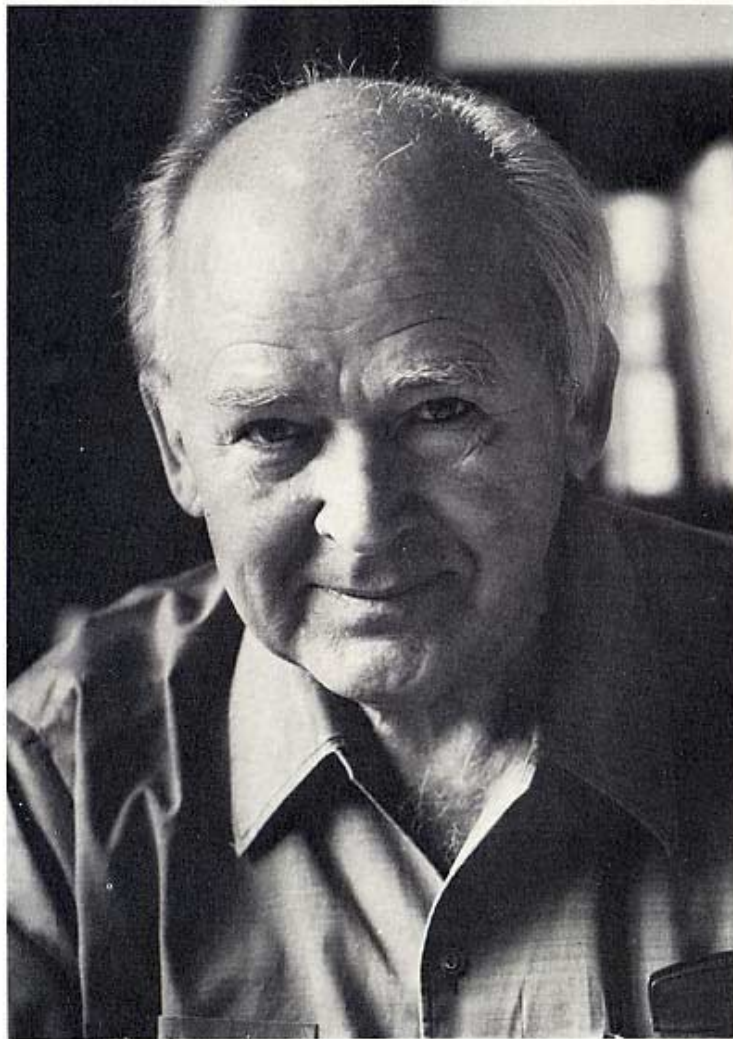


# DIE CHEMIE SUPERSCHWERER ELEMENTE UND IHRE EINORDNUNG IN DAS PERIODENSYSTEM

Matthias Schädel

Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), Darmstadt

- \* Das Periodensystem
- \* Superschwere ( überschwere ) Elemente, Transactinoiden
- \* Chemie mit einzelnen, kurzlebigen Atomen
- \* Relativistische Effekte



*Fritz Straßmann.*

## 1902: Geburt Fritz Straßmann

aus: F. Krafft (1981)

"Im Schatten der Sensation - Leben und Wirken von Fritz Straßmann"

# PERIODENSYSTEM DER ELEMENTE

1																	18					
1 H											2 He											
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne					
11 Na	12 Mg	3 Sc	4 Ti	5 V	6 Cr	7 Mn	8 Fe	9 Co	10 Ni	11 Cu	12 Zn	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar					
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr					
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo							44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La*			73 Ta	74 W							76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	86 Rn
		88 Ra	89 Ac <sup>+</sup>	90 Th				92 U														

58 Ce	59 Pr	60 Nd
----------	----------	----------

62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

1902: Geburt Fritz Straßmann; 84 Elemente

"Illuminating as it appears,  
the periodic table has its dark side,  
it has led chemists astray, ..."

J. Emsley

"...human mind sees only what it expects."

E.G. Segrè

# PERIODENSYSTEM DER ELEMENTE

1 H																	18 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3 Sc	4 Ti	5 V	6 Cr	7 Mn	8 Fe	9 Co	10 Ni	11 Cu	12 Zn	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	86 Rn	
88 Ra		89 Ac <sup>+</sup>	90 Th	91 Pa	92 U												

58 Ce	59 Pr	60 Nd
----------	----------	----------

62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

1934: 87 Elemente bekannt, Suche nach Transuranen beginnt  
 F. Straßmann wird in O. Hahns Arbeitsgruppe an der  
 von L. Meitner initiierten Arbeit beteiligt

# PERIODENSYSTEM DER ELEMENTE

1																	18	
H																	He	
1	2											13	14	15	16	17	2	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	4											5	6	7	8	9	10	
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Fr	Ra	Ac <sup>+</sup>	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt 110 111 112			114		116					
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	114	116					
+ Actinoiden		→	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
* Lanthanoiden		→	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		

Transactinoiden = Superschwere Elemente

2002: 112 + 2 Elemente  
108 chemisch charakterisierte Elemente

## PIONIERE

"Theorie": Pitzer, Keller, Fricke, Desclaux, Pyykkö, ...

Experimente:  $^{104}\text{Rf}$  → Gruppe 4; Transactinoiden

I. Zvara et al., Dubna, 1966 - 1971, Gasphase

R. Silva et al., Berkeley, 1970, Flüssigphase

E.K. Hulet et al., Livermore, 1980, Flüssigphase

$^{105}\text{Db}$  → Gruppe 5

I. Zvara et al., Dubna, 1974 - 1976, Gasphase

K.E. Gregorich et al., Berkeley, 1988, Flüssigphase

## CHEMIE DER TRANSACTINOIDEN

## CHEMIE SUPERSCHWERER ELEMENTE

### MOTIVATION, ZIELE

#### Fundamentale chemische Eigenschaften

- Bestimmung von Ionenladung, Radius, Redox, Hydrolyse, Komplex, Flüchtigkeit, ...

#### Architektur - Periodensystem der Elemente ←

- Periodizitäten der chemischen Eigenschaften (Kontinuität oder Abweichungen?)
- Extrapolation chemischer Eigenschaften

#### Relativistische Effekte

- Änderung der Elektronenkonfiguration
- Änderung der Ionenradien
- Bindungsenergien, ...
- Änderung chemischer Eigenschaften

## "RELATIVISTISCHE EFFEKTE"

Zunahme der Masse mit zunehmender Geschwindigkeit

Schwere Elemente: der "Beschleuniger" ist die zunehmende Kernladung

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} ; \quad \frac{v}{c} = Z \cdot \alpha$$

direkt: • Elektronen nahe des Atomkerns\* ( s, p<sub>1/2</sub> ) werden stärker an den Kern gezogen (stärker gebunden) und bewegen sich dort mit hoher Geschwindigkeit:

$$v \approx 0.77 c \text{ (für Sg)}$$

→ Massenzuwachs:  $m \approx 1.58 m_0$

→ Radienabnahme:  $r \approx 0.63 r_0$

- Spin-Bahn Aufspaltung

indirekt: Elektronen weiter weg vom Atomkern\*\* ( d, f ), sind von der Kernladung besser abgeschirmt ( schwächer gebunden ) und expandieren

\* relativ hohe Dichteverteilung am Atomkern

\*\* relativ geringe Dichteverteilung am Atomkern

## KONSEQUENZEN

- ★ **Verschiebung der energetischen und räumlichen Lage der Elektronenorbitale absolut und relativ zueinander**

### Änderungen:

- ➔ **elektronische Grundzustandskonfiguration**
- ➔ **Ionisationsenergien**
- ➔ **Atom - und Ionenradien**
- ➔ **Verfügbarkeit von Elektronenorbitalen**
- ➔ **Bindungsstärken**
- ➔ **Anteile von ionischer und kovalenter Bindung**

Intermezzo:

## NUKLEARE ASPEKTE

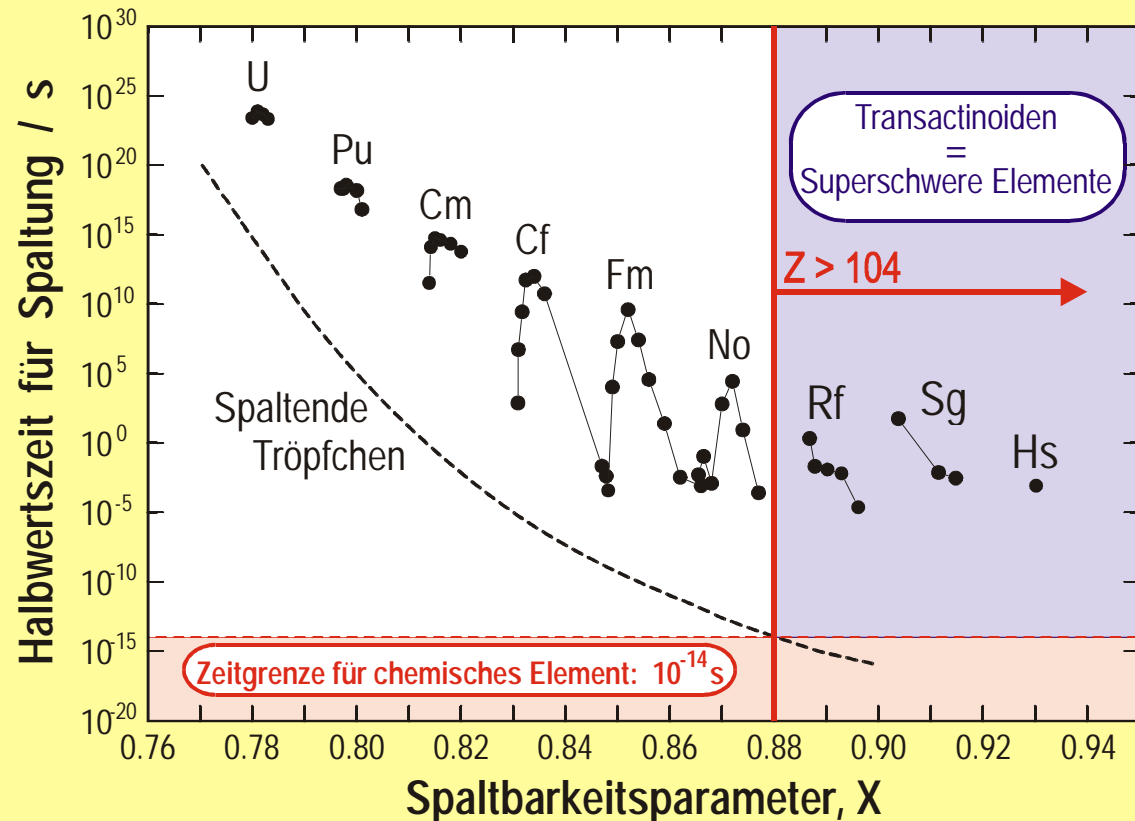
# TRANSACTINOIDEN = SUPERSCHWERE ELEMENTE

