KERNPHYSIK

Ein Platz für Schwergewichte

Passen die superschweren Elemente mit ihren chemischen Eigenschaften auf die Plätze, die für sie im Periodensystem reserviert sind?

Matthias Schädel und Andreas Türler

Modernen Alchemisten gleich haben Forscher in den vergangenen Jahrzehnten das Periodensystem wiederholt um neue Elemente erweitert. Obwohl sich in den Experimenten immer höchstens ein einzelnes Atom der superschweren Elemente befindet, das innerhalb von Sekunden zerfällt, ist es gelungen, chemische Verbindungen zu erzeugen und zu untersuchen.

Als der russische Chemiker Dimitrij Iwanowitsch Mendelejew 1896 mit dem Periodensystem der Elemente das Grundgebäude der Chemie schuf, kannte er 63 chemische Elemente. Jedem Element – aus heutiger Sicht festgelegt durch die Anzahl der Protonen im Atomkern (Kernladungs- oder Ordnungszahl) – ist darin ein fester Platz zugeordnet, der sehr viel über die chemischen Eigenschaften dieses Elements aussagt. Daher bildete das Periodensystem für etwa 60 Jahre die entscheidende Landkarte bei der Suche nach neuen Elementen. Als Kernchemiker um den Nobelpreisträger Glenn T. Seaborg[1] 1955 in Berkeley, Kalifornien, das Element 101 erreichten, gelang es Gregory Choppin aufgrund der vorhergesagten chemischen Eigenschaften, dieses Mendelevium (Md) chemisch abzutrennen. Der beobachtete radioaktive Zerfall von insgesamt nur sieben Atomen des Isotops ^{256}Md reichte aus, um das neue Element nachzuweisen.

Prinzipiell enthielt dieses Experiment schon alle wesentlichen Bausteine der modernen Chemie superschwerer Elemente [1, 2]:

- einen Beschleuniger, der die Synthese eines schweren Elements durch Fusion zwischen einem Ionenstrahl und einem geeigneten Targetmaterial erlaubt,
- ein Targetmaterial, das als Transuran-Element vorher auch schon künstlich erzeugt wurde (^{253}Es beim Experiment von Seaborgs Gruppe),
- die Rückstoßtechnik, bei der die produzierten Atome aus dem Targetmaterial herausfliegen und in geeigneter Weise in einer Metallfolie oder einem Gas gestoppt werden,
- ein Trennverfahren, um unerwünschte Nebenprodukte der Kernreaktion abzutrennen und die chemischen Eigenschaften des Elements aufzuzeigen – z. B. durch eine charakteristische Zeit, innerhalb der das Element eine chromatographische Säule unter vorgegebenen Bedingungen passiert hat,
- ein Nachweissystem, das den radioaktiven Zerfall einzelner Atome der schwersten Elemente registriert – in der Regel α-Zerfall mit einer charakteristischen α-Energie oder die unspezifischere Spontanspaltung.

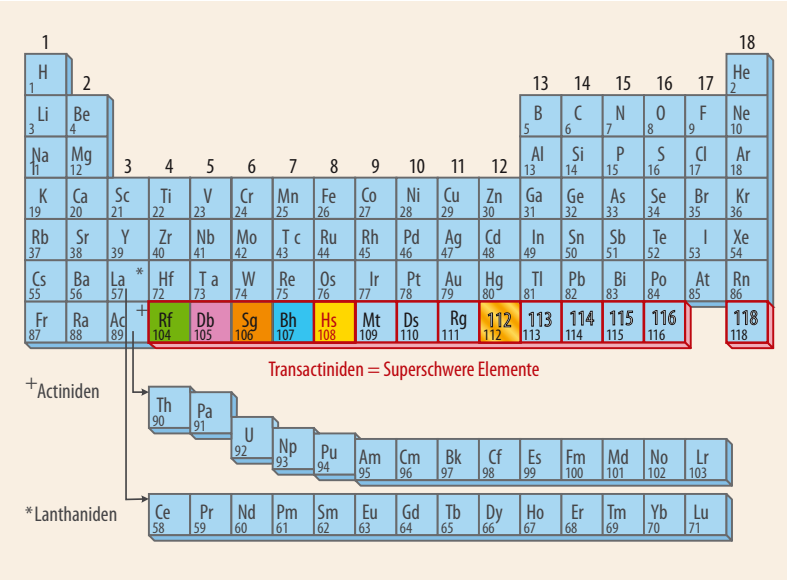

Abb. 1 Das Periodensystem der Elemente mit den superschweren Elementen.

In den vergangenen 50 Jahren ist das Periodensystem vorwiegend durch kernphysikalische Methoden wiederholt angewachsen [3]. Heute umfasst es alle Elemente von Wasserstoff bis zum Element 118, mit Ausnahme von Element 117 [4] (**Abb. 1**). In langwierigen Verfahren haben die International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP) und die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) bisher nur die Elemente bis zur Kernladungszahl 112 offiziell als entdeckt anerkannt. Die sog. Transactiniden folgen auf Lawrencium (Lr, $Z = 103$). Beginnend mit Element 104, Rutherfordium (Rf) sind dies Dubnium (Db), Seabor-

KOMPAKT

- Von superschweren Elementen kann man ab Rutherfordium mit Ordnungszahl 104 sprechen.
- Experimente mit Transactiniden zeigen, dass das chemische Verhalten stark von dem abweichen kann, was eine einfache Extrapolation innerhalb einer Gruppe des Periodensystems ergeben würde.
- Da relativistische Effekte mit dem Quadrat der Ordnungszahl wachsen, spielen diese bei superschweren Elementen eine besonders ausgeprägte Rolle.
- Erstaunlicherweise sind sogar Vorhersagen über die makroskopischen Eigenschaften von HsO_4 möglich, ohne dass voraussichtlich je ein Chemiker über wägbare Mengen dieser Substanz im Labor verfügen wird.

