloux, A., Radiochimica Acta 46, 169 (1989)

[Herrmann88] , Angewandte Chemie International Edition English 27, 57 (1988)

[Hofmeister94] Hofmeister, A., Diplomarbeit Universität Mainz, 1994

[Hoffman71] Hoffman, D.C., Lawrence, F.O., Mewerther, J.L., Rourke, F.M., Nature 234, 132 (1971)

[Hoffman93] Hoffman, D.C., Radiochimica Acta 61, 121 (1993)

[Hofmann96] Hofmann, S., Ninov, V., Heßberger, F.P., Armbruster, P., Folger, H., Münzenberg, G., Schött, H.J., Popeko, A.G., Yeremin, A.V., Saro, S., Janik, R., Leino, M., Zeitschrift für Physik A 354, 229 (1996)

[Hollemann] Hollemann, A.F., Wiberg, N., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 185, de Gruyter, Berlin, New York (1985)

[Hubert-Pfalzgraf87] Hubert-Pfalzgraf, L.G., Postel, M., Riess, J.G., in in Wilkinson, G. (ed.) *Comprehensive Coodination Chemistry*, Pergamon Press, 3 585 (1987)

[Huuhey93] Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, R.L., *Inorganic Chemistry* (1993)

[James90] James, F., Roos, M., Nuclear Physics, B 172, 475 (1980)

[Jenkins79] Jenkins, H.D.B., Thakur, K.P., Journal of Chemical Education 56, 576 (1979)

[Johnson90] Johnson, E., Fricke, B., Keller, O.L.,Jr., Nestor, C.W., Jr., Tucker, T.C.: J. Chem. Phys. 93, 8041 (1990).

[Johnson99] Johnson, E., Pershina, V., Fricke, B., Journal of Physical Chemistry A 103, 8458 (1999)

[Kacher96] Kacher, C.D., Gregorich, K.E., Lee, D.M., Watanabe, Y., Kadkhodayan, B., Wierczinski, B., Lane, M.R., Sylwester, E.R, Keeney, D.A., Hendriks, M., Hoffman, D.C., Bilewicz, A.: Radiochimica Acta, 75, 135 (1996).

[Kagan84] Kagan, H.B., Namy, J.L., *Handbook on the Physics and Chemistry or Rare Earths*, ed. Eyring, 525 (1984) 1

[Korkisch89] Korkisch, J., *CRC Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry*, Vol. IV, CRC Press Inc. Boca Raton, 257 , 304 (1989)

[Kratz95] Kratz, J.V., Chemie in unserer Zeit 4/95, 194 (1995)

[Kratz89] Kratz, J.V., Zimmermann, H.P., Scherer, W.U., Schädel, M., Brüchle, W., Gregorich, K.E., Gannett, C.M., Hall, H.L., Henderson, R.A., Lee, D.M., Lezba, J.D., Nurmia, M.J., Hoffman, D.C, Gäggeler, H., Jost, D., Baltensperger, U., Ya Nai-Qi, Türler, A., Lienert, Ch., Radiochimica Acta 48, 121 (1989)

[Kratz99] Kratz, J.V.: in: *Heavy Elements and Related New Phenomena*, ed. Greiner, W., Gupta, R.K., World Scientific, Singapore, 129-193 (1999).

[Kronenberg00] Kronenberg, A., Kratz, J.V., Mohapatra, P.K., Brüchle, W., Jäger, E., Schädel, M., Türler, A., in *Jahresbericht des Instituts für Kernchemie 1999*, 10 (2000)

[Kronenberg00a] Kronenberg, A. et al., Radiochimica Acta, to be submitted

[Langrock99] Langrock, G., Wiehl, N., Kling, H.O., Mendel, M., Tharun, U. Eberhardt, K., Trautmann, N., Kratz, J.V., in *Jahresbericht des Instituts für Kernchemie 1999*, 8 (2000)