## Annahmen:

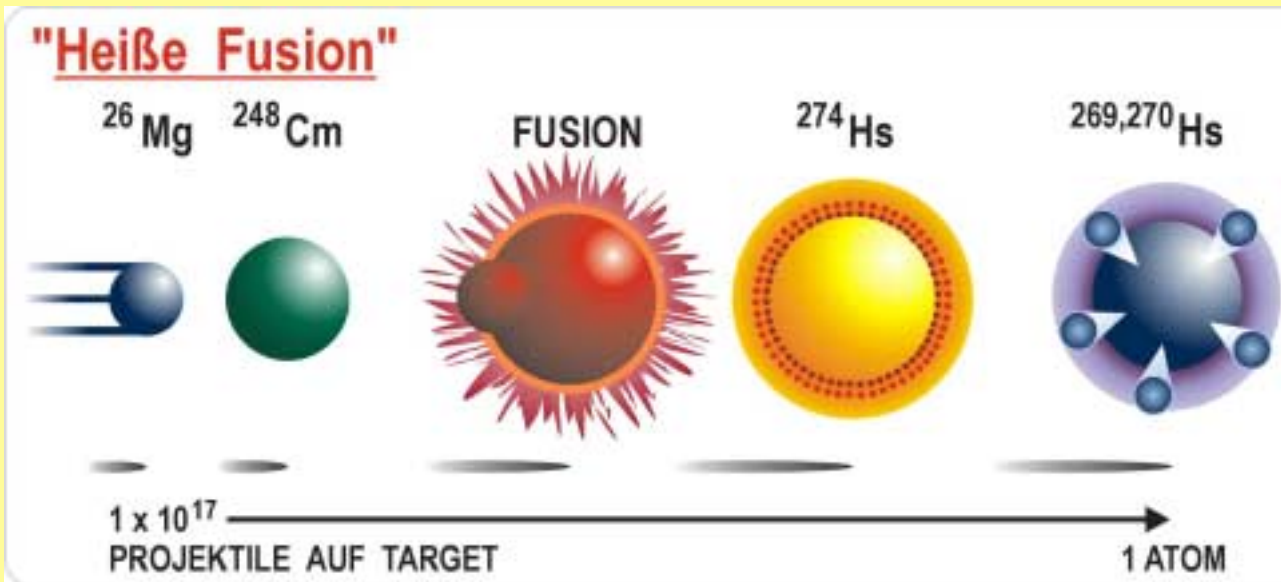
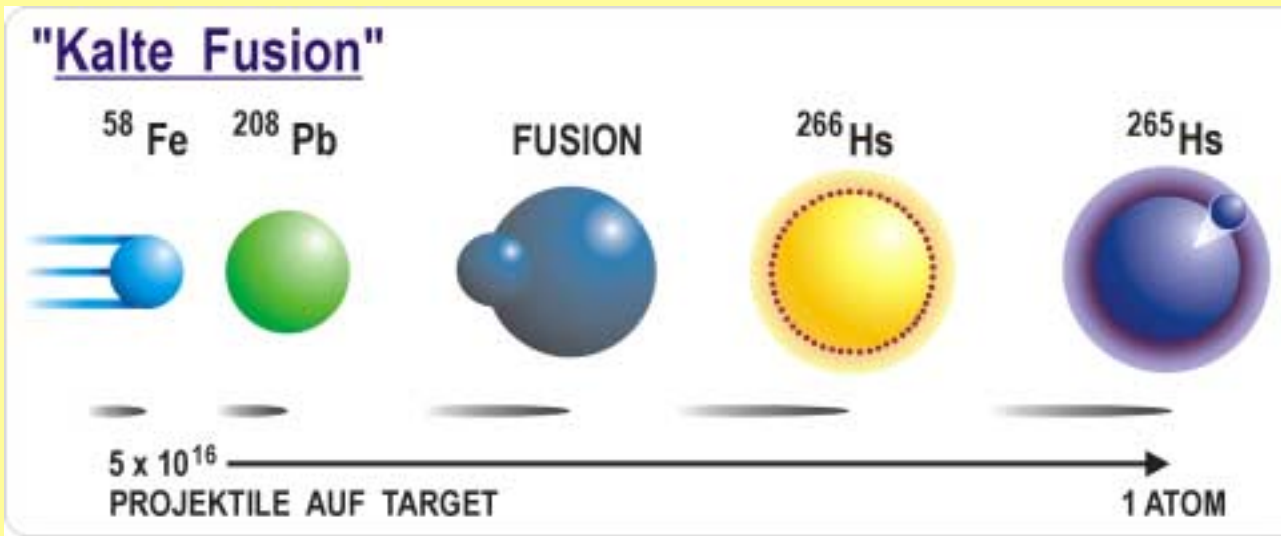
- 1.) "... composite nuclear systems that live less than about  $10^{-14}$  seconds (the generally accepted upper limit for a compound nucleus lifetime) shall not be considered a new element."

B.G. Harvey et al. Science 193 (1976) 1271

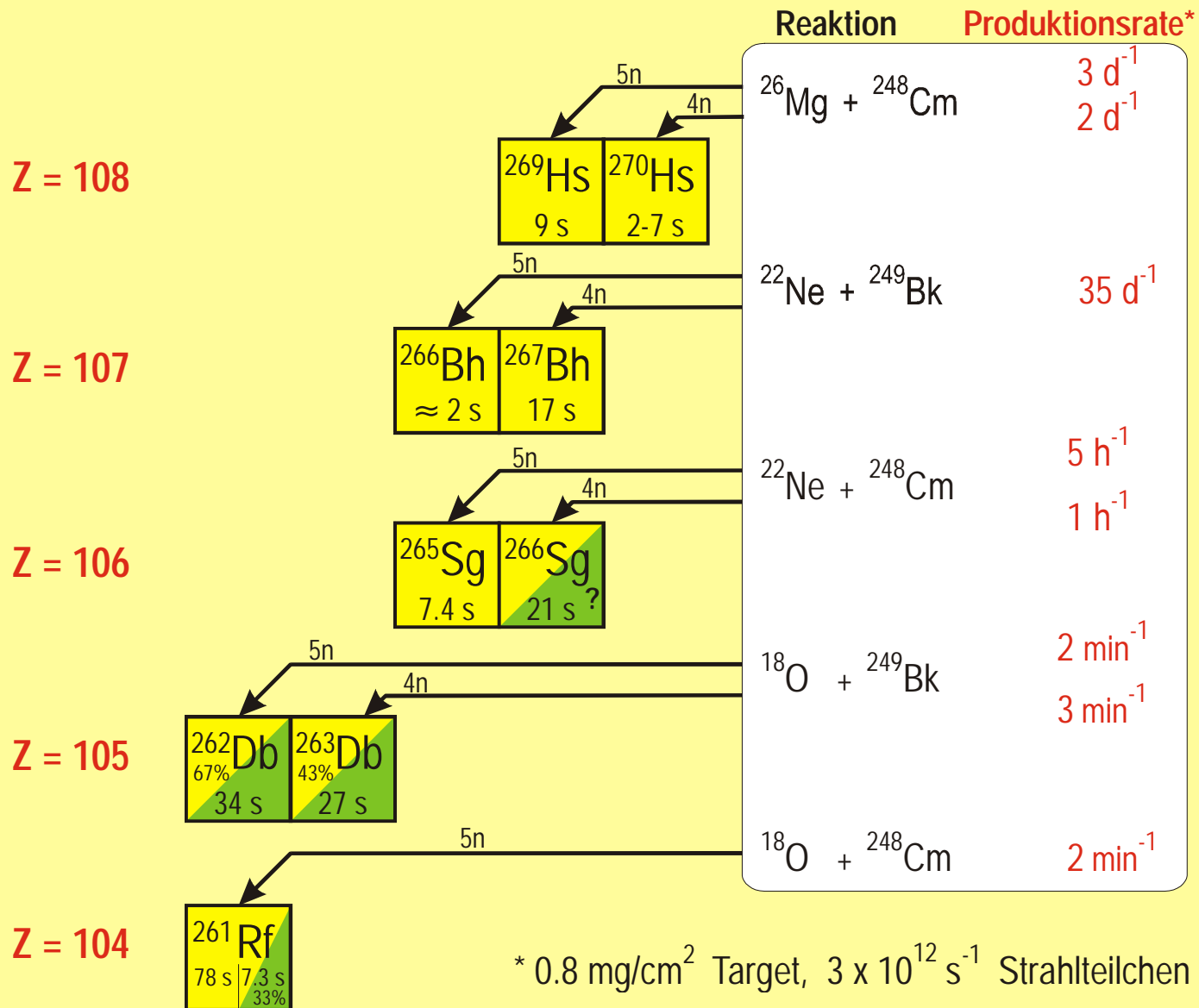
- 2.) "Superheavy Elements" ist ein Synonym für "Elemente, die nur auf Grund ihrer (mikroskopischen) Schalenstabilisierung existieren."



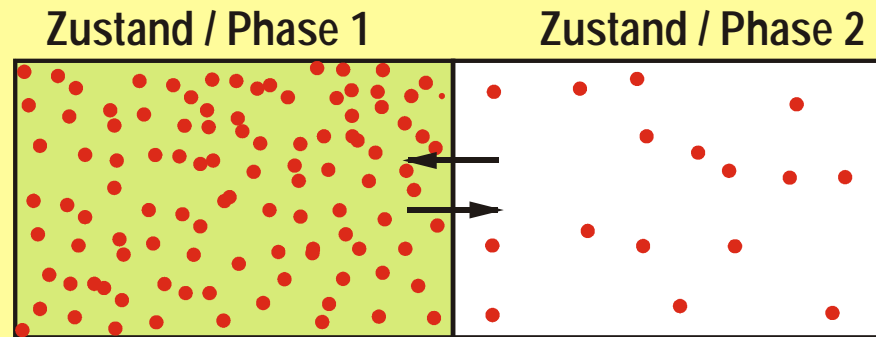
# SYNTHESE SUPERSCHWERER ELEMENTE



# NUKLEARE SYNTHESSEN



"KLASSISCH" - CHEMIE VIELER ATOME



Konzentration,  $c_1 \gg$  Konzentration,  $c_2$

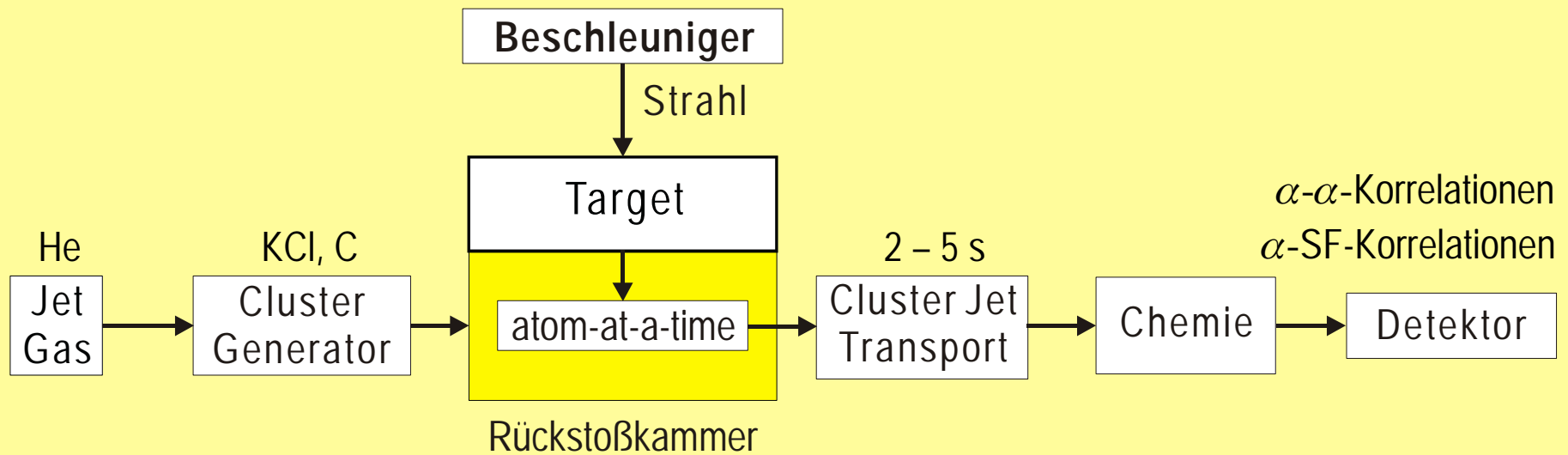
"ATOM - AT - A - TIME"