1) Seaborg hat das Konzept der *actinides* (deutsch: Actinoiden oder Actiniden) in das Periodensystem eingeführt.

Dr. Matthias Schädel, Kernchemie, GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH, Planckstr. 1, 64291 Darmstadt; **Prof. Dr. Andreas Türler**, Institut für Radiochemie, TU München, Walther-Meissner-Str. 3, 85748 Garching

© 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 1617-9437/09/0606-35

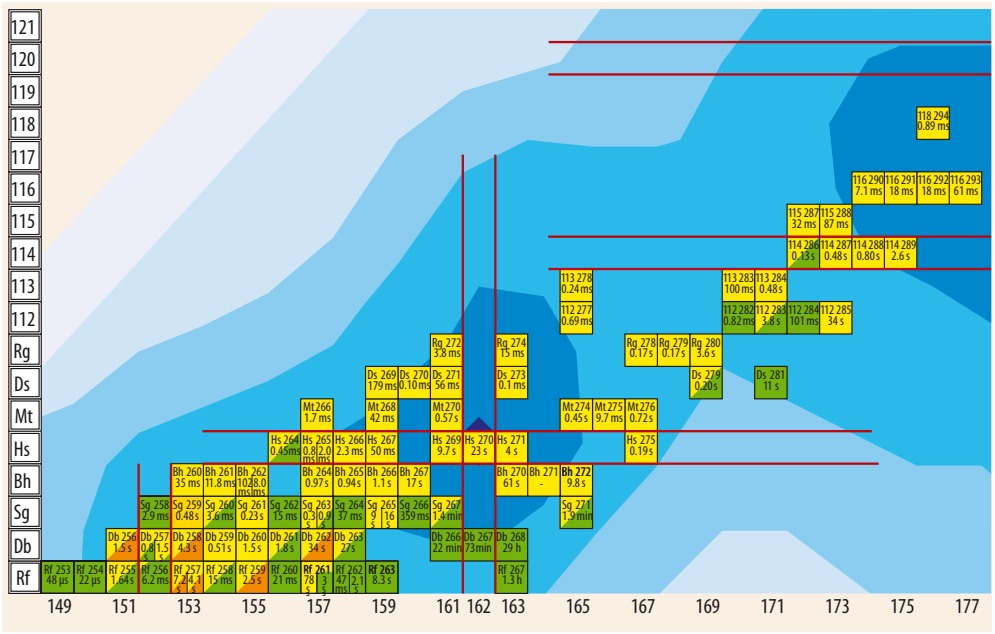

Abb. 2 Die Nuklidkarte der Transactiniden ($Z \geq 104$), aufgetragen sind vertikal die Kernladungszahl und horizontal die Neutronenzahl. In Analogie zur Karlsruher Nuklidkarte [5] steht gelb für α-Zerfall (Emission eines He-Kerns), orange für Elektroneneinfang und grün für Spontanspaltung. Rote Linien deuten Schalen an. Die Intensität der unterlegten blauen Farbe markiert die Stärke der Schalenstabilisierung, die Zahlen geben die Halbwertszeit an.

gium (Sg), Bohrium (Bh), Hassium (Hs), Meitnerium (Mt), Darmstadtium (Ds) und Roentgenium (Rg). Alle Isotope dieser Elemente sind radioaktiv und zerfallen nach recht kurzer Zeit (**Abb. 2**).

Aber welche dieser Elemente verdienen nun das Prädikat superschwer? Die Antwort auf diese Frage hat sich im Laufe der Zeit gewandelt. Da Schalenabschlüsse bei „magischen Zahlen" von Protonen und Neutronen den Kern zusätzlich stabilisieren, wurden bereits in den Sechzigerjahren Schalenmodellrechnungen durchgeführt. Diese sagten im Gebiet um Element 114 eine damals weitab liegende Insel der Stabilität mit superschweren Elementen vorher, die von einer tiefen See nuklearer Instabilität umgeben sein sollte.

Im März 1984 entdeckten Gottfried Münzenberg und Mitarbeiter bei der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt das Element 108. Damit zeichnete sich immer klarer ab, dass es die einsam liegende Insel nicht gibt, sondern dass flache Sandbänke und Riffe eine Brücke zu dieser Insel schlagen. Heute wissen wir, dass neben einer Insel relativer Stabilität um $Z = 114$ (evtl. auch $Z = 120$ oder 126) und $N = 184$, die schalenstabilisierte sphärische Kerne bilden, eine weitere Region von schalenstabilisierten deformierten Kernen existiert, deren Zentrum mit $Z = 108$ und $N = 162$ beim doppelt-magischen Kern $^{270}_{108}Hs_{162}$ liegt. Dieses Nuklid wird uns bei der Betrachtung der chemischen Eigenschaften wieder begegnen. Mit dem heutigen Wissen lässt sich somit keine scharfe Grenze