[Lieser91] Lieser, K.H., *Einführung in die Kernchemie* (1991)

[Lougheed88] Lougheed, R.W., Moody, K.J., Dougan, R.J., Wild, J.F., Hulet, E.K., Lawrence Livermore National Laboratory, in *Nuclear Chemistry Division Annual Report 1988*, 130 (1989)

[Marcus64] Marcus, R.A., Annual Reviews of Physical Chemistry 15, 155 (1964)

[Meyer-Kuckuck] Meyer-Kuckuck, *Kernreaktionen*

[Mikheev72] N. B. Mikheev, A. N. Kamenskaya, R. A. Dyachkova, I. A. Rumer, N. A. Rozenkevitch, L. N. Auerman, Inorganic Nuclear Chemistry Letters 8, 523 (1972)

[Mikheev85] N. B. Mikheev, B. F. Myasoedov in *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, 347 (1985)

[Moeller73] Moeller, T., in *Comprehensive Inorganic Chemistry* 4, 1 (1973)

[Münzenberg74] Münzenberg, G., International Journal of Mass Spectrometry Ion Physics 14, 363 (1974),

[Münzenberg79] Münzenberg, G., Faust, W., Hofmann, S., Armbruster, P., Güttner, K., Ewald, H., Nuclear Instruments and Methods 161, 65 (1979)

[Newton75] Newton, T.W., *The Kinetics of the Oxidation-Reduction Reactions of Uranium, Neptunium, Plutonium and Americium in Aequeous Solutions*, US Energy Research and Development Administration (1975)

[Ninov99a] Ninov, V., Gregorich, K.E., in *ENAM98*, ed. Sherrill, B.M., Morrissey, D.J., Davids, C.N., AIP, Woddbury, 704, (1999)

[Ninov99b] Ninov, V., Gregorich, K.E., Loveland, W., Ghiorso, A., Hoffman, D.C., Lee, D.M., Nitsche, H., Swiatecki, W.J., Kirbach, U.W., Laue, C.A., Adams, J.L., Patin, J.B., Shaughnessy,D.A., Strellis, D.A., Wilk, P.A., Physical Review Letters <u>83</u> 1104 (1999)

[Oganessian99a] Oganessian, Yu.Ts., Yeremin, A.V., Popeko, A.G., Bogomolov, S.L., Buklanov, G.V, Chelnokov, M.L., Chepigin, V.I., Gikal, B.N., Gorshkov, V.A., Gulbekian, G.G., Itkis, M.G., Kabachenko, A.P., Lavrentev, A.Yu., Malyshev, O.N., Rohac, J., Sagaidak, R.N., Hofmann, S., Sarro, S., Giardina, G., Morita, K., Nature <u>400</u>, 242 (1999)

[Oganessian99b] Oganessian, Yu.Ts., Utyonkov, V.K., Lobanov, Yu.V., Abdullin, F.Sh., Polyakov, A.N., Shirokovsky, I.V., Tsyganov, Yu.S., Gulbekian, G.G., Bogomolov, S.L., Gikal, B.N., Mezentsev, A.N., Iliev, S., Subbotin, V.G., Sukhov, A.M., Buklanov, G.V, Subotic, K., Itkis, M.G., Moody, K.J., Wild, J.F., Stoyer, N.J., Stoyer, M.A., Lougheed, R.W., Physical Review Letters <u>83</u>, 3154 (1999)

[Paulus97] Paulus, W., Dissertation Universität Mainz, 1997

[Paulus99] Paulus, W., Kratz, J.V., Strub, E., Zauner, S. Brüchle, W., Pershina, V., Schädel, M., Schausten, B., Adams, J.L., Gregorich, K.E., Hoffman, D.C.,Lane, M.R., Laue, C., Lee, D.M., McGrath, C.A., Shaughnessy, D.K., Strellis, D.A., Sylwester, E.R., Radiochimica Acta <u>84</u>, 69 (1999)