Zeit	Zustand / Phase 1	Zustand / Phase 2
1	•	
2	•	
3		•
4	•	
5	•	
6	•	

7 Wahrscheinlichkeit,  $P_1 \gg$  Wahrscheinlichkeit,  $P_2$

⋮

# EXPERIMENTSCHEMA



# "ATOM - AT - A - TIME" CHEMIE

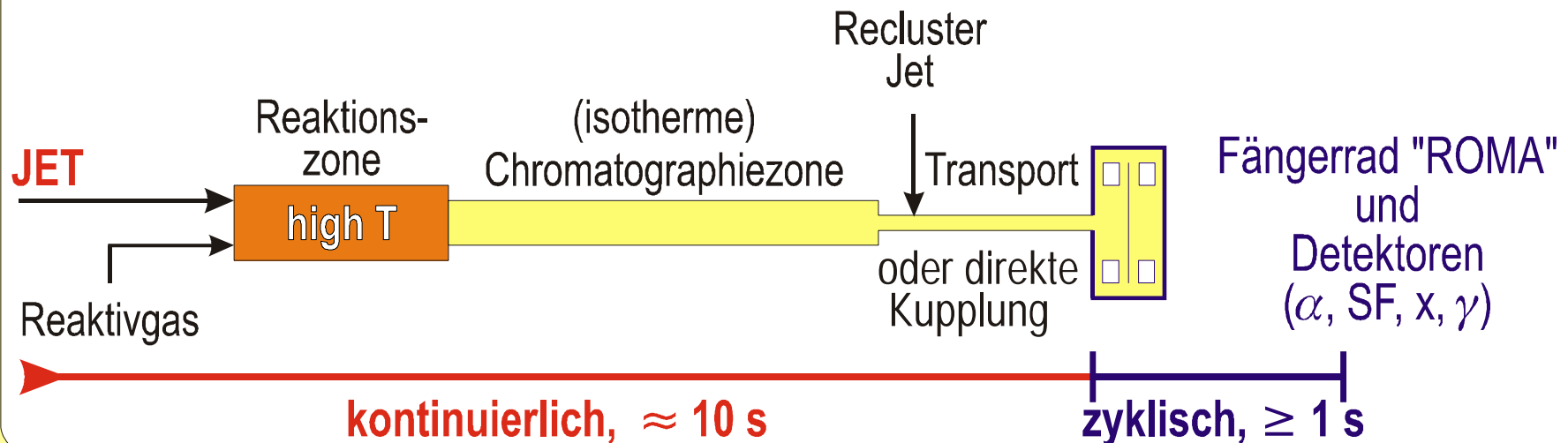
## GASPHASE

**OLGA - ON - LINE GAS CHROMATOGRAPHY APPARATUS**

Rf - Bh

**HITGAS - HIGH TEMPERATURE GAS CHROMATOGRAPHY APPARATUS**

Sg



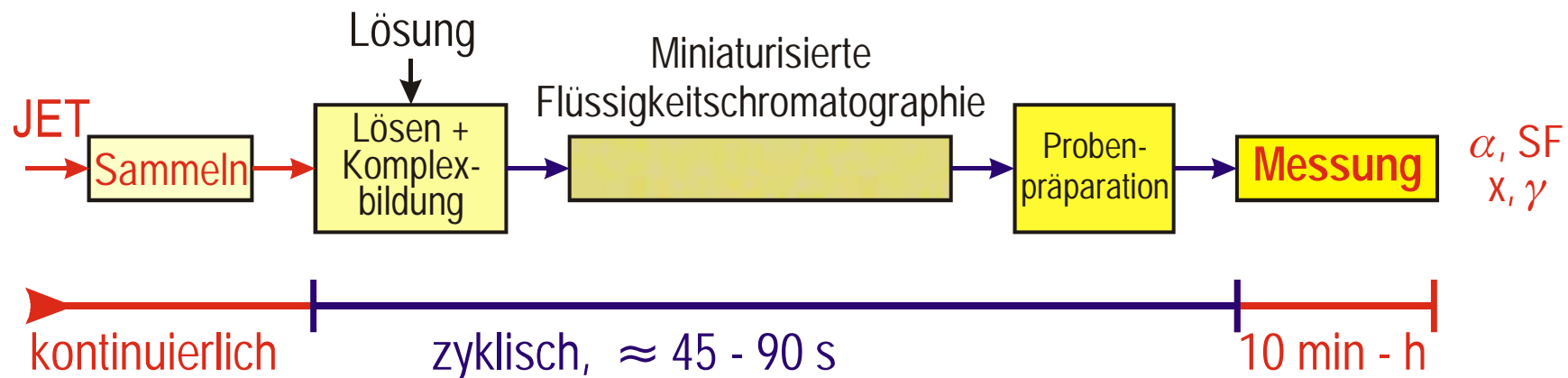
# "ATOM - AT - A - TIME" CHEMIE

## FLÜSSIGE PHASE

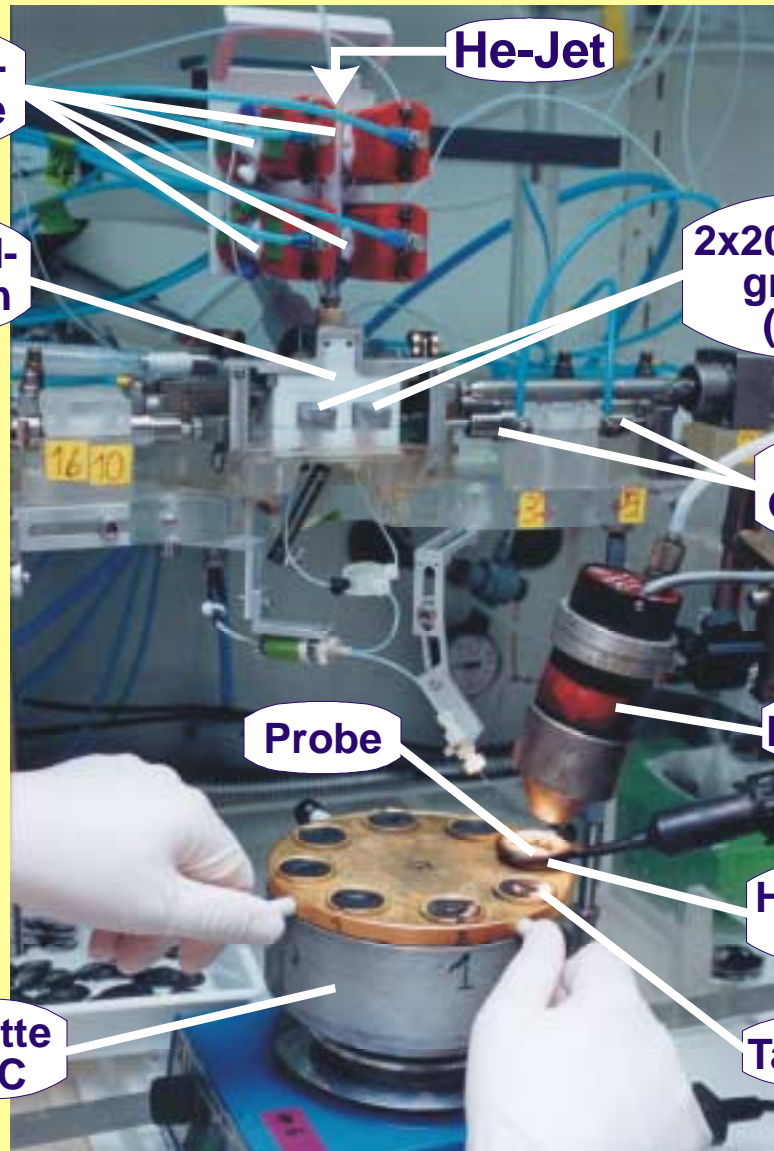
zyklisch

**ARCA** - **AUTOMATED RAPID CHEMISTRY APPARATUS** Rf - Sg

**AIDA** - **AUTOMATED ION EXCHANGE APPARATUS COUPLED WITH DETECTION SYSTEM FOR ALPHA SPECTROSCOPY** Rf



**ARCA -  
AUTOMATED  
RAPID  
CHEMISTRY  
APPARATUS**



Flüssigkeits-  
schaltventile

He-Jet

Sammel-  
position

2x20 St. Chromato-  
graphiesäulen  
(8 x 1.6) mm

Antrieb  
Gleitventile

Probe

IR-Lampe

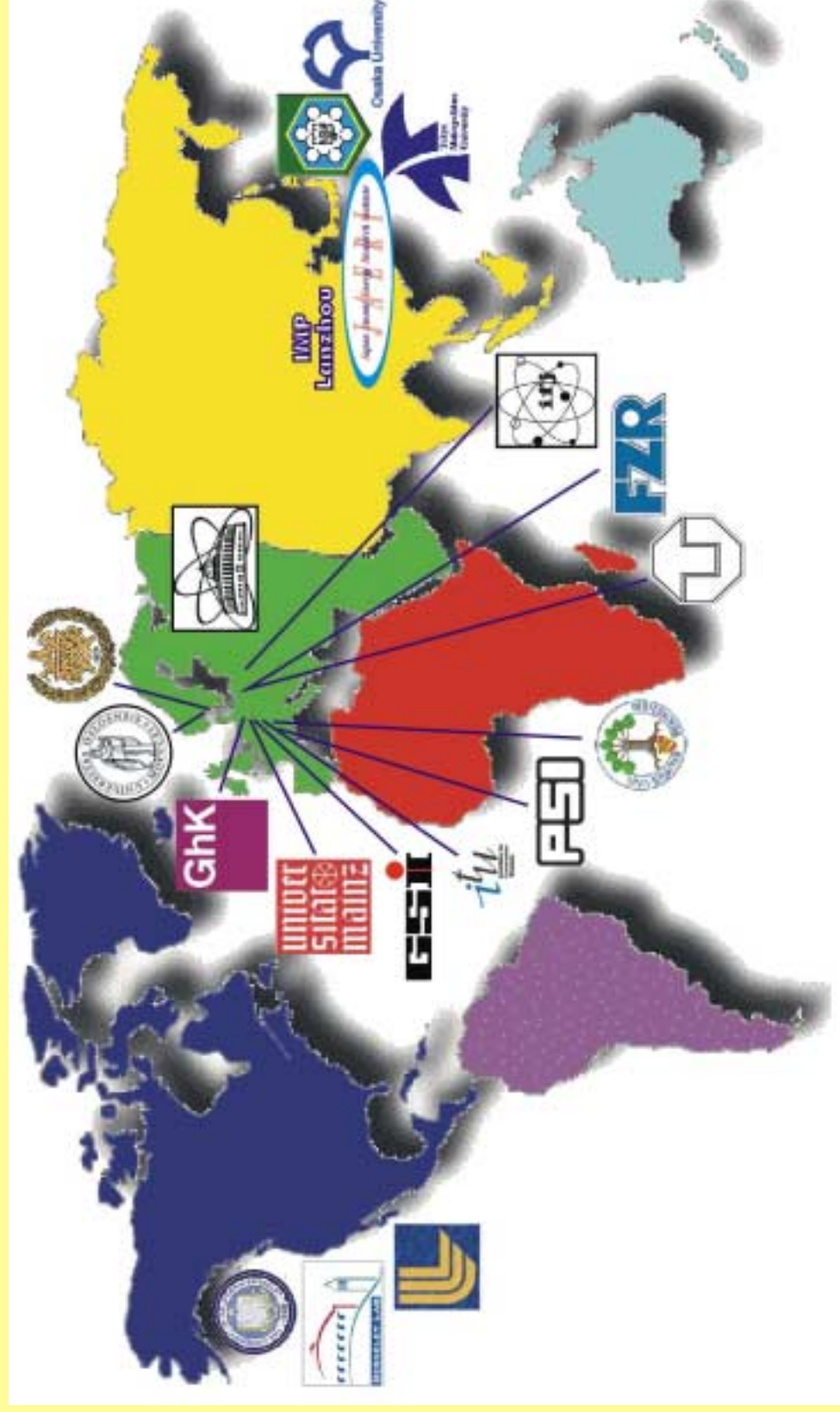
He-Ringdüse  
≈ 300°C

Heizplatte  
≈ 100°C

Ta-Ronde

## CHEMIE SUPERSCHWERER ELEMENTE

### ARBEITSGRUPPEN:

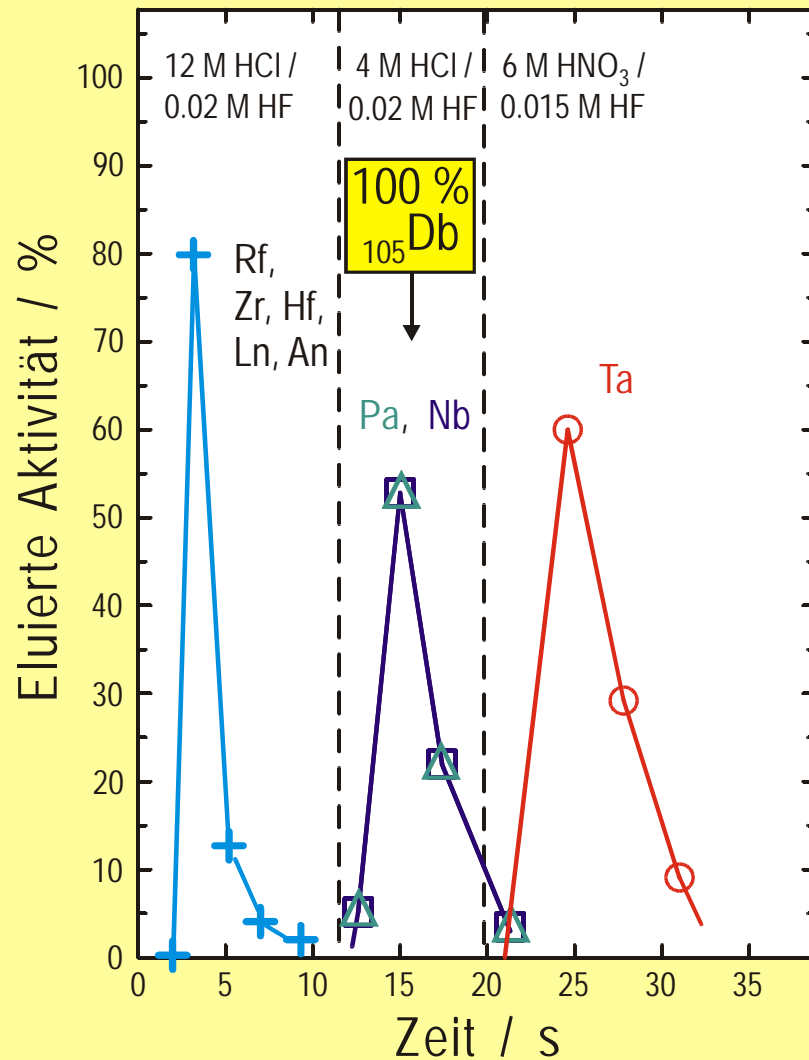


# PERIODENSYSTEM DER ELEMENTE

1																	18
H 1											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10	
