

# Beispiele zur Chemie superschwere Elemente in der Gasphase

---

- 1.) Techniken: Gaschromatographie
  - 2.) Elemente Rf-Bh (104-107): OLGA/ROMA
  - 3.) Elemente Hs und 112: IVO/COLD
  - 4.) Vorseparation für neuartige Verbindungen von SHE
- 

**Christoph E. Düllmann, GSI**



# Das Periodensystem

1																	18			
1 H	2														13	14	15	16	17	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne			
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	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	43 Tc	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+ <sup>*</sup> 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	85 At	86 Rn			
87 Fr	88 Ra	89+ <sup>**</sup> Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs				112 ---	113 ---	114 ---	115 ---	116 ---	118 ---				
								109 Mt	110 Ds	111 Rg						118 ---				

*	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
**	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

# Grundlagen: chemische Untersuchung schwerer Elemente

## Wie?

1. Produktion
2. Chemie-Experiment
3. Nachweis über radioaktiven Zerfall

## Randbedingungen

- Kurzlebige Isotope  $\Rightarrow$  schnelle Verfahren
- Wenige Atome  $\Rightarrow$  Gute Abtrennung
- Statistische Signifikanz
- Hohe Repetitionsrate
- Für  $\alpha$ -Spektroskopie geeignete Probe
- On-line Überwachung + Status-Kontrolle

# Gasphasen-Chemie

**Abtrennen des zu untersuchenden Elements  
von ALLEN ANDEREN mit gaschemischen  
Methoden**



**Verbindungen mit hoher Flüchtigkeit**

---

**Interpretation der chemischen Resultate**



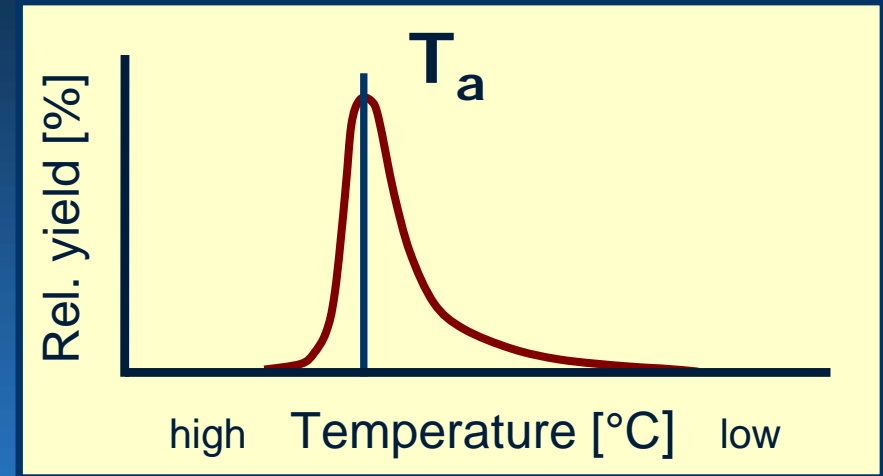
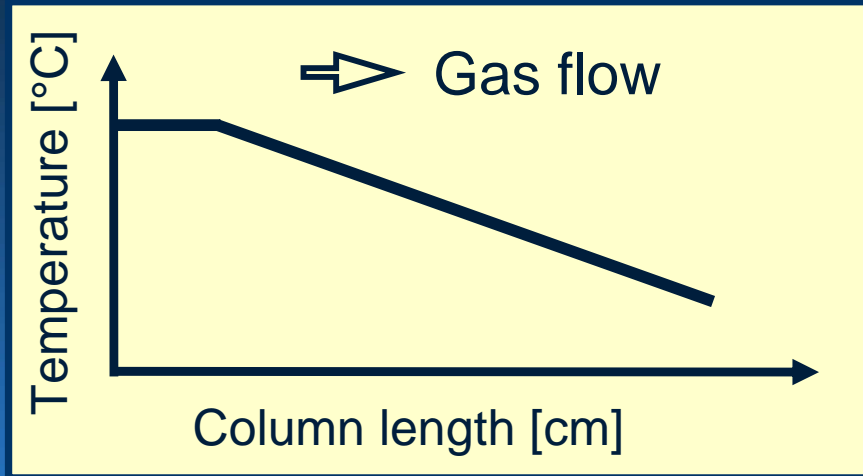
**Vergleich mit Homologen im "traditionellen"  
Bereich des Periodensystems**

# Geeignete chemische Systeme für On-line Gaschromatographie

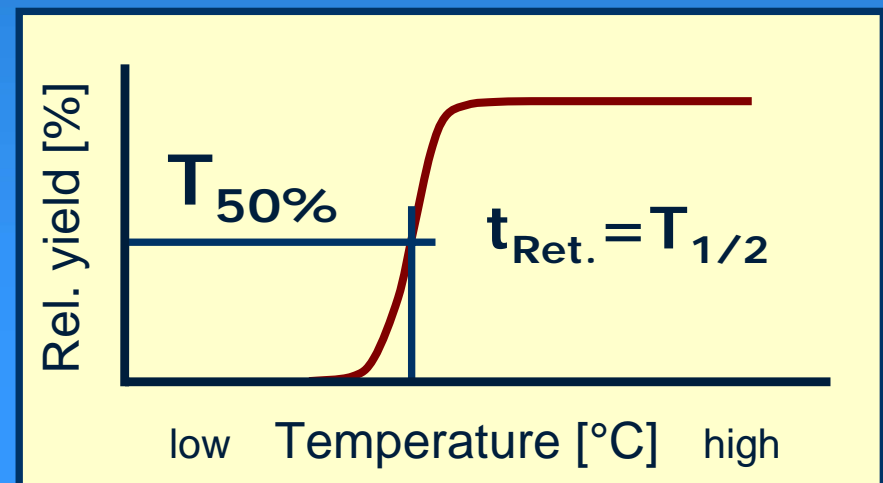
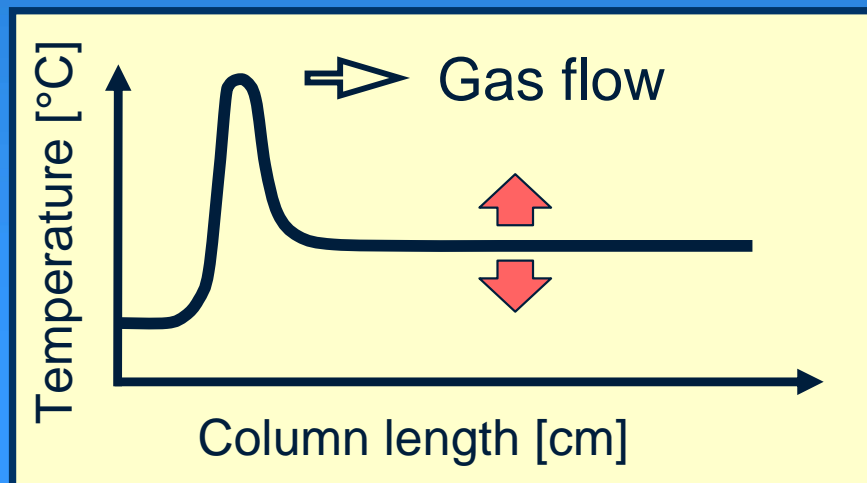
Transaktinid									
	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112 - 118
Elementare Form								X	X <sup>✓</sup> (112)
Chloride/ Bromide	X <sup>✓</sup>	X					X	X	
Oxychloride	(X) <sup>✓</sup>	X <sup>✓</sup>	X <sup>✓</sup>	X <sup>✓</sup>					
Oxide					X <sup>✓</sup>	X	X		
Hydroxide			X <sup>✓</sup>	X		X			