SYNTHESE SUPERSCHWERER ELEMENTE

Um in einer Fusionsreaktion **Projektil-** und **Targetkern** zu einem neuen, schweren Kern zu verschmelzen, müssen diese einander so nahe kommen, dass die abstoßenden Coulomb-Kräfte der positiv geladenen Kerne überwunden und die anziehenden Kernkräfte wirksam werden. Durch eine geeignete Kollisionsgeschwindigkeit entsteht dabei ein **Compoundkern** aller Nukleonen von Projektil und Target. Daneben spielen allerdings auch andere Faktoren eine wichtige Rolle. Bedingt durch die Änderung der Bindungsverhältnisse im Compoundkern gegenüber den Ausgangskernen wird eine meist positive „innere" Energie frei. Leider lässt sich diese unerwünschte Anregungsenergie, die von den gewählten Reaktionspartnern abhängt, nicht durch das Absenken der Projektilenergie reduzieren, da unterhalb der Coulomb-Barriere kaum noch Fusionsreaktionen stattfinden. Bei der Bildung des Compoundkerns ^{274}Hs aus der Fusion

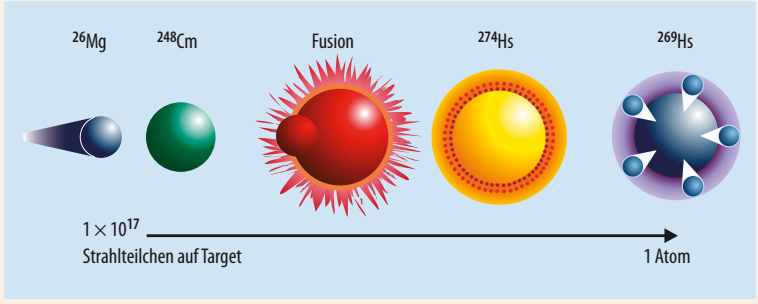

Abb. i *Bei der Fusion von ^{26}Mg mit ^{248}Cm entsteht zunächst der angeregte Compoundkern ^{274}Hs und nach Emission von fünf Neutronen der Verdampfungsrestkern ^{269}Hs.*

von ^{26}Mg und ^{248}Cm (**Abb.**) beträgt die Anregungsenergie 30 bis 50 MeV und liegt somit weit oberhalb der 7 MeV hohen Spaltbarriere von ^{270}Hs. Bei der Abkühlung gehen deshalb die meisten Compoundkerne sofort wieder durch Spaltung in zwei Fragmente verloren (nicht gezeigt in der **Abb.**). In viel selteneren Fällen kann der Kern seine Anregungsenergie durch schrittweise Emission von Neutronen um jeweils etwa 10 MeV erniedrigen. Da die Neutronenemission aber in jedem Schritt mit der dominanten Spaltung konkurriert, entsteht aus einem Compoundkern nur sehr selten der gewünschte Verdampfungsrestkern eines superschweren Elements. Die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von ^{269}Hs aus ^{274}Hs beträgt etwa 10^{-9}.

 © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

zu den superschweren Elementen ziehen. Es gibt aber gute Argumente, ab Rutherfordium ($Z = 104$) von superschweren Elementen zu sprechen; rein zufällig beginnen damit auch die Transactiniden. Im Wesentlichen basieren diese Argumente darauf, dass man nur dann von einem Element sprechen sollte, wenn es wenigstens so lange lebt, dass sich eine chemische Bindung ausbilden kann. Diese Zeit beträgt etwa 10^{-14} s. Dass die Lebensdauern für alle Atomkerne ab $Z = 104$ um viele Größenordnungen darüber liegen, verdanken diese allein Schaleneffekten, die auch schon bei leichteren Elementen den Kern stabilisieren, aber ab Element 104 dominieren. Kernmodelle, die diese Schalenstabilisierung nicht enthalten, sagen hingegen kürzere Lebensdauern vorher. Superschwere Elemente können also nur aufgrund von Schaleneffekten existieren.

Im Gegensatz zu früher geht es für die Kernchemiker heute oft nicht mehr darum, die vorhergesagten chemischen Eigenschaften neuer Elemente zu nutzen, um sie abzutrennen. Stattdessen lautet die zentrale Frage heute: Passen die superschweren Elemente mit ihren chemischen Eigenschaften tatsächlich auf die für sie reservierten Plätze im Periodensystem und in dessen empirischen Systematiken? Weit darüber hinaus gehen die Fragen, wie die zunehmend starken relativistischen Effekte die chemischen Eigenschaften superschwerer Elemente verändern [6, 7] und wie gut moderne relativistische Atom- und Molekülrechnungen und experimentelle Beobachtungen übereinstimmen.

Diese Fragen lassen sich nur beantworten, wenn es gelingt, die superschweren Elemente chemisch zu charakterisieren. Damit gehen jedoch zwei schier unüberwindbare Probleme einher: Zum einen nehmen die Produktionsraten zu den schwereren Elementen hin ständig ab. Während sich etwa zwei bis drei Rf-Isotope pro Minute produzieren lassen, sind es bei Sg ($Z = 106$) nur wenige Atome pro Stunde und bei Hs ($Z = 108$) sogar nur noch etwa zwei Atome pro Tag (**Infokasten** „Synthese …“). Leider ist in dem statistischen Prozess der Produktion nie bekannt, wann ein einzelnes Atom entsteht. Zum anderen nimmt mit zunehmender Kernladungszahl auch die Lebensdauer der Atome ab. Trotz dieser für Chemiker extremen Bedingung, immer nur ein einzelnes Atom für eine chemische Reaktion vorliegen zu haben, das innerhalb von Sekunden wieder zerfällt, ist es gelungen, Einblicke in die Chemie einiger superschwerer Elemente zu erhalten. Beispielhaft möchten wir über die von großen internationalen Kollaborationen bei GSI in Darmstadt durchgeführten Untersuchungen von Seaborgium in wässriger Lösung [8] bzw. von Hassium in der Gasphase [9–11] berichten.