Li 3	Be 4											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
Na 11	Mg 12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Cs 55	Ba 56	La* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86	
Fr 87	Ra 88	Ac <sup>+</sup> 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 110 111 112 109 110 111 112				114 114	116 116				
		+ Actinoiden	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103	
		* Lanthanoiden	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	

# ELEMENT 105 - WÄSSRIGE PHASE

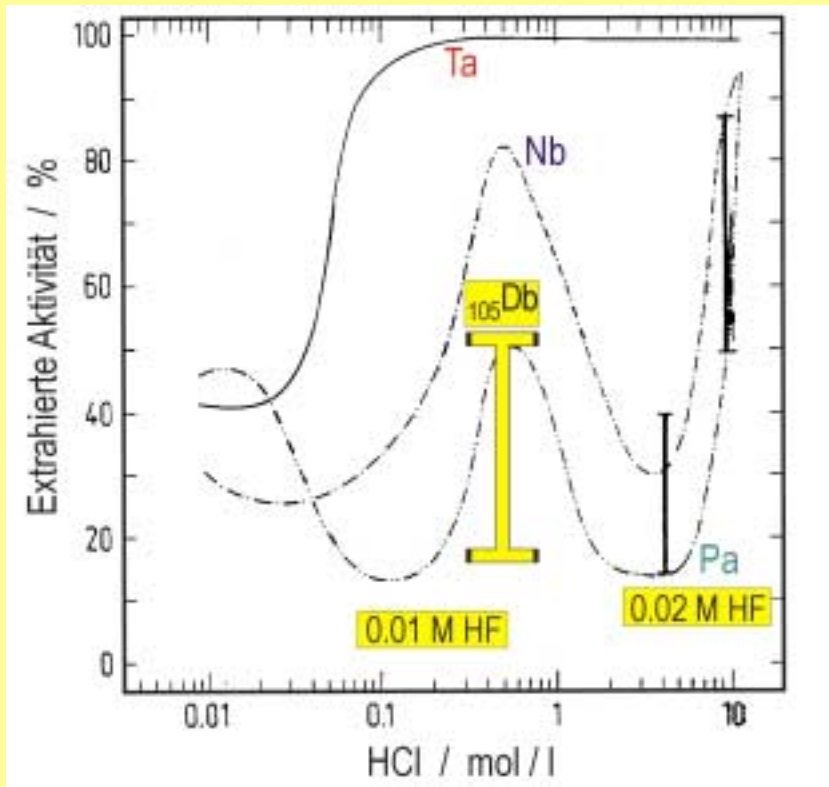
ARCA: Extraktionschromatographie; Organische Phase: TiOA (Triisooctylamin)



→ kein Ta - ähnliches Verhalten von Db



# <sup>105</sup>Db VERHALTEN IM SYSTEM TiOA / HCl (HF)



Extraktionsreihenfolge:  $Ta > Nb > {}^{105}Db \geq Pa$   
 → nicht Ta-artiges Verhalten von <sup>105</sup>Db

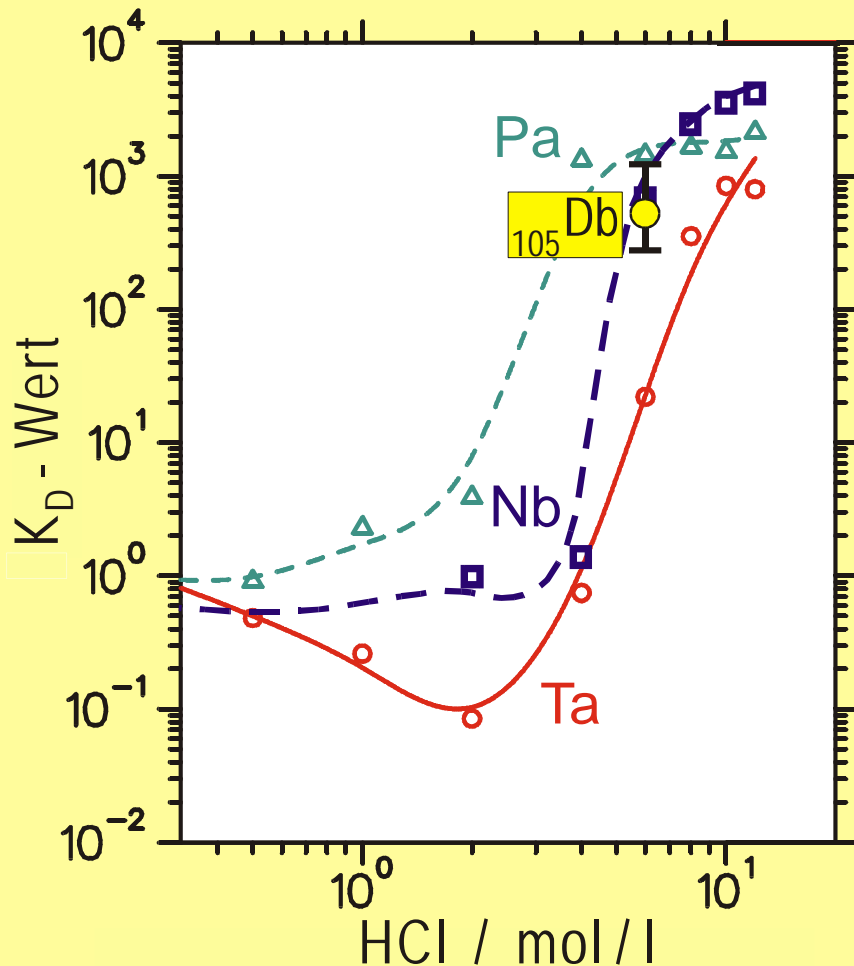
Theorie:  $Pa > Nb \geq {}^{105}Db > Ta$

basierend auf DFS - Modellrechnungen mit

- relativistischen Effekten in Atomen und Molekülen
- Hydrolyse ↔ Komplexbildung

- $PaOCl_5^{2-}, DbOCl_5^{2-}, NbOCl_5^{2-} \leftrightarrow NbCl_6^-, TaCl_6^-$
- Komplexbildungsstärke:  $F^- \gg Cl^- > Br^-$