[Paulus98] Paulus, W., Kratz, J.V., Strub, E., Zauner, S. Brüchle, W., Pershina, V., Schädel, M., Schausten, B., Adams, J.L., Gregorich, K.E., Hoffman, D.C.,Lane, M.R., Laue, C., Lee, D.M., McGrath, C.A., Shaughnessy, D.K., Strellis, D.A., Sylwester, E.R., Journal of Alloys and Compounds <u>271-273</u>, 292 (1998)

[Pearson63] Pearson, R.G.: J. Am. Chem.Soc. <u>85</u>, 3533 (1963).

[Pershina94] Pershina, V., Fricke, B., Kratz, J.V., Ionova, G.V., Radiochimica Acta <u>64</u>, 37 (1994)

[Pershina96] Pershina, V.G., Chemical Reviews <u>96</u>, 1977 (1996)

[Pershina98a] Pershina, V., Radiochimica Acta <u>80</u>, 65 (1998)

[Pershina98b] Pershina, V., Radiochimica Acta <u>80</u>, 75 (1998)

[Pershina99a] Pershina, V., Johnson, E., Fricke, B., Journal of Physical Chemistry <u>A 103</u>, 8463 (1999)

[Pershina99b] Pershina., V., in: *Heavy Elements and Related New Phenomena*, ed. Greiner, W., Gupta, R.K., World Scientific, Singapore (1999).

[Pershina99c] Pershina, V., Bastug, T., Radiochimica Acta <u>84</u>, 79 (1999)

[Pershina00] Pershina, V., persönliche Mitteilung

[Pfrepper98] Pfrepper, G., Pfrepper, R., Krauss, D., Yakushev, A.B., Timokhin, S.N., Zvara, I.: Radiochimica Acta <u>80</u>, 7 (1998).

[Posledni94] Posledni, A., Paulus W., Kratz, J.V., Schädel, M., Zauner, S., in *Institut für Kernchemie Universität Mainz, Jahresbericht 1994*, 1 (1995)

[Pyykkö88] Pyykkö, P., Chemical Reviews 88, 563 (1988)

[Regener51] Regener, V.H., Physical Reviews 84, 161 (1951)

[Reisdorf81] Reisdorf, W.: Zeitschrift für Physik A - Atoms and Nuclei 300, 227 (1981)

[Rossmanith79] Rossmanith, K., Monatshefte Chemie 110, 109 (1979)

[Salot68] Salot, S. J., Warf, C., Journal Of The American Chemical Society 90, 1932 (1968)

[Schädel89] Schädel, M., Brüchle, W., Jäger, E., Schimpf, E., Kratz, J.V., Scherer, U.W., Zimmermann, P., Radiochimica Acta 48, 48, 171 (1989).

[Schädel92] Schädel, M., Brüchle, W., Schimpf, E., Zimmermann, H.P., Gober, M.K., Kratz, J.V., Trautmann, N., Gäggeler, H.W., Jost, D., Kovacs, J. Scherer, W.U., Weber, A., Gregorich, K.E., Türler, A., Czerwinski, K.R., Hannink, N.J, Kadhodayan, B., Lee, D.M., Nurmia, M.J., Hoffman, D.C., Radiochimica Acta 57, 85 (1992)

[Schädel95a] Schädel, M., Alstad, J., Andrassy, M., Brüchle, W., Dressler, R., Eberhardt, K., Eichler, B., Fricke, B., Gäggeler, H.W., Gärtner, M., Günther, R., Gregorich, K.E., Heimann, R., Hoffman, D.C., Hübener, S., Jäger, E., Jost, D.T., Kadkhodayan, B., Kratz, J.V., Lee, D.M., Malmbeck, R., Mendel, M., Misiak, R., Nähler, A., Nagame, Y., Omtvedt, J.P., Oura, Y., Paulus, W., Pershina, V., Rocker, F., Schausten, B., Schimpf, E., Schumann, D., Seibert, A., Skarnemark, G., Sylwester, E., Taut, S., Timokhin, S., Tharun, U., Thörle, P., Trautmann, N., Türler, A., Wiehl, N., Wierczinski, B., Wirth, G., Yakuschew, A., Zauner, S., Institut für Kernchemie Universität Mainz, Jahresbericht 1995, 11 (1996)