Schwergewicht im Wasser

Aufgrund seiner Position in Gruppe 6 des Periodensystems sollte sich Seaborgium wie die darüber angeordneten leichteren Elemente (Homologe) Cr, Mo und W verhalten und z. B. Oxyhalogenide bilden. Die

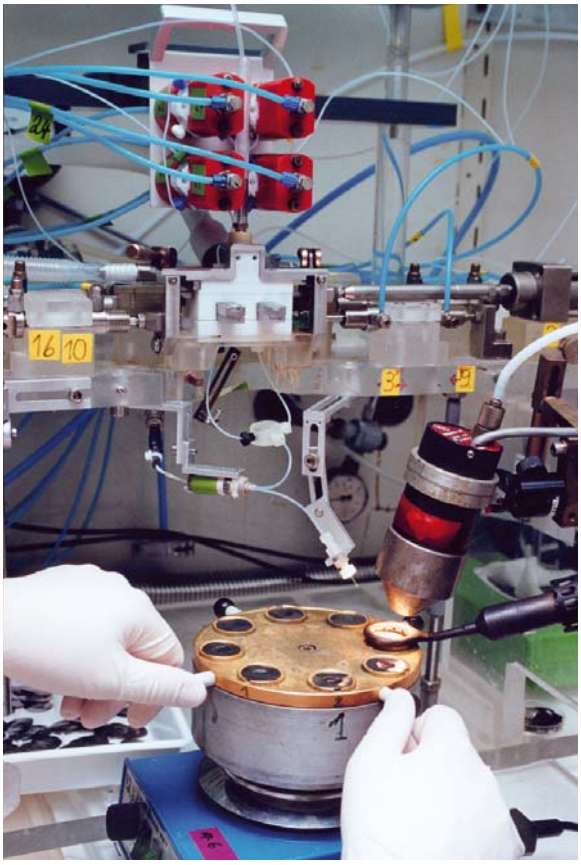

Abb. 3 Der zentrale Teil der Apparatur ARCA ist der weiße Block mit zwei herausragenden Magazinen, die je 20 chromatographische Säulen enthalten. Pneumatisch betriebene Ventile (rote Zylinder) steuern die Fließrichtung der Lösungen. Die gewünschten Fraktionen werden auf runde Ta-Scheiben aufgesprüht und mit heißem He aus der ringförmigen Düse und einer IR-Lampe eingedampft, sodass ein trockenes Messpräparat für die α-Spektroskopie entsteht.

Chromatographie erlaubt es, dies zu überprüfen. Dazu wurden am Beschleuniger UNILAC der GSI durch Bestrahlen eines ^{248}Cm-Targets mit ^{22}Ne zunächst einzelne ^{265}Sg-Atome erzeugt, deren Halbwertszeit 16 s beträgt. In einer kleinen, mit Gas gefüllten Kammer stoppen sie und lagern sich an KCl-Cluster an, die im Gas mitfliegen und sie zum Instrument ARCA (Automated Rapid Chemistry Apparatus) transportieren [1, 2] (**Abb. 3**). Dort löst eine Salpetersäure-Flusssäure-Mischung die Cluster nach einer kurzen Sammelzeit auf. Die Lösung wird durch eine sehr kleine chromatographische Säule gepumpt, die mit einem Kationenaustauscher gefüllt ist. In Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass die Säule sechswertige Mo- und W-Ionen innerhalb von zehn Sekunden praktisch vollständig und ausschließlich „auswäscht“ (eluiert), während sie alle anderen Spezies zurückhält. Daher wurde in dem Sg-Experiment ebenfalls jeweils nach zehn Sekunden aus der eluierten Fraktion eine Probe für die α-Spektroskopie präpariert. Bei 3900 zyklisch ablaufenden, identischen Trennungen im 45-s-Takt gelang es, drei α-α-Zerfallsketten der ^{265}Sg-Töchter ^{261}Rf und ^{257}No zu beobachten.

Das Auftreten von Sg in der Probe zeigt die Analogie zu Mo und W, d. h. Sg verhält sich wie ein typisches

© 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

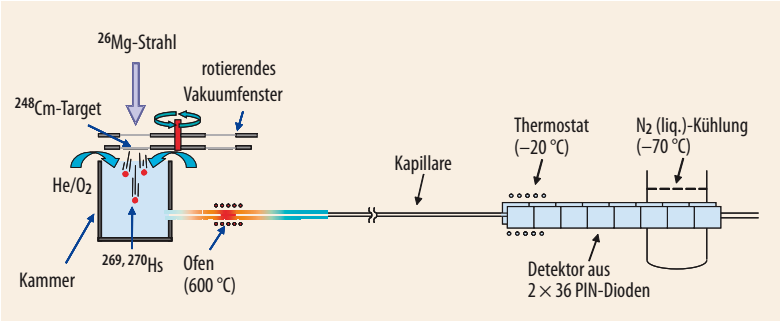

Abb. 4 Zur chemischen Analyse von HsO_4 stoppt ein Gemisch aus Helium und Sauerstoff in der Kammer die Fusionprodukte und transportiert sie durch eine geheizte Quarzkapillare, um die Oxidation abzuschließen und nicht flüchtige Produkte sowie Aerosolteilchen zurückzuhalten. Das HsO_4 gelangt zum Detektor, der die im Gas enthaltenen Verbindungen entsprechend ihrer Flüchtigkeit trennt und abscheidet. Die Siliziumdetektoren (PIN-Dioden) registrieren den radioaktiven Zerfall der abgeschiedenen Nuklide. Die Zeit zwischen der Synthese und der Ankunft im Detektor beträgt nur wenige Sekunden.