# $^{105}\text{Db}$ VERHALTEN IM SYSTEM ALIQUAT 336 / HCl (ohne HF!)

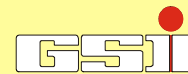


$K_D$  - Werte (6 M HCl)

$$\text{Pa} > \text{Nb} \approx \text{}^{105}\text{Db} > \text{Ta}$$

$$1440 > 683 \approx (438^{+532}_{-166}) > 22$$

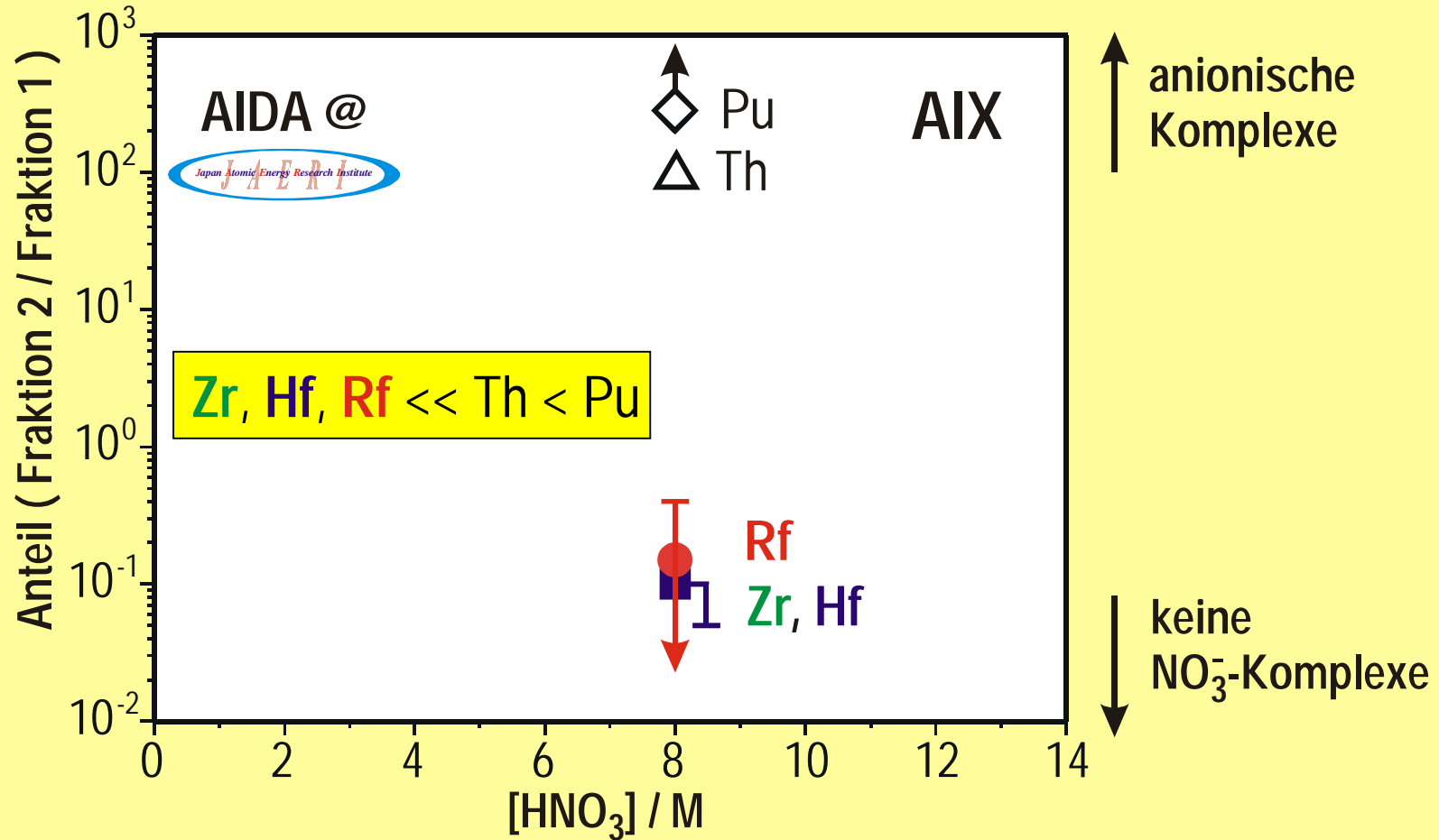
→ Nb - ähnliches Verhalten von  $^{105}\text{Db}$  entspricht den theoretischen Erwartungen unter Einfluss relativistischer Effekte



# PERIODENSYSTEM DER ELEMENTE

1																	18
H 1											He 2						
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Ac+ 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 110 111 112 109 110 111 112				114 114	116 116				
+ Actinoiden		→	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103	
* Lanthanoiden		→	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	

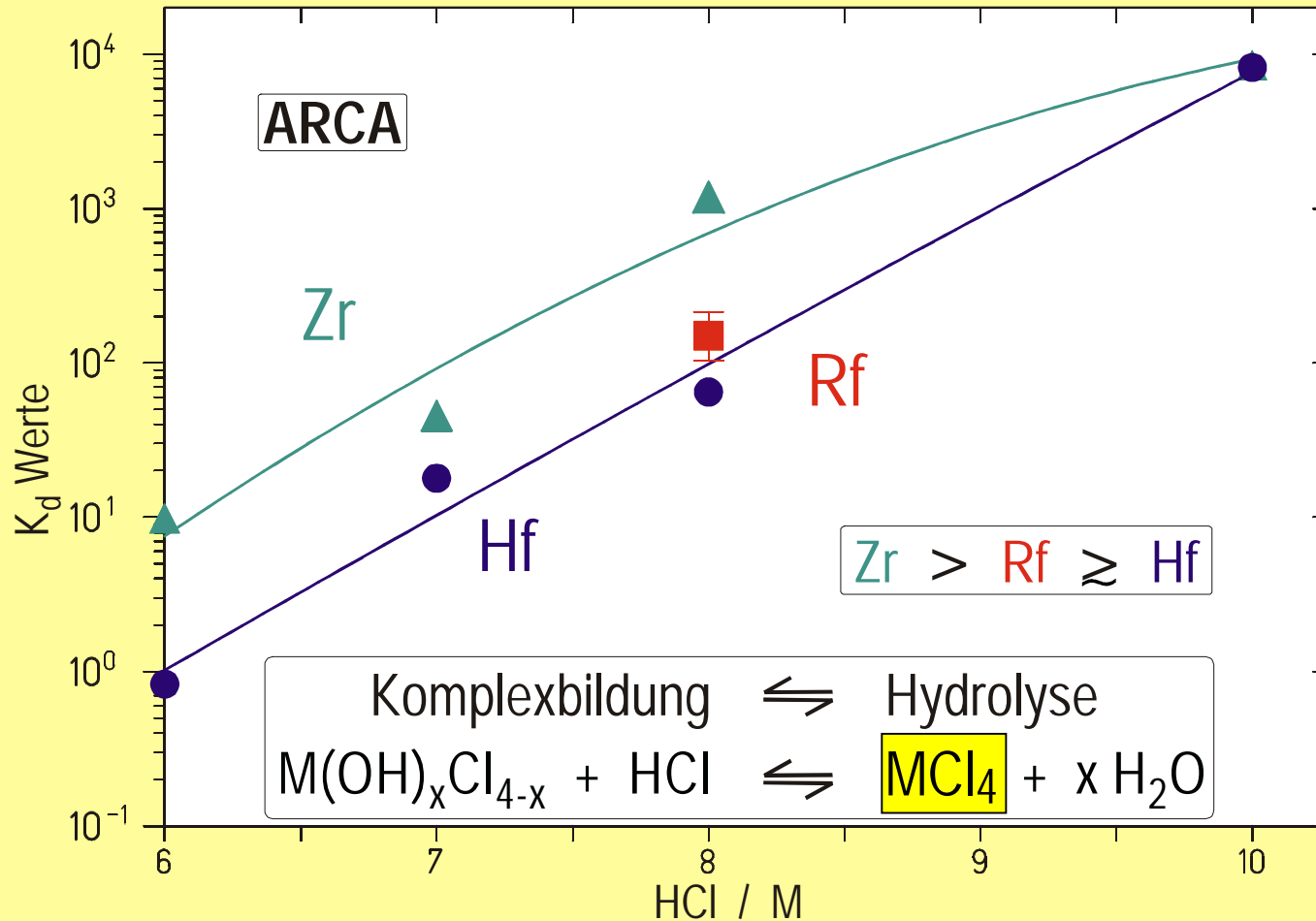
# NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - KOMPLEXBILDUNG VON M<sup>4+</sup> - IONEN