[Schädel95b] Schädel, M., Radiochimica Acta 70/71, 207 (1995)

[Schädel97a] Schädel, M., Brüchle, W., Dressler, R., Eichler, B., Gäggeler, H.W., Günther, R., Gregorich, K.E., Hoffman, D.C., Hübener, S., Jost, D.T., Kratz, J.V., Paulus, W., Schumann, D., Timokhin, S., Trautmann, N., Türler, A., Wirth, G., Yakushev, A.: Nature 388, 55 (1997).

[Schädel97b] Schädel, M., Brüchle, W., Dressler, R., Eichler, B., Gäggeler, H.W., Schausten, B., Schimpf, E., Jäger, E., Wirth, G., Günther, R., Kratz, J.V., Paulus, W., Seibert, A., Thörle, P., Trautmann, N., Zauner, S., Schumann, D., Andrassy, M., Misiak, R., Gregorich, K.E., Hoffman, D.C., Lee, D.M., Sylwester, E.R., Nagame, Y., Oura, Y.: Radiochimica Acta 77, 149 (1997).

[Schädel98] Schädel, M., Brüchle, W., Pershina, V., Schausten, B., Wirth, G., Paulus, W., Günther, R., Eberhardt, K., Kratz, J.V., Seibert, A., Strub, E., Thörle, P., Trautmann, N., Waldek, W., Zauner, S., Schumann, D., Kirbach, U., Kubica, B., Misiak, R., Nagame, Y., Gregorich, K.E., Radiochimica Acta 83, 163 (1998)

[Scherer88] Scherer, W.U., Kratz, J.V., Schädel, M., Brüchle, W., Gregorich, K.E., Henderson, R.A., Lee, D.M., Nurmia, M., Hoffman, D.C., Inorganica Chimica Acta 146, 249 (1988)

[Scherer89] Scherer, W.U., Dissertation Universität Mainz, GSI-Report 89-19 (1989)

[Schmitt60] Schmitt, R.H., Grove, E.L., Brown, R.D., Journal of the American Chemical Society 82, 5292 (1960)

[Schumann97] Schumann, D., private Mitteilung

[Seaborg93] Seaborg, G.T., Radiochimica Acta 61, 115 (1993)

[Seaborg90] Seaborg, G.T., Loveland, W.D., *The Elements Beyond Uranium*, John Wiley and Sons (1990)

[Shannon69] Shannon, R., Prewitt, C.T., Acta Crystallographica, B 25, 925 (1969).

[Shannon76] Shannon, R.D., Acta Crystallographica, A 32, 751 (1976).

[Shiptrap] *Joint Workshops on New Projects for Atomic Physics at GSI and Experiments after SHIP and Nuclear Physics at the ESR*

[Smolanczuk99] Smolanczuk, R., Physical Reviews C59, 2634 (1999)

[Spitzin17] Spitzin, V.I., Journal of the Russian Physical Chemistry Society 49, 357 (1917)

[Strub97] Strub, E., Diplomarbeit Universität Mainz (1997)

[Strub97a] Strub, E., Paulus, W., Kratz, J.V., in *Jahresbericht des Instituts für Kernchemie 1996*, 2 (1997)

[Strub98a] Strub, E., Brüchle, W., Eichler, B., Gäggeler, H.W., Glatz, J.P., Grund, A., Gärtner, M., Jäger, E., Jost, D., Kirbach, U., Kratz, J.V., Kronenberg, A., Nagame, Y., Schädel, M., Schausten, B., Schimpf, E., Schumann, D., Thörle, P., Tsukada, K., Türler, A., Zauner, S., in *Jahresbericht des Instituts für Kernchemie 1997*, 8 (1998)