# Methods

## Thermochromatography (COLD)



## Isothermal chromatography (OLGA)



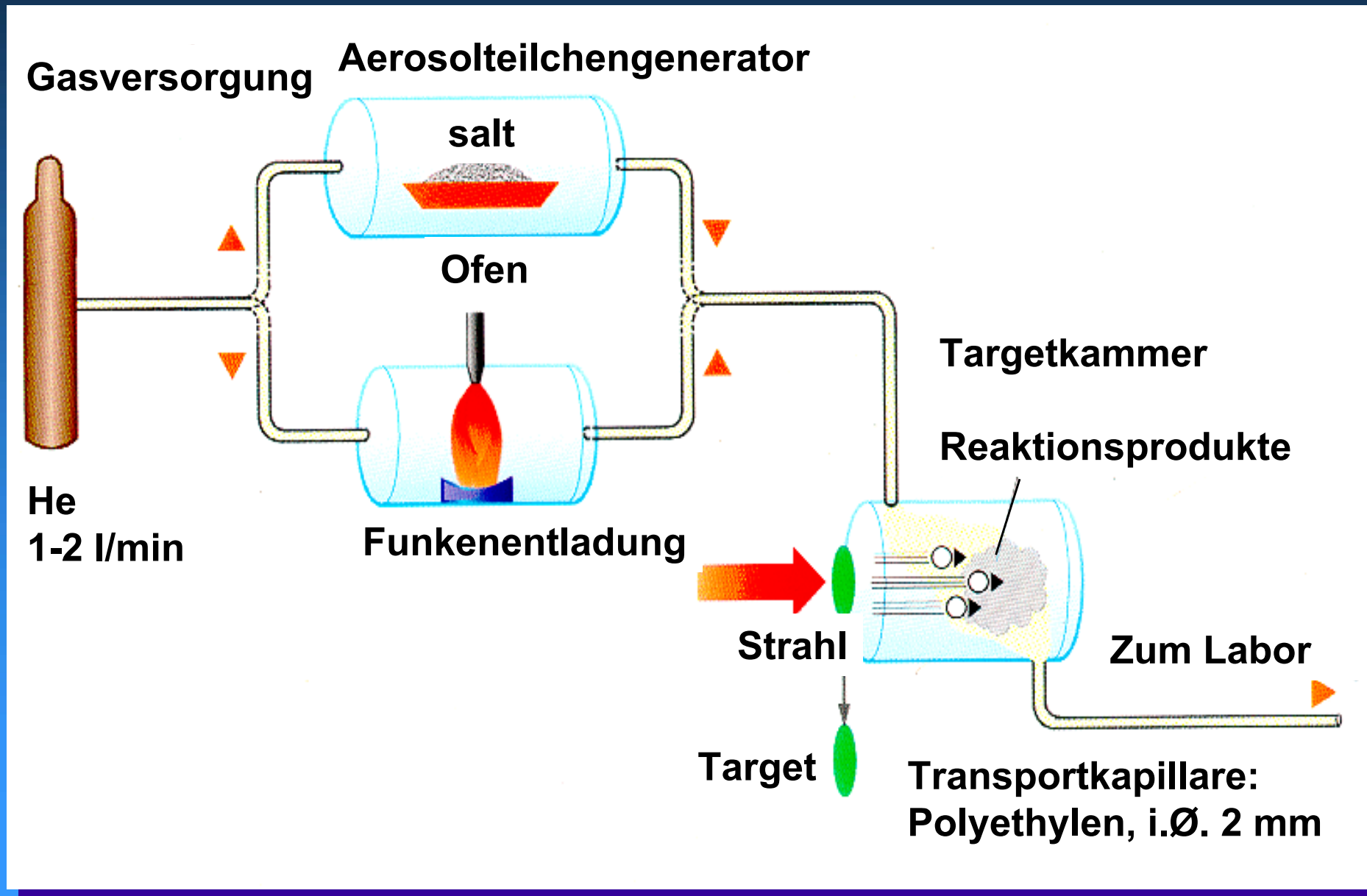
# Gruppen 4-7

## Rf, Db, Sg, Bh

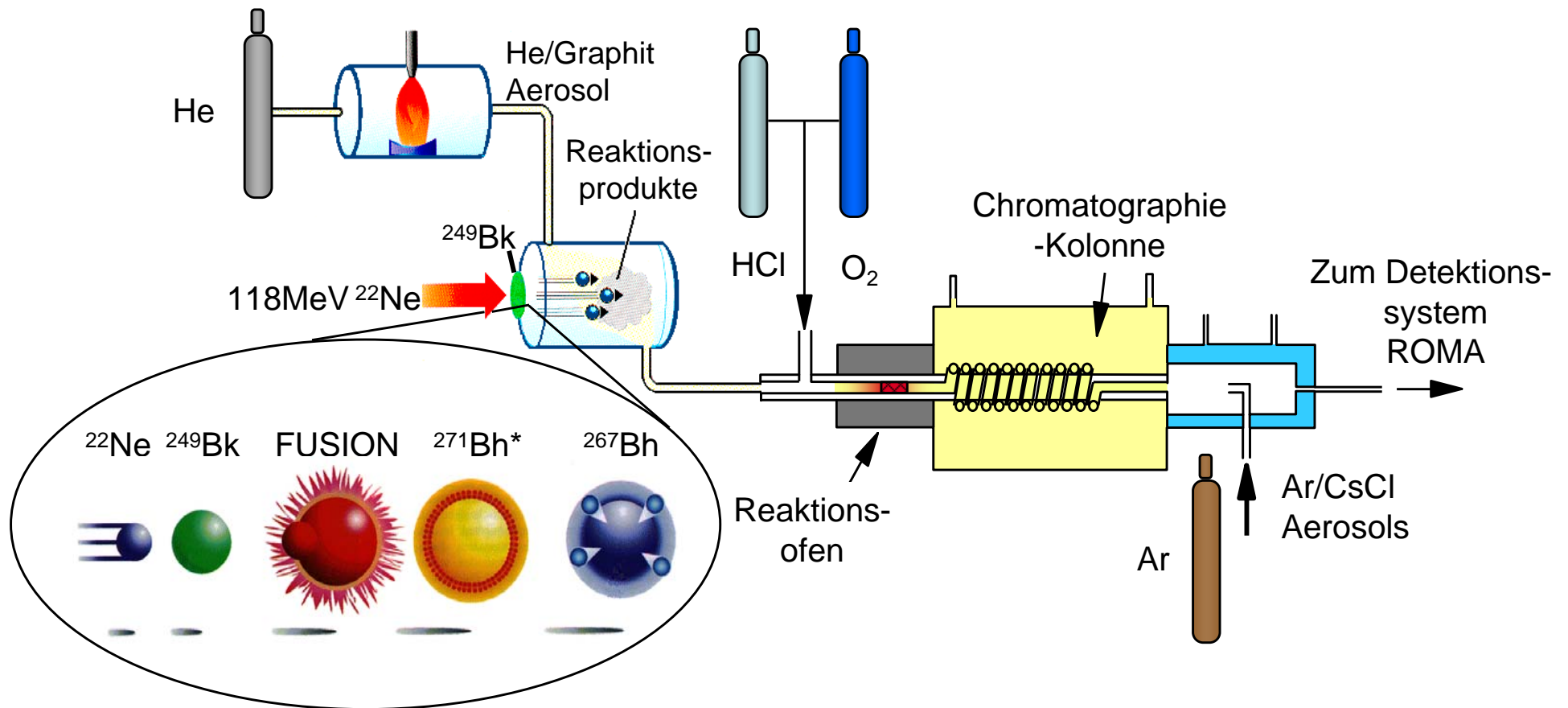
**Methoden: OLGA, ROMA**

**Beispiel: Bohrium als  $\text{BhO}_3\text{Cl}$**

# Grp. 4-7: Aerosol Gas-Jet Transport



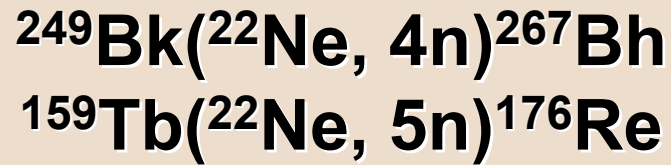
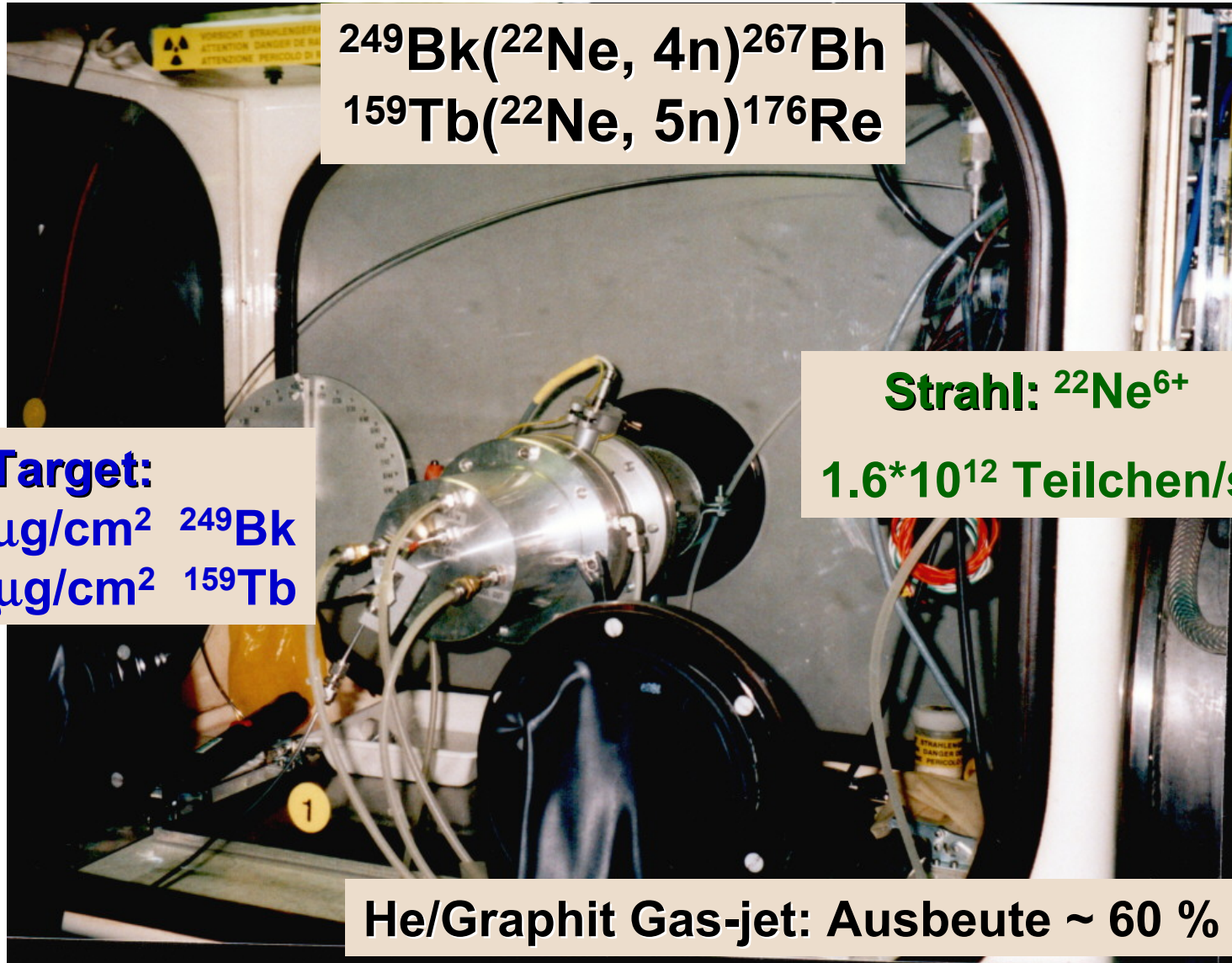
# Kontinuierliche Chemie mit OLGA On-Line Gaschemie Apparatur



Methode: H.W. Gäggeler et al.  
NIMA 309 (1991) 201

# Erste chemische Untersuchung von Bohrium (Bh, Z=107)

Bh-Produktion am PSI Philips Cyclotron (Villigen, CH):



**Target:**

~ 610  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$   $^{249}\text{Bk}$