**Rf → kein Th-, kein Pu-artiges Verhalten, keine NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Komplexe**

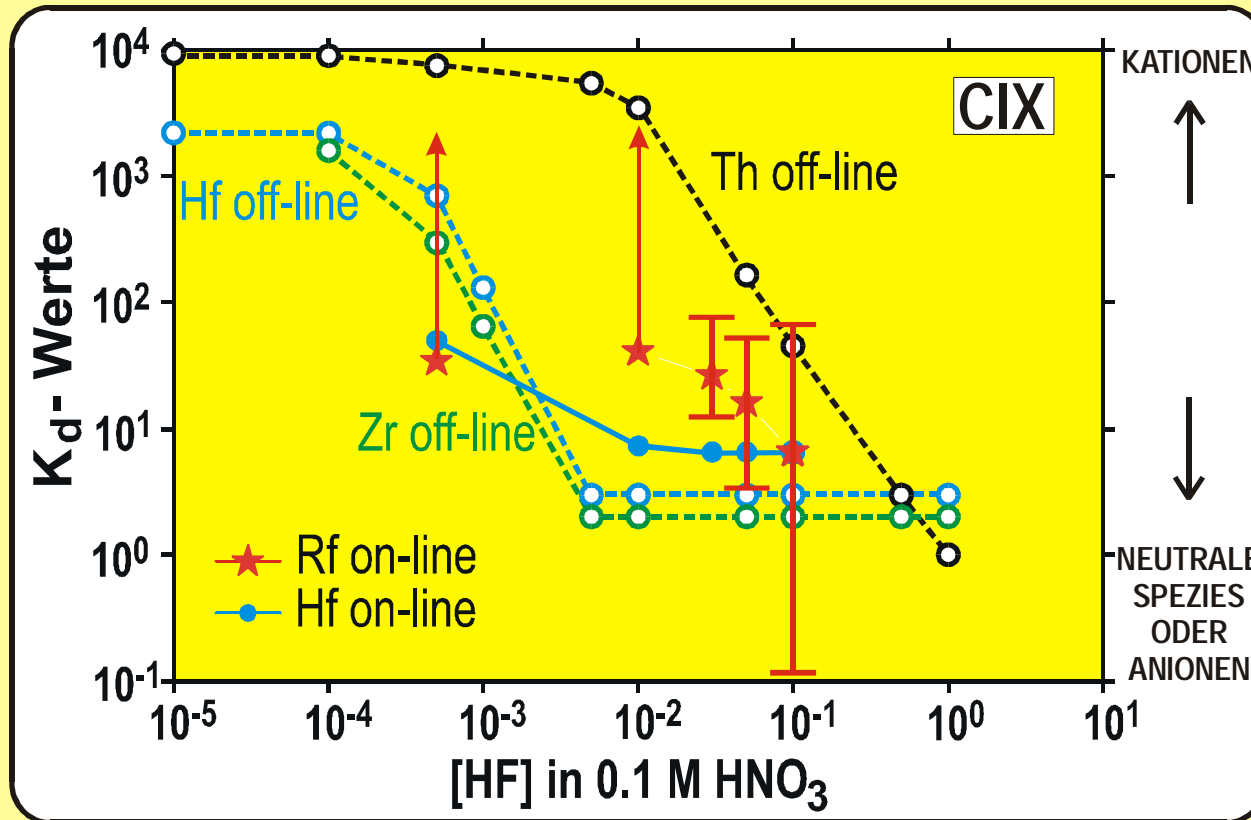


# Zr, Hf UND Rf IM SYSTEM HCl / TBP



# F<sup>-</sup> - KOMPLEXBILDUNG VON <sup>104</sup>Rf

ARCA - 0.1 M HNO<sub>3</sub>, versch. HF - Konz.



## F<sup>-</sup> - KOMPLEXBILDUNG

$$\text{Zr} \geq \text{Hf} > {}^{104}\text{Rf} > \text{Th}$$





"Element 106 takes a seat  
at the table"

Science News, 1997

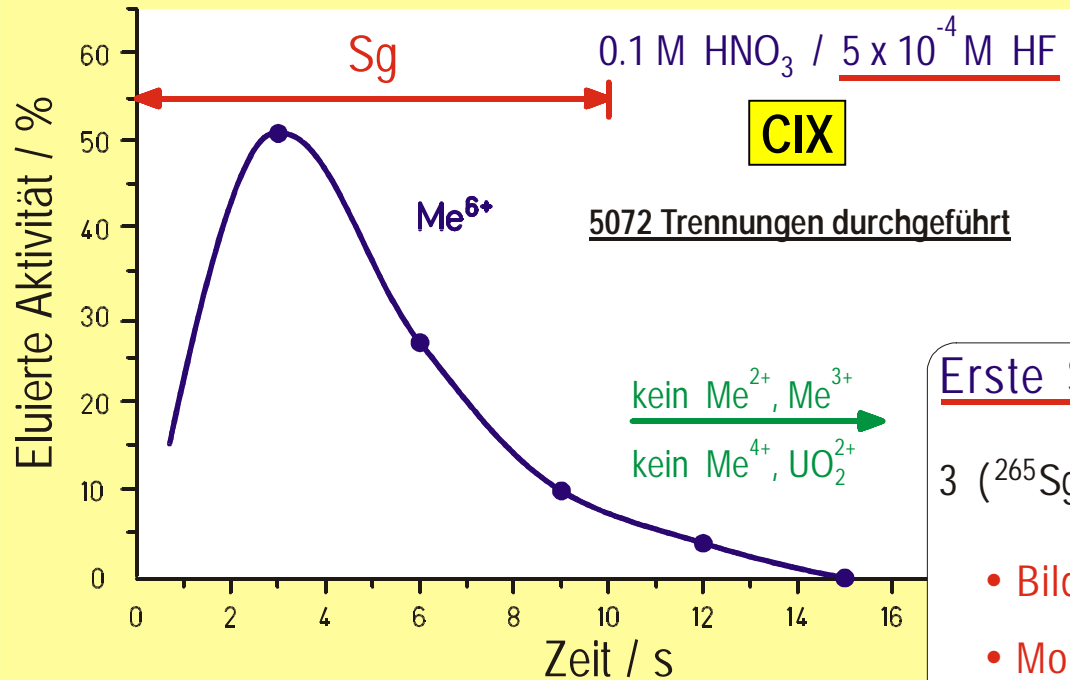
"Seaborgium reaffirms  
periodic table's predictive ability"

C & E, 1997

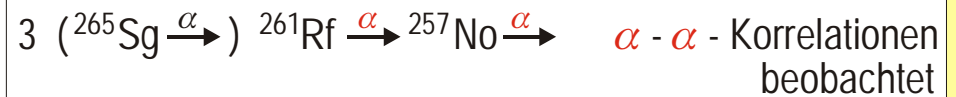
"Oddly ordinary seaborgium"

Nature, 1997

# ARCA - WÄSSRIGE Sg - CHEMIE



## Erste Sg - Ergebnisse



- Bildung hexavalenter Ionen; Sg (VI)
- Mo, W - artiges Verhalten
- Kein U - artiges Verhalten; kein SgO<sub>2</sub><sup>2+</sup>
- Mitglied Gruppe 6 des Periodensystems
- SgO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ? oder anderer Komplex ?

ZUSAMMENFASSUNGWÄSSRIGE CHEMIE MIT SEABORGIUM

"one - atom - per - day" Flüssigkeitschromatographie

- hexavalente Ionen; Sg (VI)
- Mitglied der Gruppe 6
- kein U - ähnliches Verhalten; kein  $\text{SgO}_2^{2+}$

- Mo, W - ähnliches Verhalten in  $\text{HNO}_3$  / HF - Lsg.

Bildung von neutralen und / oder anionischen Komplexen, vermutlich  $\text{SgO}_2\text{F}_2$  und / oder  $\text{SgO}_2\text{F}_3^-$ ; kein  $\text{SgO}_4^{2-}$

- kein W - ähnliches Verhalten in reiner  $\text{HNO}_3$

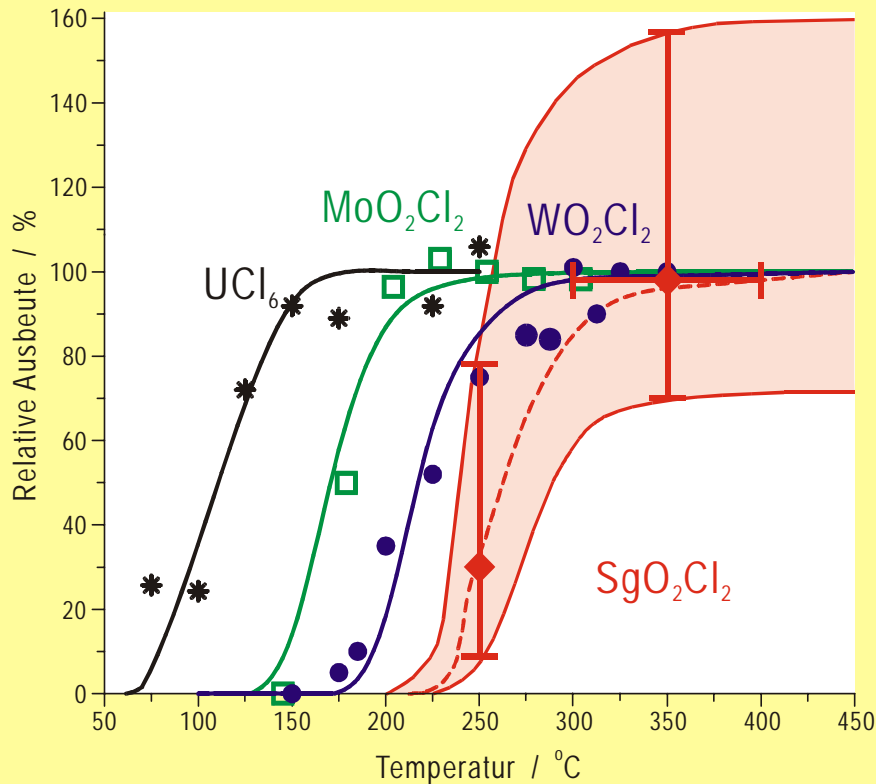
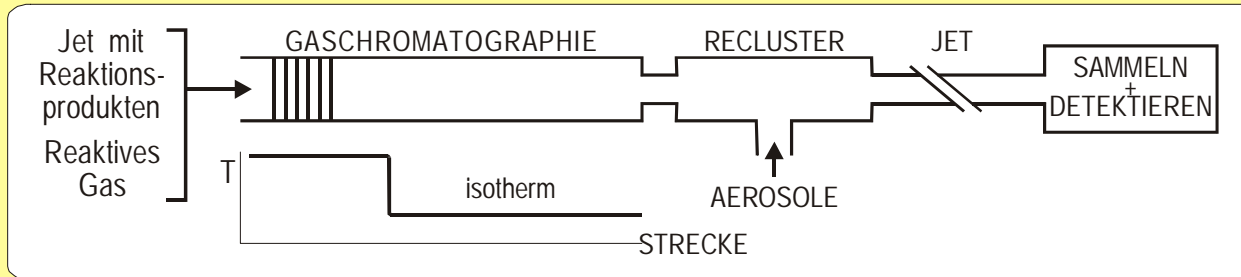
keine Bildung von neutralen oder anionischen Komplexen; kein  $\text{SgO}_4^{2-}$

Bildung von  $\text{Sg}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$  und / oder  $\text{Sg}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})^+$  wahrscheinlich

- abnehmende Hydrolyse:  $\text{Mo} > \text{W} > \text{Sg}$

# SEABORGIUM: GASPHASE

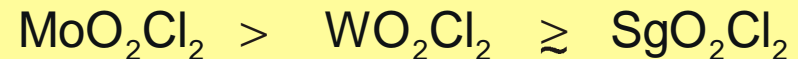
## OLGA - On-Line Gas Chromatography Apparatus



Gaschromatographie von Sg-Oxid Chloriden mit OLGA III:

→ Sg bildet flüchtige Oxid Chloride bei 300 - 400 °C

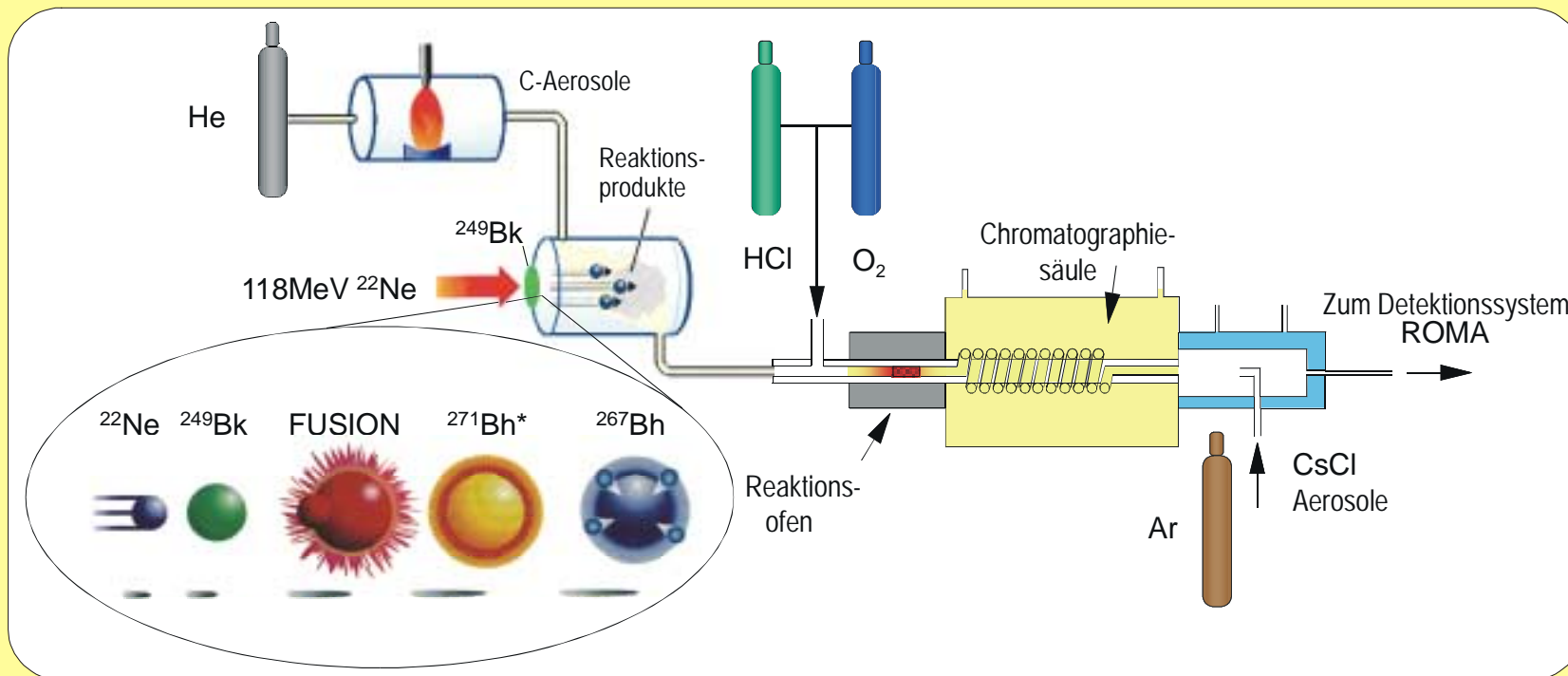
Flüchtigkeiten:



$$-\Delta H_a = 98^{+2}_{-5} \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$-\Delta H_S = 127^{+10}_{-21} \text{ KJ mol}^{-1}$$

# ELEMENT 107, BOHRIUM, CHEMIE

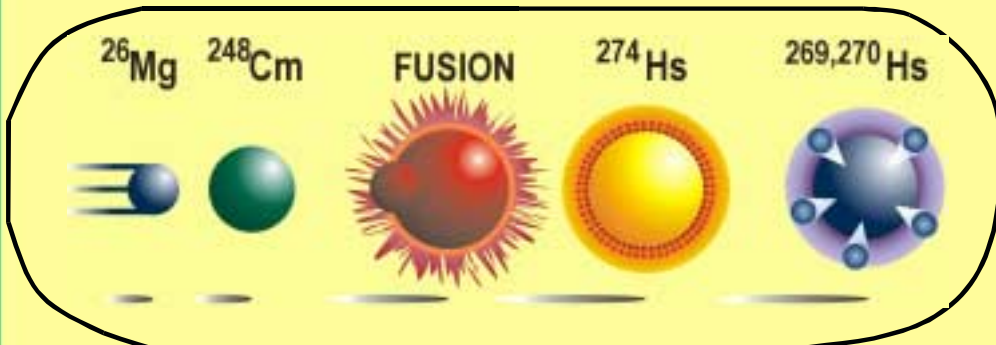


- Bildung und Nachweis des 17-s  $^{267}\text{BhO}_3\text{Cl}$
- **Flüchtigkeit:** Tc > Re > Bh
- $\Delta H_{\text{ads}}$  (KJ mol<sup>-1</sup>): 51 < 61 < 75<sup>+9</sup><sub>-6</sub>

4	5	6	7
Ti	V	Cr	Mn
Zr	Nb	Mo	Tc
Hf	Ta	W	Re
Rf	Db	Sg	Bh

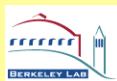
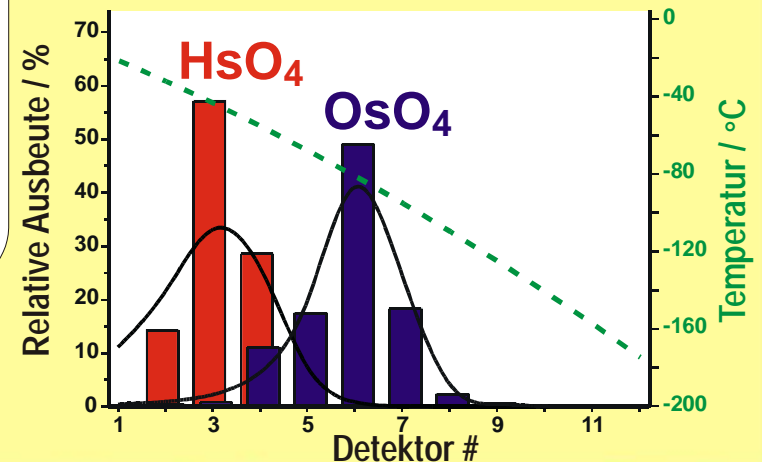
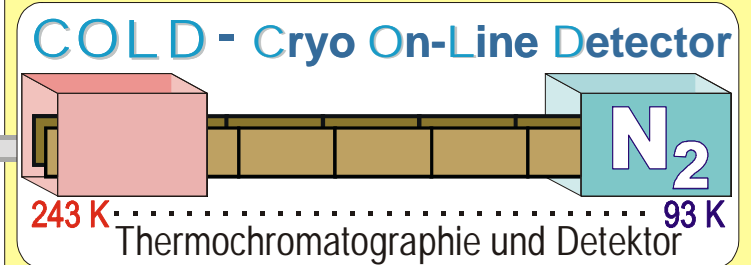
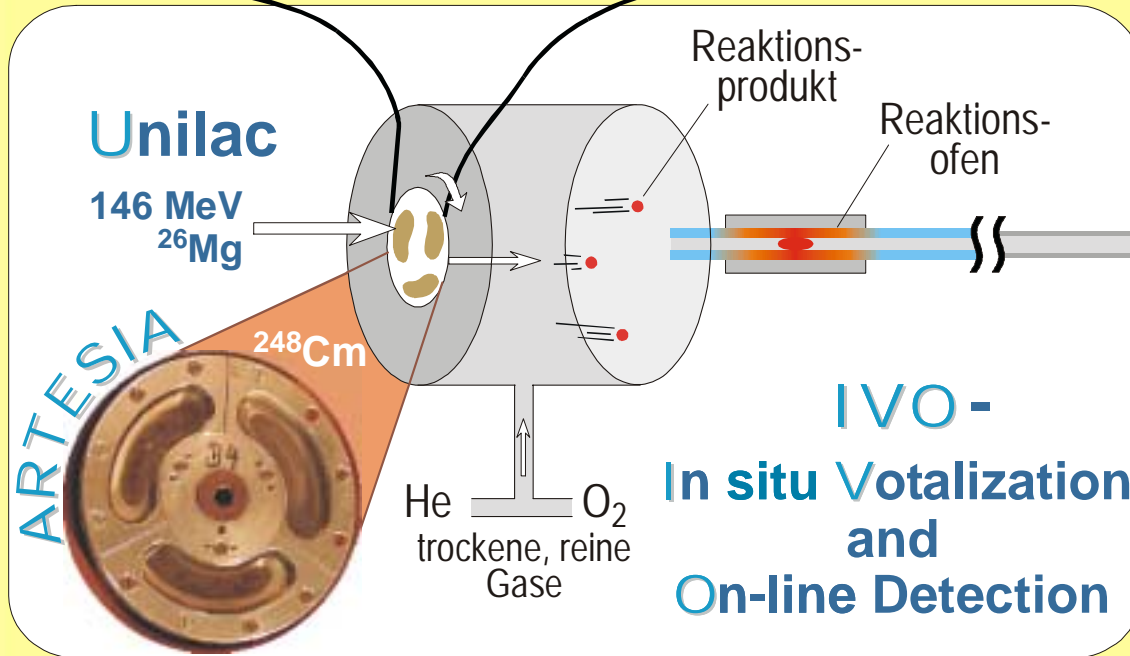