Gruppe-6-Element, das sechswertige Ionen bildet. Offenbar sind keine Seaborgyl-Ionen (SgO_2^{2+}) entstanden wie beim ebenfalls sechswertigen Pseudohomologen U, das UO_2^{2+}-Ionen bildet, denn diese hätte der Kationenaustauscher zurückgehalten. Eine zweite Serie von Experimenten mit reiner Salpetersäure diente dazu, den Einfluss der Fluorid-Ionen auf die Komplexbildung im ersten Experiment zu untersuchen. Anders als Mo und W wurde Sg diesmal nicht eluiert. Diese Experimente legen nahe, dass im ersten Experiment entweder der anionische $[SgO_2F_3]^-$- oder der neutrale SgO_2F_2-Komplex gebildet und von der Säule eluiert wurde. Im zweiten Experiment hielt demnach der Austauscher kationische Verbindungen zurück. Dieses Verhalten ähnelt nicht dem von Wolfram. Empirisch lässt es sich nicht vorhersagen, Modellrechnungen mit der relativistischen Dichtefunktionaltheorie sind dazu aber in der Lage [7].

Wie schon bei Rf und Db beobachtet, stimmen – recht allgemein – zwar auch bei Sg die chemischen Eigenschaften gut mit seiner Position in Gruppe 6 des Periodensystems überein [2, 8]. Im Detail allerdings, und dies auch wieder analog zu Rf und Db, kann das chemische Verhalten stark von dem abweichen, was eine einfache Extrapolation innerhalb der Gruppe des Periodensystems „naiv" erwarten ließe.

Eine flüchtige Verbindung

Ähnlich wie für das leichtere homologe Element in Gruppe 8, dem Osmium, sollte sich Hassium leicht mit Sauerstoff zu der sehr flüchtigen Verbindung HsO_4 umsetzen lassen. OsO_4 ist eine sehr toxische Verbindung, die wie Ozon oder Rettich riecht (griechisch osme: Geruch), bei nur 40 °C schmilzt und bereits bei 130 °C siedet. Das sind ideale Voraussetzungen für eine rasche Abtrennung mittels Gaschromatographie.

Das Nuklid ^{269}Hs besitzt eine Halbwertszeit von etwa 10 Sekunden und lässt sich direkt mit der im ersten Infokasten gezeigten Kernreaktion synthetisieren, allerdings im Mittel nur zwei bis drei Atome pro Tag. Tests mit Osmium belegten, dass nach der Synthese und dem Abbremsen in einem Gasgemisch aus He und Sauerstoff OsO_4 entsteht.

Zum effizienten Nachweis der chemischen Eigenschaften eignet sich die Thermochromatographie. Wenn flüchtige Substanzen zusammen mit einem Trägergas durch ein Rohr strömen, an dem längs ein negativer Temperaturgradient anliegt, so bilden sich entsprechend der jeweiligen Flüchtigkeit ausgeprägte Abscheidezonen. Da in allen Experimenten mit superschweren Elementen zeitgleich maximal nur jeweils ein einzelnes Atom oder Molekül vorhanden ist, lässt sich die Abscheideposition nur über dessen radioaktiven Zerfall nachweisen. Dazu bilden 36 Siliziumdetektorpaare einen engen Kanal, durch den das Gasgemisch fließt und an dem flüssiger Stickstoff einen Temperaturgradienten erzeugt (**Abb. 4**).

Bereits beim ersten, 2001 bei GSI durchgeführten Chemie-Experiment zu Hassium gelang es, insgesamt sieben Zerfallsketten von Hassium-Isotopen zu beobachten [9], wie wir heute wissen, allesamt von ^{269}Hs. In der Tat bildet Hassium, ähnlich wie Osmium, mit Sauerstoff eine sehr flüchtige Verbindung, höchstwahrscheinlich auch das Tetroxid. Überraschenderweise zeigte HsO_4 eine höhere Abscheidetemperatur auf den Detektoroberflächen und damit eine geringere Flüchtigkeit als OsO_4 (**Abb. 5**). Eine Monte-Carlo-Simulation des chromatographischen Transports erlaubte es, mit der Adsorptionsenthalpie ($-\Delta H_{ads}$) erstmals eine thermochemische Größe erstaunlich genau zu bestimmen. Diese Energie wird frei, wenn ein Molekül aus der Gasphase auf einer bestimmten Oberfläche adsorbiert wird. Das Ergebnis ist $-\Delta H_{ads} = 46 \pm 2$ kJ·mol^{-1} für HsO_4 gegenüber 39 ± 1 kJ·mol^{-1} für das OsO_4-Experiment.