[Strub98b] Strub, E., Brüchle, W., Gäggeler, H.W., Gärtner, M., Jäger, E., Jost, D., Kratz, J.V., Schädel, M., Schausten, B., Schimpf, E., Türler, A., in *Jahresbericht des Instituts für Kernchemie 1997*, 12 (1998)

[Strub99a] Strub, E., Brüchle, W., Eichler, B., Gäggeler, H.W., Glatz, J.P., Grund, A., Gärtner, M., Jäger, E., Jost, D., Kirbach, U., Kratz, J.V., Kronenberg, A., Nagame, Y., Schädel, M., Schausten, B., Schimpf, E., Schumann, D., Thörle, P., Tsukada, K., Türler, A., Zauner, S., in *Jahresbericht des Instituts für Kernchemie 1998*, 12 (1999)

[Strub99b] Strub, E., Brüchle, W., Gäggeler, H.W., Gärtner, M., Jäger, E., Jost, D., Kratz, J.V., Kronenberg, A., Li, Z., Schädel, M., Schausten, B., Schimpf, E., Türler, A., in *Jahresbericht des Instituts für Kernchemie 1998*, 13 (1999)

[Strub00a] Strub, E., Kratz, J.V., Kronenberg, A., Nähler, A., Thörle, P., Zauner, S., Brüchle, W., Jäger, E., Li, Z., Schädel, M., Schausten, B., Schimpf, E., Schumann, D., Kirbach, U., Jost, D., Türler, A., Gäggeler, H.W., Asai, M., Nagame, Y., Sakara, M., Tsukada, K., Glatz, J.P., in *Jahresbericht des Instituts für Kernchemie 1999*, 11 (2000)

[Strub00b] Strub, E., Kratz, J.V., Brüchle, W., Jäger, E., Schädel, M., Schausten, B., Schimpf, E., in *Jahresbericht des Instituts für Kernchemie 1999*, 12 (2000)

[Strub00c] Strub, E., Kratz, J.V., Kronenberg, A., Nähler, A., Thörle, P., Zauner, S., Brüchle, W., Jäger, E., Schädel, M., Schausten, B., Schimpf, E., Zongwei Li, Kirbach, U., D. Schumann, D., Jost, D., A. Türler, A., Asai, M., Nagame, Y., Sakama, M., Tsukada, K., Gäggeler, H.W., Glatz, J.P. Radiochimica Acta 88, 265 (2000)

[Swartz68] Swartz, M.L., Nuclear Instruments and Methods A277, 608 (1968)

[Swiatecki72] Swiatecki, W.J., Bjørnholm, S.B., Physical Reports 4C, 325 (1972)

[Sykes87] Sykes, A.G., in Wilkinson, G. (ed.) *Comprehensive Coodination Chemistry*, Pergamon Press, 3 1229, (1987)

[Szeglowski90] Szeglowski, Z., Bruchertseifer, H., Domanov, V.P., Gleisberg, B., Guseva, L.J., Hussonnois, M., Tikhomirova, G.S., Zvara, I., Oganessian, Yu. Ts., Radiochimica Acta 51, 71 (1990).

[Thompson50] Thompson, S.G., Ghiorso, A., Seaborg, G.T., Physical Reviews 77, 838 (1950)

[Thompson50a] Thompson, S.G., Street, K., Ghiorso, A., Seaborg, G.T., Physical Reviews 78, 298 (1950)

[Thompson67] Thompson, R.C., Sullivan, J.C., Journal of the American Chemical Society 89, 1089 (1967)

[Türler97] Türler, A., Dressler, R., Eichler, B., Gäggeler, H.W., Jost, D.T., Schädel, M., Brüchle, W., Gregorich, K.E., Trautmann, N., Taut, S., Physical Reviews C 57, 1648 (1998).

[Varga00] Varga, S., Fricke, B., Hirata, M., Bastug, T., Pershina, V., Fritzsche, S., Journal of Physical Chemistry A 104, 6495 (2000)

[Wadhwani52] Wadhwani, T.K., Journal of the Indian Institute of Sciences 34, 123 (1952)

[Wilkins91] Wilkins, R.G., *Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Compounds*, 257 (1991)

[Yeremin94] Yeremin, A.V., Andreyev, A.N., Bogdanov, D.D., Ter-Akopian, G.M., Chepigin, V.I., Gorshkov, V.A., Kabachenko, A.P., Malyshev, O.N., Popeko, A.P., Sagaidak, R.N., Sharo, S., Voronkov, E.N., Trarnenko, A.V., Lavrentjev, A. Yu., Nuclear Instruments and Methods, A350, 608 (1994)

[Zimmermann93] Zimmermann, H.P., Gober, M.K., Kratz, J.V., Schädel, M., Brüchle, W., Schimpf, E., Gregorich, K.E., Türler, A., Czerwinski, K.R., Hannink, N.J., Kadkhodayan, B., Lee, D.M., Nurmia, M.J., Hoffman, D.C., Gäggeler, H. W., Jost, D., Kovacs, J., Scherer, W.U., Weber, A., Radiochimica Acta 60, 11 (1993)

[Zimmermann92] Zimmermann, H.P., Dissertation Universität Mainz, GSI-Report 92-04 (1992)

[Zuckerman86] J. J. Zuckerman (ed.), *Inorganic Reactions and Methods*, Vol. 15, 1 (1986)

[Zweidorf00] Zweidorf, A. v., Angert, R., Brüchle, W., Jäger, E., Kratz, J.V., Kronenberg, A., Langrock, G., Zongwei Li, Schädel, M., Schausten, B., Schimpf, E., Steil, E., Strub, E., Trautmann, N., Wirth, G., in *Jahresbericht des Institus für Kernchemie der Universität Mainz 1999*, 16 (2000)

Danksagungen

Der Gesamtdank D_g, den ich auszurichten habe, lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$D_g = K_k + \int_{t=1996}^{2000} \frac{\left(\sum_{dies}^{jenes} U_e(t) + U_r(t) + U_a(t)\right)}{\exp^{-G(t)}} + P_s(t)dt$$

Dabei bedeuten

$$K_k$$

die Kaffeerundenkonstante,

$$U_e(t) =$$

$$U_e(JK, AK, GL, MS, WB, ES, GS, GW, PT, AZ, UR, AN, SZ, t) + P(SS, SW, t)$$

Unterstützung bei Experimenten als Summe aus dem Beamtimesummanden U_b dem Praktikantenkoeffizient P,

$$U_r(t) = U_r(t) + U_t(t) = U_r(NW, MM, VP, t) + R_t \cdot U_e(t) + K_w$$

Unterstützung mit Rat und Tat; R_t ist dabei der Rat/Tat-Quotient und K_w die Werkstattskorrektur,

$$G(t) = P_u \cdot U_r(t) + G(CW, AM, AS, BK, KE, MR, RH, OS, CG, t)$$

die Gesprächsfunktion, die mit Hilfe des Unterhaltsamkeitsterms P_u erhalten wird,

$$U_a(t) = U_a(LK, t)$$

in den bisherigen Summanden nicht erfasste allgemeine Unterstützung und

$$P_s(t) = \sum_{A}^{Z} G_l(ES)$$

den Schluderparameter, der durch die Summe über meine Gedächtnislücken dargestellt werden kann. Die Zweibuchstabenkürzel folgen den allgemeinen Konventionen bei Strahlzeiten. Alle Summanden tragen positives Vorzeichen.