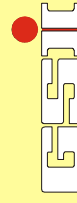
# ELEMENT 108, HASSIUM, CHEMISTRY



6	7	8
Cr	Mn	Fe
Mo	Tc	Ru
W	Re	Os
Sg	Bh	

Hs





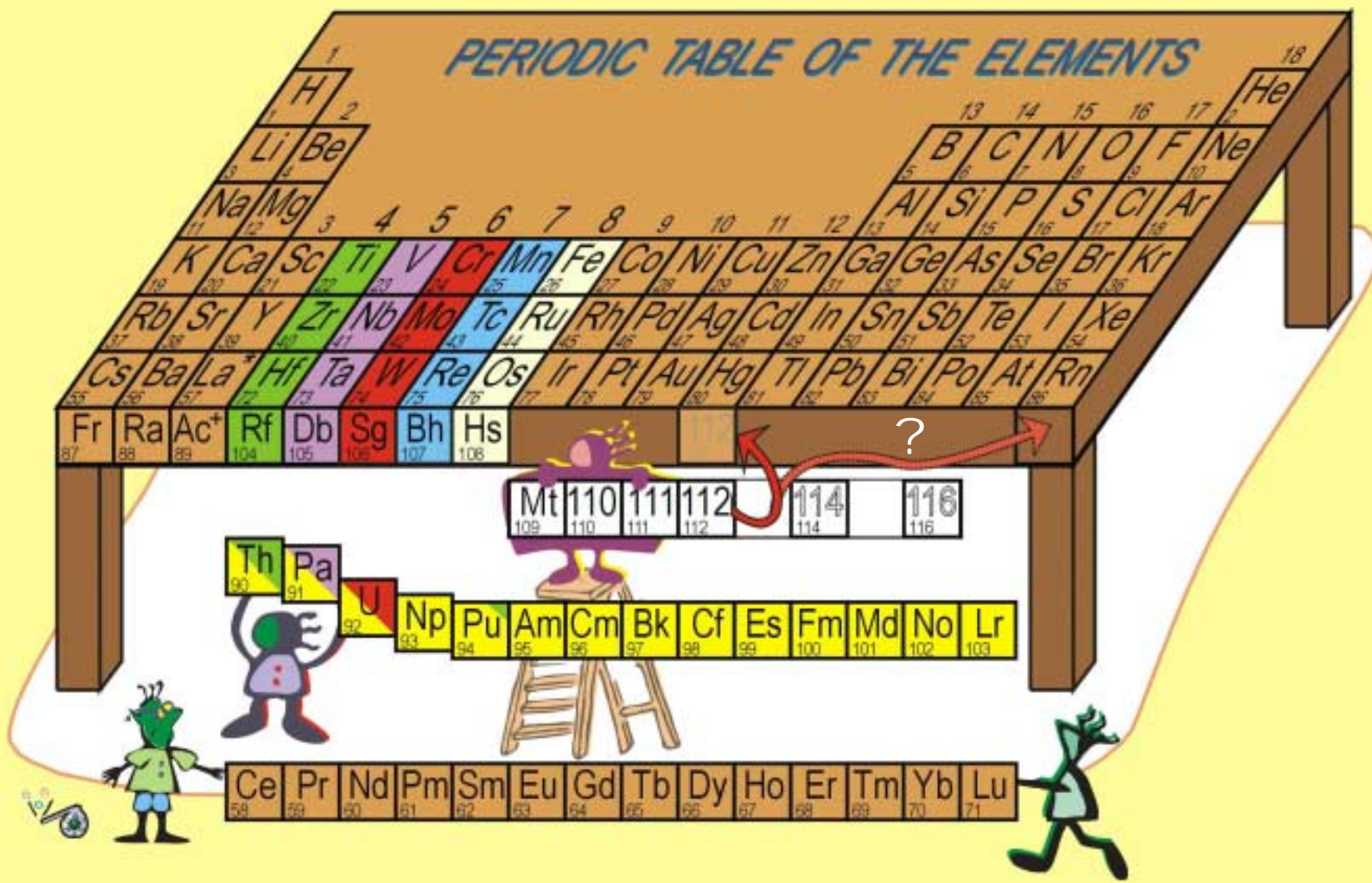
# CHEMIE SUPERSCHWERER ELEMENTE

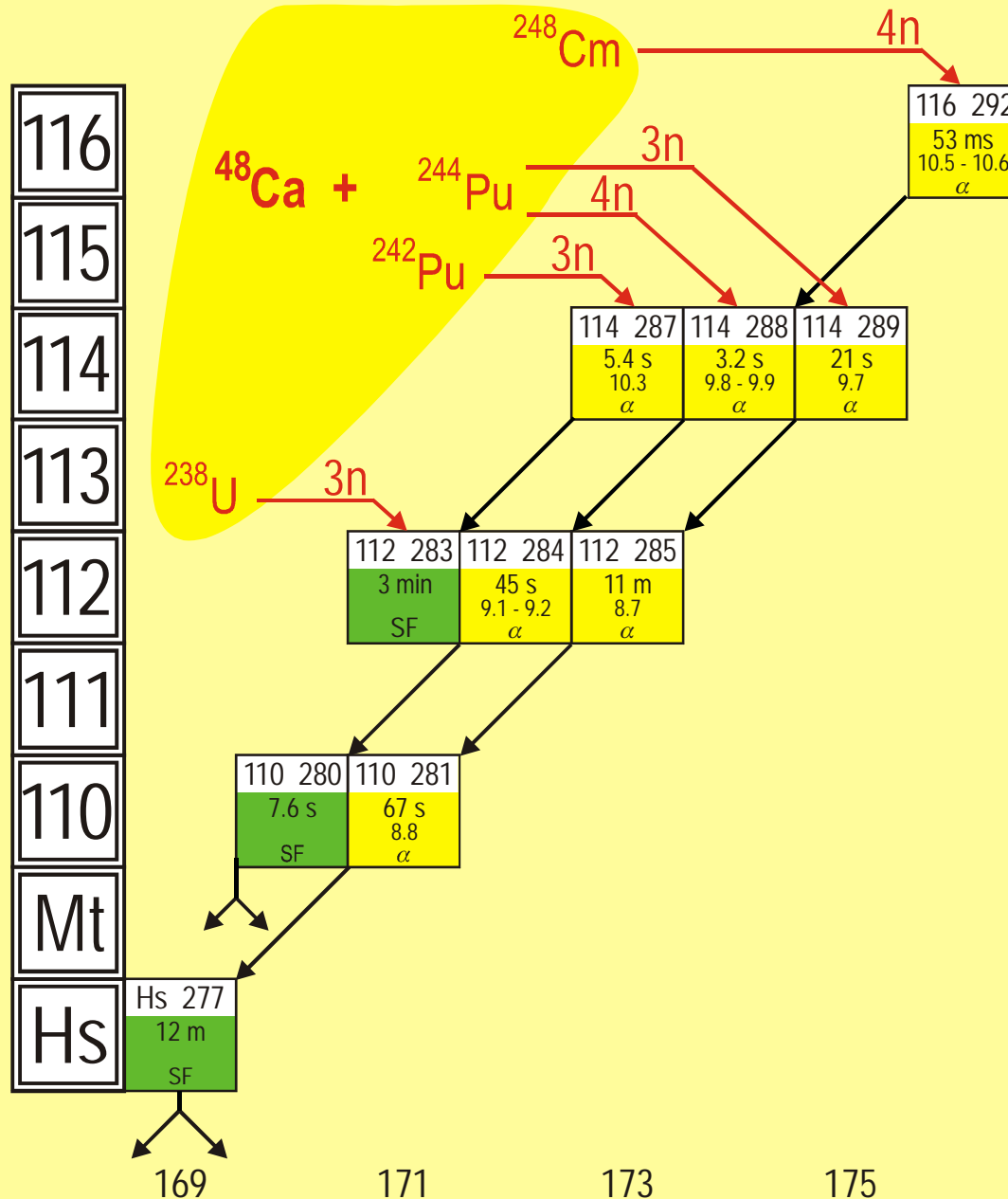
## ZUSAMMENFASSUNG

- Chemie einzelner, kurzlebiger Atome
- $_{104}\text{Rf}$ ,  $_{105}\text{Db}$ ,  $_{106}\text{Sg}$ ,  $_{107}\text{Bh}$ ,  $_{108}\text{Hs}$ : Transactinoiden
- Gruppe 4 bis 8 des Periodensystems
- Relativistische Effekte beeinflussen chemische Eigenschaften
- "Einfache" Vorhersagen: nicht möglich
- "Relativistische" Molekülrechnungen: verbesserte Vorhersagen
- Periodensystem der Elemente ist (noch ?) intakt

## CHEMIE SUPERSCHWERER ELEMENTE PERSPEKTIVEN

- Elemente 112 und 114 - Chemie und Beiträge zur Entdeckung
- Detailstudien an  $_{104}\text{Rf}$ ,  $_{105}\text{Db}$ ,  $_{106}\text{Sg}$
- Weitere Übersichtsexperimente an  $_{107}\text{Bh}$ ,  $_{108}\text{Hs}$
- Erste Übersichtsexperimente an  $_{109}\text{Mt}$  (z.B. mit SISAK ?!)
- Entwicklung weiterer automatisierter, chemischer Trennapparaturen; Verbindung zu Rückstoßseparatoren, Ionenfallen, ...
- Identifizierung und Studium langlebiger Tochternuklide von  $Z \geq 110$ ; z.B.  $_{90}^{232}\text{Th} \left( \text{}_{20}^{48}\text{Ca}, 4n \right) \text{}_{110}^{276} \xrightarrow{\alpha} \text{}_{108}^{272}\text{Hs} \xrightarrow{\alpha} \text{}_{106}^{268}\text{Sg}$
- Besseres Verständnis durch Entwicklungen in der theoretischen Chemie





Yu. Oganessian et al.

**DANKE !**

Diplomanden, Doktoranden, Ingenieure, Techniker



J.V. Kratz, P. Zimmermann, U. Scherer, W. Paulus, R. Günther, E. Strub, ...  
N. Trautmann, K. Eberhardt, P. Thörle, ...

UND

G. Herrmann  
als "Vater" der GSI Kernchemie  
und als Schüler von Fritz Straßmann



B. Kubica, R. Misiak, ...



J. Alstad, J.P. Omtvedt, ...



G. Skarnemark, ...



H. Nakahara



Y. Nagame, K. Tsukada, H. Haba,



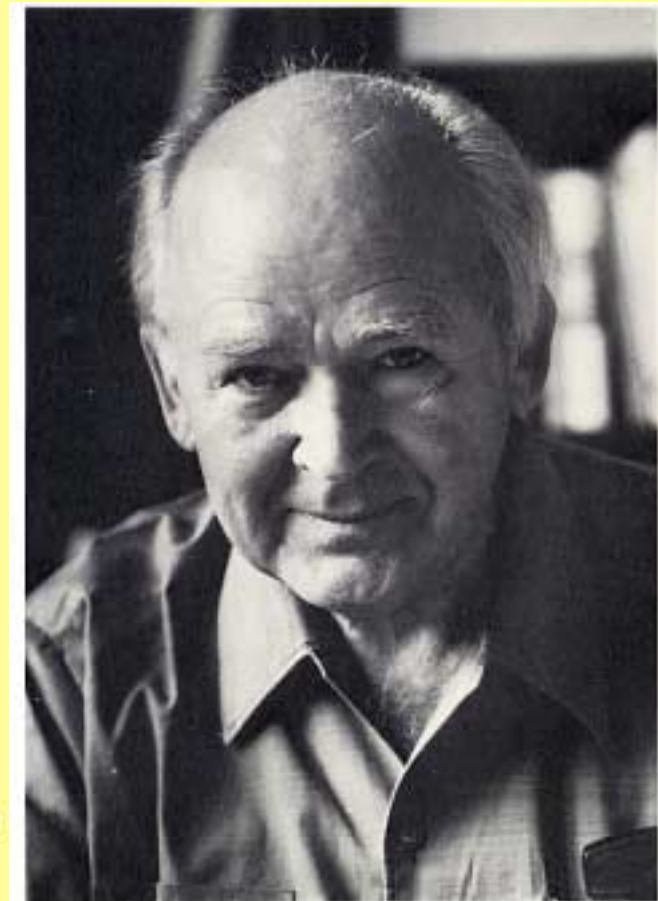
H. Kudo



W. Müller, H. Bokelund, J.-P. Glatz



B. Fricke, T. Bastug, ...



*Fritz Straßmann*