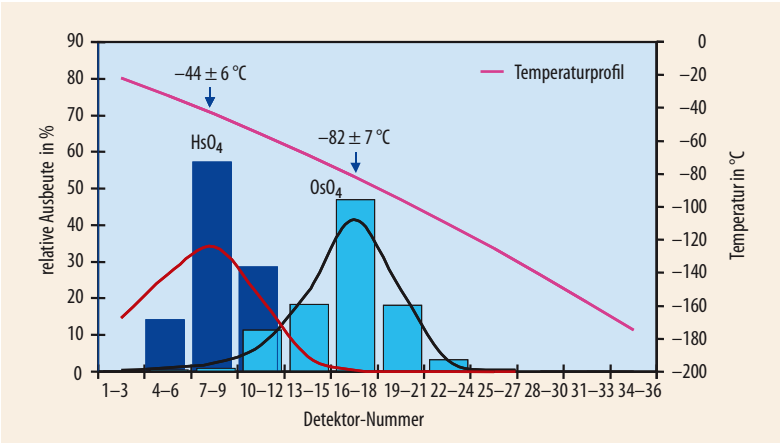

Abb. 5 Bei diesem Thermochromatogramm besteht das Signal für HsO_4 (dunkelblau) aus insgesamt nur sieben, dasjenige für OsO_4 (hellblau) aus annähernd 100 000 Ereignissen. Deutlich sichtbar sind die unterschiedlichen Flüchtigkeiten von HsO_4 und OsO_4. Die Form der Abscheidezonen lässt sich sehr gut durch ein Monte-Carlo-Modell beschreiben (rote und schwarze Kurven).

 © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

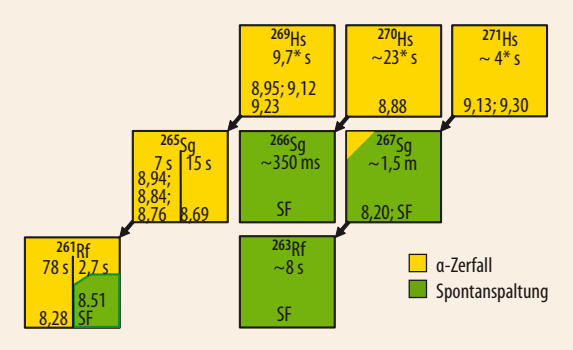

Abb. 6 Die bekannten Hassium-Isotope mit ihren Halbwertszeiten in s, α-Zerfallsenergien in MeV und Tochternukliden. Die Halbwertszeiten der Hs-Nuklide sind nicht gemessen, sondern aus der α-Zerfallsenergie abgeschätzt.

Da in Gruppe 8 die Flüchtigkeit zunächst von RuO_4 zu OsO_4 ansteigt, überrascht die Abnahme von OsO_4 zu HsO_4. Jüngst durchgeführte relativistische quantenchemische Rechnungen zeigen jedoch, dass diese Umkehr der Flüchtigkeiten besonders darauf zurückzuführen ist, dass sich auch der Trend in der Polarisierbarkeit der Moleküle umkehrt [12]. Diese hängt entscheidend von den Eigenschaften der an der Bindung beteiligten d-Atomorbitale ab. Allerdings eignet sich HsO_4 schlecht dazu, den Einfluss relativistischer Effekte zu belegen (**Infokasten**). Physikalisch hier eigentlich unsinnige nicht-relativistische Rechnungen sagen nämlich, bedingt durch die Überlagerung verschiedener Faktoren, eine fast identische Abfolge der Flüchtigkeit vorher [12]. Dieses Beispiel zeigt, dass experimentelle Ergebnisse allein, wie unerwartet sie auch sein mögen, keine schlüssigen Aussagen über die Bedeutung relativistischer Effekte auf die chemischen Eigenschaften erlauben. Dazu ist es unerlässlich, diese mit relativistischen Rechnungen zu verknüpfen.

Zu den „Wundern" der Chemie mit einzelnen Atomen zählt, dass es möglich ist, mithilfe von empirischen Systematiken aus dem Adsorptionsverhalten einzelner Atome auf das Verhalten wägbarer Mengen zu schließen. Flüchtigkeitsuntersuchungen einer Reihe von Oxiden und Oxyhydroxiden zeigen eine sehr gute Korrelation zwischen der für einzelne Moleküle gemessenen Adsorptionsenthalpie und der makroskopischen Sublimationsenthalpie, die den Energieaufwand beschreibt, ein Molekül aus dem Verband des Festkörpers in die Gasphase zu überführen. Damit sind sogar Vorhersagen über die makroskopischen Eigenschaften der Substanz HsO_4 möglich, ohne dass voraussichtlich je ein Chemiker über wägbare Mengen dieser Substanz im Labor verfügen wird.

Die Effizienz und Selektivität, mit der sich Hassium chemisch abtrennen und nachweisen lässt, erfüllte alle Erwartungen und übertraf in diesem speziellen Fall die Leistungsfähigkeit von physikalischen Separatorsystemen bei Weitem. Daher wurden mit dieser Technik neue Hassiumisotope gesucht. Aus kernphysikalischer Sicht ist das Nuklid ^{270}Hs besonders interessant, da es ein deformierter doppelt magischer Kern sein soll [13]. Dieser Kern gewinnt dadurch an Stabilität, dass seine Form von der idealen Kugel abweicht und sich hexadecapolförmig verändert. Die Eigenschaften dieses Kerns sind sehr wichtig, um kernphysikalische Modelle zu kalibrieren, die es erlauben, die Stabilität superschwerer Kerne genauer vorauszusagen. Durch Variation der Bestrahlungsenergie in der Synthesereaktion lässt sich die Anregungsenergie des Compoundkerns und somit die Anzahl der abgedampften Neutronen steuern. Bei weiteren Experimenten gelang es, insgesamt 26 Zerfallsketten zu registrieren und davon sieben bzw. sechs den neu entdeckten Nukliden ^{270}Hs und ^{271}Hs zuzuordnen [10, 11] (**Abb. 6**).