~ 100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$   $^{159}\text{Tb}$

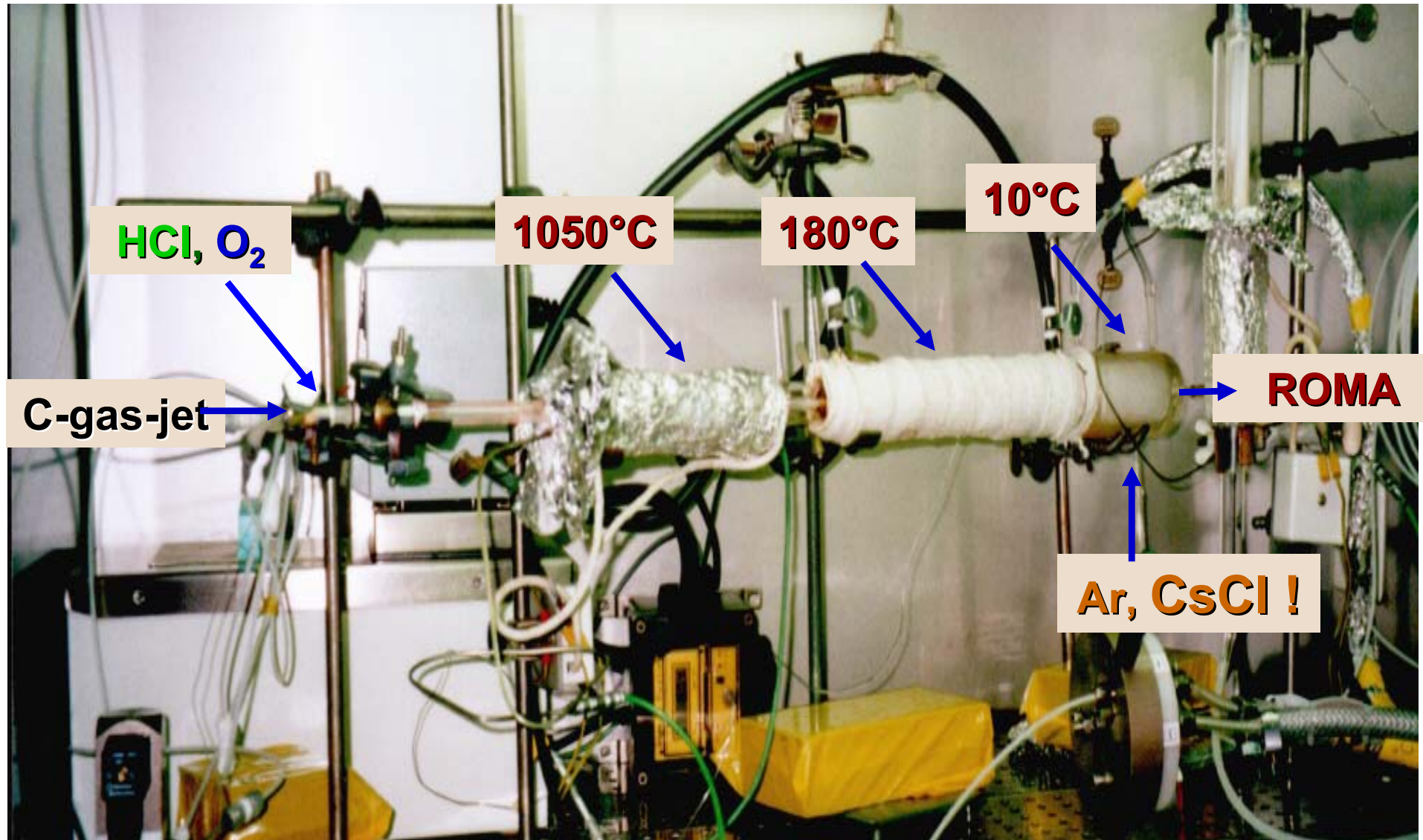
**Strahl:**  ${}^{22}\text{Ne}^{6+}$

$1.6 \cdot 10^{12}$  Teilchen/s

**He/Graphit Gas-jet: Ausbeute ~ 60 %**

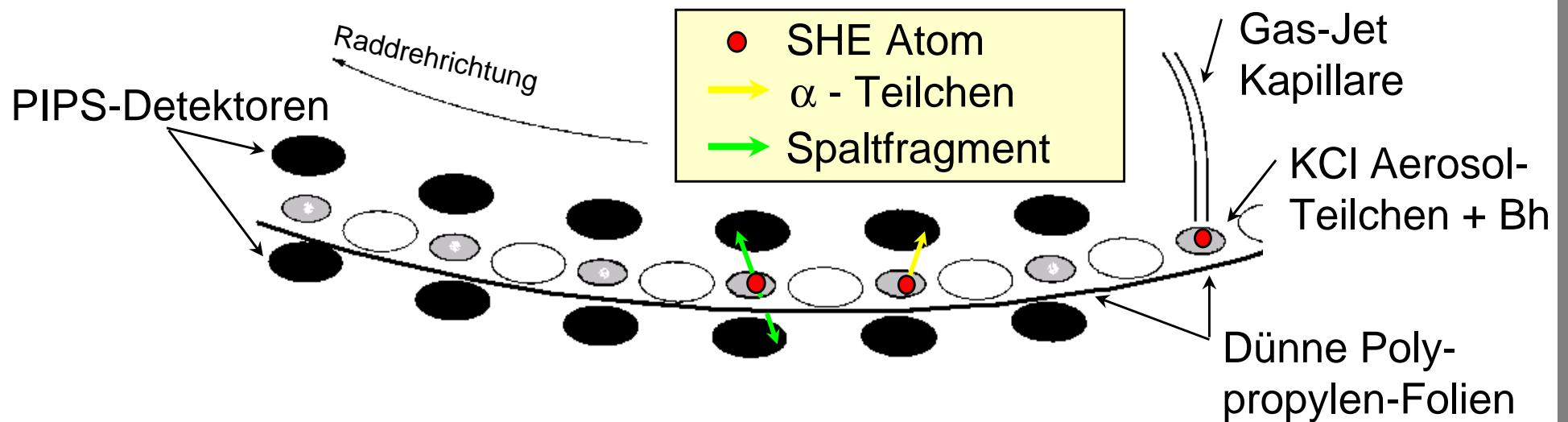
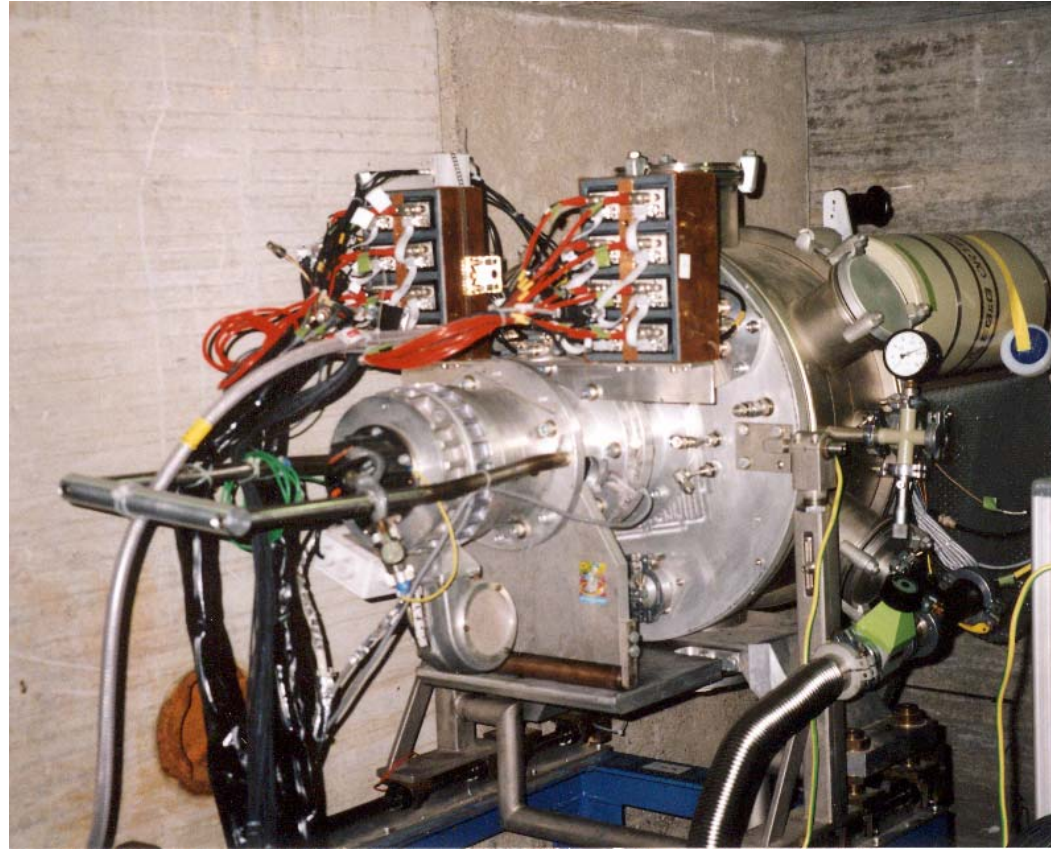
# On-Line Gaschemie Apparatur

Chemie:

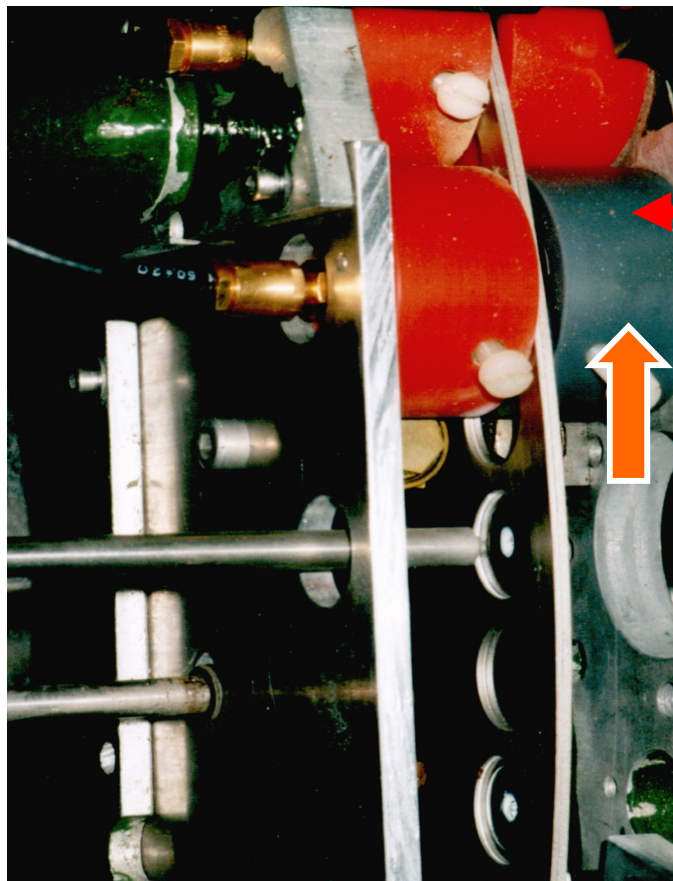


# ROtating wheel Multidetctor Apparatus - ROMA

Detektion:



# Detektionssystem für $\alpha$ -Teilchen und Spontanspaltfragmente



12 PIPS Detektor-Paare

4 $\pi$  Detektionsgeometrie

$t_{\text{step}} = 10 \text{ s}$

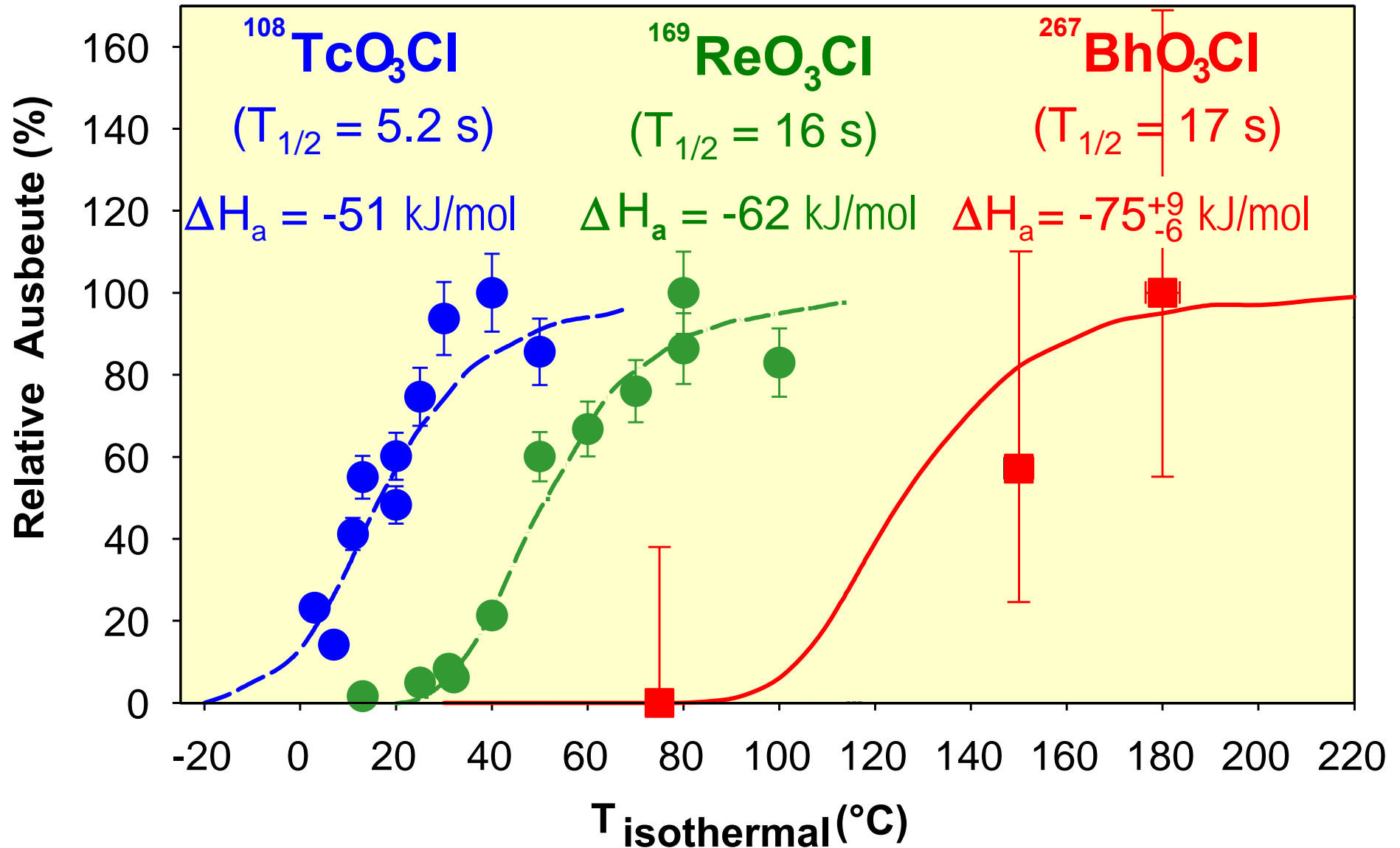
**On-line Ausbeute-Check:**  
 **$\gamma$ -Messung von  $^{176}\text{Re}$**   
**( $T_{1/2} = 5.3 \text{ min}$ )**  
**HPGe ( $E_{\gamma}: 241,109 \text{ keV}$ )**

$^{267}\text{Bh}$   
17 s  
 $\alpha$  8.83  
sf ?