Wie theoretisch vorausgesagt, scheint das Nuklid ^{270}Hs trotz seiner geraden Anzahl von Neutronen und Protonen relativ stabil zu sein. Dies lässt sich an der Tatsache ablesen, dass es durch Emission von α-Teilchen zerfällt und nicht etwa durch Spontanspaltung. Charakteristisch ist auch seine relativ geringe α-Zerfallsenergie. Das Tochternuklid ^{266}Sg besitzt keine doppelt magische Konfiguration mehr und zerfällt viel schneller durch Spontanspaltung, obwohl es zwei Protonen leichter ist.

Als aktuellstes Ergebnis zur Chemie superschwerer Elemente beobachtete kürzlich eine internationale Kollaboration Element 112 nach thermochromatographischer Trennung im atomaren Zustand [14]. Die unter Schweizer Führung am Forschungszentrum im russischen Dubna arbeitenden Wissenschaftler untersuchten, ob Element 112 – ähnlich wie das leichtere homologe Element Quecksilber (Hg) in Gruppe 12 – mit Gold (Au) eine chemische Bindung eingeht.[2)] Dazu diente ein ähnlicher Detektor wie zum Studium von HsO_4, nur dass eine Seite des Kanals vergoldete Detektoren enthielt. Anhand von fünf detektierten Ereignissen zeigte sich, das Element 112 mit Au schwächere chemische Bindungen eingeht als Hg. Dennoch unterscheidet sich Element 112 deutlich vom Edelgas Radon (Rn), das bei noch wesentlich tieferen Temperaturen im Detektor abgeschieden wird. Die Vorhersage

2) Diese Eigenschaft von Quecksilber wurde zur Gold-Gewinnung von Au im Bergbau eingesetzt.

RELATIVISTISCHE EFFEKTE

Die starken relativistischen Effekte in der Chemie superschwerer Elemente, die innerhalb einer Gruppe des Periodensystems mit dem Quadrat der Kernladungszahl wachsen, beruhen auf den hohen Geschwindigkeiten der Elektronen (ca. 60 bis 80 % der Lichtgeschwindigkeit) in der Nähe dieser Atomkerne. Dies führt im ersten Schritt zum starken relativistischen Massenzuwachs der sphärischen s- und $p_{1/s}$-Elektronen, deren Energieniveaus damit stark absinken und deren Radien kontrahieren („direkter" relativistischer Effekt). Dies gilt auch für die chemisch „aktiven" äußeren Elektronenorbitale. So wird z. B. das 7s-Elektronenorbital im Element 105 um 25 % relativistisch kontrahiert und energetisch stabilisiert. Durch diesen Effekt wird die Kernladung stärker abgeschirmt, und die d- und f-Orbitale auf den äußeren Schalen werden destabilisiert und expandieren („indirekter" relativistischer Effekt). Der dritte relativistische Effekt ist die Spin-Bahn-Kopplung und Aufspaltung der Niveaus mit $l > 0$ (p, d, f etc. Elektronen) in Zustände mit $j = l \pm ½$. Jeder dieser drei Effekte ist von der gleichen Größenordnung. Gemeinsam führen sie dazu, dass sich die relative Lage der Energieniveaus und ihre räumliche Ausdehnung innerhalb einer Gruppe des Periodensystems so stark ändern, dass sich auch die chemischen Eigenschaften spürbar verändern können. Es ist aber ebenso möglich, dass andere Effekte, z. B. Schaleneffekte, damit gerade kompensiert werden und eigentlich überraschend ähnliche Eigenschaften resultieren.

© 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

aus den Anfängen der relativistischen Modellrechnungen von Atomen, dass Element 112 möglicherweise fast so inert und ähnlich flüchtig wie ein Edelgas sein könnte, scheint sich somit nicht zu bewahrheiten [15]. Allerdings stimmen die modernsten relativistischen Rechnungen zur Wechselwirkung von Element 112 mit Au gut mit dem Experiment überein [16].

Die Jagd geht weiter

Seit einiger Zeit beteiligen sich auch mehrere japanische Gruppen an der Jagd nach den chemischen Eigenschaften einzelner Atome superschwerer Elemente. In Tokai untersuchen die Arbeitsgruppen das Verhalten von Rf und Db in wässrigen Lösungen verschiedener Säuren sehr detailliert und statistisch sehr gut abgesichert. Die Ergebnisse der letzten Jahre bestätigen einerseits die Zugehörigkeit von Rf zur Gruppe 4 des Periodensystems. Sie zeigen im Detail aber auch sehr ausgeprägte Abweichungen im chemischen Verhalten von Rf verglichen mit den leichteren Gruppe-4-Elementen Zr und Hf, die bisher noch nicht vollständig verstanden sind. Dies liegt teilweise an den enormen Schwierigkeiten, das chemische Verhalten dieser Elemente in wässriger Lösung zu modellieren.