$^{263}\text{Db}$   
27 s  
 $\alpha$  8.36 (8.41)  
sf

$^{259}\text{Lr}$   
6.3 s | 3.5 s  
 $\alpha$  8.45 | sf  
sf ? | sf

# Chemisches Resultat: Bh verhält sich ähnlich wie Re und TC und gehört zur Gruppe 7 des Periodensystems



# Gruppen 8 & 12

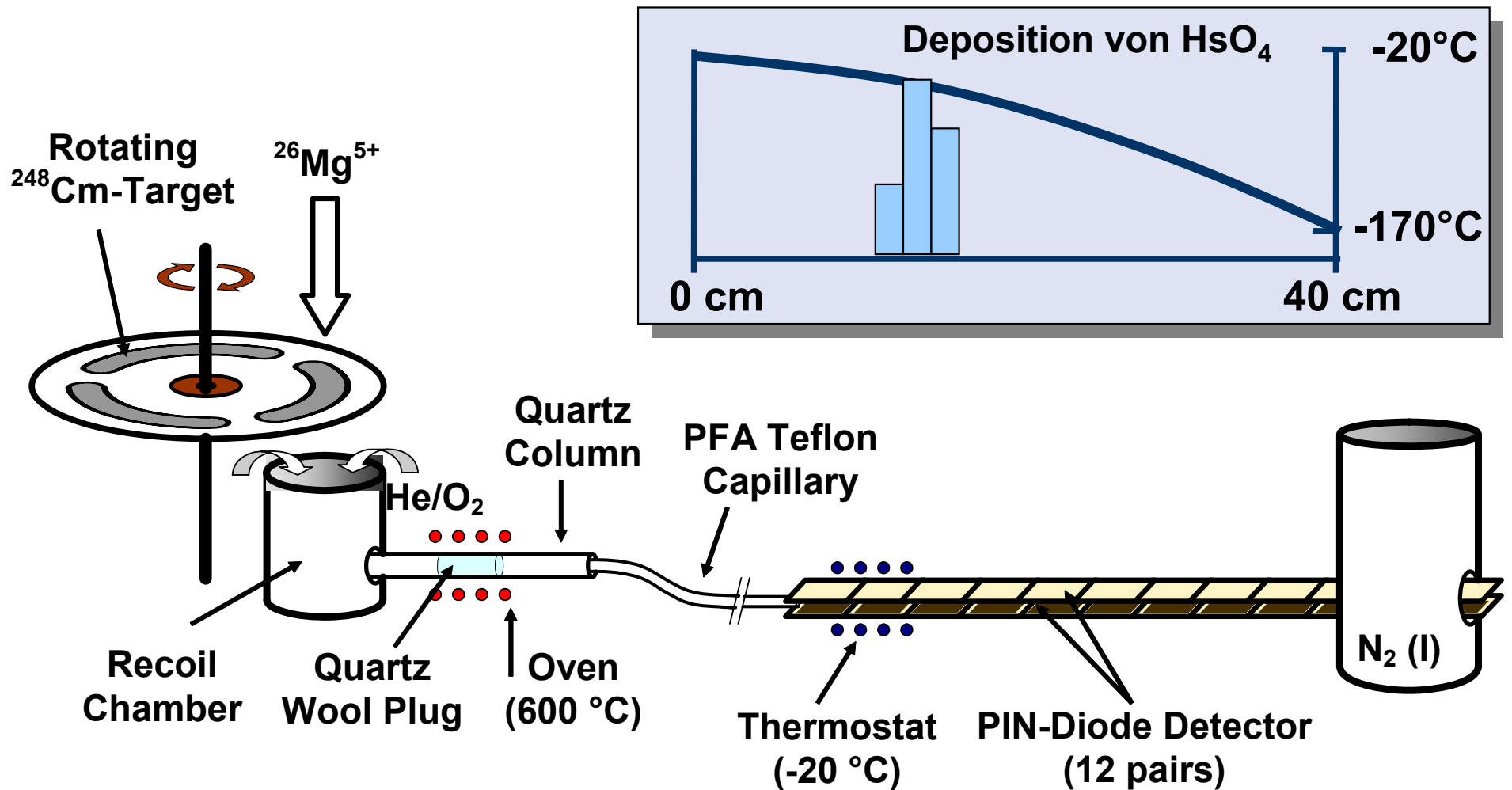
## Hs, E112

**Methoden: IVO, COLD**

**Beispiel: Hassium als  $\text{HsO}_4$**

# IVO + COLD

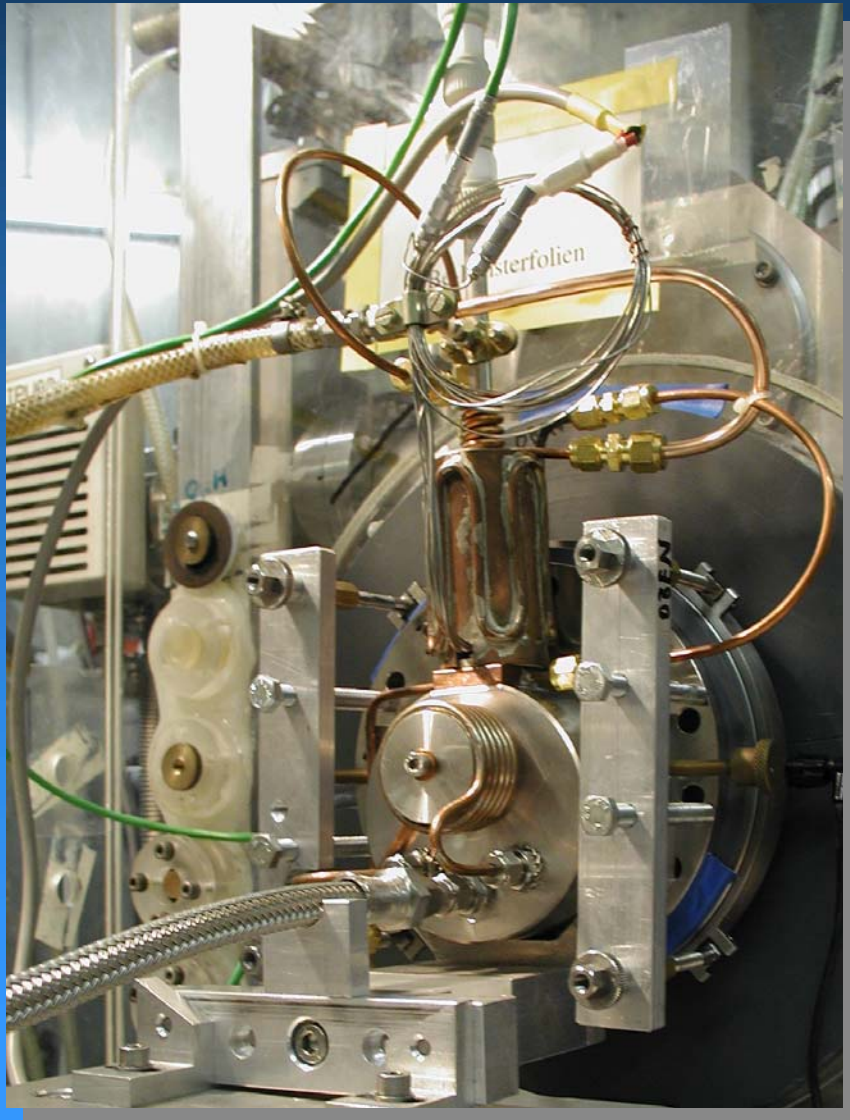
## In situ Verflüchtigung und On-line Messung Cryo On-Line Detektor



Ch.E. Düllmann et al.  
NIMA 479 (2002) 631

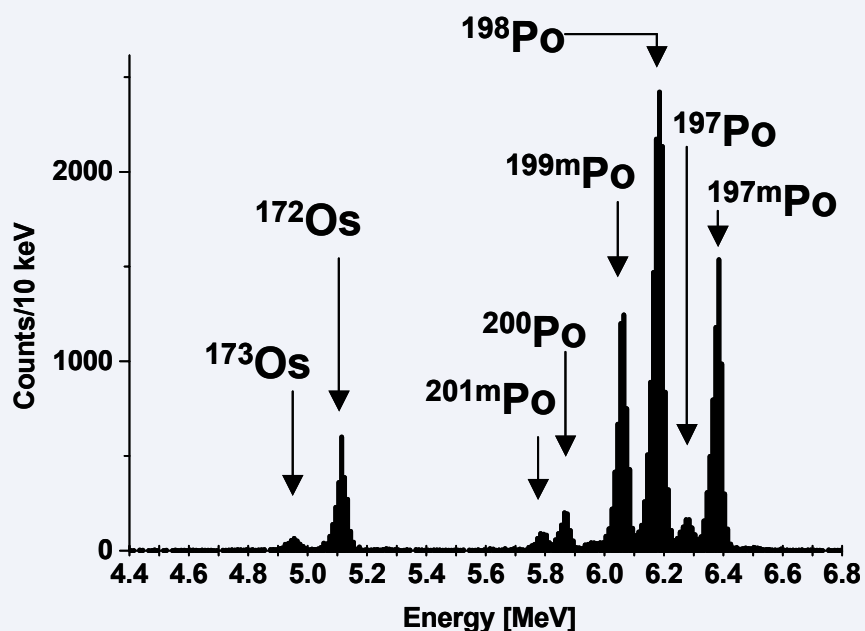
Prinzip entwickelt am LBNL:  
U.W. Kirbach et al. NIMA 484 (2002) 587

# In-Situ Verflüchtigung und On-line Messung - IVO

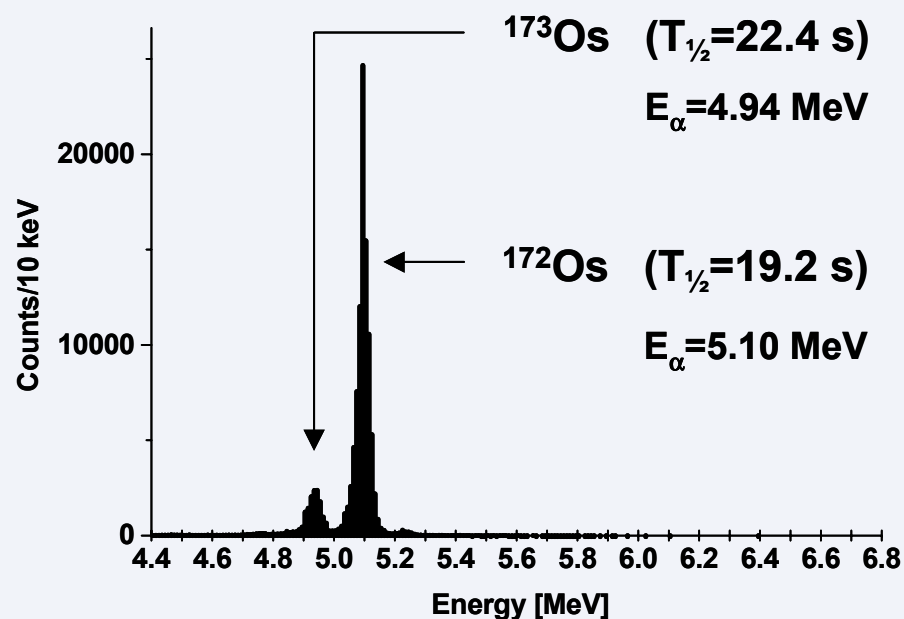


# Chemische Trennleistung von IVO

## Direct-Catch He/Graphite Gas-Jet

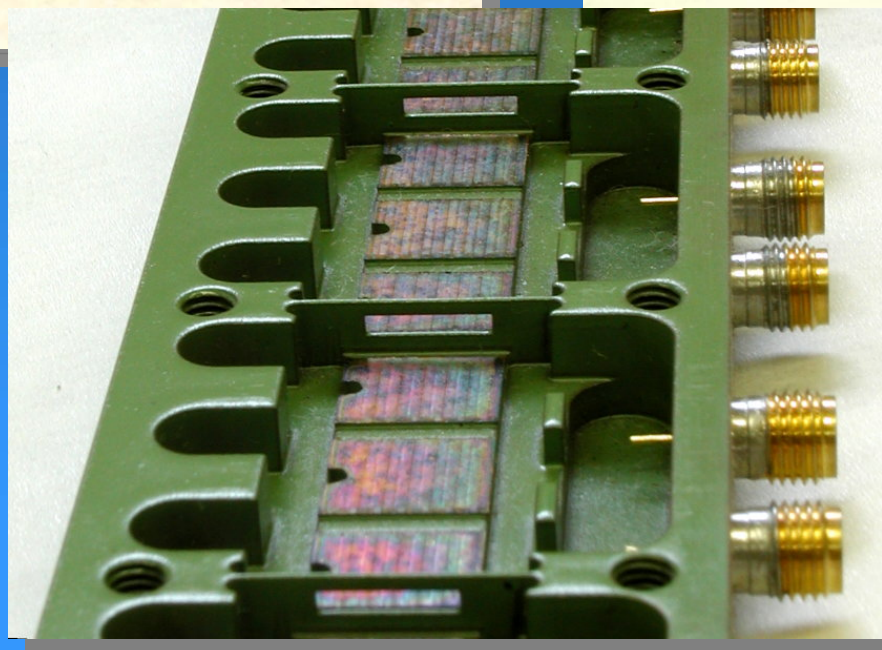
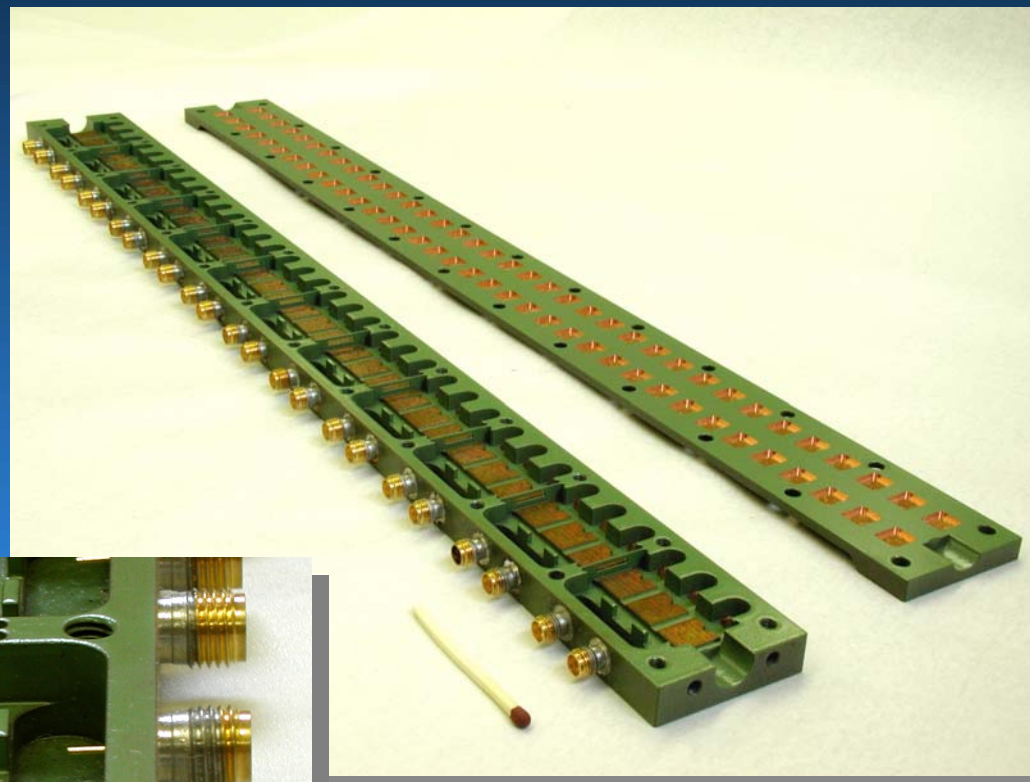
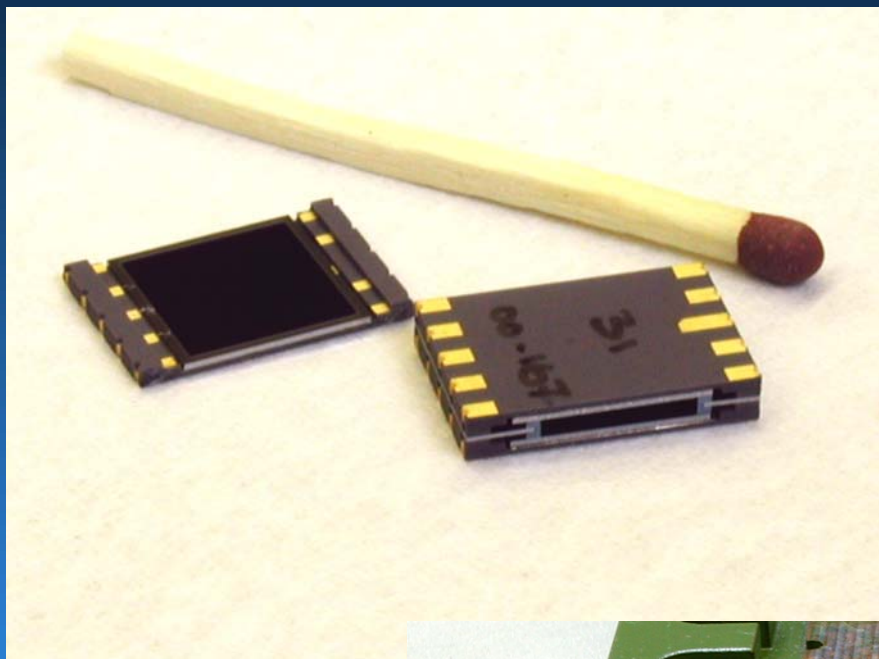


## IVO as a Chemical Separator

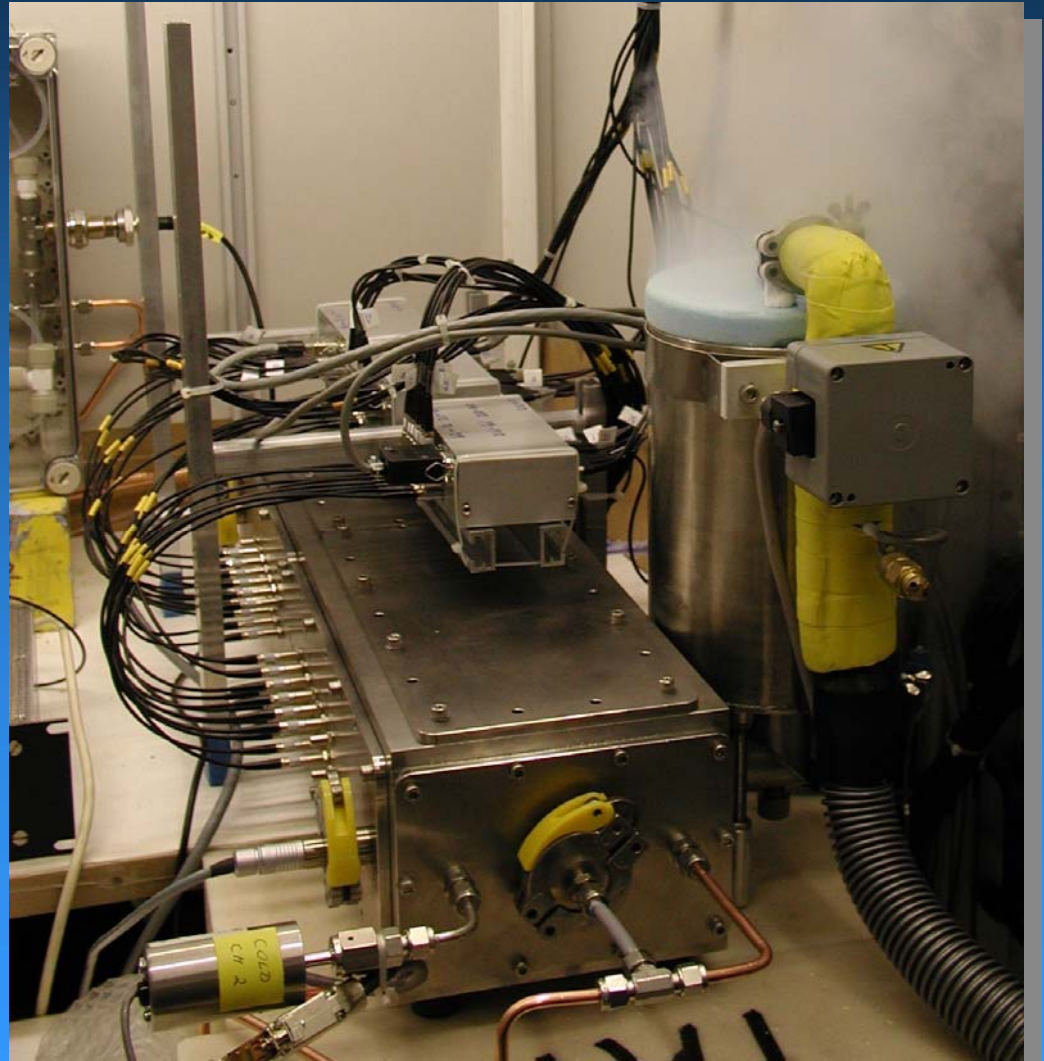
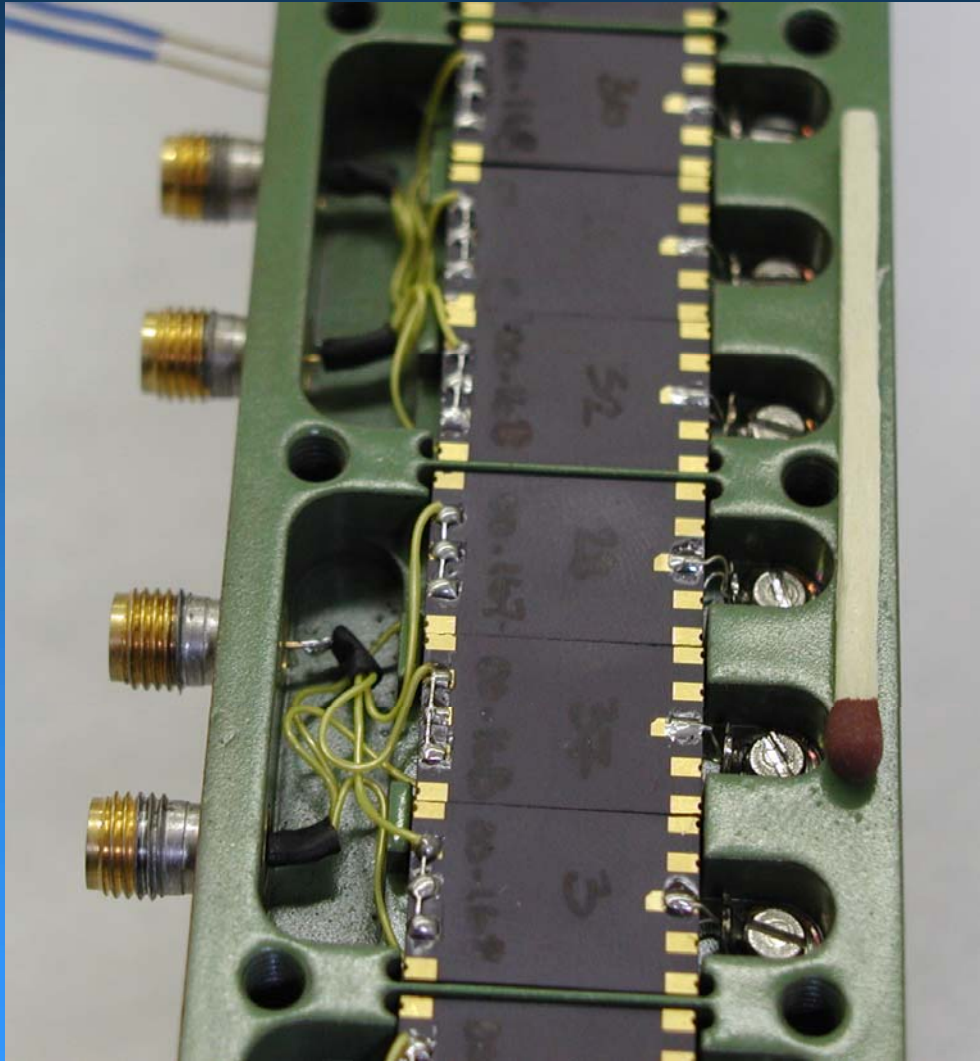


Abreicherung von Po:  $\geq 2 \cdot 10^4$

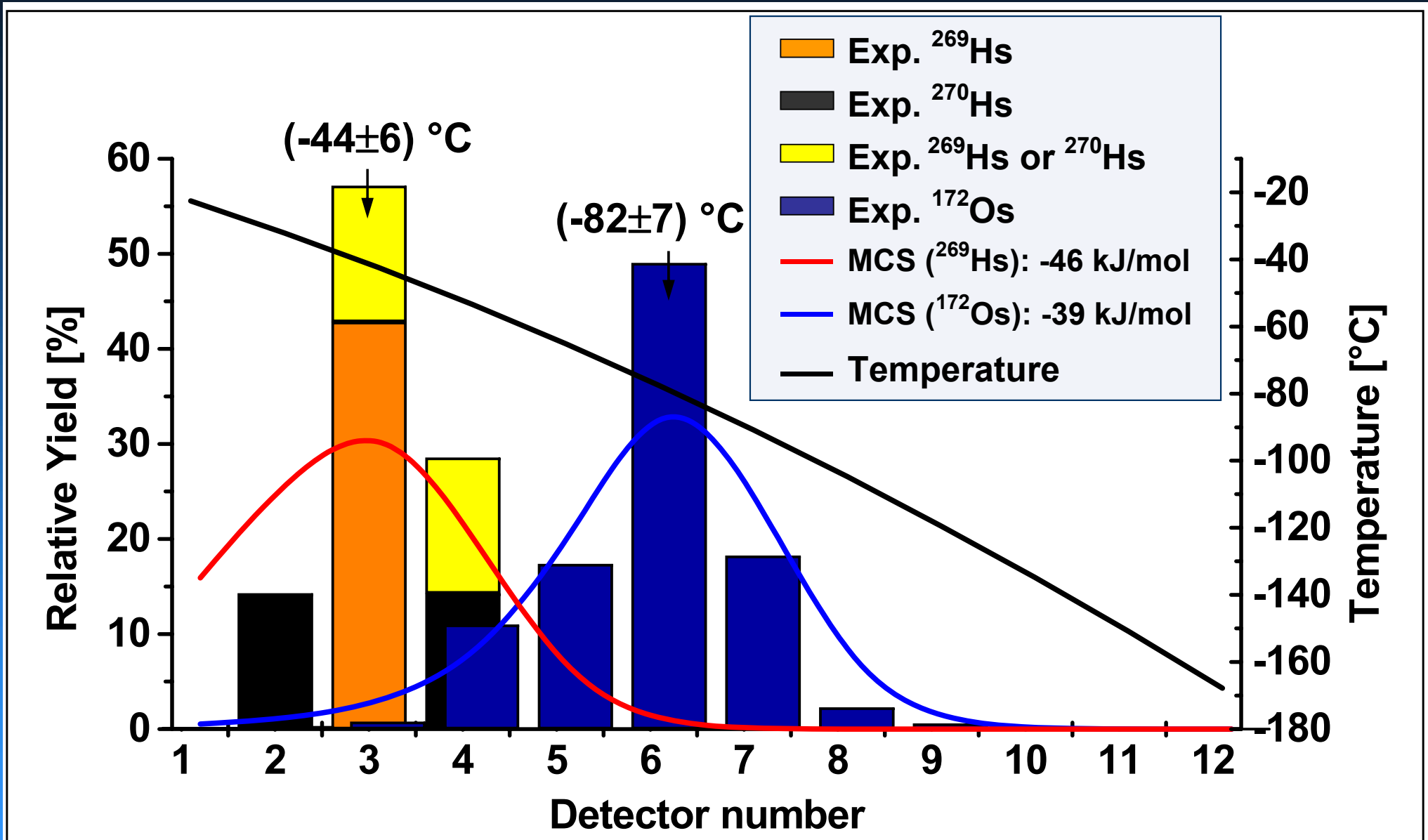
# Cryo On-Line Detektor - COLD



# Cryo On-Line Detektor - COLD



# Thermochromatogramm von $\text{HsO}_4$ und $\text{OsO}_4$



Ch.E. Düllmann et al. *nature* 418 (2002) 859



PSI

GSI

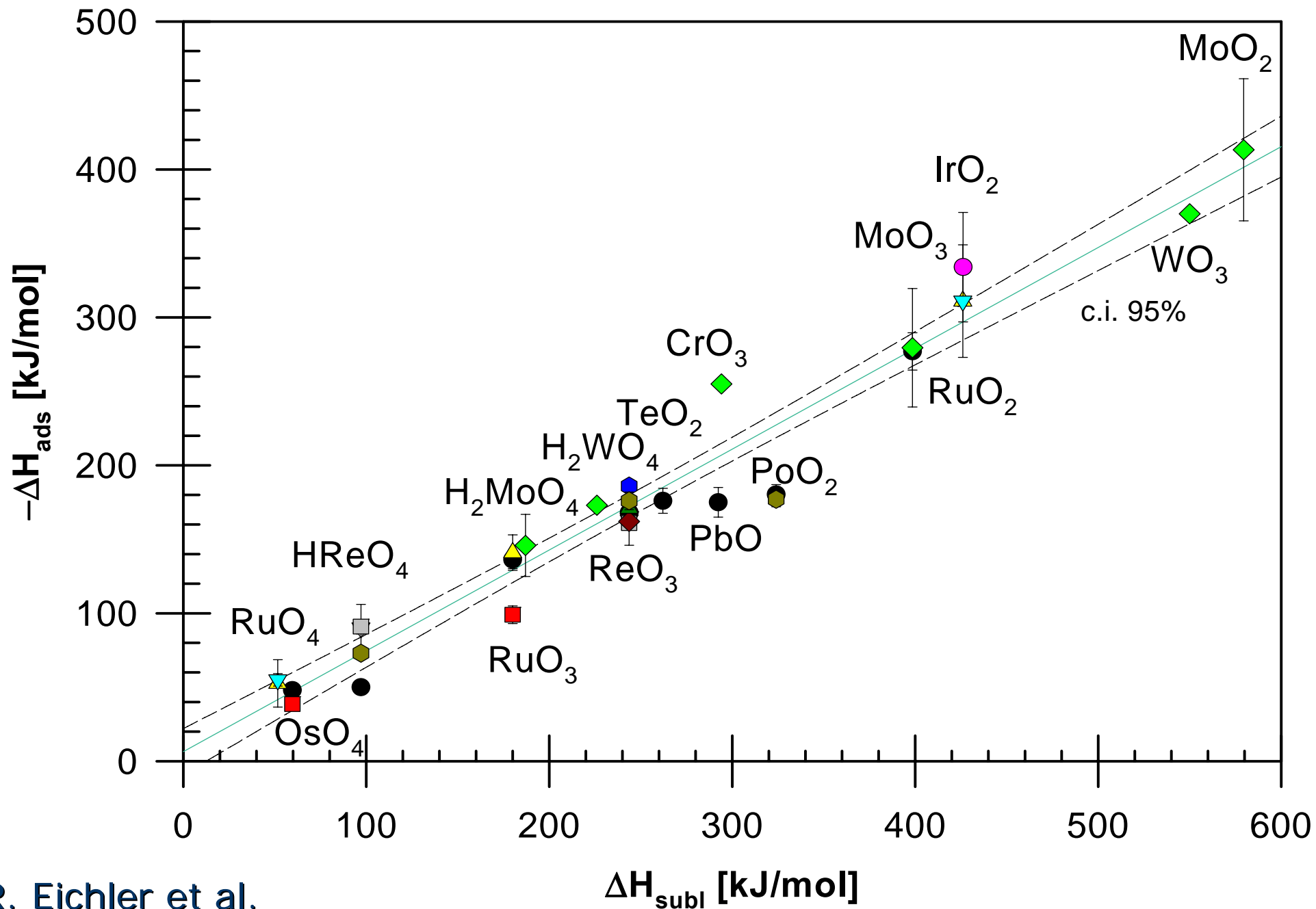


UNIVERSITÄT  
SITAT  
MAINZ

FZR



$$-\Delta H_{\text{ads}} [\text{kJ/mol}] = 6.665(\pm 7.768) + 0.682(\pm 0.027) * \Delta H_{\text{subl}} [\text{kJ/mol}] ; r^2 = 0.954$$



# Gruppe 8 Tetroxide: thermochemische Daten [kJ/mol]

	$-\Delta H_{\text{ads}}$ Exp.	$-\Delta H_{\text{ads}}$ Theo.	$\Delta H_{\text{S}}$ Korr.	$\Delta H_{\text{S}}$ Lit.
$\text{RuO}_4$	?	40.23	?	$51.7 \pm 5.9$
$\text{OsO}_4$	$39 \pm 1$	39	$48 \pm 12$	$57 \pm 11$
$\text{HsO}_4$	$46 \pm 2$	46.5	$58 \pm 12$	-

**relative Flüchtigkeit**

$\text{OsO}_4 > \text{HsO}_4$

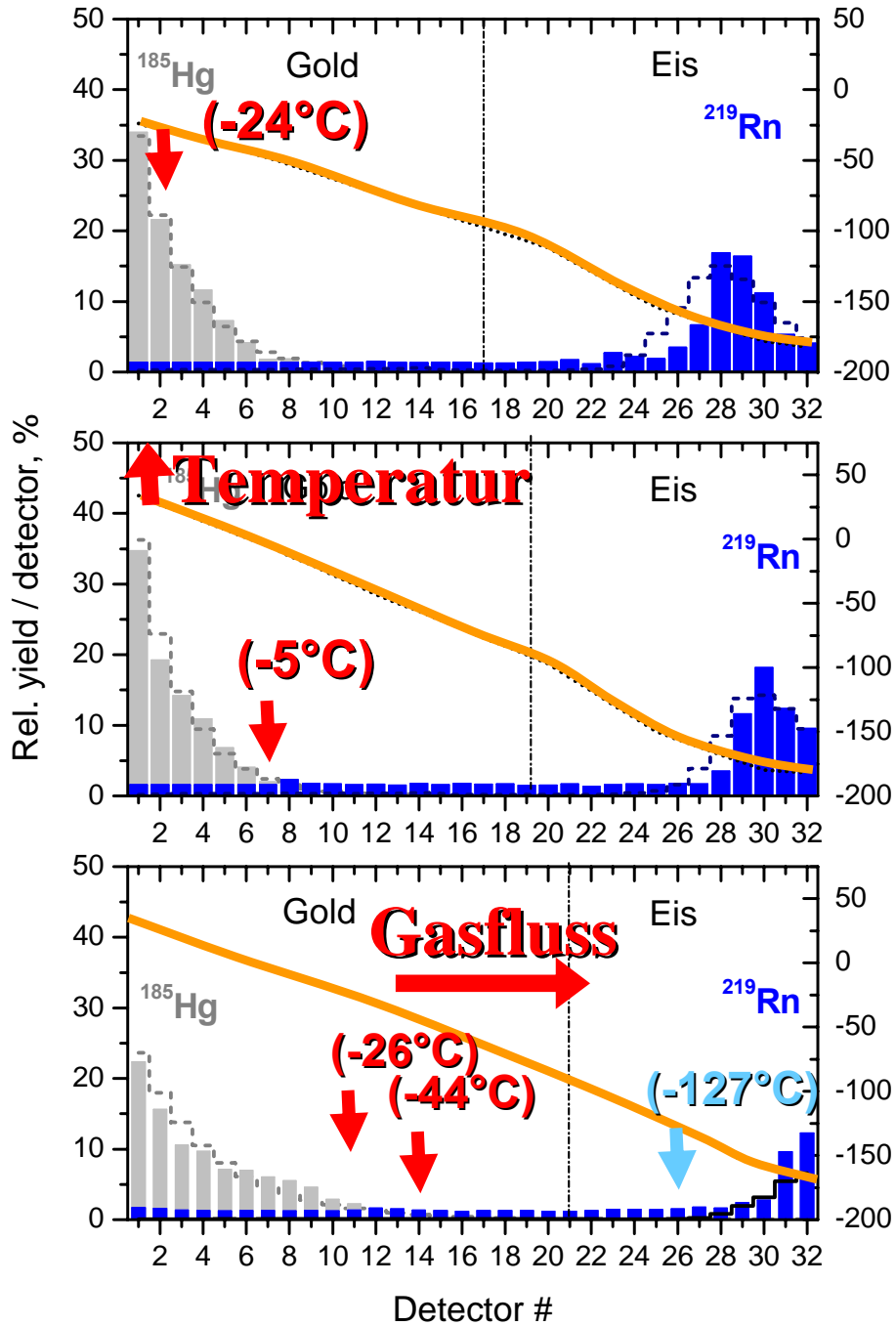
# Das Periodensystem

1																	18			
1 H	2														13 B	14 C	15 N	16 O	17 F	18 He
3 Li	4 Be											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar			
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	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	43 Tc	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+ <sup>*</sup> 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	85 At	86 Rn			
87 Fr	88 Ra	89+ <sup>**</sup>	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs					112 ---	113 ---	114 ---	115 ---	116 ---	117 ---	118 ---		

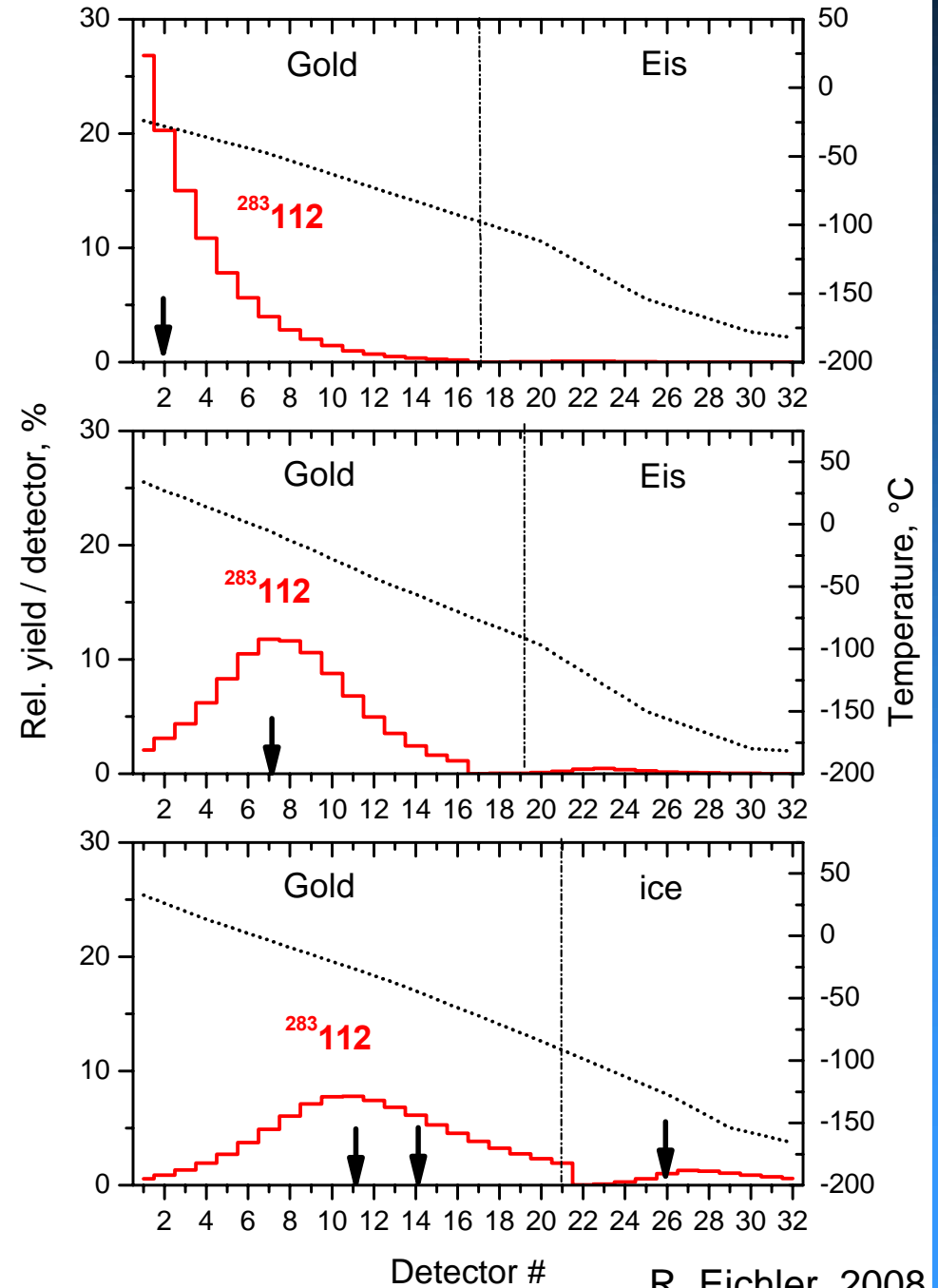
*	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
**	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

# Thermochromatographie von E112 mit fünf Atomen

## Resultat



## Simulation mit 52 kJ/mol



# Auf dem Weg zu neuartigen TAN Verbindungen

**Methode: Vorseparation**

**Beispiel: Hf als  $M(\text{hfa})_4$**

# Aktueller Stand TAN Gasphasenchemie

Elemente 104 (Rf) – 108 (Hs):

Einfache anorganische Verbindungen:

(Oxy)halide, Oxide, Hydroxide



Pläne & erste Experimente 112/114:

114

Elementarer Zustand

112

→ Sehr eingeschränkt im Vergleich mit leichten Elementen!

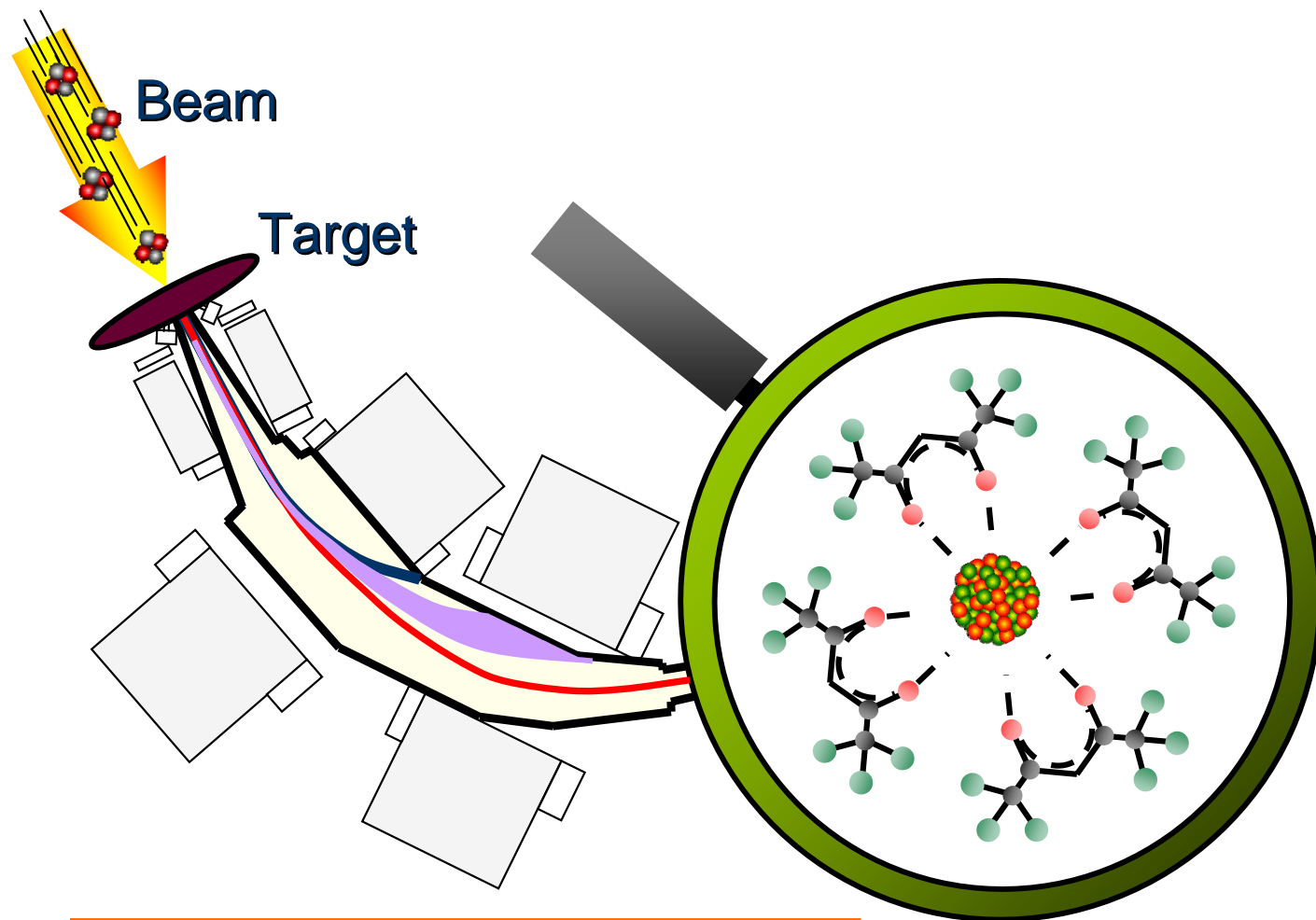
Hauptprobleme:

-strahlinduziertes Plasma

-hohe Temperaturen, um Radionuklide von Gas-Jet Aerosolteilchen zu verflüchtigen

# Transaktinidenchemie

## Vorseparation: eine neue Technik



Pionierexperimente:



Berkeley Gas-filled Separator

Neue Geräte:



**TASCA** @ **GSI**

TransActinide Separator and  
Chemistry Apparatus

Vorteile der Vorseparation

# Neue TAN Verbindungen