Ein engagiertes, aber sehr freundschaftlich geprägtes Kopf-an-Kopf-Rennen liefern sich derzeit die Gruppen bei GSI in Darmstadt und die Konkurrenz am Forschungszentrum RIKEN in Tokio. Dabei geht es um die Kombination von Chemieapparaturen mit einem physikalischen Vorseparator – ein völlig neuer Zweig der Chemie superschwerer Elemente. Während bei GSI dazu der in großer internationaler Kollaboration neu aufgebaute TransActinide Separator and Chemistry Apparatus (TASCA) dient, greift die RIKEN-Gruppe auf den bewährten GARIS-Separator zurück, der in den letzten Jahren bei der ersten direkten Synthese von Element 113 einen Weltrekord in der Empfindlichkeit aufgestellt hat. Die in Berkeley erstmals umgesetzte Idee von der „Chemie hinter einem Separator“ ist einfach und faszinierend zugleich: Der Separator trennt die superschweren Elemente zunächst sowohl von dem intensiven Primärstrahl des Beschleunigers als auch von anderen unerwünschten Nebenprodukten der Kernreaktion. Anschließend werden die im Flug „gereinigten“ Transactiniden nicht, wie bei kernphysikalischen Experimenten üblich, in einem Detektor gestoppt, sondern sie fliegen durch eine dünne Folie in eine Kammer. Durch diese fließt ein Gas, das die ankommenden Atome stoppt und innerhalb von Sekunden in eine Chemieapparatur transportiert. Nach dieser Vorseparation lassen sich einzelne Atome viel besser nachweisen.

Noch faszinierender ist die Möglichkeit, chemische Reaktionen in der Gasphase direkt in der Kammer durchzuführen. Ohne den Primärstrahl, der sonst mit seiner enorm starken ionisierenden Wirkung alle organischen Moleküle zerstört, lassen sich erstmals komplex aufgebaute organische Moleküle zur Bildung von chemischen Verbindungen einsetzen. Damit wird eine für superschwere Elemente völlig neue Klasse von Verbindungen zugänglich, die metallorganischen Verbindungen. Diese ermöglichen – über die zu bestimmenden chemischen Eigenschaften und deren Vergleich mit relativistischen Berechnungen dieser Moleküle – neue Einblicke in die Elektronenstruktur und Bindungseigenschaften superschwerer Elemente in organischen Molekülen. Für die Zukunft liegt hier ein äußerst spannendes und vielfältiges Feld der Chemie superschwerer Elemente.

Literatur

[1] *M. Schädel* (Hrsg.), The Chemistry of Superheavy Elements, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2003)
[2] *M. Schädel*, Angew. Chem. **118**, 378 (2006)
[3] *S. Hofmann*, On Beyond Uranium – Journey to the end of the Periodic Table, Science Spectra Book Series, Bd. 2, Taylor & Francis, London (2002)
[4] *Y. Oganessian*, J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. **34**, R165 (2007)
[5] *J. Magill* et al., Karlsruher Nuklidkarte, 7. Auflage 2006, ISBN 92-79-02431-0
[6] *B. Fricke*, Struct. Bonding **21**, 89 (1975)
[7] *V. Pershina*, Theoretical Chemistry of Superheavy Elements and Relativistic Effects, In: *P. Schwerdtfeger* (Hrsg.), Relativistic Electronic Structure Theory, Part. 2 Applications, Elsevier, Amsterdam, S. 1 (2004)
[8] *M. Schädel* et al., Nature **388**, 55 (1997)
[9] *Ch. E. Düllmann* et al., Nature **418**, 859 (2002)
[10] *J. Dvorak* et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 242501 (2006)
[11] *J. Dvorak* et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 132503 (2008)
[12] *V. Pershina* et al., Phys. Rev. A **78**, 032518 (2008)
[13] *Z. Patyk* et al., Nucl. Phys. A **502**, 591 (1989)
[14] *R. Eichler* et al., Nature **447**, 72 (2007)
[15] *K. S. Pitzer*, J. Chem. Phys. **63**, 1032 (1975)
[16] *C. Sarpe-Tudoran* et al., J. Chem. Phys. **126**, 173702 (2008)

DIE AUTOREN

Matthias Schädel hat in Gießen und Mainz Chemie studiert und 1979 in Mainz promoviert. Seit 1985 leitet er die Arbeitsgruppe Kernchemie, der er seit 1976 angehört. Neben Postdoc-Zeiten am Lawrence Livermore und Lawrence Berkeley National Laboratory hat er eine Vielzahl von kernchemischen Experimenten weltweit durchgeführt und bei GSI eine Reihe von großen internationalen Kollaborationen geleitet. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Optimierung der Synthese und Abtrennung superschwerer Elemente vor allem mit automatisierten Chemieapparaturen.

Andreas Türler hat an der Universität Bern studiert und 1989 promoviert. Nach einem dreijährigen Aufenthalt als Postdoc am Lawrence Berkeley National Laboratory (bei D. Hoffman und G. T. Seaborg) wechselte er als wissenschaftlicher Mitarbeiter an das schweizerische Paul-Scherrer-Institut (PSI). Nach der Habilitation in Bern folgte er 2001 dem Ruf auf den Lehrstuhl für Radiochemie der TU München, wo er sich u. a. mit der Synthese neuer Radionuklide für nuklearmedizinische Anwendungen beschäftigt.

 © 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim