

Entwicklung einer online-Chromatographie für Element 106 (Seaborgium)

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Andreas Kronenberg
geboren in Leipzig

Mainz 2001

So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig.
Man muss sie für fertig erklären,
wenn man nach Zeit und Umständen das Mögliche getan hat.

Johann Wolfgang von Goethe, „Italienreise“ (1787)

Zusammenfassung

Das Studium chemischer Eigenschaften der schwersten Elemente, der Transactiniden, erfordert immer leistungsfähigere Apparaturen. Wegen ihrer kurzen Halbwertszeiten müssen diese Elemente schnell von der Targetkammer mittels Gasjet zur Apparatur transportiert und dort in die wässrige Phase überführt werden. Das sollte zur Vermeidung von Verlusten durch vorzeitigen Zerfall möglichst online betrieben werden, d.h. die in der Kernreaktion gebildeten Atome werden kontinuierlich aus der Targetkammer ausgespült und in der Apparatur in die wässrige Phase überführt. Dabei stellt sich das Problem, die kleinen Aerosol-Partikel (100-200 nm und etwa 10^{10} Teilchen pro Liter) bei einem Gasfluss von 2 bis 3 Liter Jet-Gas pro min in eine mit 1 bis 2 mL/min fließende wässrige Lösung zu überführen. Hierzu wurden zwei verschiedene Systeme am TRIGA-Reaktor Mainz entwickelt und in Experimenten an den Schwerionenbeschleunigern am PSI und der GSI erfolgreich eingesetzt.

Da die diskontinuierlich arbeitende Chemieapparatur ARCA, mit der bisher chemische Eigenschaften der Elemente 101, 103, 104, 105 und 106 bestimmt wurden, wegen niedriger Produktionsraten bei Element 106 an ihre technologischen Grenzen stößt, bestand eine weitere Aufgabe der vorliegenden Arbeit darin, ein kontinuierlich arbeitendes Chromatographiesystem aufzubauen, mit dem Verteilungskoeffizienten des Elements 106 gemessen werden können.

Bei der in dieser Arbeit entwickelten und in Versuchen mit kurzlebigen Hafnium-, Wolfram- und Rutherfordium-Isotopen getesteten, kontinuierlich arbeitenden Mehrsäulentechnik wird der direkte Nachweis des Transactinids aufgegeben, und die Retentionszeit in dem chromatographischen System über die Menge der während der Retention zerfallenen Atome bestimmt. Neben der apparativen Entwicklung dieser Technik, die geringste Totvolumina im System erfordert, mussten bei der Auswahl des geeigneten chemischen Systems die engen Grenzen dieser Methode beachtet werden, was umfangreiche Kenntnisse zur trägerfreien Chemie der homologen Elemente erfordert.

Neben Batchexperimenten mit trägerfrei produzierten Nukliden wurde für offline-Experimente auch ARCA erfolgreich eingesetzt. Der Vergleich von K_d -Werten, die in Batchexperimenten, mit ARCA und mit der prinzipiell neuen Methode der Mehrsäulentechnik bestimmt wurden, zeigten dabei gute Übereinstimmungen.

Für die Anwendbarkeit der Mehrsäulentechnik sind aber auch geeignete radioaktive Zerfallsketten notwendig, die in einem langlebigen Isotop enden sollten, welches über lange Experimentierzeiten akkumuliert werden kann. Dabei ist die Diskriminierung von einzelnen Atomen langlebiger Actiniden als Endglieder der Zerfallskette der Transactiniden gegen den natürlichen und elektronischen Untergrund sehr anspruchsvoll und möglicherweise der limitierende Faktor dieser Technik.

Neben Beiträgen zur Fluoridkomplexierung von Elementen der 4. Nebengruppe (inklusive Rutherfordium) und der 6. Nebengruppe, wurde die Hydrolyse von Elementen der 6. Nebengruppe untersucht. Hier zeigen sich bei Verwendung von trägerfreien Aktivitäten abweichende Resultate gegenüber der Literatur.

Auf der Grundlage dieser Daten wurde ein Mehrsäulenexperiment für 7,4-s ^{265}Sg (Element 106) vorbereitet, für dessen Einsatz sowohl ein drehendes Targetradsystem für eine erhöhte Produktionsrate getestet wurde, als auch der Einsatz von speziell funktionalisierten Ionenaustauscherharzen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	6
2	Theoretische Grundlagen	10
2.1	Bildungsquerschnitte und nukleare Daten der Transactiniden	10
2.2	Eindeutige Identifizierung von Transactiniden	14
2.3	Gasjet-Technik	14
2.4	Chemische Untersuchungen und Einordnung in das Periodensystem	16
2.5	Unterschiede zwischen trägerhaltiger und trägerfreier Chemie	16
2.6	Thermodynamik und Kinetik in der Chemie einzelner Atome	18
2.7	Grundlagen der Ionenaustauschchromatographie	19
2.8	Mehrsäulentchnik	25
3	Chemische Eigenschaften der Elemente der 4. und 6. Nebengruppe	30
3.1	Chemie von Zirkonium, Hafnium, Thorium und Rutherfordium	30
3.2	Chemie von Molybdän, Wolfram und Seaborgium	34
3.3	Chemie der Lanthaniden und Actiniden	37
3.4	Freie Fluoridionenkonzentrationen in Systemen mit Fluorwasserstoffsäure	39
4	Apparative Entwicklungen	41
4.1	Gasjet und Target am Reaktor	41
4.2	Problemstellung	43
4.3	Impaktion	44
4.3.1	Physikalische Bedingungen	44
4.3.2	Aufbau	45
4.3.3	Optimierung der Abscheidebedingungen	45
4.3.4	ALOHA	47
4.3.5	Optimierung der Sammel- und Ablösezeiten	49
4.4	Entgaser	49
5	Experimenteller Aufbau	55
5.1	Gasjet und Targetaufbau am Beschleuniger	55
5.2	Gasjet-Efficiency bei drehendem Targetrad	58
5.3	Experimenteller Aufbau der Mehrsäulentchnik	60
5.3.1	Optimierung der Totvolumina im System mit Entgaser	60
5.3.2	Experimenteller Aufbau des ALOHA-Systems	62
6	Vorversuche	63
6.1	Tracerherstellung	63
6.2	Harze und Harzreinigung	69
6.2.1	Auswahl der Harze / Selektivitäten	69
6.2.2	Verwendung von Lösungsmitteln	72
6.2.3	Reinigung und Vorbehandlung	72
6.2.4	Säulenpräparation	73
6.3	Batchexperimente	75
6.4	Säulenexperimente	77
6.5	K_d -Wert-Bestimmung mit ARCA	77
6.6	Einsatz von Spezialharzen	82
6.7	Filtersäulen	84

6.7.1	Wirksamkeit der Rückhaltung	84
6.7.2	K _d -Wert-Bestimmung für online produziertes Fermium mit ARCA	85
6.8	Probenpräparation für die α–Spektroskopie	86
6.8.1	Molecular Plating	87
6.8.2	Elektrodeposition	89
6.9	α–Spektroskopie	90
7	Ergebnisse und Diskussion	92
7.1	Dreisäulenexperimente mit kurzlebigen Wolfram-170	92
7.2	Dreisäulenexperimente mit kurzlebigen Hafnium-165	95
7.3	Experimente mit Rutherfordium-261	99
7.3.1	Freie Fluoridionenkonzentration	99
7.3.2	Ergebnisse zur wässrigen Chemie von Rutherfordium mit ARCA	102
7.3.3	Dreisäulenexperimente mit Rutherfordium-261	108
7.4	Dreisäulenexperimente mit Seaborgium-265	116
7.4.1	Dreisäulenexperiment zur Hydrolyse von Seaborgium	116
7.4.2	Dreisäulenexperiment im Fluoridsystem	120
8	Ausblick	128
9	Literatur	
10	Danksagung	

1 Einleitung und Motivation

Eines der faszinierendsten Gebiete der kernchemischen Grundlagenforschung ist die Untersuchung der chemischen Eigenschaften der nur in Schwerionenreaktionen zugänglichen, künstlichen Elemente jenseits der Actiniden, der Transactiniden. Dabei interessiert sich der Kernchemiker nicht nur für die nuklearen Eigenschaften dieser Elemente, sondern auch für ihre chemischen Eigenschaften und damit für deren Einordnung in das Periodensystem der chemischen Elemente. Beginnend mit den Elementen 104, 105, 106 bilden sie diejenigen Übergangsmetalle, in denen die 6d-Elektronenschale aufgefüllt wird. Somit sind diese Elemente schwere Homologe der Elemente Hafnium, Tantal, Wolfram, d.h. sie stehen im Periodensystem in derselben Gruppe wie diese und sollten dieselbe Valenzelektronenkonfiguration besitzen. Nun haben die Transactinidenelemente aber einen wesentlich höher geladenen Atomkern, der bewirkt, dass die Elektronen der Hülle stärker als bei den leichten Homologen beschleunigt werden. So soll das 1s-Elektron von Element 104 etwa 76% der Lichtgeschwindigkeit, bei Element 106 bereits 77% und bei Element 118 (Eka-Radon) sogar 86% der Lichtgeschwindigkeit besitzen [Per00]. Dieser Effekt, der proportional zum Quadrat der Kernladungszahl ansteigt, bewirkt eine relativistische Massenzunahme des Elektrons, die sich auf die Anziehungskräfte der Elektronen durch den Kern und somit auf die räumliche Struktur der Orbitale auswirkt. Dies führt zu einer Veränderung der Lage der Energieniveaus im Atom und damit gegebenenfalls zu einer veränderten Valenzelektronenkonfiguration (Abbildung 1).

Neben der experimentellen Herausforderung, mit diesen nur künstlich zugänglichen Elementen zu arbeiten, ist es reizvoll zu erfahren, ab welcher Kernladungszahl die relativistischen Effekte einen wesentlichen Einfluss auf das chemische Verhalten dieser Elemente ausüben und ob die Einordnung in das Periodensystem der Elemente ab einer bestimmten Kernladungszahl völlig anders vorgenommen werden muss. Relativistische Effekte sind bereits im „normalen“ chemischen Alltag und mit bloßem Auge, z.B. beim Gold, zu beobachten [Scw94]. Die Absorption von Licht der Energie $h\nu = 2,4$ eV für Gold kann durch den Übergang vom gefüllten 5d-Energieniveau in das (6s) Fermiband beschrieben werden. Die relativistisch berechnete Energiedifferenz beträgt 2,38 eV. Für Silber ist die entsprechende relativistische Anhebung des 4d-Orbitals und die Absenkung des 5s-Orbitals viel geringer, und die Absorption tritt erst bei etwa 3,7 eV auf, also im ultravioletten Bereich. Bei nichtrelativistischen Rechnungen wäre Gold weiß, wie Silber [Pyy88, Eli94]. Die Tatsache, dass der Übergang von $5d^{10}6s^1$ zu $5d^96s^2$ paritätsverboten ist, führt dazu, dass freie Goldatome eigentlich transparent (und auch nicht gelb) sein sollten, obwohl die Farbe des Metalls von den Atomeigenschaften herrührt. Auf die Unterschiede zwischen dem Verhalten einzelner Atome (wie es für die Chemie der Transactiniden typisch ist) und der Chemie von Makromengen wird in Kapitel 2.5 eingegangen werden.

Für das erste Transactinidenelement mit der Kernladungszahl 104 (Rutherfordium, Rf) ist das Energieniveauschema in Abbildung 1 gezeigt. Relativistische Rechnung zeigen eine so große Absenkung des 7s-Orbitals und eine so große Anhebung des 6d-Orbitals, dass das 7s-Orbital energetisch unter den 6d-Orbitalen liegt. Nichtrelativistische Rechnungen geben diesen Trend nicht wieder. Bei den leichten Homologen Zr, Hf und dem Pseudohomologen¹ Th zeigen erwartungsgemäß die relativistischen Rechnungen keine so starken Veränderungen in der Elektronenkonfiguration (siehe auch Kapitel 2.4).

¹ Pseudohomolog deshalb, da die Einordnung der Transactiniden in die 7. Periode nicht absolut gesichert ist. Thorium ist ein Element der Actinidenserie.

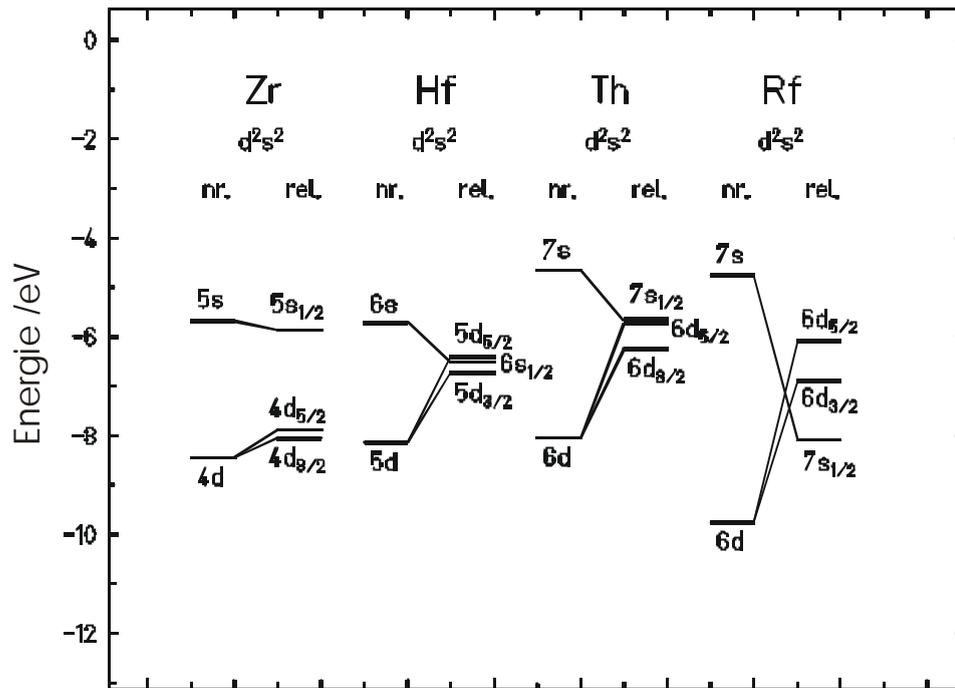


Abb. 1 Energieniveauschema für Rutherfordium und seine Homologen Hf, Zr und das Pseudohomologe Th, berechnet mit relativistischen (rel.) und nichtrelativistischen (nr.) Methoden [Per00]

Die mit atomaren Wellenfunktionen zu beschreibenden makroskopischen, atomaren und molekularen Eigenschaften werden durch relativistische Effekte stark verändert. Ein Vergleich der radialen Elektronendichtefunktionen nichtrelativistischer (Hartree-Fock-Slater-Methode) und relativistischer Rechnungen (Dirac-Slater-Methode) ist in [Per93, Per96, Per99] zu finden. Durch die Änderung der räumlichen Ladungsverteilung der Elektronen werden atomare Eigenschaften wie Ionisationspotentiale und Atom- bzw. Ionenradien beeinflusst. Auswirkungen auf molekulare Eigenschaften sind die Kontraktion der Bindungslängen, die Stabilität der maximalen Oxidationsstufen, die relativen und absoluten Verschiebungen der Energieniveaus, die Einfluss auf die Stabilität der Moleküle und die Bindungsart haben. Als Maß für die Stärke des kovalenten oder ionischen Bindungscharakters dient der Wert der totalen „overlap population“ bzw. die effektive Ladung.

Somit können einerseits experimentelle Ergebnisse zum chemischen Verhalten der Transactiniden einen Beitrag zur Prüfung der theoretischen Voraussagen leisten, andererseits können experimentelle Ergebnisse durch den Vergleich zu relativistischen MO-Rechnungen besser verstanden und interpretiert werden.

Die experimentelle Herausforderung resultiert aus den extrem niedrigen Produktionsraten für diese schweren Elemente, die nur in Schwerionenreaktionen an Beschleunigern zugänglich sind. Für die in dieser Arbeit untersuchten Transactiniden Rutherfordium und Seaborgium wird ein Target aus Curium-248 ($T_{1/2} = 3,40 \cdot 10^5$ a) genutzt, welches in einer Weltproduktion von jährlich nur 150 mg vor allem am Hochflussreaktor in Oak Ridge speziell für die Grundlagenforschung hergestellt wird.

Wegen der sehr kleinen Bildungsraten im Nano- bzw. Picobarnbereich (Kapitel 2.1), der kurzen Halbwertszeiten und der experimentell beschränkten Targetdicken werden bei den heute an modernen Beschleunigern erreichbaren Strahlströmen weniger als ein Atom pro Minute für Rutherfordium bzw. ein Atom pro Stunde für Seaborgium gebildet. Die Chemie, die dabei untersucht wird, ist demnach eine Chemie einzelner Atome (One-Atom-at-a-Time Chemistry [Hof93]), die es mit der Chemie von Makromengen zu

vergleichen gilt. Hierbei ist nicht nur der Unterschied im Verhalten von Tracermengen und Makromengen prinzipiell neu (Kapitel 2.5), zugleich ist die Signifikanz großer Zahlen mehr als nur eine Frage der Nachweisbarkeit in der Chemie: Große Zahlen sind die Grundlage für den statistischen Zugang zum Verständnis chemischer Reaktionen als dynamische, reversible Prozesse. Dass diese Grundlage für chemische Reaktionen einzelner Atome wegfällt und welche Konsequenzen daraus erwachsen, wird in Kapitel 2.6 diskutiert.

Die verwendete Methodik für chemische Experimente mit Transactiniden lässt sich im wesentlichen in zwei Gruppen von schnellen Separationstechniken einteilen: Die Trennung bzw. Untersuchung in der Gasphase und in der wässrigen Phase. Die Gaschemie liefert vor allem thermodynamische Daten, wie Verdampfungs- und Adsorptionsenthalpien bzw. -entropien. Die Untersuchung in der wässrigen Phase liefert Informationen über Komplexbildung (und Hydrolyse), wobei sich drei verschiedene Systeme etabliert haben: Die offline Batchtechnik („SRAFAP“ [Her88]), die Ionenaustausch- bzw. Extraktionschromatographie mit ARCA (siehe Kapitel 6.5) und die Trennung über zum Teil mehrere, hintereinander geschaltete Flüssig-Flüssig-Extraktionsstufen mit dem SISAK-System [Per89]. Mit dieser Arbeit soll eine neue Untersuchungsmethode etabliert werden, die online Chromatographie mit der Mehrsäulentechnik.

Bei einer online (englisch gebräuchlicher: on-line/ off-line) Methode werden die in der Kernreaktion erzeugten Atome kontinuierlich aus der Targetkammer ausgetragen, in die wässrige Phase überführt und über das Chromatographiesystem gespült. Im Gegensatz dazu werden bei der offline Methode die erzeugte Atome für eine bestimmte Zeit gesammelt und dann in die wässrige Phase überführt, also diskontinuierlich verarbeitet.

Mit zunehmender Kernladungszahl werden im allgemeinen die Halbwertszeiten der zur Verfügung stehenden Isotope der Elemente immer kürzer und die Produktionsraten immer kleiner. Das heißt zum einen, dass der Transport des in einer Kernreaktion entstehenden Nuklids zur Chemieapparatur, die Sammelzeit bei offline Technik, die chemische Untersuchung und insbesondere die Probenpräparation immer schneller durchgeführt werden müssen. Zum zweiten nimmt die Experimentierdauer für ein signifikantes Ergebnis stark zu. Der Trend geht deshalb zu kontinuierlich, online arbeitenden Systemen. Ferner bedingt die rapide abnehmende Produktionsrate, dass die Detektion des Transactinids gegen Störsignale immer besser diskriminiert werden muss. Die signifikante Detektion ist aber nicht nur eine Frage der chemischen Trennung mit hohen Dekontaminationsfaktoren, sondern sie stellt auch hohe Anforderungen an die Detektorsysteme und die Diskriminierung gegen natürliche Radioaktivität und Höhenstrahlung.

Die in bisherigen Experimenten mit den Elementen 101, 103, 104, 105 und 106 erfolgreich eingesetzte Chemieapparatur ARCA arbeitet diskontinuierlich. Für die ersten beiden Transactinidenelemente Rutherfordium (Element 104) und Dubnium (Element 105) konnten mit diesem Instrument gute Ergebnisse erzielt werden, da die zur Verfügung stehenden Isotope dieser Elemente ausreichend lange Halbwertszeiten haben und mit hohen Produktionsraten gebildet werden. Die erste Untersuchung zur wässrigen Chemie von Seaborgium (Element 106) wurde mit ARCA als einstufige Elution von einer Kationenaustauschersäule in $5 \cdot 10^{-4}$ M HF/0,1 M HNO₃ durchgeführt [Scä97]. Dieses Experiment demonstrierte, dass sich Seaborgium wie Wolfram und Molybdän als neutraler oder anionischer Oxofluoro-Komplex eluieren lässt und damit nicht dem Uran

ähnelt. In diesem Experiment waren knapp 4000 Einzelexperimente notwendig, um 3 korrelierte Ereignisse der ^{265}Sg -Tochter ^{261}Rf zu detektieren. Die vermutete Spezies lässt sich mit SgO_2F_2 oder SgO_2F_3^- angeben (Kapitel 7.4).

In einem späteren Experiment mit Seaborgium wurde der Einfluss der Fluoridionen näher untersucht und in einem Hydrolyseexperiment ^{265}Sg über einen Kationenaustauscher in 0,1 M HNO_3 (ohne HF) eluiert [Scä98]. Dabei eluierte das online mitproduzierte Wolfram von der Säule, aber es wurden keine Seaborgium-Ereignisse registriert, obwohl 5 α - α -Korrelationen unter den Experimentbedingungen zu erwarten gewesen wären (Kapitel 7.4).

Ein Verteilungskoeffizient, K_d -Wert, konnte in diesen Experimenten mit ARCA nicht bestimmt werden. Hierzu wären wesentlich mehr Einzelexperimente notwendig gewesen. Da die Chemieapparatur ARCA hier an ihre technologischen Grenzen stößt, sollte ein kontinuierlich arbeitendes Chromatographiesystem aufgebaut werden, mit dem Verteilungskoeffizienten des Seaborgiums gemessen werden können. Das differenzierte Verhalten von Seaborgium am Anionenaustauscher gestattet dann eine weitere, tiefere Einsicht im Vergleich zu seinen Homologen Molybdän und Wolfram.

Bei einem kontinuierlich arbeitenden Chromatographiesystem mit der Mehrsäulentechnik wird nun der direkte Nachweis des Transactinids aufgegeben, und die Retentionszeit des Transactinids in einem chromatographischen System wird über die Menge der während der Retentionszeit radioaktiv zerfallenen Atome bestimmt. Für diese Methode ist eine geeignete Zerfallskette notwendig, wie sie in der α -Zerfallskette des ^{265}Sg ($T_{1/2}=7,4$ s) zur Verfügung steht. Diese endet beim langlebigen ^{253}Es ($T_{1/2}=20$ d), welches über lange Experimentzeiten akkumuliert werden kann und somit die geringen Ereignisraten kompensiert.

Neben der apparativen Entwicklung zur online Überführung der mittels Gasjet angelieferten Aktivitäten in die wässrige Phase ist für diese Methode eine praktisch vollständige Abtrennung der Zerfallsprodukte vor der chemischen Untersuchung des Transactinids durch eine hochwirksame Filtersäule essenziell. Die Methode ist zudem an enge Grenzen bei der Auswahl des chemischen Systems geknüpft, was umfangreiche Kenntnisse zur trägerfreien Chemie der Homologen erfordert. Für diese Voruntersuchungen wurde in dieser Arbeit die ARCA erfolgreich eingesetzt.

Der Nachweis von wenigen Atomen des langlebigen ^{253}Es durch α -Spektroskopie (gegen den elektronischen und natürlichen Untergrund) für die abschließende Auswertung stellt hohe Anforderungen an das Messsystem (Kapitel 6.9).

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Bildungsquerschnitte und nukleare Daten der Transactiniden

Die Produktion schwerer Elemente in wägbaren Mengen durch Neutroneneinfang und anschließendem β -Zerfall endet beim Fermium-256, das ausschließlich durch Spontanspaltung zerfällt. Die Synthese schwererer Elemente gelingt nur noch in Reaktionen mit Schwerionen an Beschleunigern. Dabei müssen hochgeladene Projektile die Coulombabstoßung des Atomkerns überwinden, um zu fusionieren, was mit einem rapiden Abfall der Wirkungsquerschnitte (und damit der Produktionsraten) im Gegensatz zum Einfang eines ungeladenen Neutrons durch den Atomkern einhergeht (Abbildung 2).

Ab $Z=101$ können die Elemente nur noch als einzelne Atome produziert werden. Die Produktionsrate für heute typische Strahlintensitäten liegt bei 1 Atom pro Minute für Wirkungsquerschnitte in der Größenordnung von 1 nb; für die schwersten Transactiniden fällt sie auf 1 Atom pro Monat (Wirkungsquerschnitt ~ 1 pb) ab.

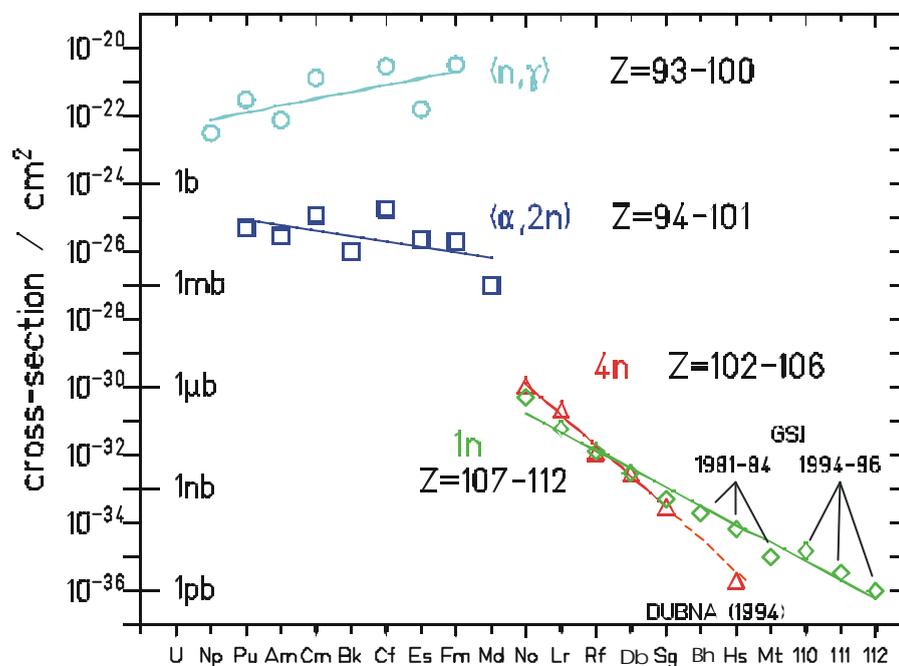


Abb. 2: Wirkungsquerschnitte gegen Z für verschiedene Bildungsreaktionen (mit freundlicher Genehmigung von Prof. G. Münzenberg, GSI)

Die verwendeten Fusionsreaktionen haben unterschiedliche Konzeptionen. So können neutronenreichere und langlebige Isotope der Elemente 102 bis 108 bevorzugt durch heiße Fusionsreaktionen unter Verwendung von Actinidentargets hergestellt werden. Die Anregungsenergie des gebildeten Compoundkerns (von etwa 40-50 MeV) wird weitgehend durch die Emission von (meist vier bis fünf) Neutronen abgegeben. Eine andere Möglichkeit sind kalte Fusionsreaktionen, bei der besonders stabile Targetkerne eingesetzt werden, um den „Kühlungseffekt“ der hohen Bindungsenergie dieser „magischen“ bzw. „doppelt magischen“ Kerne zu nutzen. Dabei werden mittelschwere Target-/Projektile-Kombinationen genutzt, wie sie z.B. bei der ersten Synthese des heute schwersten Elements 118 (Eka-Actin) in einem Beschuss von Blei-208 mit Krypton-Ionen [Nin99] verwendet wurden. Bei diesen Reaktionen, die auch zur Entdeckung der Elemente 107-112 bei der GSI in Darmstadt führten [Hof99, Hof00], ist der Anteil der

Spaltung gegenüber dem Prozess der Neutronenemission etwas verringert. Es bilden sich aber sehr neutronenarme, und damit kurzlebige Isotope der schwersten Elemente, die für chemische Untersuchungen aufgrund der kurzen Halbwertszeit² wenig geeignet sind.

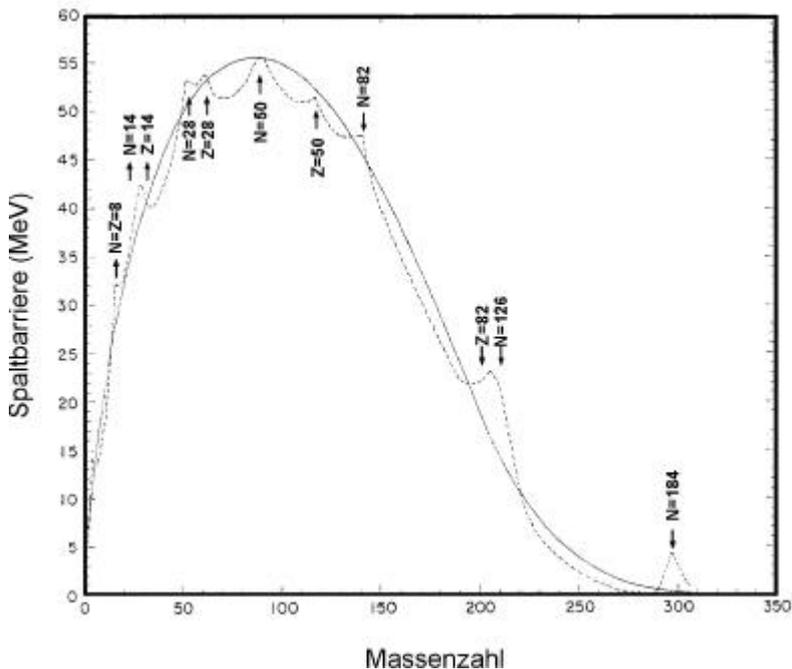


Abb. 3: Stabilität gegen Spontanspaltung bei zunehmender Atommasse – aus Myers/Swiatecki [Mye66]

Abbildung 3 zeigt anschaulich, dass mit steigender Masse bzw. dem Quadrat der Kernladungszahl, Z^2 , die Halbwertszeit nach dem Tröpfchenmodell immer kürzer wird. Bereits bei den leichten Elementen zeichnet sich aber eine Überlagerung von Schaleneffekten bei sogenannten magischen Schalenabschlüssen ab. Die Entwicklung der Transactiniden-Forschung ist nun wesentlich von dem Gedanken einer Insel von „Superschweren Elementen“ [Mye00, Mye00a] getragen (Abbildung 3).

Das sind Elemente, bei denen durch Schalenstabilisierung die Spontanspaltung so sehr behindert wird, dass sie wieder Halbwertszeiten von Jahren (mindestens jedoch Stunden) haben sollen. In diesem Kontext sind auch die Entdeckungen des Isotops $^{283}_{112}$ mit einer Halbwertszeit von 81^{+200}_{-35} s [Oga98] und des Isotops $^{298}_{114}$ mit einer Halbwertszeit von 30,4 s in Dubna³ [Oga99] einzuordnen, die jedoch kontrovers diskutiert werden [Hof98, Arm00, Hof00].

Durch die theoretischen Arbeiten von Smolanczuk [Smo99], die keine weitere Verringerung der Wirkungsquerschnitte mit Z voraussagen und zur Entdeckung von Element 118 geführt haben, sowie durch die Entwicklung von „radioactive beam facilities“, die neutronenreichere Projektile verwenden [Hof00a, Scä99], um längerlebige Isotope der schwersten Elemente zu bilden, erlebt die Transactinidenforschung derzeit eine Renaissance.

² Zur Entdeckung von Element 118 führte die Beobachtung von 3 Zerfallsketten, bei denen $^{293}_{118}$ eine Lebensdauer von etwa 240 μ s aufweist. Ein neues Element gilt nach der IUPAC Transfermiumelement-Working Group als entdeckt, wenn der Compoundkern 10^{-14} s „überlebt“. Diese Zeit ist notwendig, um eine Elektronenhülle auszubilden.

³ $^{298}_{114}$ zerfällt in der beobachteten Zerfallskette in ein 15,4 min-Isotop des Elements 112 und weiter in ein 1,6 min-Isotop von 110 und schließlich in ein 16,5 min-Isotop von Element 108.

Für Chemieexperimente sind die abnehmenden Produktionsraten dabei nicht an sich das Problem, sondern insbesondere die Bildung von schweren Actiniden durch Transferreaktionen und die in geringsten Verunreinigungen im Target enthaltenen schwereren Elemente, die mit dem Projektil kurzlebige Poloniumisotope bilden, welche wie die Transactiniden hochenergetische α -Teilchen emittieren.

Zur Diskriminierung bei der Detektion des eigentlichen Transactinids sind entweder chemische Reinigungsschritte (mit sehr hohen Dekontaminationsfaktoren) notwendig, oder die Diskriminierung über geeignete Korrelationsmessung innerhalb einer Zerfallskette. Letzteres wird dabei möglicherweise bei längeren Halbwertszeiten (von mehreren Minuten oder gar Stunden) durch zufällige Korrelationen gestört.

Halbwertszeiten von mindestens einigen Sekunden sind jedoch notwendig, damit das Isotop während der chemischen Operationen und der Probenpräparation nicht zerfällt. Dabei sind Grenzen bei der Kinetik der Komplexbildung und bei der Wechselwirkung mit der Ionenaustauschermatrix oder mit dem Extraktionsmittel zu beachten (Kapitel 2.6).

Für eine hohe Nachweiseffizienz sollte ein Isotop des zu untersuchenden Elements zur Verfügung stehen, dessen Zerfallsart (vorrangig α -Zerfall) und Energie der emittierten Strahlung möglichst weitab vom störenden natürlichen Untergrund liegt, damit es gegen Störeinflüsse diskriminiert werden kann.

Nur wenn ein Isotop von einem Element zur Verfügung steht, welches sowohl mit signifikant höherer Produktionsrate gegenüber Transferprodukten gebildet wird und entsprechende Halbwertszeiten und Zerfalleigenschaften ausweist, ist es für chemische Experimente geeignet.

Die nuklearen Daten der Transactiniden, die für die chemischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit relevant sind, sollen im folgenden kurz diskutiert werden. Alle Isotope sind Mitglieder der Zerfallskette von ^{265}Sg (Element 106), wie in Abbildung 4 gezeigt. Alle Daten werden in Tabelle 1 zusammengefasst.

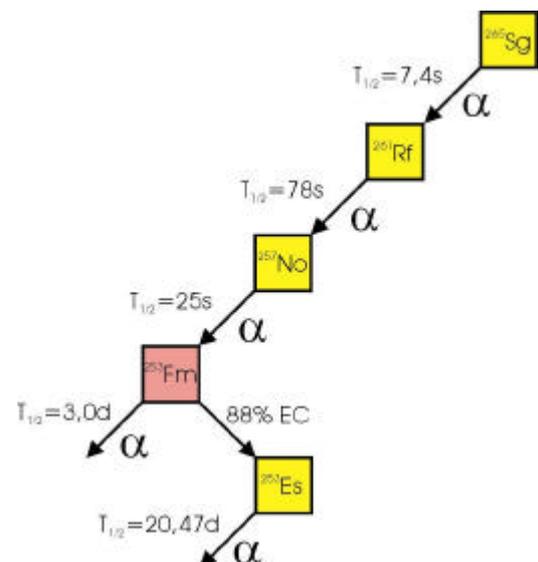


Abb. 4 Zerfallskette von ^{265}Sg .

Während das Element 104 bereits 1969 von Ghiorso et al. [Ghi69] entdeckt und seither vielfältig chemisch untersucht wurde, weil es als erstes Transactinidenelement besonders interessant ist und mit den höchsten Produktionsraten synthetisiert werden kann, wurde die wässrige Chemie von Element 106 erstmals 1996 an der GSI [Scä97] untersucht.

^{261}Rf wird mit einem Bildungsquerschnitt von 5 nb bei einer Einschussenergie von 101 MeV gebildet [Ghi70]. Seine Halbwertszeit ist für Untersuchungen zur wässrigen Chemie geeignet und die α -Energie liegt weitab des natürlichen α -Untergrundes. Problematisch sind einzig die α -Energien des Tochternuklids ^{257}No : (8,32 MeV (19%); 8,27 MeV (26%); 8,22 MeV (55%) [TOI98]), die mit den α -Energien vom Mutternuklid interferieren.

Element	Z	Isotop	$T_{1/2}$	$\Delta T_{1/2}$	Literatur	Bildungsreaktion	E_{α} /MeV
Seaborgium	106	A=265	7,4 s	+3,3 s	[Tür98]	$^{248}\text{Cm} (^{22}\text{Ne}, 5n) ^{265}\text{Sg}$, 240 pb	8,76
				-2,7 s			8,84
							8,94
Rutherfordium	104	A=261	78 s	+11 s -6 s	[Kad96]	$^{248}\text{Cm} (^{18}\text{O}, 5n) ^{261}\text{Rf}$, 5000 pb	8,29 (8,52)

Tab. 1: Nukleare Daten der für Chemieexperimente relevanten Isotope der Elemente 104 und 106

Zwei Seaborgium-Isotope stehen für chemische Untersuchungen im Prinzip zur Verfügung. Das längerlebige Isotop mit der Massenzahl 266 ($T_{1/2} = 21^{+20}_{-12}$ s) wird aber nur mit einem sehr viel kleinerem Wirkungsquerschnitt von 60 pb gebildet [Tür98], also 4 mal weniger als für ^{265}Sg (Tabelle 1). Deshalb wird bevorzugt das Isotop ^{265}Sg für die Untersuchung der chemischen Eigenschaften von Seaborgium genutzt. Bei bisherigen Experimenten zur wässrigen Chemie wurde allerdings nicht das ^{265}Sg selbst, sondern nur das Zerfallsprodukt ^{261}Rf detektiert (Kapitel 7.4). Die chemischen Systeme müssen dann so gewählt werden, dass das chemische Verhalten des Tochternuklids ^{261}Rf bekannt ist und deutlich vom Seaborgium unterschieden werden kann.

Das schwerste Transactinid, dessen chemische Eigenschaften auch in der wässrigen Phase untersucht worden sind, ist Seaborgium (Kapitel 7.4). Die vorausgegangenen Experimente zur Gasphasen-Chemie sind in [Kra97] zusammengefasst. Chemische Untersuchungen in der Gasphase konnten für noch schwerere Elemente zeigen, dass sich Bohrium (Element 107) wie ein Element der Gruppe 7 verhält [Eic00]. Ein erstes Experiment zur Flüchtigkeit von Hassiumtetroxid, $^{269}\text{HsO}_4$, in der Gasphase wurde erst vor kurzem durchgeführt. Eine Interpretation der Ergebnisse ist deshalb derzeit noch nicht möglich. Liefert dieses Experiment weitere nukleare Daten von ^{269}Hs , sind die Aussichten für eine wässrige Chemie mit Element 108 (ggf. mit der Mehrsäulentechnik) aussichtsreich (Kapitel 8).

2.2 Eindeutige Identifizierung von Transactiniden

Bei der Entdeckung neuer Elemente wird die Zerfallskette über räumliche und zeitliche Koinzidenzen (möglichst über ein bekanntes Endprodukt) nachgewiesen, nachdem der Produktkern vom Anteil der unerwünschten Kernreaktionsprodukte über Masse und Ladung durch physikalische Methoden abgetrennt wurde. Die unerwünschten Transferprodukte, mit einem Anteil weit über 99,999%, werden über Geschwindigkeitsfilter, wie SHIP bei GSI [Mue79], VASSILISSA in Dubna [Yer94] oder mit Hilfe eines gasgefüllten Separators [Arm71] abgetrennt. Diese physikalischen Systeme eignen sich im Prinzip auch für die Ankopplung eines Chemieexperiments: Im Massenseparator erfolgt die sehr schnelle Separation des gewünschten Transactinids und in der anschließenden Chemieapparatur wird das reine Transactinid chemisch untersucht. Dies bedeutet für die Detektion des Transactinids einen wesentlich geringeren Untergrund.

Diese interessante Möglichkeit wird derzeit am BGS (Berkeley Gas-filled Separator [Nin99a]) sowohl für SISAK getestet, als auch von Sudowe et al. [Sud00] für die Untersuchung von Element 108 in der Gasphase vorbereitet.

Bei GSI soll das Projekt SHIPTRAP [Dil00] realisiert werden. SHIPTRAP besteht aus einer nach dem Isgol-Prinzip arbeitenden Puffergaszelle und einer Ionenfalle hinter dem Geschwindigkeitsfilter SHIP [Mue79], die kernphysikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen von Elementen mit $Z > 106$ und Halbwertszeiten von $T_{1/2} < 100$ ms ermöglichen soll [GSI97]. Das Projekt befindet sich derzeit im Aufbau.

Bei chemischen Experimenten werden die Zerfalleigenschaften durch hochaufgelöste Detektion des α -Zerfalls oder der Spontanspaltung (sf) genutzt. Für eine günstige Diskriminierung gegen den natürlichen und elektronischen Untergrund bieten sich hierfür die α - α - bzw. α -sf-Korrelationen an. Die kurzen Halbwertszeiten der Transactiniden erweisen sich dabei als günstig, da der Zerfall des Tochternuklids innerhalb einer kurzen Zeit erfolgt. Für diese Messungen sind PIPS-Detektoren üblich. Der Zeitaufwand und die Güte der Probenpräparation ist hierbei der entscheidende Faktor bei der Untersuchung sehr kurzlebiger Isotope. Grenzen der α -Spektrometrie setzen der natürliche und elektronische Untergrund. Vorteilhaft ist die hohe Energie der von kurzlebigen Transactiniden emittierten α -Strahlung, da in diesem Bereich des Spektrums der Untergrund durch natürliche α -Strahler sehr gering ist. Bei der wässrigen Chemie erweist sich jedoch der Zeitaufwand für die Probenpräparationen als der wesentliche Faktor.

2.3 Gasjet-Technik

Produkte, die sich in Kernreaktionen mit geladenen Teilchen bilden, werden wegen der Impulserhaltung aus einem dünnen Target herausgeschleudert. Diese hochgeladenen Rückstoßkerne können als geladene Ionen in elektrischen und magnetischen Feldern abgelenkt und damit transportiert werden. Dies wird beispielsweise bei SHIP und beim BGS (siehe Kapitel 2.2) genutzt, um erwünschte von unerwünschten Reaktionsprodukten sehr effektiv zu trennen.

Werden die Rückstoßkerne in einem Gasraum abgebremst, lagern sie innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde Elektronen aus dem umgebenden Gas an, um ihre hohe Ladung zu verlieren. Dann kann ein Gasjetsystem zum schnellen Transport kurzlebiger

Nuklide von der Targetkammer zur Untersuchungsapparatur genutzt werden [Mac69, Puu73, Mac74, Far77, Geo78, Hir80, Ste80]. Diese Technik ist für online Experimente zur chemischen Untersuchung von in Schwerionenreaktionen gebildeten kurzlebigen Elementen geeignet. Die Targetkammer wird während der Bestrahlung ständig mit einem Gasstrom durchspült, dem Aerosolpartikel beigemischt sind. An diese Aerosolen lagern sich die Rückstoßatome an und werden so mit dem Gasstrom transportiert. Als Transportgas wird entsprechend der Größe der Targetkammer Helium, Stickstoff oder Argon eingesetzt, da die Reichweiten der Rückstoßatome in diesen Gasen unterschiedlich sind. Für Experimente zur wässrigen Chemie wird als Aerosol vorrangig KCl verwendet. Für die Gaschemie haben sich MoO₃ und Kohlenstoff durchgesetzt, wobei der Kohlenstoff leicht verbrannt werden kann und die Reaktionsprodukte dann wieder frei vorliegen. Es sind aber auch andere unzersetzt erhitzbare Salze, wie PbCl₂ oder ZnBr₂, und metallisches Blei eingesetzt worden.

Eine über mehrere Tage stabile Aerosolerzeugung wurde von Günther [Gün93] für KCl entwickelt. Die Partikel werden durch einen Verdampfungs-Kondensations-Prozess hergestellt, der in einem Röhrenofen stattfindet. Dort wird das Salz auf Temperaturen von 130 °C unterhalb des Schmelzpunktes aufgeheizt. Der Vorgang der Aerosolbildung erfolgt durch Kondensatkeimbildung, Kondensation von Molekülen an den Keimen und durch Koagulation der gebildeten Partikel in den kühleren Regionen des Röhrenofens. Ein entscheidender Parameter für die Transportausbeute des Gasjets ist die Größenverteilung der Aerosole. Zu kleine Partikel (< 10 nm) gehen zum großen Teil durch Diffusion aus dem Gasstrom verloren [Fuc64]. Dagegen erleiden die großen Partikel Verluste durch die stärker wirkende Zentrifugalkraft und durch Sedimentation an Schlauchwindungen. Die Größenverteilung der Aerosolpartikel kann über die Temperatur des Ofens und den Gasfluss beeinflusst werden. Unter der Annahme einer Lognormal-Verteilung [Hin82] hat die Größenverteilung unter den verwendeten Bedingungen ihr Maximum bei 100 nm und die mittlere geometrische Standardabweichung liegt bei 1,5 [Gün92].

Die Teilchenzahldichte und damit die Oberfläche, ist eine wichtige Größe für die Anlagerung der Rückstoßatome [Cha91, Gün97]. Sie hat aber vor allem Einfluss auf die Aufladung der Partikel [Haa78, Gün97] in der Rückstoßkammer, die insbesondere bei hohen Projektilstrahlströmen zu Einbussen in der Transportausbeute führt.

Günther [Gün97] hat dazu verschiedene Gegenmaßnahmen getestet. Dazu zählte der Einsatz verschiedener (leitender oder nicht leitender) Kapillarmaterialien ebenso, wie der Zusatz verschiedener Löschgase zum Trägergas. Türler hat dazu eine Graphitspitze hinter das Target in die Rückstoßkammer eingebaut, um Ladungen abzuleiten [Tür00].

Alle diese Versuche waren bisher wenig erfolgreich. Deshalb scheint auch bei einer Steigerung der Projektil-Strahlströme mit neuen Beschleunigern oder mit neuen Targettechniken die Projektilstrahlstrom-Abhängigkeit der Jet-Ausbeute eine „ärgerliche“ Limitierung darzustellen (Kapitel 5.2).

Die Länge der Kapillare von der Targetkammer zur Chemieapparatur ist entsprechend der Nähe zum Beschleuniger bei verschiedenen Experimentaufbauten ganz unterschiedlich und kann bis zu 100 m betragen. Typische Transportausbeuten liegen bei bis zu 60% der erzeugten Aktivität.

2.4 Chemische Untersuchungen und Einordnung in das Periodensystem

Bei der chemischen Untersuchung der Transactiniden stellt sich vorrangig die Frage nach der Einordnung dieser Elemente in das Periodensystem der chemischen Elemente. Das erste Transactinidenelement mit der Kernladungszahl 104 sollte demnach ein Element der 4. Nebengruppe sein, da die Actinidenreihe mit Lawrencium ($Z=103$) endet. Möglicherweise verändern aber relativistische Effekte die Elektronenkonfiguration der Transactiniden derart, dass sie völlig andere Eigenschaften und andere Valenzelektronenkonfigurationen als die Vertreter der entsprechenden Nebengruppenelemente aufzeigen. Dann müssten die Transactiniden ggf. in eine eigene Übergangsserie, wie die Lanthaniden und Actiniden eingeordnet werden.

Erste experimentelle Hinweise für eine Einordnung von Element 104 in die vierte Nebengruppe gab es in den thermochromatographischen Experimenten von Zvara [Zva69]. Dabei bildete Element 104 wie Zr und Hf leichtflüchtige Chloride im Gegensatz zu den nicht flüchtigen Actinidenchloriden. Dieses Ergebnis bestätigte sich auch im ersten Experiment zur wässrigen Chemie von Silva [Sil70], bei dem gezeigt wurde, dass sich Element 104 im Gegensatz zu trivalenten und divalenten Actiniden von einer Kationenaustauschersäule mit α -Hydroxyisobuttersäurelösung eluieren lässt.

Experimente zur Komplexbildung mit Chloridionen von Hulet [Hul80] ergaben, dass Element 104 in 12 M HCl wie Hf anionische Chloridkomplexe bildet, während von dreiwertigen Actiniden keine anionischen Chloridkomplexe bekannt sind.

Entsprechend seiner Stellung im Periodensystem ergibt sich die Elektronenkonfiguration von Element 104 als $[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^2 7s^2$ (zum Vergleich: **Zr**: $[\text{Kr}] 4d^2 5s^2$; **Hf**: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^2 6s^2$; **Th** $[\text{Rn}] 6d^2 7s^2$). Neueste Multikonfiguration Hartree-Fock Rechnungen [Per00] bestätigen diese Elektronenkonfiguration. Rechnungen mit der Multi-Configurations Dirac-Fock (MCDF) Methode ergaben $[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^1 7s^2 7p^1$ [Joh90]. Dieser p-Element Charakter (chemische Ähnlichkeit zu Blei) konnte experimentell aber nicht bestätigt werden [Zhu89].

Die bisherigen experimentellen Ergebnisse zu den Elementen 105-107 zeigen, dass diese Elemente der 5. bis 7. Nebengruppe sind, jedoch sind ihre Eigenschaften im Detail überraschend. Das nicht-tantalähnliche Verhalten von Element 105 in wässriger Lösung und seine chemische Ähnlichkeit zu Niob und dem Pseudohomologen Protactinium [Pau97] demonstriert beispielsweise, dass die chemischen Eigenschaften nicht in einfacher Weise extrapoliert werden können.

Stärkere Auswirkungen relativistischer Effekte in der Elektronenhülle auf das chemische Verhalten der Transactiniden werden sich wohl erst bei den ganz schweren Elementen 112, 114, 116 und 118 zeigen. So lassen theoretische Vorhersagen beispielsweise vermuten, dass die Element 112 und 114 Edelgase sind, welche in jedem Fall wesentlich flüchtiger als Quecksilber und sehr schwer zu oxidieren sind [Pit75, Gra77].

2.5 Unterschiede zwischen trägerfreier und trägerhaltiger Chemie

Das Grundkonzept der Chemie mit Spurenmengen („Tracer“) ist ganz verschieden von der Mikrochemie (z.B. in der Spurenanalytik) und grenzt sich von dieser dadurch ab, dass mit abnehmender Menge oder Konzentration einer Substanz neue Phänomene und Materialeigenschaften beobachtet werden, die nicht oder nur unwesentlich unter normalen Bedingungen in Erscheinung treten [Ben80, Adl93].

Die Eigenschaften von Substanzen sowie ihre chemischen Reaktionen in wässrigen Lösungen und die dafür geltenden Gesetze wurden im allgemeinen bei Konzentrationen von größer 10^{-5} mol/L untersucht. Stärker verdünnte Lösungen sind eher ungewöhnlich in der chemischen Praxis. In diesen verdünnten Lösungen kann die Adsorption gelöster Mikrokomponenten an festen Phasen (z.B. Gefäßwänden) beobachtet werden, Spurenkomponenten können nicht ausgefällt oder nicht mitgefällt werden, Kolloidbildung ist möglich, u.v.m. [Lie89, Gui91]. Das bedeutet, dass sich die Konzentration in der Lösung mit der Zeit ändern kann. Auf der anderen Seite erreichen die physikalisch-chemischen Eigenschaften von sehr verdünnten realen Lösungen die Eigenschaften von idealen Lösungen, z.B. wird die Aktivität a einer gelösten Komponente gleich ihrer Konzentration c , Diffusion und elektrophoretische Mobilität werden unabhängig von der Konzentration. Folglich kann man Lösungen mit einer Konzentration von kleiner 10^{-5} M (bei einem relativen Atomgewicht von 100 entspricht das einer Konzentration von $1\text{ }\mu\text{g/mL}$) als unendlich verdünnte Lösungen betrachten. Adloff und Guillaumont sprechen ab einer Konzentration von 10^{-10} M von „tracer-scale chemistry“.

Die Chemie der Spuren Mengen ist eine Domäne der Radiochemie, da die Detektion von geringsten Mengen durch hochsensitive Strahlungsmessungen relativ einfach möglich ist. So entspricht eine gut messbare Aktivität von $10\text{ Bq }^{241}\text{Am}$ ($T_{1/2}=432\text{ a}$) einer Menge von $3\cdot 10^{-11}\text{ g}$ (gelöst in 1 mL entspricht das einer Konzentration von $3\cdot 10^{-10}\text{ M}$). Dabei ist der Einsatz von über Kernreaktionen zugänglichen trägerfreien Nukliden möglich, aber auch die Verwendung von neutronenaktivierten Verbindungen erreicht diesen Konzentrationsbereich. Durch Zugabe von inaktivem Träger ist die Verknüpfung des Bereiches der Tracerkonzentration und der „normalen“ Chemie möglich.

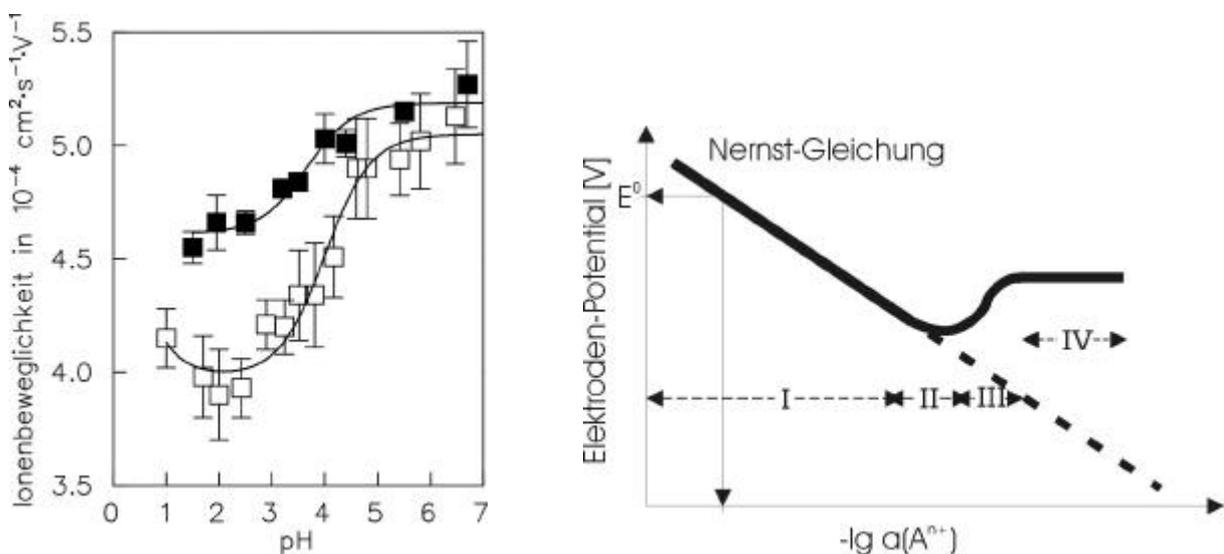


Abb. 5: Physikalisch-chemisches Verhalten in Abhängigkeit von der Konzentration (links: am Beispiel von experimentellen Ergebnissen zur Elektromigration von trägerhaltigem (ausgefüllte Symbole) und trägerfreiem (leere Symbole) Cobalt [Mau00]) bei $m=0,1$ und bei der elektrolytischen Abscheidung (rechts: theoretische Überlegungen)

In früheren Arbeiten wurde die Zahl der Atome in Experimenten mit Astat und Polonium auf 10^3 bzw. 40 reduziert [Rum89, Rei86]. Dabei wurden die Abscheidung an Silber, Mitfällungsreaktionen, Lösungsmittelextraktionen und Ionenaustauschchromatographie untersucht. Sowohl in Einstufen- als auch in Mehrstufenprozessen ließen sich keine signifikanten Veränderungen im chemischen Verhalten feststellen, wenn die Zahl der Atome erniedrigt wurde. Neuere Experimente zeigen in den Arbeiten von Mauerhofer

zur Elektromigration von trägerhaltigen und trägerfreiem Cobalt [Mau00] aber deutliche Abweichungen bei der Ionenbeweglichkeit in Lösung (Abbildung 5 links).

Während die Ionenbeweglichkeit von trägerhaltigem (ausgefüllte Symbole in Abbildung 5 links, Konzentration = 0,0228 M) und trägerfreiem Cobalt (leere Symbole, Konzentration = 10^{-18} M) bei hohen pH-Werten gleich ist, nimmt sie für trägerfreies Cobalt wesentlich stärker mit dem pH-Wert ab. Die Änderung mit dem pH-Wert wird durch eine Änderung der Wasserstruktur interpretiert. Bei höheren Konzentrationen ist die Wasserstruktur bereits von den Ionen selbst so stark beeinflusst, dass die Änderung mit dem pH-Wert nicht so deutlich auftritt wie bei Tracerkonzentrationen.

Thermodynamische Überlegungen von Eichler [Eic00a] zeigen, dass Elektrodenpotentiale im Bereich sehr geringer Konzentrationen (Null-Bedeckungen), bei denen keine Wechselwirkung mehr zwischen den Ionen, sondern reine Ion-Elektrodenoberflächen-Wechselwirkungen vorherrschen, entgegen der Nernst'schen Gleichung konzentrationsunabhängig sind (Abbildung 5 rechts).

Beide oben beschriebenen Effekte sind rein physikalisch-chemischer Natur, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich das Verhalten von Tracermengen in Bezug auf die ionische Komplexbildung und damit das chemische Verhalten bei einfachen Systemen nicht auswirkt. Die kinetischen Effekte bei Komplexbildungsreaktionen werden danach auch klein sein; sie sind aber ohne Zweifel vorhanden.

Für die Vorexperimente in dieser Arbeit wurden vorrangig trägerfreie Nuklide genutzt, um die Chemie mit einzelnen Atomen möglichst realistisch durch das chemische Verhalten von monomeren Spezies zu simulieren. Dies ist insbesondere für die Elemente der Gruppe 6 (Mo und W) wichtig, die im Makromaßstab Dimere und Polymere bilden.

2.6 Thermodynamik und Kinetik in der Chemie einzelner Atome

Neben der Fragestellung nach dem unterschiedlichen chemischen Verhalten von Mikro- und Makrokomponenten stellt sich weiterhin die Frage, inwieweit das Verhalten eines einzelnen Atoms immer noch repräsentativ für das Verhalten eines Elements ist. Das ist auch eine Frage, ob die statistische Beschreibung der Thermodynamik in diesem Bereich noch gültig ist und die Kinetik der chemischen Reaktion schnell genug ist, damit chemische Reaktionen mit den zu untersuchenden kurzlebigen Spezies überhaupt ablaufen.

Da ein einzelnes Atom zur gleichen Zeit nie in unterschiedlichen chemischen Formen eines chemischen Gleichgewichts stehen kann, ersetzen Guillaumont und Adloff in ihrer grundlegenden Arbeit [Gui89] für einzelne Atome die klassische Zustandsfunktion durch eine Einteilchenzustandsfunktion und die Konzentration durch Wahrscheinlichkeiten, dass sich das Atom in dem einen oder anderen Zustand (Phase) befindet. Demnach lässt sich ein Verteilungskoeffizient auf der Basis von Wahrscheinlichkeiten definieren. Um eine statistisch signifikante Aussage zu erhalten, muss der Vorgang der Verteilung mehrfach wiederholt werden. Das heißt in der Praxis, dass ein Einstufenprozess viele sich ständig wiederholende Einzelexperimente erfordert. Wird jedoch eine dynamische Verteilung während eines Experiments untersucht, bei der (wie bei chromatographischen Verfahren) eine Vielzahl gleicher Einstufenprozesse (zwischen stationärer und mobiler

Phase) aufeinanderfolgen, so liegt im Ergebnis ebenfalls eine statistische Aussage über das Verhalten eines einzelnen Atoms vor.

Soll das Fehlen einer hinreichend großen Zahl von Teilchen dadurch kompensiert werden, dass das einzelne Atom innerhalb seiner Lebensdauer viele Hin- und Rückreaktionen des chemischen Gleichgewichts durchläuft, seine chemische Form also mit einer sehr hohen Frequenz von Hunderten oder Millionen von Austauschprozessen pro Sekunde ständig wechselt, ist nach Borg und Dienes [Bor81] ein chemisches System zu wählen, das eine Aktivierungsenergie unterhalb von 72 kJ besitzt. Unter diesen Bedingungen ist die Aufenthaltszeit des einzelnen Atoms in beiden am chemischen Gleichgewicht beteiligten Zuständen so kurz, dass das Gleichgewicht innerhalb weniger Sekunden erreicht wird. Ist das Gleichgewicht erreicht, ist die fraktionale mittlere Zeit, die das Atom in einem der beiden Zustände verbringt, proportional zum Wert der Gleichgewichtskonstanten. Das heißt, eine experimentelle Bestimmung der relativen Häufigkeit, mit der sich das einzelne Atom in dem einen oder anderen Zustand befindet, wird eine Gleichgewichtskonstante ergeben, die der von Makromengen entspricht.

2.7 Grundlagen der Ionenaustauschchromatographie

Für die Untersuchung der chemischen Eigenschaften der Transactiniden bietet sich die Säulenchromatographie als schnelle Methode mit einer hohen Trennstufenzahl an. Hierbei wird für ein gegebenes chemisches System die Verteilung der vorliegenden Spezies zwischen stationärer Phase (Austauscher) und mobiler Phase (Lösung) für das unbekannte Transactinid auf einer Säule untersucht und mit der Verteilung der homologen Elemente unter identischen Experimentbedingungen verglichen.

Der Verteilungskoeffizient, K_d -Wert, ist hierbei ein Maß für die spezifische Affinität der sich unter diesen Bedingungen bildenden Spezies zum Austauschersystem. Er gibt somit eine Information über die in dem chemischen System vorherrschenden Ionensorten und unter bestimmten Bedingungen (unter denen der Ionenaustauscher nicht in das Gleichgewicht eingreift) über die Komplexbildungskonstanten [Dor91].

Neben der Möglichkeit, verschieden geladene Ionenspezies durch Ionenaustauschchromatographie zu trennen und durch ihre Verteilungskoeffizienten zu charakterisieren, bietet die Möglichkeit der Bestimmung der Ladung von Ionen durch Variation der Gegenionenkonzentration eine Methode zum umfassenden Verständnis der Komplexbildung in wässrigen Lösungen (Kapitel 7). Die theoretischen Grundlagen hierzu sind bereits in allgemeinen Lehrbüchern, wie [Adl93], dargestellt. Auch die Bestimmung der Koordinationszahl in Komplexen ist im Prinzip möglich, aber äußerst schwierig [Hel59].

Unter den Bedingungen einer relativ geringen Ionenkonzentration zeigen die Adsorptions- und Verteilungsisothermen eine lineare Konzentrationsabhängigkeit. Die Verteilung stellt sich dann sehr schnell ein und der Verteilungskoeffizient K_d ist proportional zur Retentionszeit t_R bzw. zum Retentionsvolumen V_R .

$$K_d = k_1 (t_R - t_0) = k_2 (V_R - V_0) \quad (1)$$

Die Retentionszeit ist die Zeit, die eine Substanz von der Aufgabe auf die Säule bis zum Erscheinen des Elutionspeaks (gemeint ist der Schwerpunkt des Peaks) benötigt (Abbildung 6).

Um Adsorptionseffekte unberücksichtigt zu lassen, die mit dem eigentlichen Ionenaustauschprozess nichts zu tun haben, und die sich bei verschiedenen Säulenlängen und -durchmessern bzw. Harzeigenschaften unterschiedlich auswirken, muss die gemessene Retentionszeit t_R um die Totzeit t_0 der Säulen reduziert werden.

Die Totzeit bei der Elution über eine Chromatographiesäule ist demnach die Zeit, die ein Stoff auch dann benötigt, wenn er keine Ionenaustauschprozesse durchläuft. Sie kann auf verschiedene Weisen bestimmt werden (siehe dazu Kapitel 6.4). Erst nach Subtraktion der Totzeit erhält man die wahre (Netto-) Retentionszeit t'_R die nur durch den Adsorptionsprozess bedingt wird, der durch die Wechselwirkung der Ionenladung des zu untersuchenden Ions mit den Ankergruppen des Ionenaustauscherharzes resultiert.

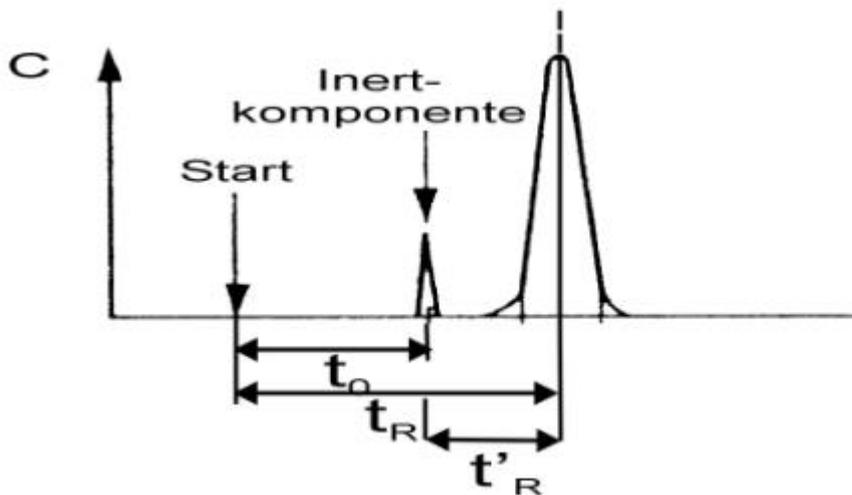


Abb 6: Chromatogramm mit Kenngrößen (Erklärung im Text oben)

Die Verteilung eines Stoffs zwischen zwei nicht mischbaren Phasen im Gleichgewichtszustand wird durch das Nernst'sche Verteilungsgesetz (2) beschrieben:

$$K_d^c = \frac{c_1}{c_2} \quad (2)$$

Darin ist c_1 die Konzentration in der Phase 1 (der festen Phase, dem Austauscherharz) und c_2 die Konzentration in der Phase 2 (der wässrigen Phase).

Der in der englischsprachigen Literatur oft genutzte Kapazitätsfaktor K_D gibt die Verteilung des gelösten Stoffes in der Austauschersäule an. Er ist definiert als:

$$K_D = \frac{\text{Menge an gelöstem Stoff in der stationären Phase}}{\text{Menge an gelöstem Stoff in der mobilen Phase}} \quad (3)$$

Mit V_s als Volumen der stationären Phase und V_m als Volumen der mobilen Phase ($V_m=V_0$) lässt sich das mathematisch mit der folgenden Gleichung (4) beschreiben:

$$K_D = \frac{V_s c_1}{V_0 c_2} = \frac{V_s}{V_0} K_d^c \quad (4)$$

Von kinetischen Analysen [Mar41, May47, Ros54] lässt sich herleiten, dass der Kapazitätsfaktor die Zeit widerspiegelt, die ein gelöster Stoff in der stationären Phase im Vergleich zur Aufenthaltszeit in der mobilen Phase verbringt.

$$K_D = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{t'_R}{t_0} \quad (5)$$

Unter Einbeziehung der Flussrate wird folgende Gleichung mit den Retentionsvolumina erhalten:

$$K_D = \frac{V_R - V_0}{V_0} = \frac{V'_R}{V_0} \quad (6)$$

Unter Berücksichtigung der Definition des „capacity factors“ (4) wird der Verteilungskoeffizient K_d^c als:

$$K_d^c = K_D \frac{V_0}{V_s} = \frac{V'_R}{V_s} \quad (7)$$

definiert. Aus Gleichung (4) und Gleichung (5) ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$t'_R = K_D t_0 = \frac{V_s}{V_0} \frac{c_1}{c_2} t_0 = K_d^c \frac{V_s}{V_0} t_0 \quad (8)$$

Daraus folgt:

$$K_d^c = t'_R \frac{v}{V_s} \quad (9)$$

- t'_R – wahre (Netto-) Retentionszeit [min]
- v – Flussgeschwindigkeit des Lösungsmittels [mL/min] aus $v = V_0/t_0$
- V_s – Volumen an stationärer Phase (Austauscher)

Das bedeutet, dass Verteilungskoeffizienten in Elutionsexperimenten relativ einfach bestimmt werden können und durch die Wahl von Flussgeschwindigkeit und Masse an stationärer Phase eine bestimmte Retentionszeit vorgewählt werden kann.

Im folgenden wird der Verteilungskoeffizient als Verhältnis der Stoffmengenkonzentrationen in der wässrigen Phase und der Festphase (dem Austauscher) dargestellt. Durch den Einsatz von Radionukliden lässt sich mit Hilfe der spezifischen Aktivität die

Stoffmenge unmittelbar durch die Aktivität des entsprechenden Nuklids in den beiden Phasen ersetzen.

$$K_d = \frac{A_{IX}}{A_L} \frac{V}{m} \quad (10)$$

Mit: A_{IX} – Aktivität am Austauscher
 A_L – Aktivität in der Lösung
 V – Volumen der Lösung [mL]
 m – Masse an Austauscherharz [g]

wird ein K_d -Wert in der Einheit mL/g erhalten.

Zwei unterschiedliche experimentelle Methoden sind in der vorliegenden Arbeit genutzt worden, mit denen Verteilungskoeffizienten bestimmt worden sind:

1. die Batch-Technik
2. die Säulen-Technik

Bei der Batch-Technik werden die beiden Phasen (Lösung und Austauscher) durch Schütteln in Kontakt gebracht. Nach Equilibrierung und Abtrennung der Phasen wird die Verteilung in beiden Phasen bestimmt (Kapitel 6.3).

Anders als bei der Batch-Technik handelt es sich bei der säulenchromatographischen Technik um ein dynamisches System, bei dem eine Vielzahl von theoretischen Trennstufen analog dem Batch-Versuch aufeinanderfolgen. Eine Trennung der Elektrolyten auf der Säule erfolgt dadurch, dass diese zunächst mit der Geschwindigkeit der mobilen Phase durch das stationäre Säulenmaterial fließen. Dabei treten sie mit dem Säulenmaterial in ein dynamisches Verteilungsgleichgewicht, bei dem die verschiedenen Ionen eine spezifische Verzögerung erfahren. Der Transport durch die Säule wird durch den erneuten Übergang von der Festphase in die mobile Phase fortgesetzt. So durchlaufen die Substanzen innerhalb der Säule eine Vielzahl von Adsorptions- und Desorptionszyklen.

Die Säulenlänge, bei der eine der Gleichgewichtseinstellungen erfolgt, wird Höhe des theoretischen Bodens bzw. HETP (height equivalent to a theoretical plate) genannt und stellt somit ein Maß für die Güte der Säule dar. Die theoretische Bodenhöhe oder Trennstufenhöhe HETP ergibt mit der Länge der Säule L die theoretische Bodenzahl $N=L/HETP$ für eine bestimmte Säule. Diese lässt sich aus dem Chromatogramm bestimmen:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{\omega} \right)^2 = 8 \ln(2) \left(\frac{t_R}{b_{0,5}} \right)^2, \quad (11)$$

wobei ω die Basislinienbreite des Elutionspeaks, $b_{0,5}$ die Breite des Elutionspeaks auf halber Höhe ($b_{0,5}=2,354 \sigma$) und t_R die Retentionszeit ist. Die Basislinienbreite ergibt sich aus den Schnittpunkten der Wendepunkt tangentialen des gaußförmigen Elutionspeaks mit der Nulllinie. Im Idealfall entspricht diese 4σ der Standardabweichung des Gaußpeaks.

Zur theoretischen Behandlung der Säulenchromatographie unter Berücksichtigung von Diffusionseffekten und Nichtgleichgewichten hat sich die van-Deemter-Gleichung bewährt, die einen Zusammenhang zwischen der Höhe einer theoretischen Trennstufe und den dynamischen Erscheinungen herstellt. Sie lautet in der allgemeinsten Form:

$$HETP = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (12)$$

Sie stellt die Abhängigkeit der theoretischen Trennstufenhöhe HETP von der linearen Strömungsgeschwindigkeit u der mobilen Phase und der Säulenparameter (Querschnitt und Länge der Säule) her. Die Säulenparameter sind in den einzelnen Termen A, B und C enthalten. Sie sind für ein gegebenes System konstante Größen und berücksichtigen im einzelnen Diffusionseffekte (A und B) und Nichtgleichgewichte (C). In die Terme A und C geht die Teilchengröße der Austauscherpartikel – in C sogar im Quadrat – ein. Die Trennstufenhöhe bei Verwendung von Ionenaustauschern liegt etwa bei dem 10-fachen Wert des Korndurchmessers, bei schwachen Austauschern, die sehr langsam austauschen, wegen der unvollständigen Gleichgewichtseinstellung liegt sie höher [Scw79].

Für die Interpretation der Elutionskurven bei verschiedenen Konzentrationen an Komplexierungsmittel und Säure ist wichtig, dass Ionenstärke und pH-Wert der mobilen Phase den größten Einfluss auf eine Trennung haben. Durch den pH-Wert wird das Gleichgewicht von Substanzen mit schwach ionogenen Eigenschaften beeinflusst, durch die Ionenstärke wird die Lage des Gleichgewichts am Austauscher bestimmt. Bei hoher Ionenkonzentration befinden sich die auszutauschenden Ionen mehr in der mobilen Phase.

Ganz allgemein beruht der Austausch von Ionen auf einem Diffusionsvorgang, dessen Geschwindigkeit von der Beweglichkeit der Ionen abhängt. Dem genau stöchiometrischen Vorgang des Ionenaustausches können sich Adsorptionserscheinungen überlagern. Sie sind abhängig von der Raumauffüllung, der Polarisierbarkeit und der Struktur sowohl des Ionenaustauschers als auch der adsorbierten Ionen.

Für das Verständnis und vor allem die Interpretation von Sorptionsvorgängen an Ionenaustauschern ist die Kenntnis der Zusammensetzung der Sorbensphase von wesentlicher Bedeutung. Die Sorbensphase ist aufgrund der begrenzten Quellung und der hohen Kapazität moderner Ionenaustauscher durch eine große Festionendichte charakterisiert, wodurch vor allem Hydratations- und Komplexierungsvorgänge im Sorbens entscheidend beeinflusst werden. Das gilt insbesondere für verdünnte Lösungen. Bei der genauen Betrachtung des Zustandes an der Sorbensphase spielen folgende Überlegungen eine große Rolle: Die Konzentration der Gegenionen in der Austauschermatrix (am Beispiel eines Anionenaustauschers, der Anionen Y) ist größer als in einer verdünnten Elektrolytlösung (A^+Y), die als mobile Phase fungiert. Dagegen ist die Konzentration der Coionen (A^+) in der Elektrolytlösung größer als im Austauscher. Dem Bestreben der Ionen, den Konzentrationsunterschied durch Diffusion auszugleichen, steht aber die Elektroneutralitätsbedingung sowohl in der Lösung als auch im Austauscher entgegen. Es bildet sich an der Grenzschicht zwischen Austauschermatrix und Lösung ein Potential aus, das als Membran betrachtet werden kann, das sogenannte „Donnan-Potential“.

Das elektrische Feld, das auf diese Weise entsteht, zieht Anionen in den Austauscher und Kationen in die Lösung. Das Potential ist im Anionenaustauscher gegenüber der Lösung positiv, die Aktivität der Anionen in der Lösung größer als im Austauscher.

Genau umgekehrt liegen die Verhältnisse beim Kationenaustauscher. Stets ist die Aktivität der Gegenionen im Austauscher größer als in der Lösung und die der Coionen kleiner. Das Donnan-Potential hindert also die Coionen und damit den Elektrolyten aus der Lösung in den Austauscher einzudringen, ein Effekt, der bei Nichtelektrolyten und schwachen Elektrolyten nicht zur Geltung kommt. Entsprechend werden höher geladene Ionen stärker ausgeschlossen als einfach geladene Ionen.

Das Donnan-Potential steigt mit zunehmender Konzentrationsdifferenz zwischen Austauscherphase und externer Lösung. Eine hohe Kapazität und ein hoher Vernetzungsgrad des Austauschers im Gleichgewicht mit verdünnten Lösungen bewirken einen erhöhten Ausschluss von Elektrolyt am Austauscher [Har94].

Das Ausmaß der Sorption und die Größe des Verteilungskoeffizienten hängt damit von der Konzentration der Lösung, geringfügig auch von den Eigenschaften der gelösten Stoffe und den Eigenschaften des Lösungsmittels ab. Wenn die Konzentration der Lösung klein ist gegenüber der Festionenmolalität, muss der Verteilungskoeffizient sehr geringe Werte annehmen. Starke Elektrolyte werden vom Austauscher aus verdünnten Lösungen kaum aufgenommen. Mit Steigerung der Konzentration der Lösung steigt der Verteilungskoeffizient an, der Elektrolyt wird also weniger ausgesperrt.

Der Zustand der Sorbensphase kann durch ein Donnan-Gleichgewicht beschrieben werden. Ein anschaulicher Parameter für dieses Gleichgewicht ist der Donnankoeffizient λ , der als das Verhältnis der Coionen in beiden Phasen definiert ist.

Für λ gilt – im Falle eines 1:1 Elektrolyten vom Typ HX:

$$I = \frac{m_{HX}}{\sum (\bar{m}_{HX} + m_{RSO_3H})} * \left(\frac{c_{\pm}}{\bar{c}_{\pm}} \right)_{HX}^2, \quad (13)$$

d.h. λ wird beeinflusst durch die Konzentration von HX in der äußeren Lösung (m_{HX}), und der inneren Lösung (\bar{m}_{HX}) bzw. Konzentration der Festionen und dem Verhältnis der mittleren Aktivitätskoeffizienten (c_{\pm}) des äußeren Elektrolyten in beiden Phasen.

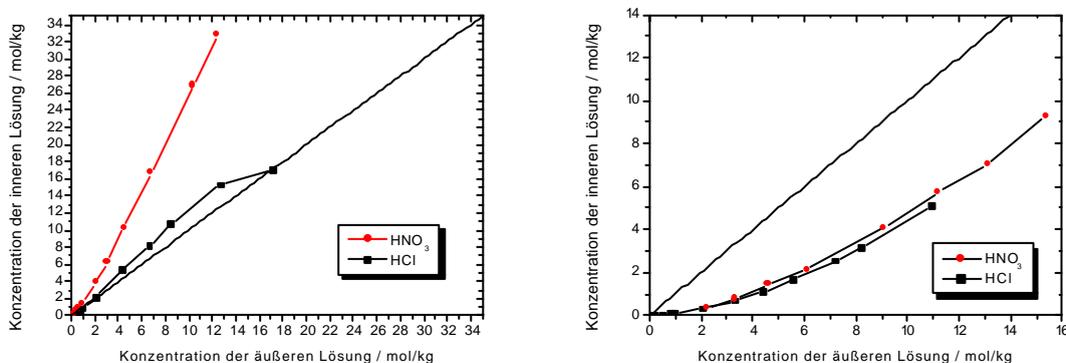


Abb. 7: Konzentration an Elektrolyten in der äußeren Lösung gegen die Konzentration in der inneren Lösung eines Austauschers: links für einen Anionenaustauscher (DOWEX 1X8) und rechts für einen Kationenaustauscher (DOWEX 50WX8) in HNO₃ und HCl Lösungen. Daten aus [Pr85].

Zur Veranschaulichung des Donnan-Koeffizienten zeigt die Abbildung 7 den Unterschied zwischen Kationen- und Anionenaustauscher hinsichtlich der Aufnahme der im Rahmen dieser Arbeit am häufigsten verwendeten Säuren HCl und HNO₃.

Beim Kationenaustauscher (rechte Abbildung) wird ein Elektrolytausschluss gefunden, d.h. im Bereich geringer Konzentration von < 1 M ist der Donnan-Koeffizient < 0,1. Die Sorbensphase enthält bei diesen Bedingungen nur eine geringe Konzentration des äußeren Elektrolyten, allerdings beträgt die Gesamtkonzentration der Sorbensphase aufgrund seiner Quellung etwa 5 mol/kg. Dabei ist die RSO₃H-Gruppe als stark saure funktionelle Gruppe nahezu vollständig dissoziiert. Durch den extrem großen Unterschied in der Elektrolytkonzentration der beiden Phasen kann es zu einer spezifischen Wechselwirkung mit einzelnen Komponenten der Lösung führen, z.B. bei schwachen Elektrolyten formal durch Beeinflussung der Aktivitätskoeffizienten oder durch Einsalzeffekte zur Aufnahme von neutralen Spezies.

Im Gegensatz dazu beobachtet man im Falle der Aufnahme von HX durch DOWEX 1X8 praktisch keinen Elektrolytausschluss infolge der bekannten Erniedrigung der Aktivitätskoeffizienten von HX in Lösungen von quaternären Ammoniumverbindungen. Das ist auch der Grund für die oft extreme Selektivität von Anionenaustauschern und für den starken Einfluss des Charakters der funktionellen Gruppen auf deren Selektivität.

Bei DOWEX 1X8 liegen die Donnan-Koeffizienten im interessierenden HX-Bereich von < 1 M bei 0,25 – 0,8 für HCl und 1,1 – 1,5 für HNO₃, d.h. für HNO₃ wird sogar eine höhere Konzentration in der Sorbensphase gefunden. Damit liegen aufgrund der Präsenz des äußeren Elektrolyten im Sorbens für die Komplexbildung ähnliche Bedingungen vor wie in Lösung.

Die Lage der Ionenaustausch-Gleichgewichte und die Kenntnis der Faktoren, von denen sie abhängen, ist für die Interpretation der Ergebnisse von K_d -Wert-Bestimmungen besonders wichtig. Der Einfluss der Selektivität des Austauschers gegenüber den unkomplexierten oder weniger komplexierten Ionenspezies auf die Komplexbildung ist dabei oft sehr kompliziert (siehe auch [Wei91]).

2.8 Mehrsäulentchnik

In bisherigen offline Experimenten zur chemischen Untersuchung der Transactiniden in wässriger Lösung mit ARCA (Kapitel 6.5), erreicht man im Mittel Zeiten von 60-90 s vom Beginn des Sammelns der Aktivität bis zur Detektion nach Probenpräparation. Während dieser Zeit kann bereits produzierte Aktivität zerfallen, die dann nicht mehr für die chemische Untersuchung zur Verfügung steht.

Die mit steigender Kernladungszahl der zu untersuchenden Elemente abnehmende Produktionsrate macht zudem viele Tausend Einzelerperimente nötig, um beispielsweise für Seaborgium eine signifikante Aussage zu erhalten (Kapitel 7.4).

Alle offline Experimente sind diskontinuierliche Verfahren, d.h. der K_d -Wert wird im Ergebnis einer Einzelmessung der direkten Verteilung bzw. des Elutionsvolumens erhalten. Diese diskontinuierlichen Verfahren ergeben bei Anwendung zur Bestimmung von K_d -Werten der Transactiniden auch methodische Schwierigkeiten:

- 1.) Die Versuchsaufbauten sind zu miniaturisieren, um durch geringe Totvolumina Kontaminationen von einem Experiment zum nächsten zu verhindern.

- 2.) Die Notwendigkeit einer hohen Reproduzierbarkeit der Einzelerperimente, um statistisch signifikante Ergebnisse zu erhalten, erfordert einen erheblichen Aufwand bei den Experimenten und möglichst eine Automatisierung.
- 3.) Vor allem die Probenpräparation für die α -Spektrometrie ist ein limitierender Faktor und stellt eine Grenze bei der Halbwertszeit der zur Verfügung stehenden Isotope der Transactiniden dar. So wurde bereits bei den Seaborgium-Experimenten mit ARCA nur das Tochternuklid, das 78-s Rutherfordium, und nicht das 7,4-s Seaborgium selbst detektiert.
- 4.) Im Fall von Experimenten zur Ionenaustauschverteilung ist die direkte Messung der Transactiniden in der Sorbensphase a priori nicht möglich.

Die genannten Nachteile der diskontinuierlichen Verfahren, insbesondere der hohe apparative Aufwand, können bei der Konzeption der Bestimmung von K_d -Werten als kontinuierliches chromatographisches Verfahren umgangen werden. Der entscheidende und neue Gedanke dabei ist, dass im Fall der Chromatographie von kurzlebigen Isotopen die Elutions- oder Retentionszeit t_R des Isotops - in Anlehnung an die isotherme Gaschromatographie mit Transactiniden [Gäg85] - über den radioaktiven Zerfall relativ einfach gemessen werden kann. Die Menge des während der Passage durch die Säule gebildeten Zerfallsprodukts gibt somit eine direkte Aussage über die Aufenthaltsdauer; die Halbwertszeit des Transactinids dient dabei als innere Uhr.

Um das Ergebnis nicht zu verfälschen, muss das Transactinid vor der eigentlichen Chromatographie ohne Zerfallsprodukte vorliegen. Das Elutionsvolumen ergibt sich als das Produkt aus der experimentell bestimmten Elutionszeit und der Geschwindigkeit des Elutionsmittels, die einfach gemessen und konstant gehalten werden kann. Das Prinzip der Methode ist in Abbildung 8 dargestellt.

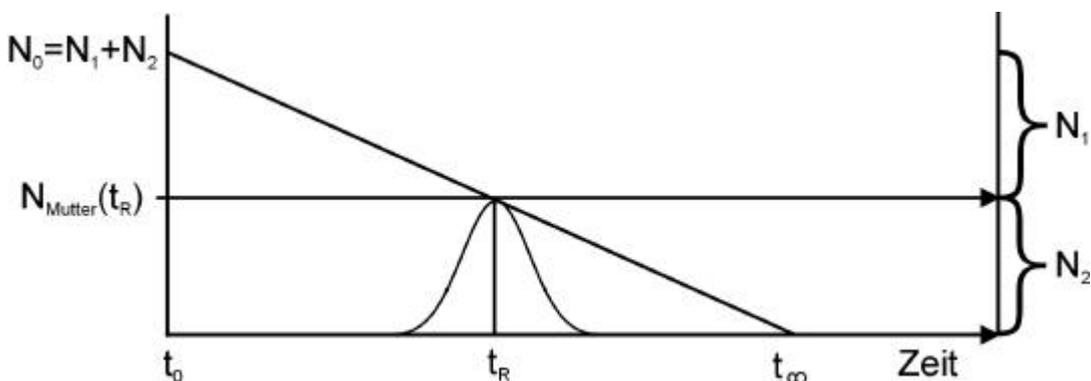


Abb. 8:Prinzip der Mehrsäulentechnik – Bildung und Zerfall von Mutter und Tochternuklid

Zum Zeitpunkt t_0 treten N_0 Atome des Transactinids in die chromatographische Säule ein. Es gilt das Zerfallsgesetz (14), so dass zum Zeitpunkt des Austretens aus der chromatographischen Säule entsprechend der Verweilzeit $t=t_R$ in der Säule N_1 Atome zerfallen und N_2 Atome noch vorhanden sind.

$$N(t) = N(t_0) * e^{-\frac{\ln(2)}{T_{1/2}} * t} \quad (14)$$

Das Logarithmieren des Zerfallsgesetzes führt zu Gleichung (15). Darin kann nach der Retentionszeit t_R umgeformt werden und mit dem Ausdruck $N_0=N_1+N_2$ folgt Gleichung (16).

$$\ln \left(\frac{N(t_0)}{N(t_R)} \right) = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}} * t_R \quad (15)$$

$$t_R = \frac{T_{1/2}}{\ln(2)} \ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_2} \right) \quad (16)$$

Der K_d -Wert der Verteilung wird nach Kapitel 2.7 aus der Retentionszeit erhalten, wobei t_0 die Totzeit ist, also diejenige Zeit, die der Stoff ohne Austausch-Wechselwirkung beim Durchgang durch die Säule benötigen würde:

$$K_d = (t_R - t_0) \frac{V}{m} \quad (17)$$

V – Geschwindigkeit des Eluenten in mL/min
 m – Masse an Ionenaustauscharz in g

Bei online Experimenten am Beschleuniger wird ein Produktgemisch erhalten, welches neben dem interessierenden Nuklid auch Transferreaktionsprodukte (schwere Actiniden) und Produkte von Reaktionen des Projektilstrahls mit geringsten Verunreinigungen im Target sowie mit dem Targetkammermaterial enthält.

Während des Transports von der Targetkammer bis zur Chemieapparatur - bei typischen Transportzeiten von 5 - 10 s (Kapitel 5.1) - zerfällt das Transactinidenisotop bereits. Für eine chemische Untersuchung oder für die Messung von nuklearen Daten, frei von Zerfallsprodukten oder von durch Transferreaktionen gebildeter Actiniden muss deshalb vor das eigentliche Experiment ein „Actinidenfilter“ geschaltet werden. Mit einem Aufbau, bestehend aus Entgaser und einer solchen Filtersäule haben beispielsweise Bruchertseifer et al. [Bru89] kurzlebige Wolfram- und Hafniumisotope untersucht und deren nukleare Halbwertszeiten bestimmt.

Bei einem Dreisäulenexperiment (oder allgemeiner Mehrsäulenexperiment) wird die Lösung mit dem Transactinid zunächst über eine Filtersäule (F) transportiert, die alle Zerfallsprodukte des interessierenden Nuklids quantitativ abtrennt. Das interessierende Isotop selbst sollte bei der Passage der Säule F möglichst nicht verzögert werden, da dann weniger Atome für die Untersuchung zur Verfügung stehen.

Darauf folgt die eigentliche chromatographische Säule (C).

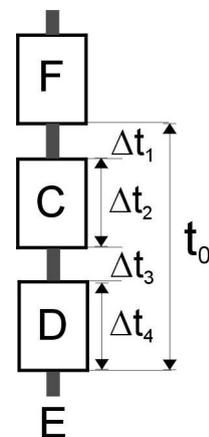


Abb. 9: Prinzip der Dreisäulentechnik

Entsprechend dem K_d -Wert (und damit der vorliegenden Spezies) wird das interessierende Nuklid auf dieser Säule verzögert. Der während der Retentionszeit nicht zerfallende Anteil an Atomen wird die Säule (D) ebenfalls ohne merkliche Retention verlassen und in Fraktion (E) gesammelt, wo das Isotop zerfällt. Das während der Retentionszeit gebildete Zerfallsprodukt des interessierenden Nuklids wird auf der Säule (D) dagegen vollständig zurückgehalten.

Über die Menge an eingesetztem Ionenaustauscher und den Eluentenfluss kann die Verweilzeit auf der Chromatographiesäule (C) derart gewählt werden, dass die Retentionszeit möglichst nahe der nuklearen Halbwertszeit $T_{1/2}$ liegt. Das führt dazu, dass während der Passage durch die Säule (C) genau so viele Atome des interessierenden Isotops zerfallen wie erhalten bleiben und so die Aktivität zwischen den Fraktionen D und E gleich aufgeteilt wird.

Die Aktivitäten der akkumulierten Zerfallsprodukte der Fraktionen D und E ergeben nach Gleichung (16) unmittelbar die Retentionszeit, da Fraktion D alle zerfallenen Atome N_1 und Fraktion E alle nicht zerfallenen Atome N_2 enthält.

Die Totzeit t_0 , also die Zeit, die das interessierende Isotop auch ohne Ionenaustausch-Wechselwirkung zur Passage durch das System benötigt und dabei ebenfalls zerfallen würde, ergibt sich aus den Einzeltotzeiten, die für die Passage durch die Verbindungskapillaren Δt_1 und Δt_3 notwendig sind bzw. durch das Totvolumen der Säulen C+D selbst. Das Säulentotvolumen lässt sich näherungsweise mathematisch als Kugelpackung der Harzkörner angleichen und kann mit nichtfunktionalisiertem Harz entsprechend Kapitel 6.4 experimentell bestimmt werden.

Weil die in der Fraktion E zerfallenen Atome sich später durch eine größere Filtersäule F anreichern lassen bzw. vielfältige Kombinationsmöglichkeiten von Säulen denkbar sind, ist der Begriff Mehrsäulentechnik vorzuziehen.

Szeglowski et al. beschrieben erstmals in der Literatur die Mehrsäulentechnik, mit deren Hilfe gezeigt wurde, dass Rutherfordium anionische Komplexe in 0,2 M HF bildet, welche auf einer Anionenaustauschersäule (DOWEX 1X8) zurückgehalten werden [Sze90]. Die in dieser Arbeit angegebenen Parameter von 95% Entgaserausbeute und einem mit peristaltischen Pumpen realisierbaren Fluss von 1,5 – 2,0 mL/min der wässrigen Lösung über die Säulen müssen aber nach eigenen Erfahrungen als zu optimistisch betrachtet werden. Pfrepper et al., die auf den Arbeiten von Szeglowski aufbauten und diese Technik sehr intensiv für Experimente mit Wolfram und Hafnium [Pfr94, Pfr97] und später auch für ein Experiment mit Rutherfordium [Pfr98] nutzten, erreichten diese Flussraten nicht.

In Pfreppers Experiment mit Rutherfordium wurde das Verhalten dieses Elements in 0,27 M HF / 0,2 M HNO_3 und 0,27 M HF / 0,1 M HNO_3 untersucht. Es wurde gezeigt, dass sich Rutherfordium wie Hafnium verhält, und der sich in dieser Lösung bildende Komplex eine Ionenladung von -2 trägt. Aufgrund eigener Experimente muss aber an der Richtigkeit dieser Ergebnisse gezweifelt werden (Kapitel 6.7.2 und 7.3.3).

Trubert et al. untersuchten mit der Apparatur „RACHEL“ [Tru96a], die aus Entgaser und drei Säulen besteht, ^{261}Rf in 0,2 M HF [Tru98]. Dabei konnten nach 20 Tagen Messzeit in dem α -Spektrum der Fraktion A_9 19 Ereignisse dem ^{253}Es zugeordnet werden, korrespondierend zu 60 Atomen von ^{261}Rf . Dies bestätigt die Ergebnisse von Szeglowski aus dem Jahre 1990, dass Rutherfordium unter diesen Bedingungen anionische Komplexe

bildet, die an Anionenaustauschern sorbieren. Ein K_d -Wert wurde nicht bestimmt, da alle Ereignisse nur in einer Fraktion zu finden waren. Über ein erstes Experiment dazu wurde bereits zwei Jahre zuvor berichtet [Tru96a], wo aber Probleme mit dem elektronischen Untergrund bei der α -Messung der Fraktionen zu keinem Ergebnis führten.

Szeglowski et al. untersuchten in einem Dreisäulenexperiment online produzierte, kurzlebige Hafnium- und Wolframisotope in 0,05 M H_2SO_4 [Sze98] zur Vorbereitung auf ein Experiment mit Transactiniden. Interessant ist in dieser Arbeit der geplante Einsatz von Filtersäulen, die mit porösem Teflon gefüllt werden sollten, auf das TOPO (Triocetylphosphinoxid) aufgezogen wurde.

In vielfältigen Arbeiten von Szeglowski et al. wurden online produzierte, kurzlebige Wolfram- und Hafniumisotope bei Einsatz eines Entgasers anschließend über ein System von drei Säulen gepumpt und die Säulen direkt während des Betriebs, aber auch nach Beendigung des Lösungstransports γ -spektrometrisch gemessen. Dabei ist die Verteilung der Isotope mit verschiedenen Halbwertszeiten auf den Säulen beobachtet worden. Bei Flussraten der wässrigen Lösung von 1,5 bis 4 mL/min, die mit peristaltischen Pumpen angeblich realisiert worden sind (eine Angabe der eingesetzten Säulengröße fehlt leider), wurden Verweilzeiten der Aktivität von der Targetkammer durch das chemische System von weniger als 25 s erzielt [Sze94]. Dennoch war es aufgrund der hohen Produktionsraten möglich, Isotope mit Halbwertszeiten von 6 s nachzuweisen [Sze96]. Dies wird von den Autoren als Nachweis für die Durchführbarkeit eines Experiments mit Seaborgium interpretiert.

3 Chemische Eigenschaften der Elemente der 4. und 6. Nebengruppe

3.1 Chemie von Zirkonium, Hafnium, Thorium und Rutherfordium

Zirkonium, Hafnium und Thorium kommen ausschließlich in der Oxidationsstufe +4 vor (Elektronenkonfiguration [Kr] 4d² 5s²; [Xe] 5d² 6s² bzw. [Rn] 6d² 7s²). Damit ist Thorium den Elementen in der 4. Nebengruppe ähnlicher als den Actiniden.

In wässrigen Lösungen besitzt das M⁴⁺-Ionen eine große Tendenz zur Hydrolyse, wobei diese vom Thorium (r=1,0 Å) zum Titan (r=0,68 Å) zunimmt. Alle Ionen sind nach dem HSAB-Konzept sogenannte „harte“ Ionen, die bevorzugt mit „harten“ Ionen, wie Fluorid, stabile Komplexe bilden, aber weniger stabile mit „weichen“ Ionen, wie mit schwereren Halogeniden und Sulfaten. Die Koordinationszahl ist 8.

Pfrepper untersuchte sehr eingehend das chemische Verhalten von Titan gegenüber Zr und Hf mit trägerfreien Nukliden in Dubna und stellte seine bisher nicht publizierten Ergebnisse für diese Arbeit zur Verfügung. Abbildung 10 zeigt das Verhalten von Ti, Zr und Hf in HNO₃/HF an DOWEX 1X8 und dem nitratselektiveren Harz SNL36, sowie in HCl an DOWEX 1X8 in Abbildung 11.

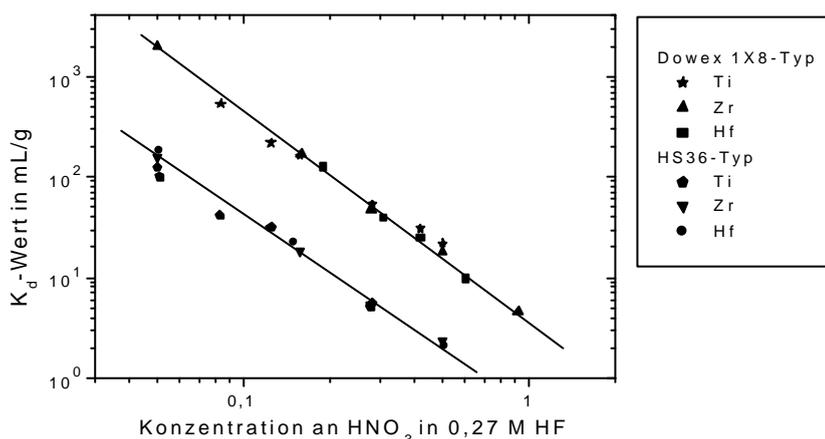


Abb 10: K_d-Werte an DOWEX 1X8- und HS36-Harz in variabler HNO₃-Konzentration/ 0,27 M HF [Pfr99]

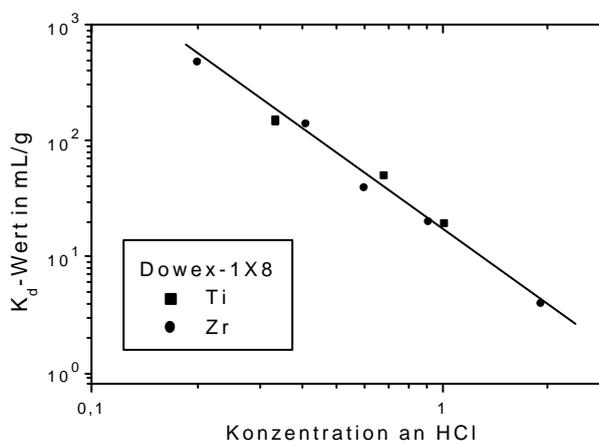


Abb 11: K_d-Werte für Ti, Zr an DOWEX 1X8 in variabler HCl-Konzentration [Pfr99]

Die K_d -Werte sind hier – wie auch im folgenden häufig – als doppeltlogarithmische Auftragungen dargestellt. Dabei lässt sich bei Variation der Gegenionenkonzentration (in Abbildung 10 bspw. der Nitrationen) aus der Steigung der Ausgleichsgeraden die Ladung des Ions bestimmen [Adl93]. Die Steigungen in Abbildung 10 und 11 betragen immer – 2, was in Abbildung 10 auf einen Komplex vom Typ MF_6^{2-} und in Abbildung 11 vom Typ MCl_6^{2-} hinweist. Die Steigungen beim HS36 sind aufgrund seiner höheren Nitratselektivität meist etwas flacher (Abbildung 10: an HS36: $-1,86 \pm 0,07$ im Gegensatz zu Dowex 1X8: $-2,07 \pm 0,04$).

Beide Abbildungen zeigen ein deutlich ähnliches Verhalten von Titan gegenüber Zr und Hf sowohl im System HF/HNO₃ als auch im System HCl. Abbildung 10 zeigt darüber hinaus zwei verschiedene Austauschersysteme mit unterschiedlichen Gegenionenaffinitäten. Titan unterscheidet sich in den beiden interessierenden Systemen unabhängig von Austauschereffekten nicht signifikant von Zirkonium und Hafnium [Pfe99, Kro01], weshalb auf weiterführende Untersuchungen zur Chemie von wässrigen Ti-Lösungen im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wurde.

Zirkonium und Hafnium

Beide Elemente haben sehr ähnliche chemische Eigenschaften, was durch ihre fast identischen Ionenradien (86 pm bei Zr⁴⁺ und 85 pm bei Hf⁴⁺) bedingt ist. Die wässrige Chemie dieser Elemente wird bei Säurekonzentrationen bis 1 M und niedrigen Metallionenkonzentrationen durch den M⁴⁺-Zustand dominiert [Ric97]. Die monomere Form von M⁴⁺ ist in diesen Lösungen nicht hydrolysiert [Bae86].

Die Ionen bilden sehr stabile Komplexe mit Fluoridionen [Nor67, Kor89], weniger stabile mit Sulfat, sehr wenig stabile mit Halogeniden und Nitrat. Stabile Komplexe werden auch mit chelatisierenden Molekülen gebildet.

Bei beiden Elementen konnten mittels IR-Spektroskopie und durch Verteilungschromatographie Nitrat-Komplexe nachgewiesen werden. Bei letzteren ist der K_d -Wert sowohl eine Funktion der Nitrat- als auch der Protonenkonzentration [Lar70]. Gleichgewichtskonstanten für die Komplexbildung mit Nitrat bei Säurekonzentrationen von 2 und 4 M und Metallionenkonzentrationen von $5 \cdot 10^{-6}$ M und weniger wurden mittels Ionenaustausch von Ryabchikov und Marov [Rya64, Mar62] bestimmt. Tabelle 2 enthält die Stabilitätskonstanten bei einer Ionenstärke $\mu=4$ aus einer NIST-Datenbank [NIS98], die zum Teil von Ryabchikov und Marov abweichen, jedoch für alle Elemente verfügbar sind und damit vergleichende Betrachtungen (auch zum Thorium) zulassen.

Gleichung	Zr	Hf
$M^{4+} + NO_3^- \leftrightarrow MNO_3^{3+}$	0,46	0,40
$M^{4+} + 2 NO_3^- \leftrightarrow M(NO_3)_2^{2+}$	0,79	0,79
$M^{4+} + 3 NO_3^- \leftrightarrow M(NO_3)_3^+$	2,00	5,01 ($\mu=2$)
$M^{4+} + 4 NO_3^- \leftrightarrow M(NO_3)_4$	6,31	-

Tab. 2: Gleichgewichtskonstanten K für die Komplexbildung von M⁴⁺ mit Nitrationen bei $\mu=4$ [NIS98]

Die Komplexbildung von Zirkonium- und Hafniumionen mit Fluorid- und Chloridionen ist im Gegensatz zur Bromid- und Iodidkomplexierung gut untersucht [IUP80, Far60]. In 4 M HClO₄ wässrigen Lösungen wurden bei 20 °C für die Reaktion



Gleichgewichtskonstanten mittels Extraktion, elektrochemisch (EMK) und über Kationenaustausch bestimmt [Nor67]. Die Konstanten für Fluoridkomplexierung sind zusammen mit Thorium weiter unten in Tabelle 5 dargestellt. Für die ersten beiden komplexierten Spezies ist die Gleichgewichtskonstante für Zirkonium größer als für Hafnium. Das ist in guter Übereinstimmung mit den im Experiment ermittelten K_d -Werten in Abhängigkeit von der angebotenen Fluoridkonzentration. Das Heptafluoroion gilt in wässriger Lösung als instabil [Kol61].

Gleichgewichtskonstanten für die Bildung der Chlorokomplexen MCl_3^+ , MCl_2^{2+} , MCl_3^+ und MCl_4 wurden mittels Ionenaustausch bei Säurekonzentrationen von 2 und 4 M und Metallionenkonzentrationen von $5 \cdot 10^{-6}$ M oder weniger bestimmt [Rya64, Mar62]. Die starke Absorption dieser Elemente an Anionenaustauschern in HCl-Lösungen mit Konzentrationen größer 8 M weist auf die Bildung von MCl_5^- und MCl_6^{2-} hin.

Thorium

In wässrigen Lösungen existiert Thorium bei Metallionenkonzentrationen unter 0,1 M und pH-Werten < 2 als Th^{4+} . Thorium hat eine hohe Affinität zu Anionen mit hoher Ladungsdichte; es ist ein typischer harter Akzeptor. So liegen in verdünnten $HClO_4^-$, HNO_3^- , HCl- oder HBr-Lösungen hydratisierte Thoriumionen vor, da diese Anionen den starken Dipol Wasser nicht aus der Koordinationsphäre des Thoriums verdrängen können. Anders ist dies bei Fluoridionen – diese bilden starke Komplexe in Lösungen von HF. Geringste Mengen von Fluorid verhindern sehr stark die Hydrolyse und Polymerisation bei niedrigen Säurekonzentrationen bzw. hohen Metallionenkonzentrationen [Ivo85].

Thorium(IV) hat eine besondere Affinität zu NO_3^- Ionen. Es bildet mit diesen Komplexe, die stärker sind als die mit den Halogeniden (außer Fluorid).

An Kationenaustauschern zeigt Th das typische Verhalten eines Kations mit der Ladung >3 , d.h. niedrige K_d -Werte bei mittleren HNO_3 -Konzentrationen von 3 – 6 mol/L und hohe K_d -Werte von 10^4 – 10^5 mL/g bei geringen ($< 0,1$ M) und hohen (> 10 M) HNO_3 -Konzentrationen. Thorium wird als eines der wenigen Actiniden von Anionenaustauschern bei hohen HNO_3 -Konzentrationen sorbiert, d.h., dass stabile anionische Komplexe gebildet werden. Die Sorption beginnt bereits bei >1 M, d.h. bei diesen Konzentrationen liegen bereits anionische Komplexe vor. In 8 M HNO_3 ist die Sorption am Anionenaustauscher am größten. Hier liegt $Th(NO_3)_6^{2-}$ vor. Dieses sehr spezifische Verhalten von Thorium, anionische Komplexe mit Nitrationen, aber nicht mit Chloridionen zu bilden, wird für Trennungen genutzt [Bun59, Nau60, Hin81].

Gleichung	Th	μ
$M^{4+} + NO_3^- \leftrightarrow MNO_3^{3+}$	3,24	2
	3,80	4
$M^{4+} + 2 NO_3^- \leftrightarrow M(NO_3)_2^{2+}$	12,9	2
	2,09	4
$M^{4+} + 3 NO_3^- \leftrightarrow M(NO_3)_3^+$	10	2
$M^{4+} + 4 NO_3^- \leftrightarrow M(NO_3)_4$	5,5	2

Tab. 3: Gleichgewichtskonstanten K für die Komplexbildung von M^{4+} mit Nitrationen

Tabelle 3 enthält die Stabilitätskonstanten für die Nitratanlagerung an Thorium im Vergleich zur entsprechenden Tabelle 2 für Zirkonium und Hafnium.

Hier zeigt sich das qualitativ bekannte Verhalten, dass Thorium im Vergleich zu Zr und Hf eine höhere Affinität zu Nitrationen hat. Die größeren Komplexbildungskonstanten spiegeln den nach dem HSAB-Prinzip verstandenen größeren Ionenradius von Thorium gegenüber Zr/Hf wider. Es ist deshalb zu erwarten, dass diese höhere Nitrataffinität auch für Rutherfordium zutreffen könnte.

Die folgende Tabelle 4 veranschaulicht eine weitere spezifische Thorium-Eigenschaft, die in Kapitel 7.3 Bedeutung findet. Anhand der in der Tabelle enthaltenen K_d -Werte für Thorium an Kationenaustauschern mit verschiedenen Gehalten an Crosslinker wird deutlich, dass Thorium sehr sensitiv auf die damit verbundenen Eigenschaften des Austauschers (Kapitel 2.7 und 6.2) reagiert. Allgemein wird Thorium nur unvollständig von Austauschern mit geringem Gehalt an Crosslinker aufgenommen.

Molarität an HNO_3	DOWEX 50WX4	DOWEX 50WX8	DOWEX 50WX12	DOWEX 50WX16
0,1	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$
0,2	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$
0,5	2070	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$
1,0	327	1180	3380	3670
2,0	52	123	271	332
3,0	21,4	43,0	90	122
4,0	14,8	24,8	55	68
5,0	12,6	19,7	39,4	49,6
6,0	12,8	21,3	41,2	52

Tab. 4: Sorption von Thorium aus HNO_3 -Lösungen an Kationenaustauschern mit verschiedenen Gehalten an Crosslinker [Str72]

Die Fluoridkomplexierung von Thorium wird in Tabelle 5 anhand der Gleichgewichtskonstanten für die Einzelschritte mit denen von Zirkonium und Hafnium verglichen. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen Zr/Hf und Thorium. Thorium hat demnach eine geringere Affinität zu Fluorid, anionische Spezies sind unbekannt. Alle verwendeten Werte sind für einen Vergleich insgesamt der NIST-Datenbank [NIS98] entnommen. Die angegebene Gleichgewichtskonstante für $\text{Th}^{4+} + 4 \text{F}^- \leftrightarrow \text{ThF}_4$ ist nicht das Löslichkeitsprodukt; dies beträgt $L = 10^{-28,3}$.

	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$	$\log K_6$
Zr	9,44	17,23	23,8	29,5	34,6	38,4
Hf	9,03	16,56	23,1	28,7	34,0	38,0
Th	8,21	14,72	18,6	23,2	-	-

Tab. 5: Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Fluoridkomplexen nach Gleichung (1) bei $m=4$

Das System HCl ist für das geplante Hydrolyseexperiment mit Seaborgium von Interesse und bei höheren HCl-Konzentrationen für die Traceraufarbeitung. Tabelle 6 zeigt die von Strelow [Str72] gemessenen K_d -Werte bei verschiedenen Konzentrationen von HCl und HBr.

Konzentration /M	HCl			HBr		
	Zr	Th	La	Zr	Th	La
0,1	>10 ⁴					
0,2	>10 ⁴					
0,5	1880	>10 ⁴	>10 ⁴	1950	>10 ⁴	>10 ⁴
1,0	277	9200	2200	284	>10 ⁴	2410
2,0	57	521	230	55	661	341
3,0	23,8	85	97	22,4	159	151
4,0	11,4	15,8	60	14,2	31,6	115
5,0	10,1	6,0	48,7	11,0	12,6	145
6,0	9,8	3,9	46,3	11,4	8,5	197
7,0	10,4	3,2	45,4	13,6	9,6	295
8,0	11,3	3,1	45	21,3	14,1	349
9,0	13,6	4,3	43,7	-	-	-
10,0	18,0	8,6	4,09	-	-	-

Tab. 6: K_d -Werte an DOWEX 50WX8 für Thorium aus [Str72]

3.2 Chemie von Molybdän, Wolfram und Seaborgium

Die wässrige Chemie von Mo und W ist durch den Oxidationszustand +6 dominiert. Er ist als einziger stabil in Lösungen ohne Komplexbildungsmittel. In stark verdünnter Lösung („tracer scale“) ist bei diesen Elementen die Hydrolyse dominierend, die als sukzessive Abgabe von Protonen nach



beschrieben wird. Das Speziesdiagramm in der folgenden Abbildung 12 ist [Bae86] und [Per01] entnommen.

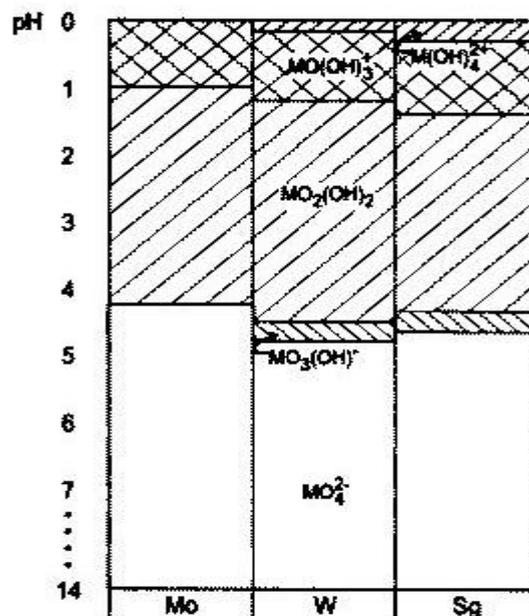


Abb. 12: Dominierende Spezies (nichtpolymerisiert) der Elemente der Gruppe 6 in wässriger Lösung ohne Komplexbildungsmittel (aus [Bae86, Per01])

Das Diagramm in Abbildung 12 zeigt, dass Molybdän stärker hydrolysiert als Wolfram und auch in stark sauren Lösungen nur als einfach positiv geladenes Kation vorliegt. Seaborgium wird relativistischen quantenchemischen Rechnungen zufolge eine noch geringere Tendenz zur Hydrolyse besitzen [Per01], so dass es sich stärker kationisch verhalten sollte. So zeigt sich im Vergleich der MO_4^{2-} -Ionen ($M=\text{Mo}, \text{W}, \text{Sg}$), dass der kovalente Bindungscharakter analog der 5. Nebengruppe innerhalb der Gruppe zunimmt und in Lösungen die Stabilität des SgO_4^{2-} abnimmt. Letzteres ist durch den geringen Beitrag der Hydratation zur Stabilität zu erklären, da der Ionenradius beim Sg am größten ist [Per94]. Die Spezies vom Typ $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{6+}$ ist nur hypothetisch. Die Teilschritte der Protonierungsreaktionen (Hydrolyseschritte) sind in der folgenden Abbildung 13 schematisch veranschaulicht.

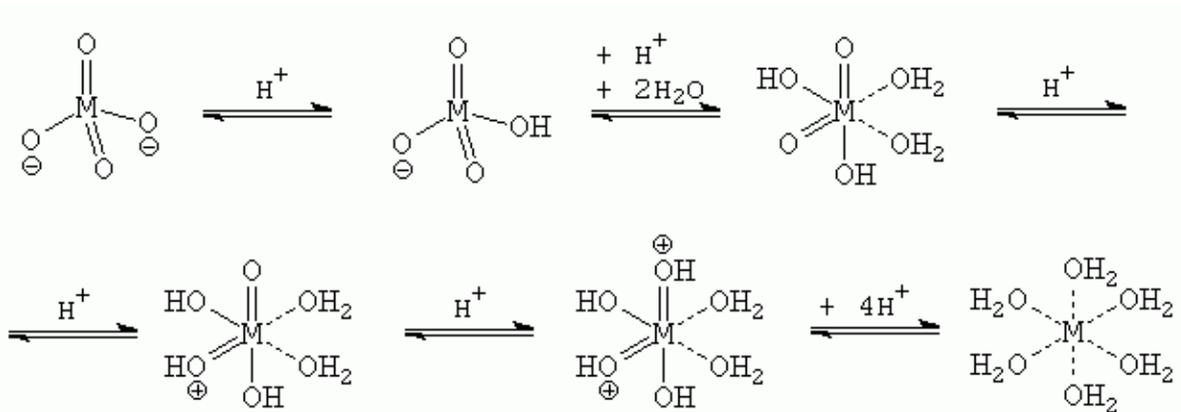


Abb. 13: Protonierungsreaktionen für Elemente der Gruppe 6 (Molekülstrukturen aus [Tyt86]).

Arbeiten zum Ionenaustauschverhalten von Mo und W in der älteren Literatur hatten vor allem das Ziel, Grundlagen für Trennverfahren für die analytische Bestimmung als auch für die hydrometallurgische Trennung und Reinigung, sowie in der Radiochemie zur Abtrennung von Komponenten aus Bestrahlungstargets zu erhalten. Hierbei fehlen Angaben in verdünnten Säurelösungen ($<1 \text{ M}$) bzw. Angaben mit Tracerkonzentrationen. Nur ein geringer Teil der Arbeiten beschäftigt sich mit den grundlegenden Prozessen der Wechselwirkung der in der Lösung vorhandenen Spezies der Elemente mit den verschiedenen Ionenaustauschern.

Die Untersuchungen an Kationenaustauschern in reinen Säuren HX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$) bestätigen den überwiegend kationischen Charakter der Spezies von Mo und W in diesen Systemen, wobei aber im Konzentrationsbereich von $< 3 \text{ M}$ neben monomeren Kationen mit Abnahme der H^+ -Konzentration zunehmend auch polymere kationische Strukturen und neutrale Spezies gebildet werden. Das führt zu einem uneinheitlichen Charakter der Sorptionsergebnisse [Pfr99], die insbesondere auch abhängig von der Metallionenkonzentration sind.

Am Anionenaustauscher zeigt sich in HNO_3 eine kontinuierliche Abnahme der K_d -Werte mit zunehmender Säurekonzentration von $0,1$ bis 10 M HNO_3 [Bun59]. In HCl steigt der K_d -Wert bei hohen Konzentrationen wieder an und hat für Mo ein Maximum (von 280 mL/g) bei $2,7 \text{ M HCl}$ und für W (von 80 mL/g) bei 8 M HCl . Dabei werden Komplexe vom Typ MO_2Cl_3^- bzw. MOCl_5^- gebildet, die aber sehr schwach sind [Kor89, Huf56].

Insbesondere bei geringen Säurekonzentrationen von 0,1 bis 1 M sind kaum reproduzierbare Ergebnisse vorhanden, die zudem sehr stark von der Metallionenkonzentration abhängig sind. In Säulenexperimenten von Kraus [Kra55] mit neutronenaktiviertem ^{99}Mo wurden dabei in Experimenten mit $< 1 \text{ M HCl}$ 2 Elutionspeaks mit starkem Tailing beobachtet, die auf verschiedene Spezies bzw. langsame Gleichgewichtseinstellung hinweisen, die auf die Beteiligung von polymeren Spezies und Hydrolyse zurückgeführt werden können (Kapitel 7.4).

Es ist gut bekannt, dass die Elemente der Nebengruppen 4 – 6, wie auch Pa(V) und U(VI) starke anionische Komplexe mit Fluoridionen bilden [Kor89, Kor89a]. Die stabilsten Komplexe werden mit Elementen im Oxidationszustand V gebildet, jene mit Oxidationszustand VI sind aber auch sehr stabil. Weil das Fluoridion eine starke Tendenz hat, OH^- und Wasser als Liganden aus der Koordinationsphäre zu verdrängen, wird durch Zugabe von Fluorid eine Stabilisierung gegen Hydrolyse auch bei niedrigen Aciditäten erreicht.

Die Sorptionsunterschiede der anionischen Fluorokomplexe der Elemente der 4. – 6. Nebengruppe sind nur gering, während in gemischten Systemen von HF-HCl und HF- HNO_3 die Variation der Konzentration beider Komponenten eine stärkere Differenzierung der Sorptionsfähigkeit gestattet und so größere Trenneffekte zu erreichen sind [Kim73].

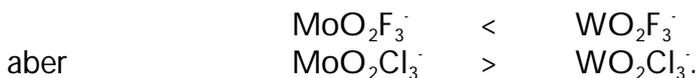
Um die mögliche Komplexbildung mit Chloridionen von vornherein auszuschließen, wurde den gemischten Systemen mit HNO_3 im Rahmen der Versuchsreihen meist der Vorrang gegeben, bei denen Aussagen über die Spezies getroffen werden sollen.

In [Far60] wurden Sorptionskurven für 50 Elemente an DOWEX 1X10 in 1 – 24 M HF gemessen. Die Sorption von Mo und W nimmt dabei mit der HF-Konzentration ab; W wird in allen Fällen stärker sorbiert als Mo. Den Konzentrationsbereich von 0,1 – 1 M HF decken die Arbeiten von Caletka [Cal90a] und Trubert [Tru96] ab. Mo und W werden im gesamten Konzentrationsbereich stark sorbiert: K_d -Werte von $>10^4 \text{ mL/g}$ für Mo und 10^5 mL/g für W werden bei geringen HF-Konzentrationen erreicht. Für Konzentrationen von $< 1 \text{ M HF}$ werden Komplexe des Typs MO_2F_3^- und bei $> 1 \text{ M HF}$ Komplexe des Typs MOF_5^- angenommen.

Für gemischte Systeme von HF-HX gilt generell, dass sich der Anionenaustauscher aufgrund der höheren Cl^-/F^- bzw. NO_3^-/F^- -Selektivität hauptsächlich in der Cl^- bzw. NO_3^- -Form befindet. Das ist insbesondere in Lösungen mit einem sehr geringen HF-Anteil zu beachten, da dann auch die Fluoridkonzentration in der Austauscherphase entsprechend gering ist.

Krauss [Kra55] untersuchte das System 1 M HF mit variabler HCl-Konzentration an DOWEX 1X10 und zeigte, dass die Sorption von Mo und W im Bereich von 0,1 bis 1 M HCl stark abnimmt. Dabei wird W etwas besser sorbiert als Mo. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass in diesen Lösungen anionische Fluorokomplexe dominieren. Im Bereich von $> 1 \text{ M HCl}$ erfolgt eine Umwandlung der Fluoro- in Chlorokomplexe. Dabei steigt die Sorption erneut an, wobei Mo eine stärkere Sorbierbarkeit aufweist als W. Diese Ergebnisse werden von Bunney [Bun59] gestützt, der sowohl die HCl, als auch die HF-Konzentration in Lösungen von Mo und W variiert hat.

Danach gilt für die Aufnahme von Mo und W durch stark basische Anionenaustauscher



Insbesondere für niedrige HNO₃-Konzentrationen (< 3 M) in gemischten Systemen von HF-HNO₃ gibt es in der Literatur praktisch keine Sorptionsdaten. Bei Konzentrationen bis zu 3 M spielen HCl und HNO₃ vor allem die Rolle von Gegenionen, da sich die entsprechenden K_d-Werte um den Selektivitätskoeffizienten K'(NO₃⁻/Cl) unterscheiden (Kapitel 6.2).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Verhalten von Mo und W bei Säurekonzentrationen von < 0,5 M HX in der Literatur wenig untersucht ist und die vorhandenen Daten teilweise stark abweichen. Letzteres ist deutlich für verschiedene Metallionenkonzentrationen zu beobachten. Welchen Einfluss HF-Konzentrationen im Bereich von < 0,1 M auf die Sorption von Mo und W durch Ionenaustauscher haben, konnte bisher nicht umfassend geklärt werden. Die Arbeiten [Scu95] und [Scu96] geben hierauf ebenfalls keine befriedigende Antwort. Die Aussage in [Scu95], dass W in 10⁻³ M HF/0,05 M HCl eine Säule mit stark saurem Kationenaustauscher ohne Sorption passiert, ist bei den gewählten extremen Versuchsbedingungen mit einer Elutionsgeschwindigkeit von 2 bis 4 mL/min nur eingeschränkt möglich. Solche Aussagen können wegen der kurzen Verweilzeit auf der Säule nur für Komponenten gemacht werden, deren K_d-Wert > 50-80 mL/g beträgt.

Bei den gewählten Versuchsbedingungen von 5 mL Lösung und 200 mg Austauscher in [Scu96] können die gemessenen K_d-Werte als Sorptionsraten von 94,9% (Mo) und 89,5% (W) am Anionenaustauscher und 19,9% (Mo) und 11,3% (W) am Kationenaustauscher gedeutet werden. Das beweist bei Ausschluss größerer experimenteller Fehler, dass zwei oder mehr Spezies in Lösung von 10⁻³M HF/0,05 M HCl vorliegen müssen und darüber hinaus offenbar auch ein Teil der Mo-Fraktion an beiden Austauschern sorbiert worden ist. Aus dieser Sicht sind die in [Scu96] gezeigten Elutionskurven in sich nicht in logischer Übereinstimmung.

3.3 Chemie der Lanthaniden und Actiniden

Der stabilste Oxidationszustand für die Transplutoniumelemente (Am-Fm) ist +3 [Ahr73], ihr physikalisch-chemisches Verhalten ähnelt sehr dem der Lanthaniden, weshalb letztere prinzipiell als Modellelemente für Untersuchungen zum chemischen Verhalten der schweren Actiniden dienen können, die selbst nur im begrenztem Umfang zur Verfügung stehen.

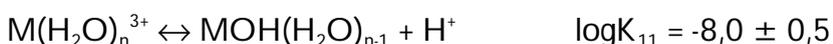
	Elektronen- konfiguration	Kristallradius /Å (CN=6)	Hydratradius / Å [Lun81]	Zahl der Wasser- moleküle in der Hydrathülle [Lun81]
Es	[Rn] 5f ¹¹ 7s ²	0,97	4,92	16,6
Fm	[Rn] 5f ¹² 7s ²	0,96	4,95	16,9
Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	0,923	4,65	14,0
Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	0,894	4,62	13,8
Am	[Rn] 5f ⁷ 7s ²	0,99	4,60	13,6

Tab. 7: Vergleich der physikalisch-chemischen Eigenschaften relevanter Lanthanide und Actinide

Einige physikalisch-chemische Eigenschaften sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Auswahl betrifft die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lanthaniden und Actiniden und erlaubt vergleichende Betrachtungen.

In Lösung bilden die Lanthaniden schwache Komplexe mit Halogeniden, aber stärkere Komplexe mit Sauerstoffdonor- und chelatisierenden Liganden. Da diese Ionen alle relativ groß sind, ist Hydrolyse in sauren Lösungen ($\text{pH} < 6$) nicht stark ausgeprägt. Die Stabilität der mononuklearen Spezies $\text{M}(\text{OH})^{2+}$ nimmt mit zunehmender Kernladungszahl (Verhältnis Ladung / Ionengröße) zu. In einigen Arbeiten sowohl mit trägerhaltigen als auch mit trägerfreien Lanthaniden und Actiniden wird über signifikante Absorptionen an Gefäßwänden im pH-Bereich 4 - 6 berichtet, die der Hydrolyse zugeschrieben wurden. Dies ist aber bis heute noch nicht gut untersucht [Ric97].

Die erste Hydrolysekonstante für die dreiwertigen Actiniden und höheren Lanthaniden sollte in Anbetracht der ähnlichen Ionenradien und den Ähnlichkeiten in den Stabilitäten von MSO_4^+ und MF^{2+} für die Reaktion:

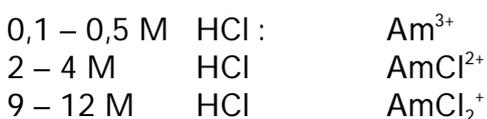


sein [Bae86]. Polynukleare Spezies vom Typ $\text{M}_2(\text{OH})_2^{4+}$ bzw. $\text{M}_3(\text{OH})_5^{4+}$ spielen im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle.

Die Lanthaniden und Actiniden sind typische kationenbildende Elemente, die in Lösungen von HCl oder HNO_3 stark am Kationenaustauscher sorbieren [Kor89a]. Aber bei hohen HCl-Konzentrationen von 6 M werden für Am, Cm Verteilungskoeffizienten von 1 mL/g und weniger gemessen [Nel64]. Für die Trennung voneinander und von den Lanthaniden werden chelatisierende Reagenzien, wie α -Hydroxyisobuttersäure (α -HIB) oder Lactate, Citrate und Tartrate verwendet. α -HIB ist am besten untersucht, die Elutionsfolge an DOWEX 50 bei pH 4,5 ist in umgekehrter Reihenfolge der Kernladungszahl. Dies kann auch zur Reinigung der Fraktionen bei der Mehrsäulentechnik verwendet werden oder zur Elution der ersten Filtersäule, um die in der Kernreaktion gebildeten Transferprodukte zu messen [Sze90, Pfr98].

Die dreiwertigen Transplutoniumelemente Am bis Es werden in HCl sehr schwach an stark basischen Anionenaustauschern gebunden, obwohl sie stärkere anionische Chloro-Komplexe bilden als die Lanthaniden. Für Am(III) wurden Verteilungskoeffizienten von 4,5 mL/g in 8M, 6,8 mL/g in 10 M und 9 mL/g in 12,5 M HCl an DOWEX 1X10 gemessen [Hei81]. Dabei wurde gezeigt, dass in 12,5 M HCl 30% anionische Spezies von Americium vorliegen.

Die Spezies für Am^{3+} (Cf^{3+}) werden in der Literatur wie folgt angegeben [Kor89a]:



Eine Übersichtsarbeit über die Fluoridkomplexierung von Actiniden ist in [Cha99] zu finden. Daraus sind die Stabilitätskonstanten für die Fluoridkomplexierung in Tabelle 8 entnommen. Anionische Fluoridkomplexe der Lanthaniden sind bisher nur in [Nov00] mit trägerfreiem Lutetium beschrieben worden.

	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
Cm	3,34	6,18	9,08
Tb	3,44		
Ho	3,50		
Am	3,39	6,11	9,00

Tab. 8: Stabilitätskonstanten für die Fluoridkomplexierung von dreiwertigen Lanthaniden [NIS98] und Actiniden [Cha99] bei einer Ionenstärke von $m=0,5$

3.4 Freie Fluoridionenkonzentrationen in Systemen mit Fluorwasserstoffsäure

Das Fluoridion ist von beträchtlichem Interesse für Koordinationschemiker, hauptsächlich als Modell für die elektrostatische Wechselwirkung in Lösungen [Ahr73, Hef74]. Das Verhalten von Fluoridionen wird dabei gut verstanden und ist relativ einfach: Es wird in wässriger Lösung weder reduziert noch oxidiert, es hydrolysiert nicht unter normalen Bedingungen und zeigt eine geringe Tendenz zu „outer sphere“ Komplexen [Ilc70], und es absorbiert nicht so leicht an Oberflächen.

Bei der Interpretation der Komplexbildung mit Fluoridionen ist die genaue Kenntnis der Konzentration an Fluoridionen wichtig. Fluorwasserstoffsäure ist im Gegensatz zur Salzsäure und Bromwasserstoffsäure eine schwache Säure, die nur unvollständig dissoziiert (4). Das im ersten Deprotonierungsschritt gebildete Fluoridion bildet in einer zweiten Gleichgewichtsreaktion das HF_2^- -Ion (5):



Die Berechnung der Fluoridionenkonzentration aus der eingesetzten Konzentration an HF (im weiteren $[\text{HF}]_0$ genannt) ist demnach nur durch numerische Lösungen möglich oder experimentell bestimmbar. In gemischten Lösungen, die noch andere Ionen (z.B. HNO_3 oder HCl) enthalten, ändern sich die angegebenen Dissoziationskonstanten zudem noch durch die Änderung der Ionenstärke.

Nach Ciavatta und Grimaldi [Cia65] sind die dominierenden Spezies bei moderaten Säurekonzentrationen von $[\text{H}^+] \leq 0,1 \text{ M}$ im System H und F: HF und HF_2^- . Nach Ahrland et al. [Ahr56] kann man aber die Komplexbildung eines Metalls (in seinem Fall Pb^{2+}) mit HF_2^- vernachlässigen. Dies wird in der gesamten Literatur bestätigt.

Besondere Beachtung für die Interpretation der Sorptionsdaten im Rahmen dieser Arbeit verlangt die Fluoridkonzentration in gemischten HF-haltigen Lösungen, die zusätzlich noch $0,1 \text{ M HNO}_3$ enthalten. Hier verschiebt die zusätzliche H-Konzentration das Gleichgewicht (4), wie die folgende Tabelle 9 anhand experimenteller Werte für Lösungen von $0,005 \text{ M HF}$ in verschiedenen HNO_3 -Konzentrationen zeigt.

Fluoridionenselektive Elektroden sind dabei nur sensitiv für das Fluoridion ($r_i = 1,33 \text{ \AA}$), da die Ionengröße von HF_2^- ($r_i = 1,72 \text{ \AA}$) der von Chloridionen ($r_i = 1,81 \text{ \AA}$) entspricht und diese die Messung von Fluorid auch bei Anwesenheit von Chlorid nicht stören.

[HF] ₀	[HNO ₃]	[F ⁻] _{ionenselekt. Elektrode}
0,005	10 ⁻⁴	4,00*10 ⁻³
0,005	5*10 ⁻⁴	3,57*10 ⁻³
0,005	10 ⁻³	3,31*10 ⁻³
0,005	5*10 ⁻³	1,82*10 ⁻³
0,005	0,01	1,12*10 ⁻³
0,005	0,02	6,15*10 ⁻⁴
0,005	0,05	2,91*10 ⁻⁴
0,005	0,1	1,54*10 ⁻⁴
0,005	0,2	7,56*10 ⁻⁵
0,005	0,5	3,71*10 ⁻⁵
0,005	1,0	2,28*10 ⁻⁵

Tab. 9: Experimentelle Werte für Fluoridionenkonzentrationen in 0,005 M HF und verschiedenen HNO₃-Konzentrationen

Die Messwerte sind für die Interpretation der Ergebnisse zur Chemie von Hf, Zr, Th und Rf von wesentlicher Bedeutung (Kapitel 7.3).

4 Apparative Entwicklungen

4.1 Gasjet und Target am Reaktor

Der für die Vorexperimente (in den folgenden Kapiteln 4.2 und 4.3) verwendete Gasjet-Aufbau am TRIGA-Reaktor Mainz ist in Abbildung 14 zu sehen. Der Gasfluss wird über Manometer geregelt und über Flussmesser gemessen.

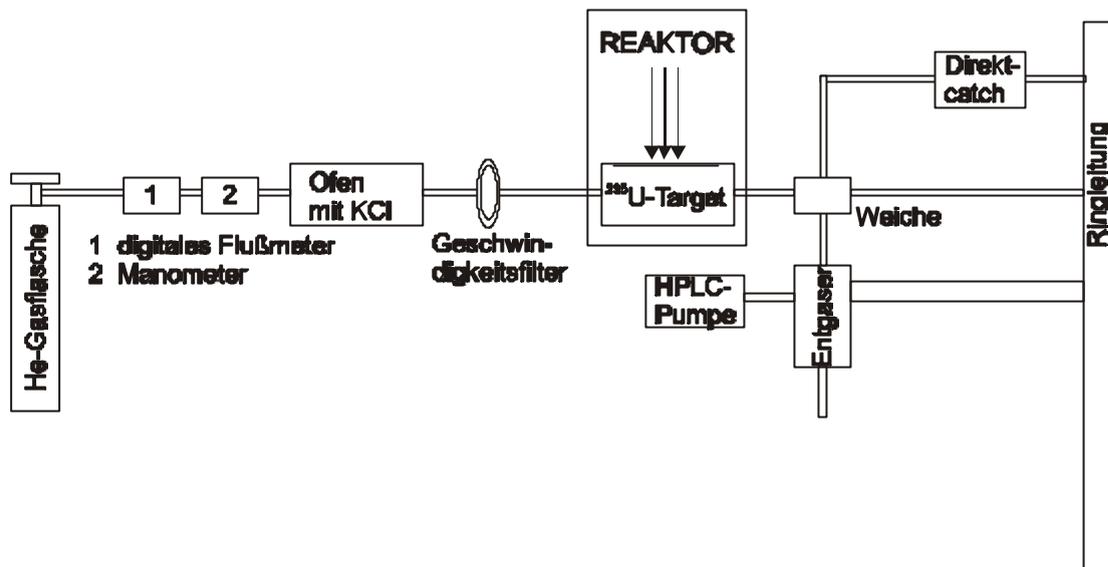


Abb. 14: Gasjet-System für die Anwendung am TRIGA Reaktor Mainz

Die Aerosole werden in einem Röhrenofen (Heraeus ROK3/30) erzeugt. Das Salz befindet sich in einem Quarzschiff mit einer Länge von 20 cm, welches wiederum in einem Quarzrohr von 51 cm Länge und 2,2 cm Durchmesser untergebracht ist. Ein Thermoelement dient zur exakten Steuerung des Ofens. Es ist an Halterungen innerhalb des Quarzrohres so angebracht, dass über dem KCl eine Temperatur von genau 640 °C herrscht. Das Quarzrohr befindet sich in einem Edelstahlensatz, der neben der Gewährleistung von mechanischer Stabilität den Anschluss des Gassystems mittels „Swagelok“ ermöglicht.

Die erzeugten Aerosole werden in einem laminaren Gasstrom durch einen PVC-Schlauch (Innendurchmesser = 6 mm) in die Targetkammer geleitet. Um Verluste durch bereits beladene, zu große oder zu kleine Aerosole zu vermeiden, werden diese in einem ca. 10 m langen, in mehrere Windungen gelegten Schlauch, dem sogenannten Geschwindigkeitsfilter, vor Eintritt in die Targetkammer festgehalten. Die in früheren Experimenten benutzten zusätzlichen Fritten im Gasstrom sind nach Buchert [Buc95] ohne Einfluss und wurden deshalb von vornherein weggelassen.

Die Targetkammer befindet sich im Strahlrohr A des TRIGA-Reaktors, welches vor dem Graphitreflektor des Reaktorkerns endet. Der Fluss thermischer Neutronen in der Targetkammer beträgt $7 \cdot 10^{10} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ [Net94] und ist bei Benutzung von Strahlrohr D um den Faktor 6 höher.

Für alle Experimente kam ein abgedecktes ^{235}U -Target ($310 \mu\text{g } ^{235}\text{U}$) zum Einsatz. Das Target wurde durch Elektrodeposition auf eine 15 μm dicke Aluminiumunterlage

hergestellt und mit 15 µm Aluminiumfolie abgedeckt. In diese Abdeckung werden alle schweren Spaltprodukte (schwerer Spaltproduktast: siehe Abbildung 16) vollständig abgebremst. Dadurch wird das Spaltproduktspektrum deutlich weniger komplex, so dass eine nuklidspezifische γ -Auswertung der mit dem Gasjet angelieferten Aktivitäten wesentlich vereinfacht wird. Für die Experimente in dieser Arbeit wurden die Isotope in der folgenden Tabelle 10 ausgewertet.

Nuklid	Halbwertszeit in min	verwendete γ -Energien /keV
^{83}Sr	7,32	168,7 ($I_\gamma = 18\%$), 710,4 ($I_\gamma = 21\%$), 875,7 ($I_\gamma = 24\%$), 888,1 ($I_\gamma = 22\%$),
^{101}Mo	14,6	192,0 ($I_\gamma = 19\%$),
^{104}Tc	18,2	358,0 ($I_\gamma = 89\%$),
^{94}Y	18,6	918,8 ($I_\gamma = 73\%$),
^{95}Y	10,3	954,2 ($I_\gamma = 13\%$),

Tab. 10: Nuklide aus der ^{235}U -Kernspaltung und deren γ -Linien für die Auswertung

Diese Nuklide sind mit hohen Zählraten detektierbar, und bei allen γ -Linien konnte im Experiment über Halbwertszeitanalysen nachgewiesen werden, dass sie nicht durch Interferenzen gestört werden.

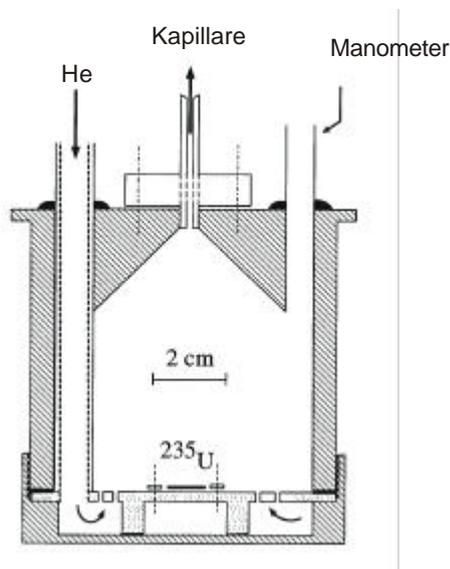


Abb. 15: Targetkammer am TRIGA-Reaktor Mainz nach [Brü83]; Volumen = 348 ml

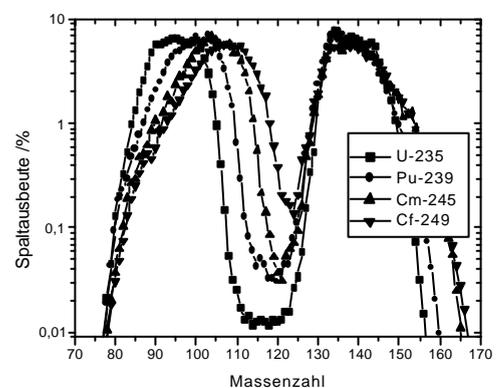


Abb. 16: Ausbeutekurven für die thermische Spaltung von U-235, Pu-239 und Cf-249

Bei der Verwendung von ^{239}Pu - und ^{249}Cf -Targets bilden sich, wie Abbildung 16 zeigt, im Massenbereich um 100-125 die Spaltprodukte mit deutlich höheren Spaltausbeuten. Ein mit $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Ni bedampftes ^{249}Cf -Target ($350 \mu\text{g } ^{249}\text{Cf}$) wurde für erste Tests zur Untersuchung trägerfreien Technetiums (Experimente zur wässrigen Chemie von Bohrium) eingesetzt. Dabei lässt sich ^{104}Tc und ^{105}Tc mit γ -Energien bei 107,9 keV, 143,2 keV, 358,0 keV und 530,5 keV bei dem höherem Neutronenfluss im Strahlrohr D gut nachweisen. Mit diesem ^{249}Cf -Target lassen sich auch Ruthenium (^{107}Ru , ^{108}Ru) als Homologes der Gruppe 8 zur Vorbereitung von Experimenten von Hassium oder

Palladium-, Silber- und Cadmium-Isotope für Voruntersuchungen zur Chemie von Element 110, 111 und 112 nutzen.

Die Targetkammer muss so konstruiert sein, dass die Spaltprodukte, die das Target mit hoher kinetischer Energie verlassen, in dem Trägergas abgebremst werden. Für die leichten Bruchstücke können etwa 100-110 MeV kinetischer Energie angenommen werden, die durch Stöße mit den Atomen des Trägergases abgebremst werden müssen. Reicht das Abbremsvermögen des Trägergases nicht aus, so fliegen die Spaltprodukte an die Wände der Targetkammer und sind somit für die Messung verloren (über Reichweiten der Spaltfragmente bei verschiedenen Gasen und Targetkammerdrücken siehe [Buc95] und darin zitierte Literatur).

Für die Experimente in dieser Arbeit wurde Helium als Trägergas verwendet. Dies war möglich, da die Spaltfragmente bereits in der 15 µm-Aluminium-Abdeckung des Targets den Hauptteil ihrer Rückstoßenergie verlieren. Die maximale freie Weglänge wird auf 2,3 cm geschätzt. Der Druck in der Targetkammer wurde über ein angeschlossenes Manometer ständig kontrolliert und betrug etwa 0,5 bis 1 bar Überdruck.

Die Aktivität wird aus der Targetkammer über eine PE- oder PP-Kapillare von 1,5 oder 2 mm Innendurchmesser (Länge etwa 6 bis 10 m) zur Chemieapparatur transportiert. Ein möglichst verlustfreier Transport der Aerosole durch die Kapillare ist nur dann gewährleistet, wenn die Strömung laminar erfolgt. Dazu müssen Weichen und ähnliches einen geraden Durchgang und keine Verengung oder Verbreiterung des Querschnitts haben. Die zu diesem Zweck neu entwickelte, drehbare Weiche ist zudem auch bei wiederholter Benutzung absolut gasdicht. Zwei solcher Weichen werden hintereinander so geschaltet, dass der Gasjet wechselweise zur Chemieapparatur, zu einer Direktcatch-Einrichtung oder (gegen Normaldruck) in eine Ringleitung geleitet werden kann. Der Direktcatch ist im wesentlichen ein Filter (Kapitel 5.2), der die gesamten angelieferten Aerosole ausfiltert und damit als ein 100%-Wert der angelieferten Aktivität bei Löseversuchen gelten kann.

Die Pulsbarkeit des TRIGA-Reaktors bietet darüber hinaus die Möglichkeit, Transportzeiten sowohl des Gasjets als auch in der wässrigen Phase durch eine Apparatur zu bestimmen. Dazu wird das System ohne Reaktorbetrieb kontinuierlich betrieben und der Reaktor puls als Startpunkt definiert. Die während der Dauer eines 30 ms-Pulses in der Targetkammer produzierte Aktivität kann anschließend an beliebigen Stellen des Systems zeitabhängig als Gesamtaktivität detektiert werden und liefert somit Informationen über die Transportdauer (Verweilzeit) und Verzögerung/Vermischung der Aktivität (siehe dazu Kapitel 4.4 und 5.3.1).

4.2 Problemstellung

Das Gasjetsystem ist hervorragend geeignet, um die Kernreaktionsprodukte schnell vom Ort der Entstehung, der Targetkammer, zu den Untersuchungseinrichtungen zu transportieren. Das entscheidende Problem ist dann aber, die kleinen Aerosolpartikel (100-250 nm Durchmesser und etwa 10^7 Teilchen pro cm^3 [Gün93]) vom Transportgas zu trennen und für die Chemie in die wässrige Phase zu überführen. Hierbei spielen die Mengenverhältnisse eine entscheidende Rolle, denn einem Fluss von 2-3 Liter Helium pro Minute stehen auf der anderen Seite gerade mal 1-2 mL/min Lösung gegenüber, die die Aerosole aus dem Gas „herauswaschen“ sollen.

4.3 Impaktion

Unter Impaktion versteht man die Trägheitsabscheidung von Aerosol-Partikeln durch schnelle Expansion (Absaugung) des Gases in ein Vakuum. Bei diesem Prinzip wird die Fließgeschwindigkeit des Gases durch eine Düse beschleunigt, bevor der Gasjet in eine Kammer mit einem Unterdruck von etwa 5 mbar entspannt wird. Das Gas wird dabei sehr schnell abgesaugt, die Aerosolpartikel fliegen der Trägheit folgend in Fließrichtung des Gases weiter und werden durch ihre hohe Geschwindigkeit fest an der gegenüberliegenden Fläche abgelagert.

4.3.1 Physikalische Bedingungen

Die physikalischen Bedingungen für eine möglichst vollständige Trägheitsabscheidung lassen sich durch zwei Größen beschreiben, die eine wichtige Rolle in der Impaktionstheorie [Hin82] spielen. Dies sind einmal die Stokeszahl und die Reynoldszahl für die Partikel und den Gasfluss. Die Reynoldszahl ist proportional dem Verhältnis von Trägheitskräften zu den Reibungskräften, die auf ein Gaselement wirken. In diese Zahl geht die Dichte des Gases, die Geschwindigkeit des Gaselements, Durchmesser der Kapillare und die Viskosität des Gases ein. Für das Aerosolpartikel, welches sich mit der Geschwindigkeit des Gasstromes bewegt, kann man eine Stokeszahl (Stk) definieren, welche das Verhältnis aus der Partikel-Stoppdistanz mit der Partikelgeschwindigkeit am Düsenausgang zu dem Düsendurchmesser beschreibt [Gün97]:

$$Stk = \frac{\rho_p D_p U C}{9 \eta D_j} \quad (1)$$

Darin ist ρ_p die Partikeldichte; D_p der Partikeldurchmesser; U die Geschwindigkeit am Düsenausgang; C die Cunningham'sche Reibungskorrektur; η die Viskosität des Gases und D_j der Düsendurchmesser.

Unter vereinfachten Annahmen wird eine Sammeleffizienz (E) nach folgender Gleichung:

$$E = \frac{P}{2} Stk \quad (2)$$

erhalten [Hin82]. Diese Betrachtungen geben wegen eigener Abhängigkeiten der Konstanten nur Ansatzpunkte für die Parameter, welche durch Gasjet und Düse variierbar sind. Zusätzlich muss noch der Unterdruck im Impaktor berücksichtigt werden, der einen wesentlichen Einfluss auf die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle hat. Beide Gleichungen zeigen aber deutlich die Abhängigkeiten für den Gasfluss und den Düsendurchmesser. Für Partikel von 100 nm Durchmesser und Heliumflüsse von 2 L/min bei einem Düsendurchmesser von 0,3 mm schätzt Günther [Gün97] ab, dass ein Vakuum von wenigen mbar benötigt wird. Bei einer Düsenöffnung von 0,3 mm und einem Druck von 1,01 bar vor der Düse wird ein maximal möglicher Heliumfluss von 3,7 L/min erhalten.

4.3.2 Aufbau

Die verwendeten experimentellen Aufbauten entsprechen im Prinzip der Abbildung 17. Die sehr kleine Kammer ($<50 \text{ cm}^3$) wird mit einer leistungsstarken Rootspumpe evakuiert, die auch die hohe anfallende Gaslast des Jets bewältigen muss. Ohne Gasjet ist damit ein Vakuum von kleiner 1 mbar realisierbar, bei einem Gasfluss von 2-3 L/min sind aber minimal 2 mbar zu erreichen, bei ARCA sogar nur 4-5 mbar. Der Gasjet kommt senkrecht von oben und die Aerosole fliegen nach unten auf eine Sammelschiebermulde. Diese ist im laufenden Experimentbetrieb aus der Vakuumkammer herausschiebbar, so dass eine diskontinuierliche Arbeitsweise ohne Belüftung der Vakuumkammer und Abstellen des Gasjets möglich ist.

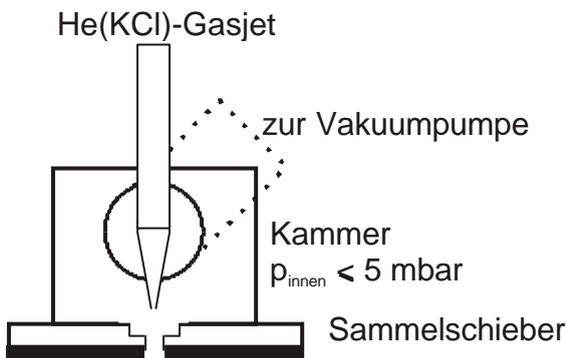


Abb. 17: Impaktionsprinzip

Als Düse erwies sich eine $100 \mu\text{l}$ Eppendorf-Pipettenspitze (Innendurchmesser der Öffnung $0,3 \text{ mm}$) am geeignetsten, die für die Experimente auf eine konisch abgedrehte Stahlkapillare aufgeklebt wurde. Dies ist äußerst stabil und gut handhabbar. Form und Tiefe der Sammelmulde, sowie die Positionierung der Düse über der Sammelmulde waren ohne wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute. Der Abstand der Düse zum Sammelmuldenboden sollte jedoch bei einem Vakuum von etwa 5 mbar nicht größer als 1 mm sein, da es sonst zu Wechselwirkungen mit den Aerosolpartikeln kommt und die Abscheidung schlechter wird.

4.3.3 Optimierung der Abscheidebedingungen

Bei Versuchen zu dieser Arbeit wurde der Druck in der Impaktionskammer von 5 bis 20 mbar in kleinen Abständen variiert. Da die Impaktion bei 5 mbar Druck praktisch vollständig ist, d.h. die gleiche Aktivität abgeschieden wird, wie sie mit einem Glasfaserfilter in einer Direktcatcheinrichtung erhalten wird, zeigt Abbildung 18 die Abnahme der abgeschiedenen Aktivität gegen diese als 100%-Wert angenommene Aktivität bei den Drücken 7,5; 10; 15 und 20 mbar. Zu dieser Bestimmung wurde auf einer Tantalrunde abgeschieden, die anschließend γ -spektrometrisch vermessen werden konnte. Die Daten in Abbildung 18 zeigen hier nur die Gesamtaktivität, die abgeschieden wurde. Wichtig dabei ist aber, dass der KCl-Spot bei höherem Druck wesentlich breiter und damit schlechter ablösbar wird.

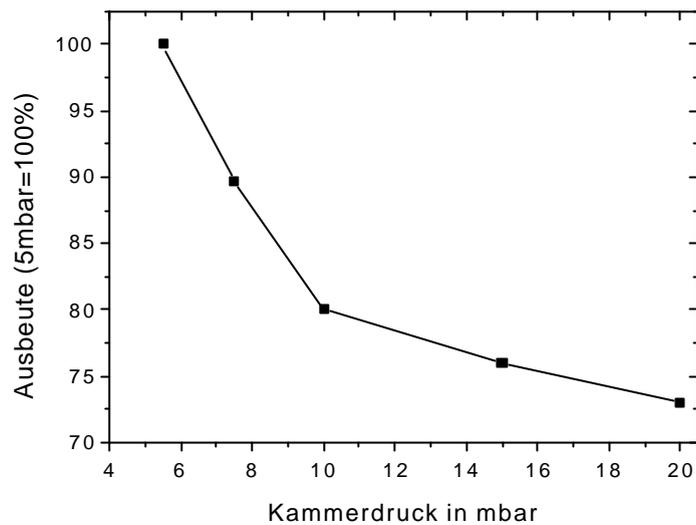


Abb. 18: Abnahme der durch Impaktion abgeschiedenen Aktivität eines Gasjets bei verschiedenen Drücken in der Impaktionskammer (Aktivität bei 5 mbar = 100%)

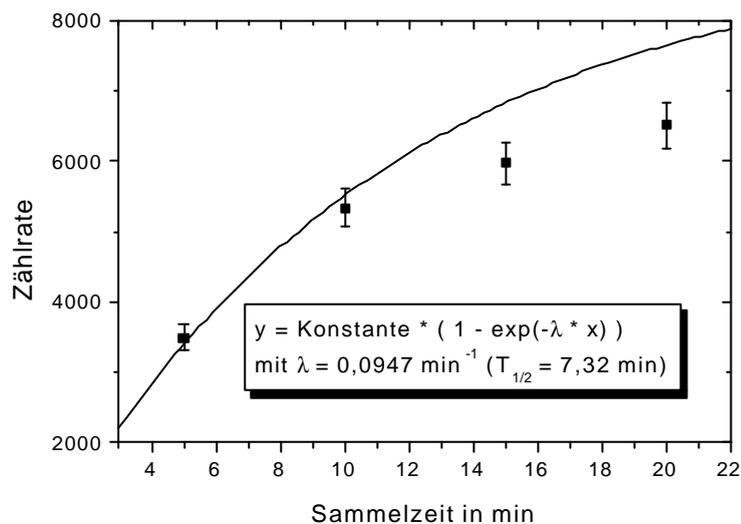


Abb. 19: Abhängigkeit der Menge durch Impaktion abgeschiedener Aktivität mit zunehmender Sammelzeit

Abbildung 19 zeigt die Abhängigkeit der abgeschiedenen Aktivität mit zunehmender Sammelzeit, da a priori nicht klar war, ob der Gasjet die impaktierten Aerosole mit der Zeit auch wieder „wegblasen“ könnte. Die erhaltenen Messwerte lassen sich bis zu einer Sammelzeit von 10 min gut durch eine Differentialfunktion anpassen, die entsprechend der Halbwertszeit der Nuklide Bildung und Zerfall berücksichtigt. Das bedeutet, dass bei Sammelzeiten über 10 min merklich Aktivität verloren geht und deshalb Sammelzeiten größer als 10 min nicht sinnvoll erscheinen.

Weiterhin wurde die Impaktion auf verschiedenen Materialien getestet, auf denen unter ansonsten gleichen Bedingungen (Unterdruck, Gasfluss, Targetkammerdruck, Sammelzeit, Bestrahlungsbedingungen) abgeschieden wurde. Bekannt war aus früheren Arbeiten

mit verschiedenen Sammelschiebermaterialien bei ARCA (Kapitel 6.5), dass das Ablöseverhalten aus der Sammelmulde vom Material und ggf. vom Verhalten des zu untersuchenden chemischen Elements (Hydrolyse neigung) in der verwendeten Lösung abhängig ist.

Für die Versuche zur Vorbereitung eines offline ^{263}Rf -Experiments und zur Auswahl von Abscheidematerialien für die ALOHA wurden Titan, Edelstahl, Tantal, PEEK, KEL-F und PCTFE untersucht. Dazu wurde der Gasjet-Ausgang in einer Directcatch-Kammer als Düse wie in der oberen Abbildung 17 verändert. Die verschiedenen Materialien wurden als kreisrunde dünne Scheiben auf den Frittenboden gelegt, durch den das Gas abgesaugt wird. Ein Rand von 2 - 3 mm, um den der Durchmesser der Folien kleiner sein sollte als der Frittenboden, reicht aus, damit das Gas vollständig abgesaugt werden kann und in der Directcatch-Einrichtung ein Unterdruck von kleiner 5 mbar herrscht.

Die Materialien wurden nach der Sammelzeit mit einem Klebestreifen abgeklebt und γ -spektrometrisch vermessen. Die Aktivität wurde mit der eines Directcatchfilters bei gleicher Geometrie verglichen.

Während sich die Abscheidung der Aerosole auf den harten Metallen praktisch vollständig realisieren ließ, zeigte sich, dass weiche Materialien, wie PCTFE und KEL-F weniger geeignet sind. Hier scheiden sich nur 80-90% der angelieferten Aerosole ab.

Wegen der Chemikalienbeständigkeit, insbesondere gegenüber Lösungen mit Flusssäure wird deshalb Tantal im weiteren bevorzugt.

4.3.4 ALOHA

Die Nutzung des Impaktionsprinzips, welches wie oben gezeigt die Aerosole praktisch zu 100% abscheiden kann, ist im Prinzip nicht als kontinuierliches Verfahren realisierbar, da zum Lösen der abgeschiedenen Aerosole die Sammelposition aus dem Vakuum entfernt werden muss. Es ist aber bei schnellen Sammel- und Auflösungsintervallen in ein quasi-kontinuierliches Verfahren überführbar, wofür im folgenden die minimal mögliche Sammel- und Ablösezeit optimiert werden musste.

Die angelieferte Aktivität wird dabei in dem sogenannten ALOHA-System in Position 1 gesammelt, und in der nächsten Position 2 abgelöst, während in der Position zuvor bereits wieder gesammelt wird (Abbildung 20). Dies ist realisierbar, wenn die Sammel- und Ablösepositionen als Vertiefungen (Sammelmulden) auf einer drehbaren Scheibe konzipiert werden, so dass die Sammelposition nach Reinigung wieder in die Impaktionsposition geführt werden kann.

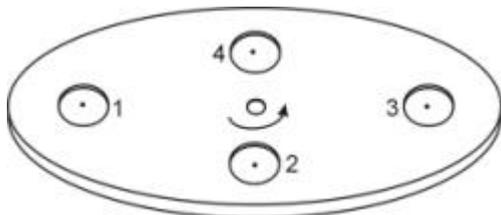


Abb. 20: Zentrale Sammel- und Ablösedrehscheibe in ALOHA

Während in Position 1 gesammelt wird, löst ein kontinuierlicher Lösungsmittelstrom an Position 2 die zuvor in Position 1 gesammelte Aktivität ab. An Position 3 kann in dieser Zeit ein Reinigungsschritt angeschlossen werden, der die in Position 2 nicht abgelöste Aktivität entfernt oder durch ein Umpumpen von organischen Lösungsmitteln, wie

Aceton, kann zurückgebliebene wässrige Lösung entfernt werden, die sich sonst in Position 4, der Position, in der die Sammelmulde getrocknet werden soll, nicht schnell genug entfernen lässt. Der Trockenschritt an Position 4 ist notwendig, da Feuchtigkeit in der Sammelmulde, wenn sie in die Position 1 gelangt, durch das Vakuum verdampft wird und dabei Eis bildet. Dieses Eis schlägt sich zumeist an der Gasjet-Düse nieder und verstopft diese.

Den Gesamtaufbau von ALOHA zeigt die Abbildung 21, wobei der obere Teil der Abbildung die seitliche Ansicht mit der Welle und dem Motor zeigt; der untere Teil der Abbildung zeigt die Draufsicht mit dem Impaktionsteil und den verschiedenen Positionen. Die Scheibe, auf der die Aerosole gesammelt und abgelöst werden, ist fest auf der Motorwelle montiert. Durch die geplante Verwendung von flusssäurehaltigen Lösungen wurde diese Scheibe aus Tantal (Firma COMETEC, Linsengericht) gefertigt. Für weitere Experimente standen auch Scheiben aus Titan, Edelstahl und KEL-F zur Verfügung. Der Elektromotor (BOSCH) wird über ein SPS-Modul angesprochen, das die schnelle und exakte Positionierung der Sammelmulden unter den verschiedenen vier Positionen von ALOHA mit einer Genauigkeit von 0,1 mm gestattet. Über ein Computerprogramm können alle notwendigen Parameter, wie Positionierung, Pausenzeiten, Geschwindigkeit u.v.m., in dem SPS-Modul verändert werden. Es erlaubt darüber hinaus zwei verschiedene Betriebsmoden: Wechsel bei vorgegebener Pausenzeit oder Wechsel der Position bei äußerem Triggersignal.

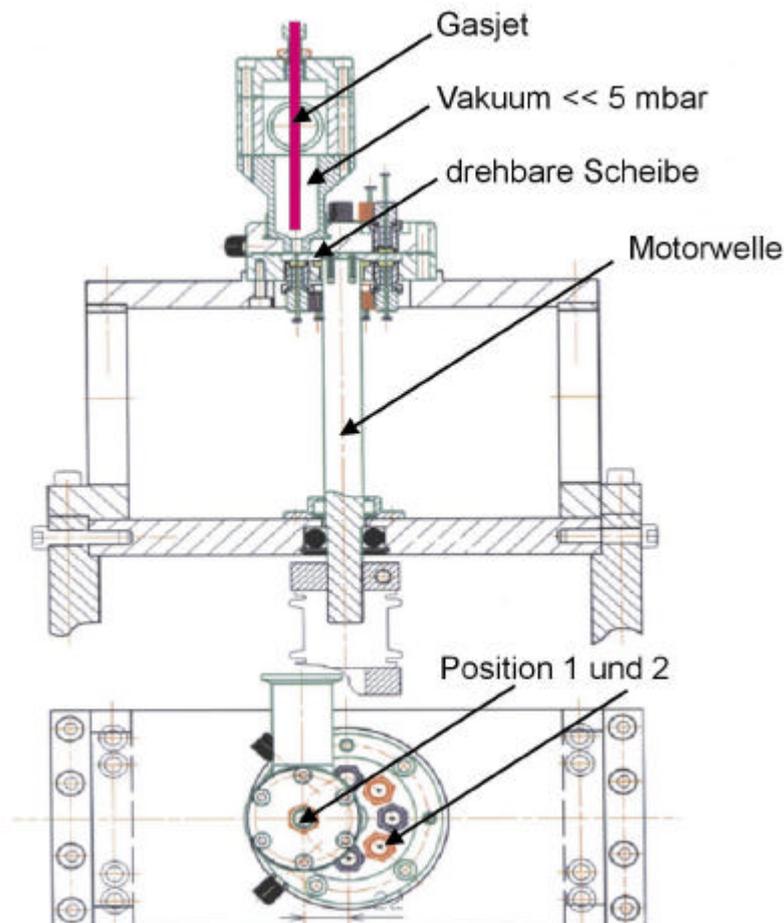


Abb. 21: Technische Zeichnung von ALOHA (oberer Teil: seitliche Ansicht; unterer Teil: Sicht von oben)

4.3.5 Optimierung der Sammel- und Ablösezeit

Um den Sammel- und Ablöseprozess so kurz wie möglich zu halten, um damit einem quasikontinuierlichen Prozess nahe zu kommen, wurde in einer Versuchsreihe am TRIGA Reaktor die Ablösezeiten variiert bzw. immer weiter verkürzt. Dazu wurde die angelieferte Aktivität in der Sammelposition 1 für eine Zeit von 5 min gesammelt und dann durch ein Triggersignal in Position 2 gebracht.

Dort wurde die Aktivität für eine variable Zeit bei einem Lösungsmittelfluss von 2,0 mL/min abgelöst. Nach dieser Zeit wurde die Sammelmulde durch ein erneutes Triggersignal aus der Ablöseposition wieder zurück in die Sammelposition gebracht und durch eine saubere Mulde (nämlich zuvor „2“) in der Drehscheibe weiter eluiert. Dies garantiert die vollständige Überführung der Aktivität aus der Auslaufkapillare in die Messröhrchen und zudem eine gleichbleibende Messgeometrie (durch gleiche Lösungsvolumina). Bei Ablösezeiten von 30 s und mehr war eine Ablösung bei allen Materialien praktisch vollständig möglich. Die Ergebnisse mit verkürzten Zeiten zeigt die folgende Tabelle 11 für Lösungen von Raumtemperatur und Lösungen, die durch einen Thermostaten auf etwa 85 °C aufgeheizt wurden.

Ablösezeit	Lösung von 0,01 M HF/0,1 M HNO ₃	
	Lösung mit 85 °C	Lösung bei RT
5 s	97%	95%
2 s	86%	83%
1 s	73%	59%

Tab. 11: Variation der Ablösezeiten mit Lösungen von etwa 25 °C und 85 °C von einer Sammelscheibe aus Edelstahl

Wie die Tabelle zeigt, ist die Aktivität nach 5 s nahezu vollständig abgelöst. Dies ist für ein Experiment mit $8s\text{-}^{265}\text{Sg}$ aber bereits eine zu lange Zeit (siehe Diskussion des Experimentaufbaus in Kapitel 5.3.2).

Ein besonderes Problem bei dieser ständig rotierenden Scheibe ist die Dichtigkeit der Fittings, durch die die Lösung gepumpt wird bzw. an Position 1, wo ein gutes Vakuum an der Impaktionseinheit aufrechterhalten werden soll. Dazu wurden nach umfangreichen Tests Dichtringe aus FEP mit einem elastischen Silikonkern (7,65 x 1,78 mm Dichtringe für die Sammelposition von der Firma Kudernak, Rödermark bzw. 5 x 1,6 mm Dichtringe für die Ablöse- und Reinigungspositionen von Dichtungstechnik Bensheim) verwendet. Das Silikon hält diese Dichtringe geschmeidig und die dünne FEP-Ummantelung gibt eine hohe Stabilität gegen den Abrieb. Obwohl die FEP-Ummantelung sehr dünn ist, konnten diese Dichtringe im Dauereinsatz bei einer Taktfrequenz von 2 s weit länger als einen Tag verwendet werden. Die Fittings mussten wegen der stark bewegten Scheibe mit Kontermuttern befestigt werden

4.4 Entgaser

Das Prinzip der Impaktion kann nur in einer diskontinuierlichen Arbeitsweise genutzt werden, auch wenn das schnelle ALOHA-System zu einem quasikontinuierlichen Prozess optimiert werden konnte. Eine weniger technische und zudem absolut kontinuierliche Methode, die Gasjet-Aerosole in die wässrige Phase zu überführen, gelingt mit dem Entgaser. Hier stellt sich neben dem bereits in Kapitel 4.2 angesprochenen Problem der

Mengenverhältnisse von Gas und Lösung auch die Frage nach der Verzögerungszeit der Aktivität in dem Entgaser.

Bei der Realisierung solch eines Systems wurden unterschiedlichste Zerstäubersysteme getestet. Dem ungünstigen Mengenverhältnis Flüssigkeit zu Gas sollte dabei durch ein Versprayen der Lösung Rechnung getragen werden. Durch den hohen Gasstrom von 2-3 L/min durch ein kleines Röhrchen (von max. 5 mm Durchmesser) war ein Versprayen der Lösung in den schnellen Gasstrom nicht zu realisieren. Da es zudem fraglich war, ob die Lösung dann schnell und vollständig wieder gesammelt werden kann, wurde dies nicht weiter verfolgt.

Am erfolgversprechendsten ist eine poröse Kontaktzone, die Gas und Lösung gemeinsam durchströmen müssen. Dies führte in Versuchen mit dem SISAK-System mit Flussraten der Lösung von 30 bis 60 mL/min und mehr zu Übergangsraten der Aktivität in die wässrige Phase um 85%, wenn der Gasjet und die Lösung gemeinsam einfach durch (zwei hintereinander geschaltete) handelsübliche Glasfrittenböden (G0, Durchmesser 5 mm) geleitet werden.

Alle diese Versuche sind mit dem Gasjet am TRIGA-Reaktor Mainz durchgeführt worden. Dazu musste zuerst geklärt werden, ob ein veränderter Targetkammerdruck zu einer Änderung der angelieferten Aktivität (Gasjetausbeute) führt, da verschiedene Systeme verschiedene Rückstaudrücke auf die Targetkammer ausüben und diese aber miteinander verglichen werden sollen. Durch die Verwendung eines abgedeckten Targets werden die Spaltfragmente bereits so weit abgebremst, dass der Targetkammerdruck keinen wesentlichen Einfluss auf die Gasjet-Ausbeute hat. Im Rahmen der Messunsicherheiten wurden bei beliebigen Kammerdrücken gleiche Spaltprodukt-Aktivitätsmengen angeliefert.

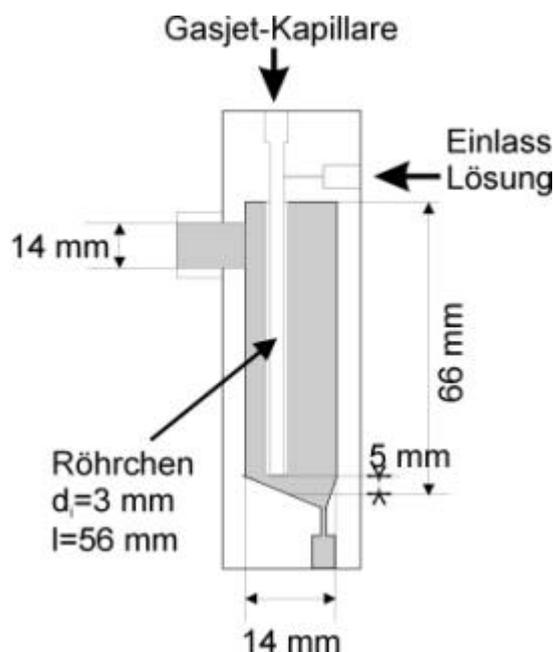


Abb. 22: Entgaser mit Abmessungen in der Endversion

Abbildung 22 zeigt den Aufbau des Entgasers schematisch. Der Entgaser ist aus transparentem Plexiglas gefertigt, alle Anschlüsse entsprechen den üblicherweise

verwendeten Cheminert-HPLC-Fittings. Er lässt sich aufschrauben, und das innere Röhrchen ist in den Kopf eingeschraubt und somit leicht auswechselbar.

Die Gaset-Kapillare mit einem Innendurchmesser von 2 mm wird oben eingeschraubt (siehe Abbildung), die Bohrung wird mit 2 mm weitergeführt. Von der Seite wird die Lösung durch eine Bohrung von 0,3 mm mit einer kleinen Spitze von 0,1 mm in den Gasstrom eingespritzt.

Das innere Röhrchen kann mit verschiedenen porösen Materialien befüllt werden. Es stellt die Kontaktzone dar, durch die Gas und Lösung in engen Kontakt kommen und somit die Salzpartikel aus dem Gas sehr effektiv durch die Lösung ausgewaschen werden. Röhrchen mit verschiedenen inneren Durchmessern und Längen standen für die Experimente zur Verfügung. Die Lösung wird nach Passage der Kontaktzone durch den Gasstrom aus einer 1 mm großen Öffnung unten herausgespült und sammelt sich in der konisch nach unten zulaufenden Sumpfmulde. Aus diesem Sumpf wurde die Lösung schnell mit einer peristaltischen Pumpe (später HPLC-Pumpe) abgesaugt.

In zahlreichen Versuchen wurden verschiedene Materialien im inneren Röhrchen (der Kontaktzone) getestet. Kationenaustauscherharze, die gleichzeitig als Filter für Actiniden dienen würden, bauten bereits bei einem Gasfluss von 1 L/min mit einer Körnung von 50-100 mesh hohe Rückstaudrücke in der Targetkammer auf. Kurzzeitig konnten hier über 80% Ausbeute bei 3 mL/min Lösung, dann aber bei einem Targetkammerdruck von 1870 mbar, realisiert werden. Diese Ausbeute war dabei nur kurze Zeit stabil. Körnungen von 20-50 mesh zeigten maximal 30% Ausbeute bei 3 mL/min Lösungsmittelfluss.

Die hierbei gefundene Abhängigkeit von der Flussrate der Lösung und damit dem Mengenverhältnis von Gas zu Lösung zeigt die folgende Tabelle 12 anschaulich.

Fluss der Lösung	Ausbeute des Entgasers
1 mL/min	67 %
2 mL/min	76 %
3 mL/min	81 %
5 mL/min	89 %

Tab. 12: Abhängigkeit der Entgaser-Ausbeute von der Flussrate der zugespeisten Lösung bei einem festen System

Verschiedene Frittenböden (HDPE-Sinterplatten der Firma Reichelt Chemietechnik Heidelberg und Fluorkunststoff-Sinterplatten der Firma Bohlender GmbH) mit verschiedensten Porositäten von 20 µm bis 250 µm und verschiedenen Dicken wurden einzeln oder (mit und ohne Zwischenvolumina) hintereinandergeschaltet getestet. Hierbei sind im Prinzip hohe Ausbeuten realisierbar, jedoch nur mit hohem Staudruck und kurzen Standzeiten. Mit einer 40 µm Sinterplatte (Dicke 2 mm) konnten bis zu 75% Ausbeute erreicht werden; erwartungsgemäß gehen die Ausbeuten bei größeren Porositäten von 250 µm stark zurück (15 % Ausbeute bei 2 Platten á 3,2 mm Dicke; 38 % Ausbeute bei 4 Platten).

Es zeigte sich, dass eine moderne Polyamid-Faser der Textilindustrie, wie sie bei Sympatex®-Kleidung verwendet wird, am besten geeignet ist. Diese wurde in etwa 8 bis 10 mm große Quadrate geschnitten und mit einem dünnen Rundstab locker überein-

ander in das Röhrchen gepackt. Gas und Lösung können dabei nur durch das Fasergewebe hindurch, was aber keinen großen Staudruck aufbaut und über lange Zeit stabil ist (Abbildung 23).

Andere Fasern, wie käufliche Labor-Siebewebe, waren entweder zu grobmaschig oder aber es zeigten sich, wie bei feinem Baumwoll-Stoff, Absorptionen bis zu 20%, die auch nach längeren Spülzeiten (bis zu 60 s) nicht wieder von der Faser entfernbar waren.

Nach Optimieren einer einheitlichen und reproduzierbaren Packung des Entgaser-Röhrchens wurden die Ausbeuten für verschiedene Längen des inneren Röhrchens (der Kontaktzone) bestimmt. Erwartungsgemäß läuft diese Ausbeute, wie Tabelle 13 zeigt, in ein Plateau. Als realistischer Wert für die lange Zeit stabile Ausbeute der Überführung der Gasjetaerosole in die wässrige Phase bei 1 mL/min Lösung kann ein Wert von 82 % dienen. Bei 2 mL/min Lösungsmittelfluss erhöht sich diese Ausbeute auf etwa 92%.

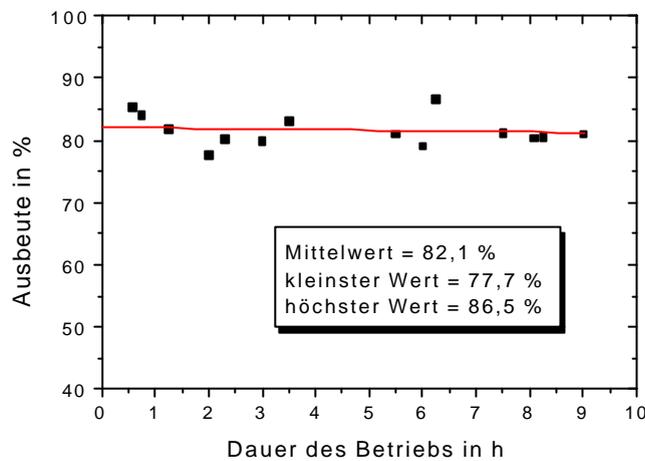


Abb. 23: Zeitliche Veränderung der Entgaser-Ausbeute mit Polyamid-Faser (optimiertes System)

Länge des Entgaser-Röhrchens in cm	Ausbeute in %
2	21 ± 8
3,5	38 ± 8
4	54 ± 6
5	92 ± 6
5,5	92 ± 3
6	87 ± 5

Tab. 13: Abhängigkeit der Entgaser-Ausbeute von der Länge des inneren Röhrchens (Kontaktzone) bei Innendurchmesser 3 mm, optimiertes System

Der Entgaser arbeitet kontinuierlich, die Verweilzeit in der Faser bis die Lösung vom Sumpf des Entgasers abgesaugt wird, kann für den ungünstigsten Fall mit < 2 s angegeben werden. Problematisch ist aber das System dahinter, denn die Lösung muss aus dem Entgaserboden mittels einer Pumpe abgesaugt werden, was große Kapillarlängen vom Entgaser zur ersten Chromatographiesäule bedingt, und zudem bewirkt das Totvolumen der Pumpen eine zusätzliche Verzögerung und eine Vermischung der Aktivität.

Für das erste Experiment mit kurzlebigen Wolfram-Isotopen (Kapitel 7.1) wurde eine peristaltische Pumpe verwendet. Diese hat jedoch den Nachteil, dass nur geringe Flussraten der wässrigen Lösung zu realisieren waren und auch nur kleine Chromatographiesäulen (mit wenig Harz in relativ grober Körnung) verwendet werden konnten. Andernfalls ist der Rückstaudruck durch die Säulen zu groß und die peristaltische Pumpe fördert die Lösung sehr unkonstant bzw. gar nicht mehr. Stark schwankende Flussraten, Pulsation bzw. die Gefahr Luft in das Chromatographiesystem zu saugen, müssen aber für eine gute chromatographische Trennung unbedingt verhindert werden.

Die Lösung mit den Aktivitäten wurde deshalb bei späteren Experimenten nur noch durch eine HPLC-Pumpe (LATEK KEL-F405) vom Entgaser zu den Säulen gepumpt. Die Pumpe saugt dabei wechselseitig über zwei Kolben die Lösung an und drückt die Lösung pulsationsfrei in Richtung zu den Säulen aus. Das Totvolumen im Pumpenkopf der Pumpe (Kolbenhub = 11 mm; Kolbendurchmesser = 3,1 mm) beträgt rund 100 μl , da der Kolbenhub erst vollständig gefüllt wird, bevor die Lösung mit demselben Hub wieder ausgestoßen wird.

Die handelsüblichen Kapillaren zum Zusammenführen bzw. Verteilen der Lösung auf die beiden Hubkolben an der Pumpen selbst wurden durch kürzere (mit 0,3 mm Innendurchmesser) ersetzt. An der Ansaugseite ist es möglich, durch Kapillaren von 0,5 mm Innendurchmesser gleichmäßig anzusaugen, ohne dass Luft mit angesaugt wird.

Das größte Totvolumen der Gesamtanordnung vom Entgaser bis zu den Chromatographiesäulen stellt somit das Hubvolumen der beiden Kolben der HPLC-Pumpe dar. Dies führt darüber hinaus auch zu einem Vermischen der Aktivität.

Die Verweilzeitmessungen in verschiedenen Pumpsystemen wurden mit gepulstem Reaktorbetrieb aufgenommen, wobei der Reaktor puls als Startzeitpunkt definiert worden ist. Dies ist möglich, da die Spaltprodukte innerhalb von weniger als 1 s durch die Gasjet-Kapillaren und Weichen scharf gepeakt angeliefert werden.

In späteren Experimenten wurde auch ^{18}F mit einer hohen spezifischen Aktivität von bis zu 100 MBq pro 5 μl -Injektion verwendet.

Der Aktivitätstransport wird am Ende des Pumpensystems mit einem Reinst-Germanium-Detektor als integrales Spektrum (über alle Energie-Kanäle summiert) detektiert. Dabei wird ein Zeitspektrum erhalten, welches pro Kanal für eine vorgewählte Messzeit (0,01 bis 0,1 s) alle Ereignisse aufsummiert.

Nach Korrektur der zusätzlichen Kapillarlängen zum Detektor zeigt sich dabei folgendes Bild. Die Aktivität erreicht nach ca. 7 s die erste Säule, wenn der Aufbau wie beim Rutherfordium-Experiment (siehe Kapitel 5.3.1; mit den dort angegebenen Kapillarlängen und Totvolumina) benutzt wird. Diese Zeit ist sogar etwas geringer, als die rein rechnerisch erhaltene Zeit für die Volumina der Kapillaren und des Kolbenhubs. Hier sind offensichtlich Kapillareffekte für einen schnelleren Transport verantwortlich. Diese bewirken möglicherweise aber auch eine zusätzliche Vermischung der Aktivität beim Transport. Bis zum 50%-Wert der Aktivität vergeht eine Zeit von 55 s bei einer Flussrate von 1 mL/min und von etwa 30 s bei einer Flussrate von 2 mL/min. Beide Werte sind deutlich höher als die rein rechnerisch erhaltenen Werte aus den Kapillarovolumina und Volumen des Kolbenhubs. Bis zum 90%-Wert der Verweilzeit vergehen dann sogar ca. 70 s (bei 1 mL/min). Der Aktivitätsverlauf zeigt beim Fluss von 1 mL/min eine deutliche Struktur, die dem Pumpvorgang der HPLC-Pumpe entspricht. Die Amplitude der gepulsten Aktivitätsausspülung ist bei 2 mL/min deutlich verringert.

Um das Totvolumen der Pumpe zu verringern, wurde eine HPLC-Pumpe (Firma Besta) getestet, die nur einen Kolbenhub von 3 mm bei einem Kolbendurchmesser von 2,1 mm besitzt. Solch eine Einkolbenpumpe erfordert aber einen zusätzlichen Pulsations-Dämpfer, der im wesentlichen aus einer Membran besteht, um die Pulsation der Pumpe aufzunehmen. Dieser Dämpfer war mit einem besonders kleinen Totvolumen verfügbar. Diese Besta-Pumpe, die einen maximalen Fluss von nur 2,5 mL/min erlaubt, führt zu einer noch größeren Vermischung der Aktivität mit der Pulsation des Hubkolbens, was sehr wahrscheinlich durch den Dämpfer bewirkt wird. Die Struktur im Aktivitätsverlauf nach dem kurzzeitigen Injizieren von Aktivität in das System ist deutlich ausgeprägter. Durch das kleinere Totvolumen wird die Aktivität zwar deutlich schneller aus dem System herausgespült, die Pumpe ist aber sehr anfällig beim Pumpen von wässrigen Lösungen. Aus der HPLC ist bekannt, dass sich Wasser am schlechtesten pumpen lässt. Diese Pumpe ist somit für einen Dauerbetrieb, insbesondere wenn die Lösung aus dem kleinen Reservoir des Entgaserboden angesaugt werden soll, ungeeignet. Es werden zunehmend Luftbläschen in den Kolbenhub gesaugt, die nicht wieder ausgespült werden und deshalb zu rapide abnehmender Pumpleistung führen, bis gar keine Lösung mehr angesaugt wird. Die Entfernung der Luft aus dem Kolben, die nach kurzer Betriebsdauer notwendig wird, erfordert aber sehr viel Aufwand. Für ein Mehrsäulenexperiment erwies sich diese Pumpe als völlig ungeeignet.

5 Experimenteller Aufbau

5.1 Gasjet und Targetaufbau am Beschleuniger

Der Aufbau des Gasjetsystems ist im Prinzip ähnlich wie das in Kapitel 4.1 beschriebene System am TRIGA-Reaktor Mainz. Das Targetmaterial, z.B. Curium-248, wird nach chemischer Reinigung von Pb aus einer $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung auf einer Beryllium-Trägerfolie (Dicke etwa 15 μm) durch molecular plating in Isopropanol abgeschieden. Typische Targetdicken sind zwischen 500 und 1000 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Das Target wird zu Beginn mit einer geringen Strahlintensität bestrahlt („eingebacken“). Dabei bildet das Oxid eine glasartige Modifikation, die bei der weiteren intensiven Bestrahlung mit Schwerionen stabil bleibt. Diese Einbackprozedur verringert auch, dass später Targetmaterial in größerem Umfang mit dem Schwerionenstrahl abgesputtert wird, was im laufenden Experiment ggf. durch Curium-Kontaminationen bei der α -Spektroskopie stören könnte.

Das Targetmaterial wird mit dem Backing zum Strahl hin eingebaut. Bei einem stationären Target wird die Rückseite mit einem Stickstoffstrom gekühlt (Abbildung 24). Bei diesem Mehrkammersystem wird die Druckdifferenz zwischen Beschleunigervakuum und gasgefüllter Rückstoßkammer stufenweise abgebaut. Die Fenstermaterialien (Beryllium oder HAVAR[®]) limitieren dabei den Staudruck in der Rückstoßkammer, der durch das strömende Transportgas erzeugt wird.

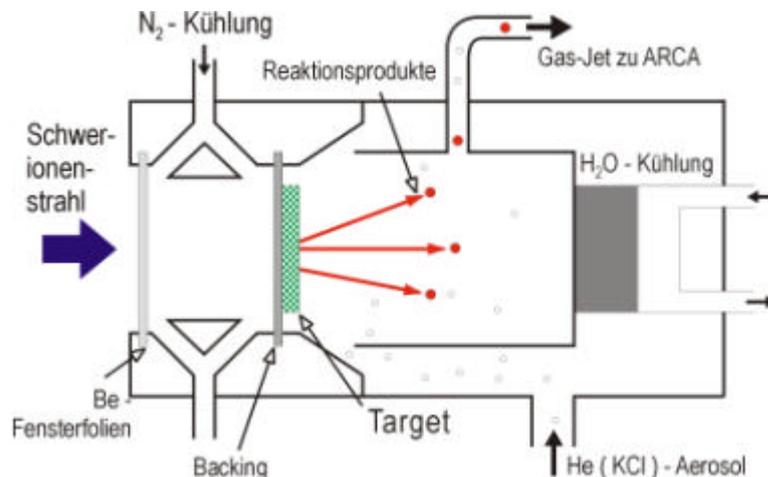


Abb.24: Targetaufbau an einem Schwerionenbeschleuniger

Die für die Experimente verwendete Rückstoßkammer hat einen Außendurchmesser von 177 mm und eine Länge von 256 mm. Das Innenvolumen, das vom Gasjet durchspült wird, beträgt aber nur 98 mL. Die mit dem Schwerionenstrahl gebildeten Rückstoßatome werden in dem Gasraum der Rückstoßkammer abgebremst und lagern sich an die Aerosole des Gasjets an. Die Projektile, die nicht mit dem Target zur Fusionsreaktion führen, werden im wassergekühlten Beamdump gestoppt. An dieser Stelle wird dann auch der experimentelle Strahlstrom als elektrischer Strom detektiert.

Beim stationären Target wird der intensive Ionenstrahl durch einen Wobbler auf die Targetfläche verteilt, damit es nicht zu lokalen Überhitzungen des Targets kommt. Höhere Ionenstrahlintensitäten ermöglicht ein drehendes Targetrad, bei dem das Target

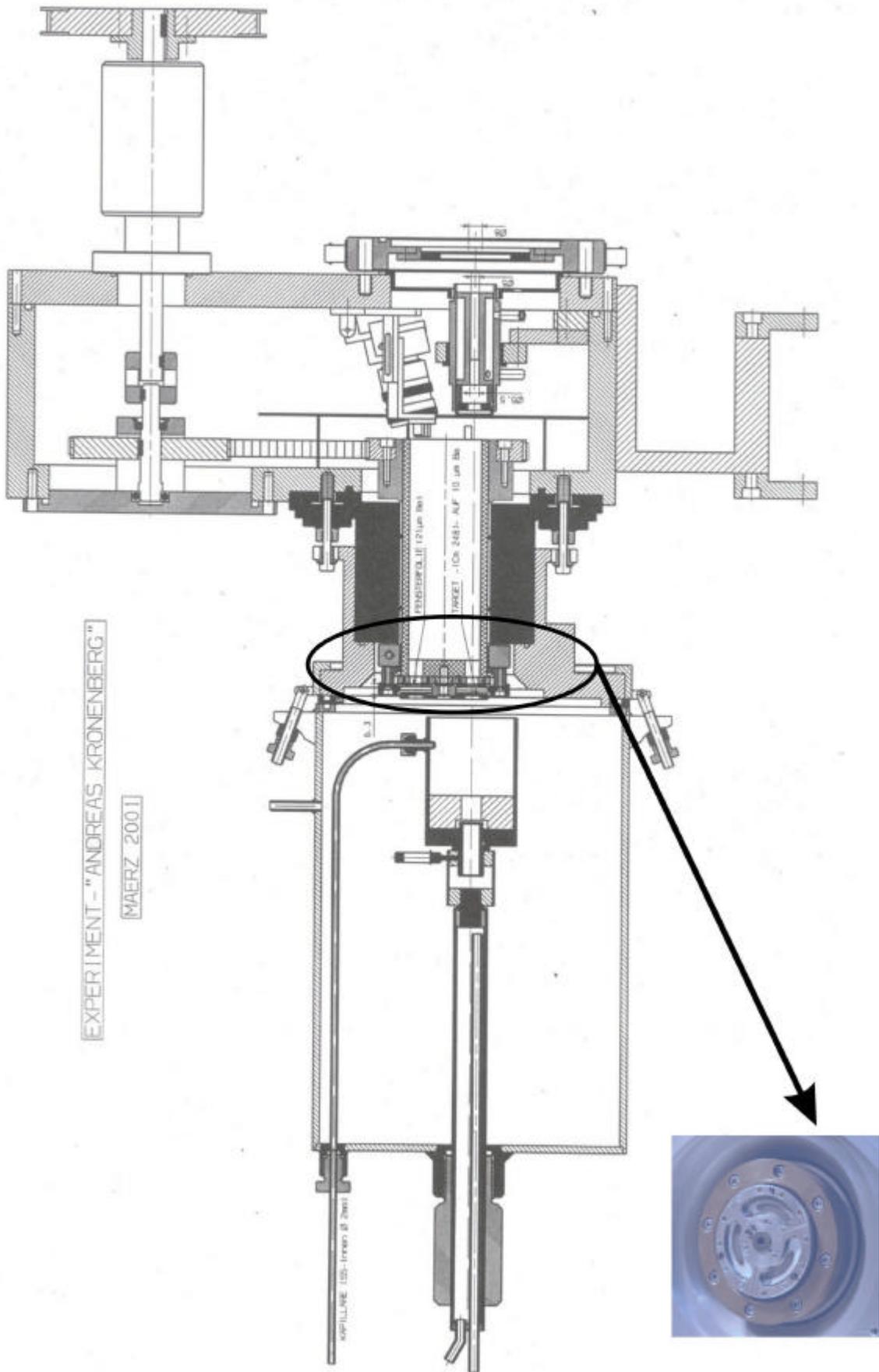


Abb. 25: Targetaufbau mit drehendem Targetrad

in Bananenform am Rand einer rotierenden Scheibe befestigt wird. Der Ionenstrahl überstreicht damit eine große Fläche und die im Target deponierte Energie wird über das gesamte Targetrad verteilt. Hier kann auf die Stickstoffkühlung verzichtet werden.

Dieser Aufbau (Abbildung 25) ist für ein geplantes Seaborgium-Experiment wegen der zu erwartenden geringen Ereignisrate von größter Wichtigkeit. Die hierbei erreichbaren Strahlströme und Gasjetausbeuten werden im folgenden Kapitel 5.2 ausführlich anhand von Messwerten diskutiert.

Länge und Durchmesser der verwendeten Kapillaren von der Targetkammer zur Chemieapparatur waren für die verschiedenen Experimentaufbauten im Rahmen dieser Arbeit teilweise stark unterschiedlich. Zur ARCA wurde eine 23 m lange Stahlkapillare (2 mm Innendurchmesser) von der Targetkammer zum Labor bei GSI benutzt. Die Verwendung einer Stahlkapillare ist wegen der elektrostatischen Aufladung der Aerosole vorzuziehen, die ansonsten massive Transportausbeuteverluste verursacht.

Wird durch die verwendete Untersuchungsmethode, wie beim Entgaser, ein hoher Gegendruck aufgebaut, so wurde eine Kapillare mit einem Durchmesser von 2 mm und einer Kapillarlänge von nur 8 m (zum Experimentierplatz X1A) gewählt.

Wesentliche Parameter für den optimalen Betrieb eines Gasjetsystems wurden bereits von Günther [Gün93] bestimmt. Auf seine Daten zur Transportausbeute gegen die Flussrate an Helium und die Intensität des Schwerionenstrahls wurde Bezug genommen. So wurde die Flussrate an Helium nicht kleiner als 1,5 L/min gewählt, da die Transportausbeute dann rapide abnimmt. Flussraten von 2 bis 3 L/min und höher sind dagegen ohne signifikante Veränderung der Transportausbeute. Die Position des Auslasses der Gasjet-Kapillare an der Rückstoßkammer wurde auf die mit dem Computercode ATIMA berechneten Rückstoß-Reichweiten abgestimmt.

Bei allen Experimenten in dieser Arbeit wurde ein KCl/He-Gasjet genutzt. Das verwendete Ofensystem (mit einer Ofentemperatur von 640 °C) wurde bereits in Kapitel 4.1 beschrieben. Die zeitliche Abnahme der produzierten Masse an KCl-Aerosolen wurde von Günther [Gün93] zu 11% pro Stunde bestimmt. Diese entsteht durch Veränderungen der Oberfläche der Salzaufschüttung durch Rekristallisation und durch Auskristallisation von größeren Salzbelägen an den Quarzwänden im kühleren Teil des Ofens, die bis zur Ausbildung von feiner Salzwatte gehen kann, so dass diese dann wie ein Filter für die Aerosole wirkt. Das bedeutet bei über Tagen andauernden Gasjet-Experimenten mit Transactiniden, dass eine ständige Kontrolle der angelieferten Aktivität über online mitproduzierte γ -Aktivitäten notwendig ist. Bei Experimenten am Reaktor, die jedoch nur für die Dauer von maximal 9 Stunden durchgehend gelaufen sind, wurde eine Abnahme der Transportefficiency im Rahmen der Messfehler nicht beobachtet.

Abbildung 26 zeigt das Transportverhalten von Aerosolen aus der Targetkammer über die 23 m lange Kapillare zur ARCA. Hier zeigt sich das Verhalten der Aerosole beim „Ausspülen“ aus der Rückstoßkammer. Wenn man die Transportzeit der Kapillare von 2,2 s subtrahiert, so werden bei einem Heliumfluss (Gasjet) von 2 L/min 2,5 s benötigt, um 50% der Aktivität aus der Rückstoßkammer auszutragen, insgesamt 5,1 s, um 90% auszutragen.

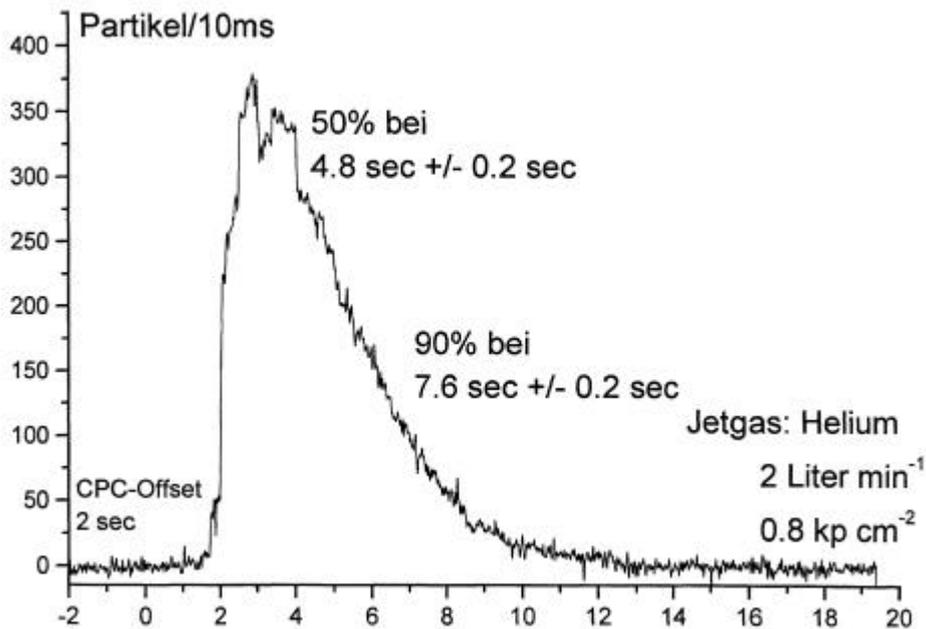


Abb. 26: Verweilzeitverhalten der Rückstoßkammer bei einem Heliumfluss von 2 L/min und 0,8 bar

An die Daten der Abbildung 26 lässt sich eine mittlere Verweilzeit-Formel [Lev93] anpassen:

$$\frac{v}{V_m} \exp \left[- \left(\frac{v}{V_m} \right) t_{50\%} + \left(\frac{V_p}{V_m} \right) \right] \quad (1)$$

Für einen Gasfluss von $v = 2 \text{ L/min}$ resultiert ein Kammervolumen V_m von ca. 50 mL als beste mathematische Anpassung an die Messwerte (V_p ist das Kapillarvolumen). Bei einem Volumen des inneren Bechers der Rückstoßkammer von 98 mL bedeutet das, dass in dieser kurzen Zeit aber nur etwa die Hälfte der Aktivität ausgetragen wird. Möglicherweise werden die Rückstoßkerne der Kernreaktion also nahezu vollständig an die Aerosole angelagert, da ihre Konzentration über die mittlere freie Weglänge dieser Produkte relativ groß ist, aber nicht alle Aerosole aus der Targetkammer ausgetragen. Das passt aber zu den Gasjetausbeuten, die bei kurzlebigen Isotopen nur etwa 60% betragen. Hier sind ggf. weitere Optimierungen möglich.

5.2 Gasjet-Efficiency bei drehendem Targetrad

Da es wünschenswert ist, abnehmende Produktionsraten in Kernreaktionen durch höhere Projekttilstrahlintensitäten zu kompensieren, wurde wie bei SHIP ein drehendes Targetradsystem bei der GSI installiert (Abbildung 25). Dabei ist es möglich, Strahlstromintensitäten bis zu $2 \mu\text{A}_{\text{Teilchen}}$ und mehr zu realisieren, ohne dass sich das Target überhitzt oder durch den Strahl beschädigt wird. Folgende grundlegende Probleme wurden im Zuge der Einführung dieses Systems in Experimenten getestet:

In einer Experimentreihe wurde geprüft, ob das drehende Targetrad möglicherweise zu einer Verwirbelung der Aerosole hinter dem Target führt und damit zu einer Abnahme der Transportausbeuten bereits bei geringen Strahlströmen. Durch ein Blendensystem hinter dem Target konnte dies ausgeschlossen werden.

In einem weiteren Experiment wurde die Hypothese überprüft, ob höhere Strahlströme durch die hohe Ansammlung von Ladungen hinter dem Target führen und deshalb die Transportausbeute mit zunehmenden Strom abnimmt.

Dass das Gas in der Targetkammer durch Stöße mit dem Projektilstrahl ionisiert und sich freie Elektronen mit einer sehr hohen Mobilität und positiv geladene Helium-Ionen bilden, ist lange bekannt. Jungclas [Jun71] konnte darüber hinaus ebenfalls geladene Molekülcluster nachweisen, von denen 59% neutral, 25% positiv und 16% negativ geladen sind. Die freien Elektronen mit ihrer hohen Diffusivität und die durch Anlagerung sich bildenden hochgeladenen Aerosolpartikel lenken die Rückstoßkerne ab, so dass sich diese nicht vollständig an die Aerosole anlagern. Je höher die Strahlintensität, desto größer wird der Effekt. (über Löschgase, Partikelform: siehe Kapitel 2.3)

Die Bestimmung der Transportausbeute erfolgt durch Messung der Aktivität am Ende des Gasjetsystems, also der produzierten Aktivität, die an Aerosolpartikel angelagert und mit dem Gas durch das gesamte Gasjetsystem transportiert wird. Als Referenz dient eine Fängerfolie, die direkt hinter dem Target angebracht wird und unter denselben Bedingungen bestrahlt wird. In dieser Fängerfolie, die zumeist aus Gold oder Aluminium besteht und deren Dicke sich nach der Reichweite der Rückstoßkerne richtet, werden alle Reaktionsprodukte implantiert, die das Target verlassen.

Die Aerosole am Ende des Gasjetsystems werden in einer Direktcatcheinrichtung vollständig herausgefiltert, die im wesentlichen aus einem Filter besteht (Tabelle 14), dessen Auswahl sich an der anschließendem Messung orientiert (α - oder γ -Messung).

Probe/Art der Messung	Filtertyp	Produkt
Nuklide mit γ -Strahlung	Glasfaserfilter	Schleicher&Schüll, GF6
α -aktive Proben	Kapillarporenmembranfilter	Nucleopore-Filter, (Porendurchmesser 100 nm)

Tab. 14: Verwendete Filtermaterialien für verschiedene Messproben

Um die Transportausbeute gegen die Strahlintensität quantifizieren zu können, wurde die Aktivität in einem Experiment mit drehendem Targetrad bei einem Helium-Fluss von 2,6 L/min und einem Druck in der Rückstoßkammer von 1250 mbar auf einem Glasfaserfilter gesammelt und gegen einen Aluminium-Foliencatch hinter dem Target verglichen. Die Position des Kapillarausgangs der Rückstoßkammer wurde zuvor an die Reichweiten der Rückstoßprodukte angeglichen. Die Rückstoßprodukte wurden in einer Kernreaktion von $^{20}\text{Ne}^{5+}$ mit einem $800 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Gadoliniumtarget (natürlicher Isotopenzusammensetzung) mit $10 \mu\text{m}$ Be-Backing gebildet. Der verwendete Projektilstrahl war damit realistisch vergleichbar mit einem geplanten Transactinidenexperiment. Ausgewertet wurden die Röntgenlinien der in der Kernreaktion gebildeten kurzlebigen W-Isotope.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 27 links zu sehen. Hierbei wurde die gemessene Zählrate der gesammelten Aktivität auf das Integral des Strahlstroms normiert. Erwartungsgemäß nimmt die Transportausbeute mit zunehmendem Strahlstrom ab. Dies lässt sich durch eine Aufladung der Aerosolteilchen mit der steigenden

Ladungsdichte in der Rückstoßkammer interpretieren. Bei zusätzlicher Normierung auf den Strahlstrom zeigt sich, dass die Produktionsrate (als Menge der angelieferten Aktivität am Ende des Gasjets) bei steigendem Projektilstrom dennoch ansteigt, da die Strahlintensität stärker ansteigt als die Transportausbeute abfällt. Höhere Strahlströme als knapp $6 \mu\text{A}$ konnten nicht gemessen werden, dennoch scheint sich eine Sättigung abzuzeichnen, so dass von einem weiteren Verlust der Transportausbeute bei Strahlströmen bis zu $10 \mu\text{A}$ nicht ausgegangen wird. Dies bedeutet eine weitere reale Erhöhung der mit dem Gasjet angelieferten Aktivitäten.

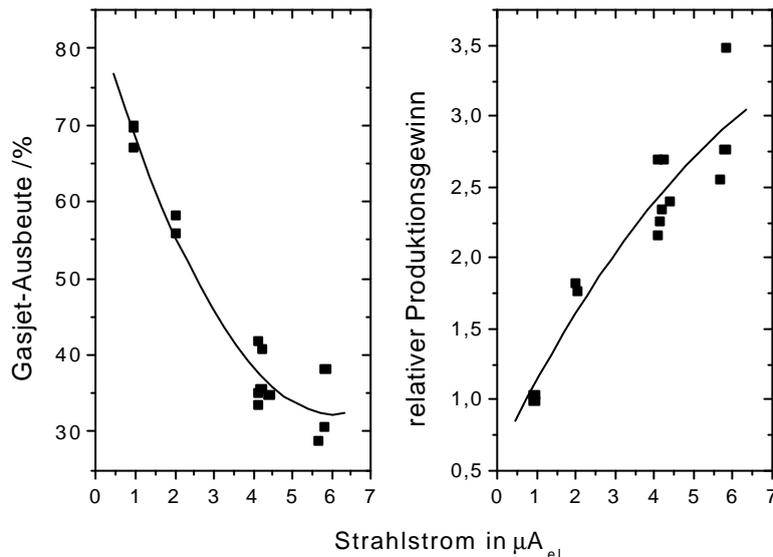


Abb. 27: Ergebnisse der Gasjet-Ausbeuten bei variablem Strahlstrom mit drehendem Targetrad

5.3 Experimenteller Aufbau der Mehrsäulentchnik

5.3.1 Optimierung der Totvolumina im System mit Entgaser

Im Kapitel 4.4 wurden die Verweilzeiten der Aktivität im Entgaser bzw. die Versuche zur Optimierung der Aufenthaltszeiten in der HPLC-Pumpe beschrieben. Für ein über lange Zeit stabil laufendes Mehrsäulenexperiment mit Isotopen mit Halbwertszeiten im Minutenbereich bietet sich danach nur die Nutzung der HPLC-Pumpe LATEK KEL-F405 mit ihrem relativ großen Totvolumen an. Die folgende Abbildung 28 zeigt den optimierten Experimentaufbau, wie er für die Experimente mit ^{165}Hf ($T_{1/2}=76 \text{ s}$) und ^{261}Rf ($T_{1/2}=78 \text{ s}$) zum Einsatz kam.

Die Lösung mit den Reaktionsprodukten wird mittels einer HPLC-Pumpe (LATEK KEL-F405) vom Entgasersumpf abgesaugt und zu den Säulen gepumpt. Die Pumpe saugt dabei wechselseitig über die beiden Kolben die Lösung an und drückt die Lösung pulsationsfrei in Richtung zu den Säulen aus. Das Totvolumen im Pumpenkopf der verwendeten Pumpe beträgt rund $100 \mu\text{L}$ (entspricht bei 1 mL/min einer zusätzlichen Totzeit von 6 s), da der Kolbenhub erst vollständig gefüllt wird, bevor die Lösung wieder ausgestoßen wird.

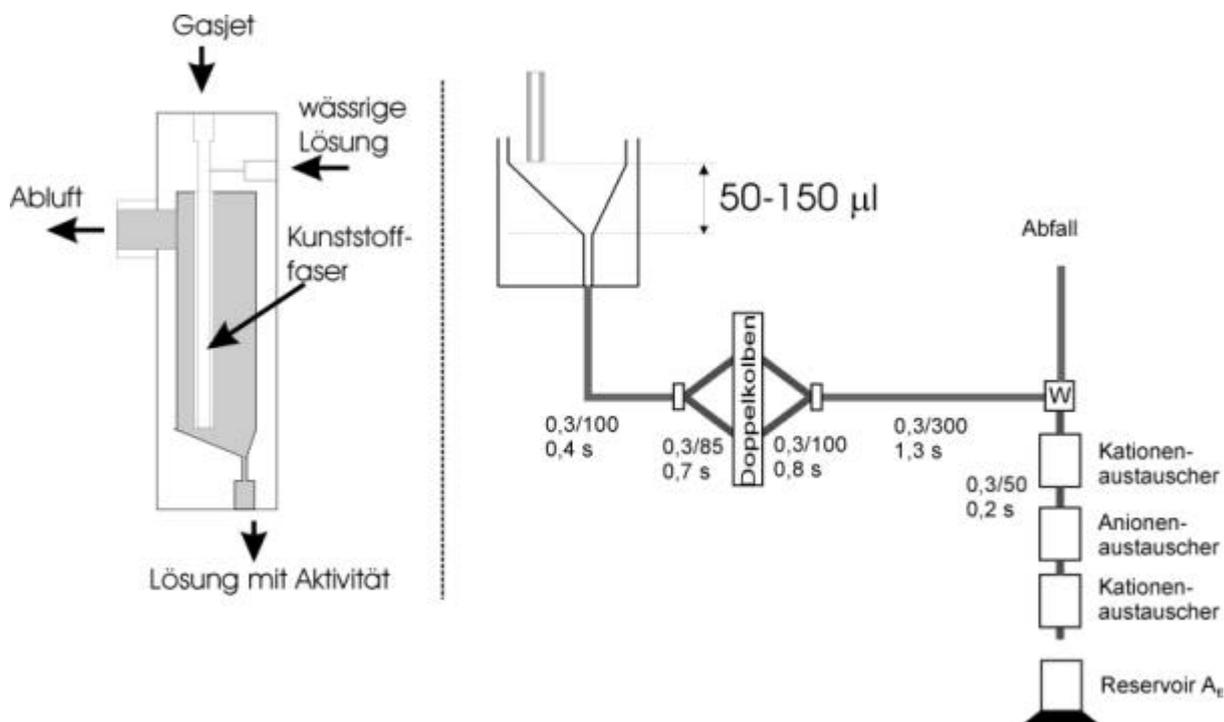


Abb. 28: Optimierter Experimentaufbau für ein Mehrsäulenexperiment mit Entgaser (angegeben sind die Kapillardurchmesser und –längen, sowie die daraus resultierende Verweilzeit bei 1 mL/min)

Das Volumen der wässrigen Phase, die sich im unteren Teil des Entgasers sammelt, bevor sie von einer HPLC-Doppelkolbenpumpe abgesaugt wird, wurde mit einem Lichtschrankensystem so gesteuert, dass sich maximal bis zu 150 µL dort ansammeln. Bei einem Fluss von 1 mL/min entspricht das einer Totzeit von 9 s. Die Lichtschranke bewirkt beim Absinken des Pegels einen erhöhten Fluss der Zuspisepumpe in den Entgaser, anderenfalls wird ein Alarm ausgelöst. Tests zur Kontinuität des Lösungsmittelflusses der verwendeten HPLC-Pumpen zeigten, dass dabei vorausgesetzt werden kann, dass die aktive Lösung vom Entgaser zu den Säulen sehr stabil mit 1 mL/min gepumpt wird. Durch eine gewisse Verzögerung in der Reaktionszeit (bis der erhöhte Fluss der Zuspisepumpe auch eine Erhöhung des Pegels im unteren Teil des Entgasers bewirkt) lässt sich dieses Totvolumen auch bei weiterer Verringerung des Kegeldurchmessers im „Sumpf“ nicht weiter reduzieren. Weiterhin wirkt sich negativ aus, dass der Ansaugvorgang der Pumpen pulsierend ist, da die Hubkolben über eine asymmetrische Nockenwelle betrieben werden. Das vorrangige Ziel ist es jedoch zu verhindern, dass Luft statt Lösung in das kontinuierlich pumpende System gesaugt wird, was die Qualität der chromatographischen Trennung stark beeinträchtigen würde. Eine Verringerung des Sumpfvolumens scheint auch deshalb nicht angezeigt.

In der Abbildung 28 sind die verwendeten Kapillardurchmesser und –längen angegeben, die in das System eingebaut wurden. Die angegebenen Zeiten entsprechen den rein rechnerischen Verzögerungen bei einem Fluss von 1 mL/min. Zwischen Entgaser und Ansaugseite der HPLC-Pumpe mussten Kapillaren mit 0,5 mm Innendurchmesser verwendet werden, um eine gleichmäßige Funktion der HPLC-Pumpe zu gewährleisten. Die lange Verbindung zwischen Pumpe und Weiche (W) von 30 cm kann aufbaubedingt nicht weiter verkürzt werden. Der Gesamtaufbau hat bei den verwendeten Kapillarlängen und -durchmessern und unter Annahme von einem ständigen Sumpfvolumen von 100 µL eine Verzögerungszeit von 16 s bei einem Fluss von 1 mL/min.

Ab der Weiche W, welche z.B. beim Säulenwechseln die Möglichkeit bietet, zwischen einem Abfallstrom und dem Säulensystem zu wechseln, wurden nur noch Kapillaren mit 0,3 mm Innendurchmesser und 50 mm Länge verwendet. Somit beträgt das Totvolumen zwischen den Säulen nur 3,5 μL , was bei einem Fluss von 1 mL/min einer Zeit von 0,2 s entspricht.

Wie in Kapitel 4.4 gezeigt wurde, zeigen sich noch zusätzliche Verzögerungszeiten, die offensichtlich durch Vermischungen der Aktivitäten verursacht werden, so dass im Experiment die Zeit, nach der 50% der Aktivität aus dem System ausgespült werden, auf 55 s ansteigt. Dieser Aufbau ist somit nur für Experimente mit Transactiniden geeignet, deren Halbwertszeiten deutlich darüber liegen. Für ^{265}Sg ist der Aufbau auch bei höheren Flussraten von 2 – 3 mL/min ungeeignet.

5.3.2 Experimenteller Aufbau des ALOHA-Systems

Das System mit Entgaser arbeitet absolut kontinuierlich, hat aber eine relativ lange Verweilzeit und Verzögerung der Aktivität, bevor diese in das eigentliche chemische System, die Chromatographiesäulen, gelangt. Es konnte gezeigt werden, dass das System mit Entgaser für Isotope mit Halbwertszeiten von wenigen Sekunden nicht geeignet ist. Deshalb wurde das in Kapitel 4.3 beschriebene System ALOHA aufgebaut. Hier fallen die Verzögerungszeiten durch Ansaugen der aktiven Lösungen weg und die Aktivität kann durch ein sehr kleines Totvolumen sofort zu den Säulen gespült werden. Totvolumina beim Zuspäsen der Lösung sind ohne Bedeutung, da sie noch keine Aktivität enthalten. Deshalb wurde für die Planung eines Dreisäulenexperiments mit ^{265}Sg der quasikontinuierlichen Methode mit ALOHA der Vorrang gegeben.

Wegen der geplanten Verwendung von Lösungen mit Flusssäure ist die drehbare Scheibe, auf der die Aerosole des Gasjets impaktiert und später gelöst werden, aus Tantal zu fertigen. Als Taktfrequenz für das Lösen der Aktivität von der Scheibe wurden 2 s vorgesehen, da dies bei 83% Ablöseausbeute (Kapitel 4.3) und einem Zerfall von 16% ($e^{-\lambda t}=0,84$) während der Sammelzeit günstiger ist als bei 5 s Ablösezeit, während der $e^{-\lambda t}=0,65$ beträgt.

Das Totvolumen, welches zu einer Verzögerung der Aktivität beim Abspülen von der Sammelmulde zu den Säulen führt, beträgt 32 μL (bei einer 18 cm langen Kapillare mit 0,3 mm Innendurchmesser von der Unterseite von ALOHA zu den Säulen). Dies entspricht bei einer angestrebten Flussrate der Lösung von 2 mL/min knapp 1 s. Dieses Totvolumen wird vorrangig durch die Hohlräume des oberen und unteren Dichtringe zu der Scheibe erzeugt.

Die Möglichkeit der Erhöhung der Ablöseausbeute durch ein Nachlösen, wobei eine zusätzliche Kapillare die Ablöseposition mit der nächsten Position verbinden sollte, wurde verworfen. Hierbei wird das Totvolumen erhöht und die Restaktivität in der Nachlöseposition ist bereits weiter zerfallen. Ein erhoffter Ausbeutegewinn scheint deshalb unbegründet. Durch die Notwendigkeit des vorherigen Spülens mit Aceton vor der Trockenposition stand diese Position ohnehin nicht zur Verfügung.

Über die Positionsbelegung und ersten Testlauf: siehe Kapitel 7.4.

6 Vorversuche

6.1 Tracerherstellung

Zur Untersuchung der chemischen Eigenschaften der Homologen von Rutherfordium und Seaborgium wurden Zr und Hf für die Elemente der Gruppe 4 bzw. Mo und W für die Elemente der Gruppe 6 eingesetzt. Für diese Elemente – wie auch für das Pseudohomologe Actinid Th – standen zumeist trägerfreie Nuklide zur Verfügung. Teilweise wurden aber auch neutronenaktivierte Nuklide eingesetzt, die mit einer hohen spezifischen Aktivität in der Zentralen Bestrahlungsposition des TRIGA-Reaktors Mainz erhalten werden konnten, um in einem niedrigen Konzentrationsbereich arbeiten zu können (Tabelle 15). Als Homologe der schweren Actiniden Einsteinium, Fermium und Nobelium wurden ^{241}Am , ^{160}Tb und $^{87\text{m}}\text{Sr}$ verwendet.

Element	Isotop	$T_{1/2}$	Produktion	Konzentration / mol/L ^{*)}	g-Energie/keV (I _g /%)
Hafnium	Hf-175	70,0 d	$^{175}\text{Lu}(p,n)^{175}\text{Hf}$ trägerfrei	$2 \cdot 10^{-10}$	54,1 (46,3%) 61,2 (15,4%) 343,4 (86,6%)
Zirkonium	Zr-89 Zr-88	78,4 h 83,4 d	$^{89}\text{Y}(p,n)^{89}\text{Zr}$ $^{89}\text{Y}(p,2n)^{88}\text{Zr}$ trägerfrei	$2 \cdot 10^{-10}$	909,2 (99,0%) 392,9 (97,3%)
Thorium	Th-234	24,10 d	Abtrennung aus ^{238}U trägerfrei	$6 \cdot 10^{-11}$	63,3 (3,8%) 92,4 (2,7%) 92,8 (2,7%)
	Th-233	252,3 min	$^{232}\text{Th}(n,\gamma)^{233}\text{Th}$ trägerhaltig	$1 \cdot 10^{-7}$	86,5 (2,7%) 95,9 (1,0%) 459,2 (1,4%)
Wolfram	W-178 W-181	22 d 121,2 d	$\text{Ta}(p,xn)^{178,181}\text{W}$ trägerfrei	$3 \cdot 10^{-10}$	57,5 (Ta K _α 1)
	W-187	23,72 h	$^{186}\text{W}(n,\gamma)^{187}\text{W}$ trägerhaltig	$3 \cdot 10^{-6}$	479,5 (25,3%) 685,8 (31,6%)
Molybdän	Mo-99	66,0 h	trägerfrei	$7 \cdot 10^{-12}$	181,1 (6,1%) 739,4 (12,1%)
Terbium	Tb-160	72,3 d	$^{159}\text{Tb}(n,\gamma)^{160}\text{Tb}$ trägerhaltig	$2,5 \cdot 10^{-5}$	298,6 (27,4%) 879,4 (30,0%)
Americium	Am-241	432,2 a	trägerfrei	$4 \cdot 10^{-7}$	59,5 (35,9%)
Yttrium	Y-88	106,6 d	Zerfall von Zr-88	$3 \cdot 10^{-10}$	898,0 (94,0%)
Strontium	Sr-87m	2,81 h	$^{86}\text{Sr}(n,\gamma)^{87\text{m}}\text{Sr}$ trägerhaltig	$8 \cdot 10^{-5}$	388,4 (81,8%)

Tab. 15: Zusammenstellung der verwendeten Radiotracer für Batchexperimente

^{*)} Die angegebene Konzentration entspricht der typischerweise eingesetzten Aktivitätsmenge in 8 mL Lösung.

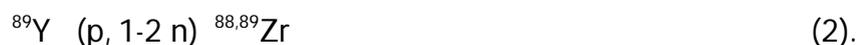
Die Chemie der Transactiniden ist, wie in Kapitel 2 ausgeführt, eine Chemie einzelner Atome. Deshalb muss zur Interpretation einer Homologie mit den Vertretern der Gruppen im PSE das Verhalten der Homologen unter Bedingungen beobachtet werden, unter denen diese als monomere Spezies vorliegen. Dies ist primär nur bei trägerfreien Nukliden gegeben. Zusätzlich wurden die in Tracer-Experimenten erhaltenen K_d -Werte durch ARCA-Experimente mit am Beschleuniger online produzierten Aktivitäten verifiziert.

Bei der Tracerherstellung muss besondere Sorgfalt aufgewendet werden, da die Metallionen der 4. und 6. Nebengruppe in Abwesenheit von Komplexbildnern eine starke Neigung zur Hydrolyse haben bzw. wegen ihrer hohen Ladung mit Oxoanionen als Brückenatome bei ausreichender Konzentration polymerisieren. Insbesondere die starke Hydrolyseneigung macht das Arbeiten durch Adsorptionseffekte auf unterschiedlichsten Oberflächen schwierig. Die Lösungen verändern sich mit zunehmender Lagerungszeit merklich [Zim92]. Bei der Tracerherstellung (Lösen des Targets, Eindampfen) besteht die Gefahr, dass der Tracer bereits hydrolysiert und die H^+ -Konzentration der Lösung später nicht ausreicht, die Hydrolyse während der Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes mit dem Ionenaustauscher rückgängig zu machen.

Bei der Aufarbeitung (Abtrennung) des Tracers muss zudem bereits von vornherein berücksichtigt werden, welches chemische System mit diesem Tracer später untersucht werden soll. Beim Wechsel des chemischen Systems lässt sich bei starker Komplexneigung die Mineralsäure von der Aufarbeitung nicht vollständig vertreiben, was in Anbetracht der niedrigen Konzentrationsbereiche zu Fehlinterpretationen führen kann.

6.1.1 Zirkonium und Hafnium

Um trägerfreie Mengen von Hafnium und Zirkonium für Batchexperimente verwenden zu können, wurde Lutetium- bzw. Yttriumoxid mit Protonen am Karlsruher Zyklotron bestrahlt. Das Kompakt-Zyklotron des Forschungszentrums Karlsruhe liefert mit seinem Poldurchmesser von 1,20 m einen externen Strahlstrom für Protonen von bis zu 200 μA im Energiebereich von 25 bis 35 MeV [Rip00]. Die genutzten Kernreaktionen waren:



Das Element Lutetium kommt zu 97,4 % als Isotop ^{175}Lu natürlich vor und Yttrium ist reinisotop. Die Anregungsfunktionen für die Kernreaktionen sind [Lan73] entnommen. Eine Strahlenergie von $E_p = 11$ MeV im Target entspricht dem Maximum der Anregungsfunktion für die Kernreaktion (1) und einem Wirkungsquerschnitt von 150 mbarn. Für die Produktion eines Zr-Tracers wurde der (p,2n)-Reaktion Vorrang gegeben, die das langlebige ^{88}Zr liefert. Hier ist eine Strahlenergie von 26 MeV im Target notwendig, um das Maximum der Anregungsfunktion mit 1300 mbarn zu erreichen. Da der Protonenstrahl vom Zyklotron durch den Bestrahlungsaufbau zuerst durch ein Cu-Fenster, eine Wasserkühlung und dann durch eine Graphitscheibe geführt wird, bevor er im Target seine Energie vollständig abgibt, ergeben sich um etwa 10 MeV höhere Strahlenergien für den Beschleuniger, also 21 MeV für Kernreaktion (1) und 36 MeV für Kernreaktion (2).

Wegen der langen Halbwertszeit der entstehenden Produktkerne von 70,0 d für ^{175}Hf , 83,4 d für ^{88}Zr und 78,4 h für ^{89}Zr ist eine Bestrahlungszeit von 10 h gewählt worden. Der Strahlstrom von 10 μA liegt im Leistungsbereich des Zyklotron und lässt keine Strahlenschäden an der Targethalterung erwarten. Die Targethalterung aus Aluminium ist in Abbildung 29 zu sehen. Da sie während der Bestrahlung in direktem Kontakt mit dem Kühlwasser steht, kann es leicht zur Korrosion kommen, was die Gefahr von Kontaminationen beim Umgang mit dem Target erhöht.

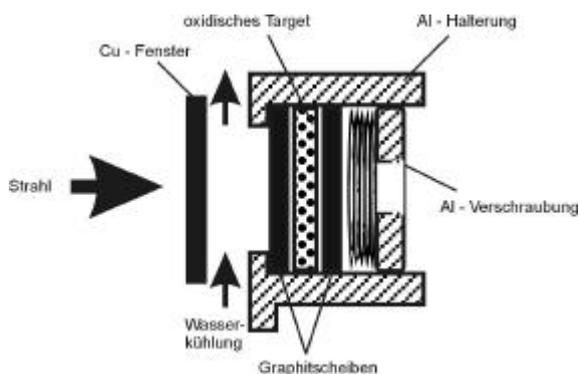


Abb. 29: Targethalter für die Bestrahlung am Zyklotron des FZ Karlsruhe

Die oxidischen Targets wurden in wenig 2 M HNO_3 unter gelindem Erhitzen gelöst und danach durch wiederholtes Abrauchen mit Essigsäure in die Acetatform überführt. Bei der Aufarbeitung der Targets wurde der Umstand genutzt, dass Zr und Hf an stark basischen Anionenaustauschern, wie DOWEX 1X8, in 2 bis 14 M Essigsäure mit K_d -Werten von $> 10^5$ ml/g zurückgehalten werden, während die Lanthaniden keine anionischen Komplexe mit der Essigsäure eingehen, und deshalb die Säule ohne Verzögerung durchlaufen [Win71]. Zum Strippen der Säule wurde Salpetersäure verwendet, da Zr und Hf im Konzentrationsbereich von 1 bis 14 M HNO_3 nur wenig an Anionenaustauschern adsorbiert werden. Die Komplexe mit Essigsäure können leicht durch Abrauchen zerstört werden. Komplexeverbindungen dieser Elemente mit Salpetersäure sind nicht bekannt. Somit wurden Voraussetzungen geschaffen, das Komplexierungsverhalten dieser Elemente ohne Störeinflüsse im trägerfreien Zustand untersuchen zu können.

In der experimentellen Durchführung wurde eine 170 x 4 mm Glassäule mit DOWEX 1X8 (200-400 mesh) in der Acetatform verwendet. Um die Acetatform zu erhalten, wurde das Harz zuerst in die Hydroxidform überführt und anschließend durch Waschen mit 6M Essigsäure behandelt. Die anschließende Trennung erfolgte bei Raumtemperatur. Die Lanthaniden wurden mit etwa 40 ml 6 M Essigsäure ausgewaschen. Anschließend wurde mit etwa 40 mL 2 M HNO_3 gestrippt. Diese Lösung wurde für Tracerexperimente so verwendet. Durch das geringe Strippvolumen und die hohe erzeugte Aktivität besitzt die Lösung eine hohe spezifische Aktivität. Durch Waschen der Säule mit 2 M HNO_3 und Eindampfen der Waschlösung bzw. von gewonnener Tracerlösung bis zur Trockne konnte gezeigt werden, dass dabei kein Rückstand verblieb und somit die Trennung sauber durchgeführt werden kann.

In ersten Experimenten wurde das Target mit 12 M HCl unter Erwärmen gelöst und mit 12 M HCl auf eine 240 x 3 mm Säule mit DOWEX 1X8 (Cl-Form, 200-400mesh) aufgegeben. Anschließend wurde mit 12 M HCl gewaschen und mit 4 M HCl gestrippt. Aufbewahrt wurde der Tracer in 12 M HCl.

6.1.2 Tracergewinnung Thorium

Ein trägerfreier Tracer von Thorium lässt sich sehr leicht aus älteren Uranverbindungen gewinnen. ^{234}Th ($T_{1/2} = 24,1$ d) ist mit seinem Mutternuklid ^{238}U ($T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ a) im säkularen Gleichgewicht. Das bedeutet praktisch, dass nach 10 Halbwertszeiten des

^{234}Th die Aktivität an ^{234}Th gleich der Aktivität an ^{238}U ist. Uran hat eine spezifische ^{238}U -Aktivität von etwa 6 kBq pro g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Die Abtrennung von trägerfreiem Thorium aus Uranverbindungen ist vielfältig untersucht worden, jedoch sind die publizierten Experimentvorschriften meist nicht reproduzierbar oder die Thorium-Abtrennung gelang unvollständig (Uran-Rückstände). Dabei werden zwei Eigenschaften dieser beiden Elemente ausgenutzt. Entweder wird die Bildung von UO_2Cl_2 in 6-8 M HCl bzw. von UO_2Cl_3^- in 12 M HCl genutzt, während Thorium im gesamten Konzentrationsbereich mit HCl kationisch vorliegt. Oder man nutzt die Eigenschaft des Thoriums aus, in hochkonzentrierter HNO_3 anionische Komplexe zu bilden, während das Uranylion nicht komplexiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Wege getestet und die daraus gewonnenen Tracer verwendet.

Die Arbeit von Peppard [Pep57], der die neutralen Spezies in Tributylphosphat extrahiert, zeigt dabei sehr deutlich, dass im Bereich von 6-8 M HCl das Maximum der Extraktion durch die Bildung von UO_2Cl_2 liegt, während die Extraktion von Thorium im gesamten Konzentrationsbereich bis zu 12 M HCl sehr langsam zunimmt.

Auf die Abtrennung durch Extraktion, wie sie sehr erfolgreich mit Methylisobutylketon [Ryd57] oder mit 3-Phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI) [Moh96] für die Abtrennung von ^{234}Th aus Uran gezeigt wurden, musste vollständig verzichtet werden, da organische Rückstände zu befürchten sind, die das Tracerverhalten wesentlich beeinflussen könnten.

Versuche, das in 12 M HCl kationisch vorliegende Thorium an DOWEX 50WX16 zu sorbieren und das anionisch vorliegende Uran (UO_2Cl_3^- , $\log \beta_3=2,62$ [Mar67]) durch die Säule laufen zu lassen, waren erfolglos. Deshalb wurde für die Tracergewinnung Uran am Anionenaustauscher sorbiert [Buk71]. Dazu wurden 5 g Uranyl Nitrat-Hexahydrat in 12 M HCl gelöst und das Nitrat wurde durch mehrfaches Abrauchen entfernt. Diese Lösung wurde über eine mit 200 mL 12 M HCl vorkonditionierte 200x13 mm Säule mit stark basischem Amberlite CG-400 (200-400 mesh) gegeben. In den ersten 50 mL sammelte sich das gesamte Thorium, welches ohne Verzögerung durch die Säule läuft. Diese Lösung wurde eingedampft und der sichtbare Rückstand erst mit wenigen Tropfen HNO_3 und danach nochmals mit H_2O_2 abgeraucht. Der so erhaltene Rückstand wurde mit wenigen mL 12 M HCl aufgenommen und über eine zweite 60x8 mm Säule mit Amberlite gegeben. Es zeigte sich, dass Amberlite für die Trennung besser geeignet ist als DOWEX 1X8.

Das γ -Spektrum der so gewonnenen Thoriumfraktion zeigte kaum andere Zerfallsprodukte des Urans (außer ^{234}Pa und kleine Aktivitäten von ^{226}Ra) und das LSC-Spektrum zeigte eine deutliche Abreicherung des α -aktiven Urans und Anreicherung des β -aktiven ^{234}Th (Abbildung 30).

Die zweite getestete Methode ist die Sorption von anionischem Thoriumnitratkomplexen an einer Anionenaustauschersäule, während Uran unter diesen Bedingungen nicht sorbiert. Dazu wurde in Anlehnung an [Car57] eine 160x2 mm Säule mit DOWEX 1X8 (200-400 mesh) gefüllt. Dieses Harz wurde zuvor in die Nitratform überführt. Die Säule wurde auf 77 °C temperiert und mit 6 M HNO_3 vorkonditioniert. Das Uran wurde in wenig 6 M HNO_3 aufgegeben und die Elution auf etwa 1 Tropfen pro 2 Minuten eingestellt. Nach der Elution von Uran wurde mit Wasser gestrippt. Zur Vermeidung von Hydrolyse wurde diese Lösung eingedampft und der Tracer in dieser hochkonzentrierten Salpetersäure aufbewahrt. Diese Methode zeigte sehr gute Trennergebnisse, ist aber auf

kleine Uranmengen beschränkt und scheint deshalb vorrangig für höhere spezifische Aktivitäten (bspw. U-235, U-232) geeignet.

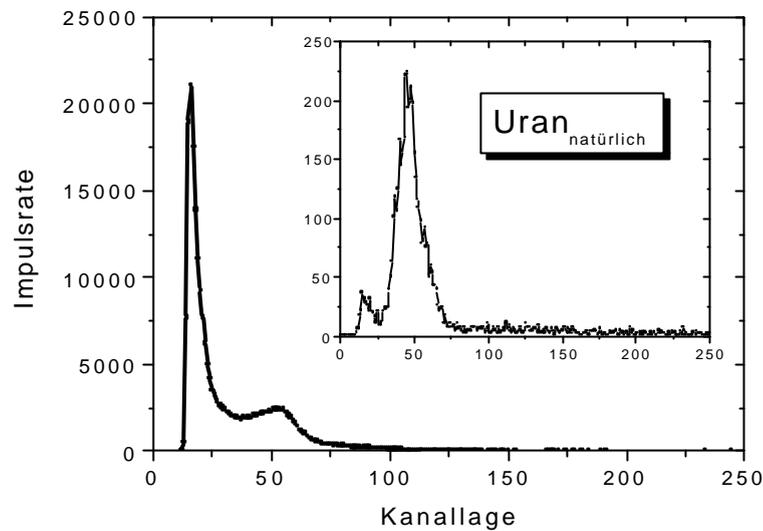


Abb. 30: LSC-Spektrum einer ^{234}Th -Fraktion nach Abtrennung von natürlichem Uran

Zum Vergleich wurde auch das natürlich als Reinisotop vorkommende ^{232}Th am Mainzer TRIGA-Reaktor bestrahlt. Dazu wurden 0,116 mg Th als Thoriumnitrat in 100 μL Lösung in der Zentralen Bestrahlungsposition bei 100 kW für 20 min bestrahlt, um die Akkumulation von ^{233}Pa zu minimieren. Die Bildung von ^{233}Th über einen (n,γ) -Prozess wird mit einem Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen von 7,4 b und einem Resonanzintegral für epithermische Neutronen von 85 b gespeist. Obgleich der Neutronenfluss an epithermischen Neutronen am TRIGA Mainz um etwa den Faktor 20 niedriger ist, ist dieser Beitrag zur Produktion durch epithermische Neutronen nicht vernachlässigbar.

Versuchsweise wurde auch Thoriumfluorid bestrahlt, welches dadurch zugänglich war, dass Thorium an einer Kationenaustauschersäule sorbiert und mit verdünnter HF eluiert wurde. Die Lösungen waren an Thorium stark verdünnt, da ThF_4 schwerlöslich ist.

Die spezifische Aktivität des Thoriums betrug nach Bestrahlungsende 37,6 MBq/mg Thorium. Bei einem Einsatz von einer mit LSC gut messbaren Aktivität von 10 kBq und einer typischen Harzeinwaage von etwa 0,1 g wird bei typischen Kapazitäten eine Harzbeladung von unter 1% erreicht, was der Bedingung (Adsorptionsisotherme) genügt.

Die Konzentration an Thorium in den verwendeten 8 mL Lösung beträgt $1,4 \cdot 10^{-7}$ mol/L. Bei einem Löslichkeitsprodukt für ThF_4 von $L = 10^{-21,3}$ mol⁵/L⁵ in 0,1 M HNO_3 kann bis zu einer Fluoridionenkonzentration von $2,4 \cdot 10^{-4}$ mol/L (entspricht 0,01 M HF/0,1 M HNO_3) gemessen werden (Kapitel 7.3.1).

6.1.3 Trägerfreies Wolfram

Für die Gewinnung von trägerfreiem Wolfram wurde ein Ta/Al-Sandwich-Target mit Protonen am Karlsruher Zyklotron bestrahlt, das aus einer dicken Lage von mehreren Aluminiumfolien bestand, auf die 55 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Ta aufgedampft wurde. Die Rückstoßkerne implantieren in das Aluminium und lassen sich durch Auflösen des Aluminiums leicht in

Lösung bringen. Die Protonenenergie im Target sollte im Maximum der Anregungsfunktion für die 4n-Reaktion 36 MeV betragen. Dazu wäre wegen Energieverlusten im Targethalter und der Targetkühlung eine Projektilenergie am Zyklotron von 42 MeV notwendig. Da die Bestrahlungsenergie in Karlsruhe auf 36 MeV beschränkt ist, kann nicht im Maximum der Anregungsfunktion (760 mb), sondern nur mit einem Reaktionsquerschnitt von ~400 mb bestrahlt werden. Aufgrund der Halbwertszeiten der entstehenden Nuklide wurde für 10 h bei $10 \mu\text{A}_{\text{el}}$ bestrahlt.

Das Target wurde in konzentrierter HCl gelöst, wobei das Tantal als unlöslicher Rückstand verblieb. Bei der Aufgabe auf eine 100x3 mm Säule mit DOWEX 1X8 (200-400 mesh) in 10 M HCl bleibt das Wolfram auf der Säule, während das Aluminium ohne Verzögerung durch die Säule läuft. Die Elution des Wolframs erfolgt mit 5 M HCl. Nach dem Eindampfen wird der so fluoridfrei erhaltene Tracer in 12 M HCl aufbewahrt.

6.1.4 Neutronenaktiviertes Wolfram

Zum Vergleich und aufgrund der besseren Verfügbarkeit wurden die meisten Batchexperimente mit neutronenbestrahltem ^{187}W durchgeführt. Dazu wurden 2 mg Wolfram als Lithiumwolframat in der Zentralen Bestrahlungsposition des TRIGA Mainz für 6 h bestrahlt. Die erhaltene spezifische Aktivität betrug dann 23,1 MBq/mg Wolfram. Die mittels γ -Spektrometrie an Ge-Detektoren gut messbare Aktivität von 100 kBq in 8 mL Lösung entspricht somit einer Wolfram-Konzentration von $2,9 \cdot 10^{-6}$ mol/L.

6.1.5 Molybdän

Praktisch trägerfreies Molybdän ist in kommerziellen $^{99\text{m}}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$ -Generatoren der Firma DUPONT enthalten, da das ^{99}Mo aus Spaltprodukten gewonnen wird. Dieses Molybdän ist auf Aluminiumoxid aufgezogen. Es lässt sich durch 1,5 M Ammoniaklösung stripfen. Unter diesen Bedingungen wird aber auch ein Teil des Aluminiums gelöst. Deshalb wird die Stripplösung zur Trockne eingedampft und mit 9 M HCl aufgenommen, um über eine 100x2 mm Säule mit DOWEX 1X8 (200-400 mesh) das Aluminium abzutrennen. Das sorbierte Molybdän wurde mit 1 - 2 M HCl gestrippt. Zur Lagerung wurde es erneut zur Trockne eingedampft und in 12 M HCl aufbewahrt.

6.1.6 Terbium

Terbium als Modellelement für die Actiniden wurde durch Neutronenaktivierung von Tb_4O_7 (Reinheit 99,999%) in der Zentralen Bestrahlungsposition des TRIGA Forschungsreaktors Mainz gewonnen. Dazu wurden 33,5 mg Tb_4O_7 (entspricht 28,5 mg Tb) für 18 h bei 100 kW bestrahlt. Die erhaltene spezifische Aktivität beträgt 2,65 MBq/mg Tb. Die mittels γ -Spektrometrie an Ge-Detektoren gut messbare Aktivität von 100 kBq in 8 mL Lösung entspricht einer Konzentration von $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Bei einem Löslichkeitsprodukt für TbF_3 von $L = 10^{-16,7} \text{ mol}^4/\text{L}^4$ kann deshalb bis zu einer Fluoridionenkonzentration von 10^{-4} mol/L gemessen werden.

Bei höheren Fluoridionenkonzentrationen bietet sich die Möglichkeit an, Holmium unter gleichen Bestrahlungsbedingungen mit einer spezifischen Aktivität von 345 MBq/mg zu

erhalten, welches durch LSC-Messungen ($E_{\beta^-} = 1,9 \text{ MeV}$) gemessen werden kann. Das Löslichkeitsprodukt von HoF_3 beträgt zudem nur $10^{-15,0} \text{ mol}^4/\text{L}^4$.

6.1.7 Americium

Für höhere Fluoridionenkonzentrationen bzw. zum Vergleich mit trägerfreien Aktivitäten wurde ^{241}Am der Firma Amersham genutzt. Die kommerzielle Tracerlösung wurde zuvor mit Perchlorsäure abgeraucht und über einen Sorption-/Desorptionsschritt an einer Kationenaustauschersäule von Radiokolloiden gereinigt. Die gereinigte Lösung wurde in 5 M HCl aufgenommen und in einer PCTFE-Kapsel aufbewahrt, um Sorptionen an der Gefäßwand zu verhindern. ^{241}Am ist in geringsten Konzentrationen LSC-Messungen gut messbar.

Für die Optimierung der elektrolytischen Abscheidungen mittels molecular plating bzw. Elektrodeposition wurde ebenfalls ^{241}Am eingesetzt und α -spektroskopisch ausgewertet.

6.1.8 Yttrium

Aus alten ^{88}Zr -Lösungen bzw. bei Messungen von ^{88}Zr -Tracer ließ sich ^{88}Y mit auswerten. Somit stand ein typisch dreiwertiges Element in quasi trägerfreier Konzentration zur Verfügung. Geringe Mengen an stabilem ^{89}Y aus dem Zerfall von ^{89}Zr sind dabei zugegen.

6.1.9 Strontium

^{90}Sr ist ein reiner β^- -Strahler (keine γ -Emission), der aber ständig einen anderen β^- -Strahler (^{90}Y) nachbildet. Deshalb ist es trotz guter Verfügbarkeit in trägerfreier Form ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Generator) für Tracerversuche ungeeignet, weil ^{90}Y die Messung stört. Folglich wurde Strontiumnitrat im TRIGA-Reaktor Mainz bestrahlt, wo bei 6-stündiger Bestrahlung in der Zentralen Bestahlungsposition $^{87\text{m}}\text{Sr}$ mit einer spezifischen Aktivität von 1,85 MBq/mg erhalten wird.

6.2 Harze und Harzreinigung

6.2.1 Auswahl der Harze / Selektivitäten

Die Matrix eines Ionenaustauschers ist eine wasserunlösliche, meist quellbare Grundsubstanz mit einer Raumnetzstruktur. Die wichtigste Gruppe von Ionenaustauschern ist die der polymeren Kunststoffharze, die durch Polymerisation oder Polykondensation erhalten werden können. Die Polymerisationsharze aus Styrol und 1,4-Divinylbenzol (Polystyren-DVB) haben eine breite Anwendung gefunden, da sie sich einheitlich herstellen lassen. Die austauschaktive (funktionelle) Gruppe bestimmt nicht nur die sauren oder basischen Eigenschaften des Ionenaustauschers, sondern durch gezielte Auswahl kann die Hydrophobie und damit die Selektivität sehr stark beeinflusst werden. Bei der Auswahl des Chromatographiesystems für ein gegebenes Trennproblem

ist somit neben der Wahl der chemischen Lösung auch die Wahl des Ionenaustauschermaterials möglich.

Die Auswahl eines geeigneten Austauschers erfolgt über die Variation der Selektivität seiner funktionellen Gruppe. Im allgemeinen nimmt die Selektivität mit der Kapazität und Vernetzung eines Austauschers zu und mit Steigerung der Konzentration der Lösung und der Temperatur ab. Die Selektivität bei ionenaustausch-chromatographischen Vorgängen kann verschiedene Ursachen haben, die insbesondere bei qualitativen Aussagen über Ionenaustauschvorgänge (Vergleich verschiedener Harze) berücksichtigt werden müssen:

- Ein Ion höherer Wertigkeit wird infolge des Donnan-Potentials wegen der höheren Ladungsdichte die Grenzschicht leichter durchdringen können als Coionen niedrigerer Wertigkeit und wird somit bevorzugt.
- Das im solvatisierten Zustand kleinere Gegenion führt zu einer geringeren Dehnung der Austauschermatrix und kann aus diesem Grund bevorzugt gebunden werden.
- Durch die Maschenweite der Matrix ist ganz allgemein die Größe der austauschbaren Ionen begrenzt.
- Spezifische Wechselwirkungskräfte zwischen Gegenionen und Festionen können durch die Bildung von Ionenpaaren oder schwach dissoziierten Verbindungen auftreten. Vom Austauscher wird immer das fester gebundene Gegenion bevorzugt. Bei der Komplexbildung wird die Lage des Austauschgleichgewichts derart beeinflusst, dass der Austauscher Gegenionen ohne oder mit nur geringer Komplexbildung in Lösung bevorzugt.

Die Variation der K_d -Werte mit der Selektivität der Gegenionen bei der Komplexbildung in Lösungen von Mineralsäuren entspricht für Ionen gleicher Ladung an stark basischen Austauschern und für niedrige Konzentrationen der folgenden Selektivitätsreihe [Har94]:



Demnach liegen die K_d -Werte für eine gegebene Konzentration in HCl höher als in HNO_3 bei gleicher Mineralsäurekonzentration. Für den Austauscher DOWEX 1X8 gilt dabei ein Selektivitätsfaktor von 3. Das heißt, der K_d -Wert ist im HCl-System dreimal so hoch wie im HNO_3 -System (Kapitel 7.4.2).

Für die Aufgabenstellung im Rahmen dieser Arbeit war zum einen die Sorption von Actiniden und Lanthaniden (für Mehrsäulenexperimente mit Transactiniden) mit sehr hohen K_d -Werten an Kationenaustauschern gefordert, zum anderen sollten homologe Elemente einer Gruppe an Anionenaustauschern mit möglichst unterschiedlichen K_d -Werten sorbiert werden.

Für Experimente mit sehr kurzlebigen Isotopen wie beim Seaborgium stellte sich darüber hinaus noch die Anforderung, niedrige K_d -Werte und damit eine kurze Retentionszeit für das kurzlebige Seaborgium auf einer Chromatographiesäule zu finden (Kapitel 6.6).

Die in dieser Arbeit verwendeten Ionenaustauscher sind in Tabelle 16 mit ihren wesentlichen Kennzahlen zusammengestellt. Die in der Tabelle angegebenen scheinbaren Austauschkonstanten K' werden nach:

$$K' = K_d \cdot [\text{NO}_3^-]^n \cdot [\text{Kapazität}]^{-n} \quad (3)$$

berechnet, wobei n die Ladung des ausgetauschten Komplexes ist.

Bezeichnung	Matrix	funktionelle Gruppe	Kapazität [mequiv./g]	K' (Mo/NO ₃)	K' (W/NO ₃)	W/Mo
DOWEX 50WX8	Polystyren-8%-DVB	-RSO ₃ H		-	-	-
DOWEX 1X8	Polystyren-8%-DVB	-N ⁺ (CH ₃) ₃	3,53	2,3±0,6	2,6±0,5	1,12
Aminex A6	Polystyren-8%-DVB	-RSO ₃ H		-	-	-
Aminex A27	Polystyren-8%-DVB	-N ⁺ (CH ₃) ₃		-	-	-
Riedel de Haen	Polystyren-8%-DVB	-N ⁺ (CH ₃) ₃		-	-	-
SN36L	Polystyren-DVB	-N ⁺ (C ₂ H ₅) ₃	3,00	1,4±0,3	1,0±0,2	0,76
HS36	Polystyren-DVB	-N ⁺ (C ₂ H ₅) ₃	0,82	1,0±0,1	1,0±0,2	1,01
HB36	Polystyren-DVB	-N ⁺ (CH ₃)(n-C ₄ H ₉) ₂	3,01	0,6±0,2	1,5±0,6	2,35

Tab. 16: Zusammenstellung der verwendeten Ionenaustauscher und Vergleich der scheinbaren Austauschkontanten für die Sorption von W und Mo Fluorokomplexen in 0,27 M HF/var. HNO₃ [Pfr99]

Die Harze HS36 und HB36 sind kommerziell nicht erhältliche Versuchsmuster und wurden von Pfrepper in einer für die HPLC geeigneten, sehr feinen Körnung zur Verfügung gestellt. Es handelt sich dabei um Anionenaustauscher mit einer aromatischen Matrix auf Basis eines Copolymerisates aus Styren und 4-6% DVB mit Gelstruktur, das mit verschiedenen Aminen funktionalisiert wurde [Pfr99]. Zu diesem Harztyp gehört auch das früher kommerziell erhältliche Produkt Wofatit SN36L, das mit einer Korngröße von 50-100 mesh vorrangig für Batchexperimente im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde. Aufgrund der stark hydrophoben funktionellen Gruppe, die durch eine hohe Nitratspezifität charakterisiert ist und einer geringeren Kapazität zeigen diese Harze im Vergleich zum Standardharz DOWEX 1X8 ein wesentlich anderes Austauschverhalten. Wie in Kapitel 6.6 anhand eigener experimenteller Daten diskutiert wird, verändert die Funktionalisierung des Harzes bei gleicher Zusammensetzung der Lösung systematisch die Selektivität des Ionenaustauschsystems. So nimmt beispielsweise die Sorption von Fluorokomplexen des Wolframs in der Reihe



ab, d.h. die Selektivität der verschiedenen Anionenaustauscher für NO₃⁻-Ionen nimmt in der gleichen Reihenfolge zu. Dieser Einfluss der Funktionalisierung wird mit quarternären, als auch mit tertiären und sekundären N-Gruppen beobachtet [Pfr99]. Die Ursachen dieses fundamentalen Effekts sind einmal die strukturbildenden Eigenschaften der N-Gruppen in wässrigen Lösungen und zum anderen die hydrophobe Wechselwirkung in polymeren Systemen, insbesondere mit aromatischer Struktur (siehe dazu [Pfr85]). Dieser Effekt ist besonders in HNO₃-haltigen Lösungen ausgeprägt.

6.2.2 Verwendung von Lösungsmitteln

In der Literatur wurden Experimente zur Sorption von Actiniden und Lanthaniden an Kationenaustauschern beschrieben, bei denen die Zugabe von organischen Lösungsmitteln wie Ethanol oder Essigsäure eine wesentliche Erhöhung der Sorption bewirkte [Gus87]. Dies kann dadurch erklärt werden, dass dieser Zusatz eine Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante der Lösung bewirkt, und deshalb Kationen höherer Ladung mit der anionischen Ankergruppe stärkerer wechselwirken und dadurch die Selektivität für diese Ionen erhöht wird. Solche Daten sind beispielweise von Szeglowski [Sze90] für die Auswahl eines Mehrsäulenexperiments in Betracht gezogen wurden.

Eigene Versuche dahingehend konnten aber die Werte von Szeglowski für die Actiniden nicht bestätigen; die Sorption von $^{160}\text{Tb}^{3+}$ war, wie die folgende Abbildung 31 zeigt, bei Zusatz von 50% Ethanol sogar geringer (Hydrolyse?). Zudem zeigte sich, dass die Zugabe von Ethanol die Selektivität stark verändert, was eine Interpretation der Ergebnisse wesentlich erschwert. So zeigt die Sorption von trägerfreiem ^{175}Hf bei Zusatz von Ethanol ein komplett anderes Bild (Abbildung 31) zur Sorption ohne Ethanol (Kapitel 7.3). Die Sorption von ^{175}Hf am Kationenaustauscher bei niedrigen HF-Konzentrationen verschwindet und bei höheren HF-Konzentrationen findet eine Sorption statt, genau wie an einem Anionenaustauscher. An diesem zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie ohne Ethanol, jedoch sind die K_d -Werte höher.

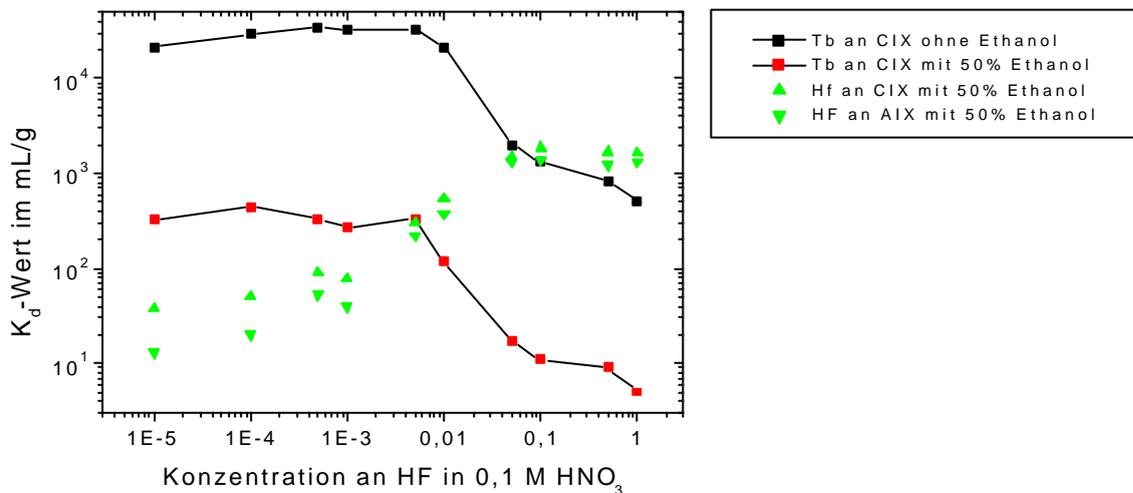


Abb. 31: K_d -Werte von Tb und Hf bei Zusatz von 50% Ethanol zu Lösungen von HF in 0,1 M HNO₃

6.2.3 Reinigung / Vorbehandlung

Die kommerziell erhältlichen Ionenaustauscher enthalten zumeist noch Kontaminationen aus dem Produktionsprozess, die eine Bestimmung von Verteilungskoeffizienten mit Tracermengen empfindlich stören würden. Der Reinigung des Harzes kommt deshalb eine besondere Bedeutung zu. Neues Harz wird zuerst über Nacht in etwa 0,1 M HCl stengelassen, damit das Harz quellen kann. Danach wird das Harz in eine Säule gefüllt. Harze mit 50-100 mesh können auch durch Schütteln mit den entsprechenden Lösungen und Dekantieren der Lösung behandelt werden. Zuerst werden organische

Reste mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch (1:1) aus dem Harz herausgewaschen. Diese können einfach an der Farbe der Lösung nach Passage der Säule beobachtet werden. Anschließend wird abwechselnd mit heißem und kaltem Wasser gewaschen. Das bewirkt eine Expansion und Kontraktion der Harzmatrix, die die Hohlräume von kleineren Partikeln u.ä. freispülen soll.

Kationenaustauscher wurden grundsätzlich mit Salzsäure gewaschen, wodurch der Austauscher in die H^+ -Form überführt wird. Dazu wird die Säule zuerst mit etwa 6 M HCl und anschließend mit 0,1 M HCl gewaschen. Anschließend wird mit Millipore-Wasser neutral bzw. chloridfrei gewaschen. Die Harze werden bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet und bis zum Einsatz verschlossen in einem Exsikkator aufbewahrt.

Anionenaustauscher können nach der gleichen Prozedur ebenfalls mit Salzsäure gewaschen werden, wenn sie für das Experiment in der Chloridform vorliegen sollen. Zumeist war aber eine Nitratform erwünscht, so dass das Harz zuerst mit der 6 M HCl gewaschen wurde, da hochkonzentrierte HNO_3 das Ionenaustauscherharz angreift. Anschließend konnte mit 0,5 M HNO_3 chloridfrei gewaschen werden. Zum Schluss wurde das Harz neutral gewaschen und getrocknet.

Diese Möglichkeit ist nur bei Nitrat gegeben, da das Nitrat-Ion von stark basischen Austauschern bevorzugt wird (Selektivitätsreihen). Für verschiedene Experimente wurden aber auch Anionenaustauscher in der Fluoridform benötigt. Diese wurden erhalten, indem der bereits mit HCl gereinigte Austauscher mit verdünnter Natronlauge zuerst in die Hydroxidform überführt wurde. Nach dem Neutralwaschen mit Millipore-Wasser kann das Harz mit verdünnter HF in die Fluoridform überführt werden.

6.2.4 Säulenpräparation

Der Säulenpräparation kommt bei den im Rahmen dieser Arbeit angewandten sehr kleinen Säulen mit nur wenigen Milligramm Austauscherharz besondere Bedeutung zu, da die Qualität des Packens in starkem Maße die Qualität der Trennung beeinflusst.

Neben der physikalisch-chemischen Beständigkeit, insbesondere gegen Druck, pH-Wert, pH-Wert-Änderungen, Oxidationsmittel, die vor allem bei der Auswahl der verwendeten Spezialharze beachtet werden musste, wurde die Korngröße der verwendeten Harze umso kleiner gewählt, je kleiner die Säulen dimensioniert wurden, damit eine vernünftige Trennung erreicht werden konnte. Die Korngröße hat den größten Einfluss auf eine Trennung entsprechend der Theorie chromatographischer Vorgänge. Für Chromatographiesäulen von etwa 5 mg Ionenaustauscherharz (wie in ARCA) sind feine Harze der Marke Aminex[®] der Firma Biorad mit Siebungen notwendig, die eine kleine Toleranz aufweisen, während für Filtersäulen bei den Mehrsäulenexperimenten von 60 bis 330 mg Kationenaustauscher auch Harze mit < 400 mesh (16/mesh = 1 mm) verwendet werden konnten.

Einige Experimente wurden mit DOWEX 50WX16 durchgeführt. Hier ist zu beachten, dass der K_d -Wert für Kationen höher liegt als auf dem Standardharz DOWEX 50WX8. Die Austauschkinetik ist bei DOWEX 50WX16 deutlich schlechter.

Die sich aus dem Vernetzungsgrad ergebende Porosität als Maschenweite des Austauschernetzwerkes beeinflusst zudem Kapazität und Selektivität des Ionenaustauschers. Der Vernetzungsgrad der Harze hat einen erheblichen Einfluss auf die Trennstufenhöhe. Mit steigender Vernetzung nehmen Quellung und Porengröße ab, die Teilchen werden mechanisch stabiler. Gleichzeitig können Ionen immer schwieriger in das Innere des Harzes eindringen.

6.3 Batchexperimente

Eine sehr schnelle und einfache Methode Verteilungskoeffizienten experimentell zu bestimmen, ist die Batch-Methode. Bei dieser Technik wird eine genau bekannte Menge an Ionenaustauscherharz mit der zu untersuchenden Lösung durch Schütteln in Kontakt gebracht. Nach Equilibrierung und Absetzen des Harzes wird von einem Aliquot der wässrigen Phase die verbliebene Aktivität des Radionuklidtracers durch Messung seiner Aktivität bestimmt. Aus der Verteilung des Tracers zwischen Lösung und Ionenaustauscher lässt sich der K_d -Wert nach Gleichung (10) in Kapitel 2.7 ermitteln.

Für diese Experimente sind vorzugsweise trägerfreie Radionuklide anzuwenden, um Beladungseffekte des Ionenaustauschers auszuschließen, die bereits bei Beladungen von über 1% auftreten (Abweichung von der Absorptionsisotherme für Ionenaustauschprozesse). Falls diese trägerfreien Nuklide nicht zur Verfügung standen, wurden neutronenaktivierte Nuklide mit hohen spezifischen Aktivitäten benutzt, die in geringen Konzentrationen eingesetzt und dann ggf. durch sensitivere Nachweismethoden, wie Liquid Scintillation Counting (LSC) gemessen wurden.

Für die Experimente wurden Säuren von der Qualität p.a. oder suprapure benutzt. Die verschiedenen Säurekonzentrationen wurden aus einer titrierten Stammlösung angesetzt. Ionenaustauscher wurden in der Korngröße 50-100 mesh (für DOWEX 50WX8) oder 200-400 mesh (für DOWEX 1X8) bzw. feinere Körnungen bei den Spezialharzen verwendet. Die eingewogene trockene Harzmenge (30-300 mg) wurde über Nacht mit der Lösung stengelassen, damit das Harz quellen kann. Die Menge an Harz (m) und das Volumen der Lösung (V) richten sich nach dem zu erwartenden K_d -Wert. Nach Gleichung (10) in Kapitel 2.7 lässt sich mit dem Verhältnis von V/m die messbare Aktivität in der Lösung beeinflussen. Dies wird in der folgenden Abbildung 33 noch einmal verdeutlicht.

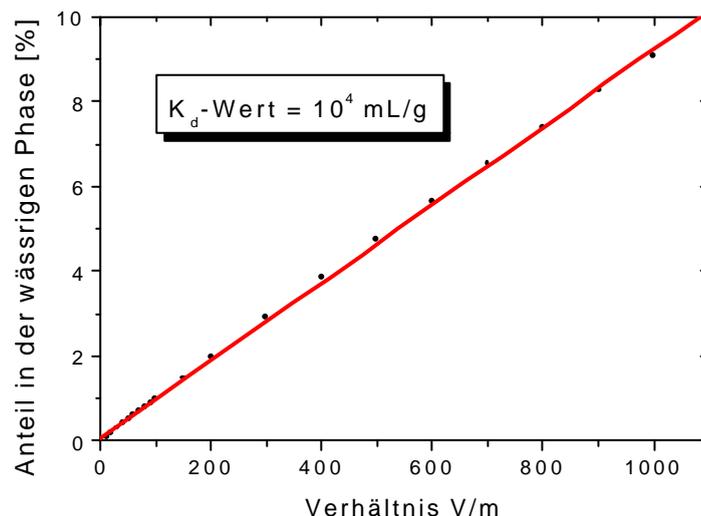


Abb. 33: Anteil der messbaren Aktivität in der wässrigen Phase [%] gegen V/m bei einem $K_d=10^4 \text{ mL/g}$

Abbildung 33 zeigt beispielhaft für einen sehr hohen K_d -Wert von 10^4 mL/g , dass es sehr schwierig ist, die noch in der Lösung verbleibende Aktivität zu messen. Bei einem V/m -Verhältnis von typischerweise 100, entsprechend 100 mg Harz in 10 mL Lösung,

verbleiben nur 1% der Aktivität in der Lösung. Da aber zumeist nur die Hälfte der Lösung gemessen wird, reduziert sich entsprechend die zu messende Aktivität. Zur Messung solch hoher K_d -Werte ist ein V/m-Verhältnis von 1000 (entsprechend beispielsweise 10 mg Harz auf 10 mL Lösung) anzustreben, welches dann aber trägerfreie Tracer und besonders reine Lösungen erfordert, damit Beladungseffekte des Austauschers keine Rolle spielen. Dann sind bei den gegebenen Versuchsbedingungen etwa 5% der zugegebenen Aktivität des Tracers in der Hälfte der Lösung messbar. Umgekehrt gilt das gleiche bei sehr kleinen K_d -Werten in der Größenordnung von 1 mL/g.

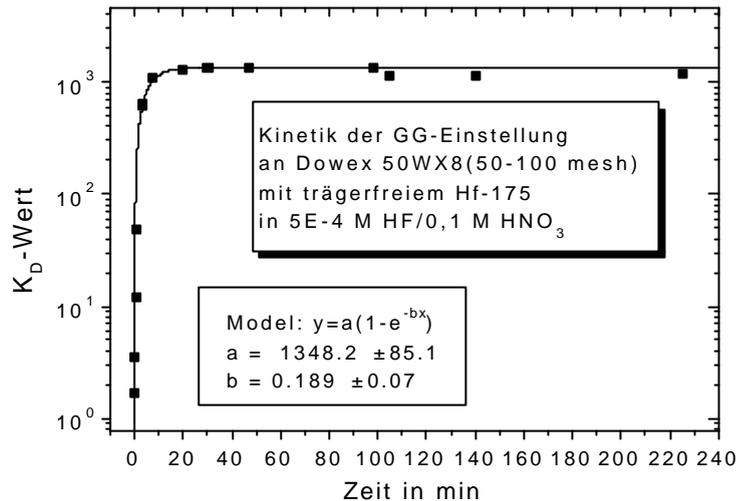


Abb. 34: Gleichgewichtseinstellung des Ionenaustauschprozesses mit DOWEX 50WX8 (50-100 mesh)

Der Tracer wird vor dem Schütteln in einem kleinem Volumen ($\leq 10\mu\text{L}$) zugegeben. Da sich das Gleichgewicht innerhalb von 10 min auch bei grobkörnigerem Harz bereits sicher einstellt (Abbildung 34), wurden die Proben für 20 min auf einem Schütteltisch belassen. Anschließend wurden die Proben zentrifugiert, damit das Harz absitzt, und ein Aliquot der Lösung entnommen und gemessen.

Die Aliquote wurden zumeist γ -spektrometrisch mit einem planaren Reinstgermanium-Detektor (mit Be-Fenster) gemessen und mit der Gesamt-Traceraktivität in demselben Volumen und in derselben Messgeometrie relativ verglichen. Dabei wurde durch Messung der leeren Probenvials sichergestellt, dass eine Absorption des Tracers an den Gefäßwänden ausgeschlossen werden kann. Durch Messen mit nicht funktionalisiertem Harz (Amberlite XAD-4) konnte darüber hinaus in den Lösungen bestimmt werden, ob Sorptionen, die nicht mit dem Ionenaustauschprozess zusammenhängen, stattfinden.

Insbesondere für die geringen Traceraktivitäten von ^{241}Am , ^{234}Th bzw. ^{233}Th wurden die Proben durch Liquid Scintillation Counting (LSC) gemessen. Hierfür wurde der LSC-Cocktail Hionic-Fluor™ der Firma Packard genutzt, der eine hohe Salzfracht- und Säureverträglichkeit aufweist und sich durch einen extrem schnellen Chemilumineszenz-Zerfall auszeichnet. Quencheffekte beispielweise durch hohe Fluoridkonzentrationen wurden mit diesem LSC-Cocktail bei der Additionsmethode nicht beobachtet.

Das verwendete Messsystem [Wei95] mit automatischem Probenwechslersystem ermöglicht eine Unterscheidung von α - und β -Teilchen durch Pulsshape-Diskriminierung. Die

dabei verwendete Methode ist das Zero Crossing, welches ausnutzt, dass α -Teilchen im Gegensatz zu β - oder γ -Strahlung einen sehr hohen Anteil der Szintillatormoleküle in Triplettzustände anregen, die im Gegensatz zur Abregung aus den Singulettzuständen nicht-exponentiell zerfallen.

Das Volumenverhältnis Probenlösung : Szintillatorcocktail war 1 : 10 oder größer. Die Messzeiten richteten sich nach der Aktivität bzw. der Halbwertszeit der eingesetzten Isotope. Der statistische Fehler der Messung lag unter 5%.

6.4 Säulenexperimente

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Elutionskurven offline aufgenommen. Dazu wurde eine Chromatographiesäule kontinuierlich mit Lösung bei einer konstanten Flussrate von 0,5 bis 2 mL/min betrieben. Durch ein Mehrwegeventil mit Probenschleife (Inhalt $\leq 5 \mu\text{L}$) wurde zu einem Startzeitpunkt die Aktivität injiziert und anschließend wurden Fraktionen gesammelt, die γ -spektrometrisch gemessen werden konnten. Aus den Aktivitäten der einzelnen, gleich großen Fraktionen konnte ein Chromatogramm aufgenommen werden.

Die ideale Peakform kann infolge des zugrundeliegenden statistischen Prozesses mit einer Gaußkurve beschrieben werden. In der Praxis treten aber meist asymmetrische Peakformen – insbesondere mit Tailing – auf, die durch eine Poissonverteilung besser gefittet werden können. Bei wenigen Trennstufen erhält man eine Poissonverteilung, die jedoch mit zunehmender Trennstufenzahl in die Gaußverteilung übergeht. Auftretende Peakasymmetrien können durch apparative Mängel verursacht werden oder aber thermodynamische Gründe haben wie eine nichtlineare Adsorptionsisotherme. Weitaus bedeutender sind aber Probleme kinetischer Art, wie beispielsweise ein zu langsamer Übergang zwischen stationären Phase und wässriger Phase relativ zur Fließgeschwindigkeit. Dies kann durch eine zu große Korngröße des Austauschharzes oder eine zu hohe Konzentration der Lösung (Donnankoeffizient, siehe Kapitel 2.7) bedingt werden.

Die für die Berechnung des K_d -Wertes erforderliche Totzeit t_0 des Säulensystems wurde in Säulenversuchen mit nichtfunktionalisiertem Harz (Amberlite XAD-4) bestimmt und durch Berechnung des Totvolumens der Säulen als dichte Kugelpackung der Harzkörner verifiziert. Weil die Peakbreite des Elutionspeaks durch die Strömungsgeschwindigkeit der mobilen Phase, durch Form, Größe und Packungsdichte der festen, stationären Phase, aber auch durch die Viskosität der mobilen Phase und weitere ähnliche Größen beeinflusst wird, sind diese Experimente mit verschiedenen Flussraten, verschieden gepackten Säulen und ggf. verschiedenen Lösungen zu wiederholen.

6.5 K_d -Wert-Bestimmung mit ARCA

ARCA (Automatic Rapid Chemistry Apparatus) wurde entwickelt, um eine große Anzahl von HPLC-Experimenten in schneller Folge teilautomatisiert durchführen zu können [Scä89]. Ventile und Schieber dieses Aufbaus können computergesteuert mit Pressluft-Zylindern einzeln angesprochen und bewegt werden, ebenso wie verschiedene HPLC-Pumpen (P1-P3) computergesteuert angesprochen werden, die mit einem konstanten Fluss unterschiedliche Lösungen in das System einspeisen.

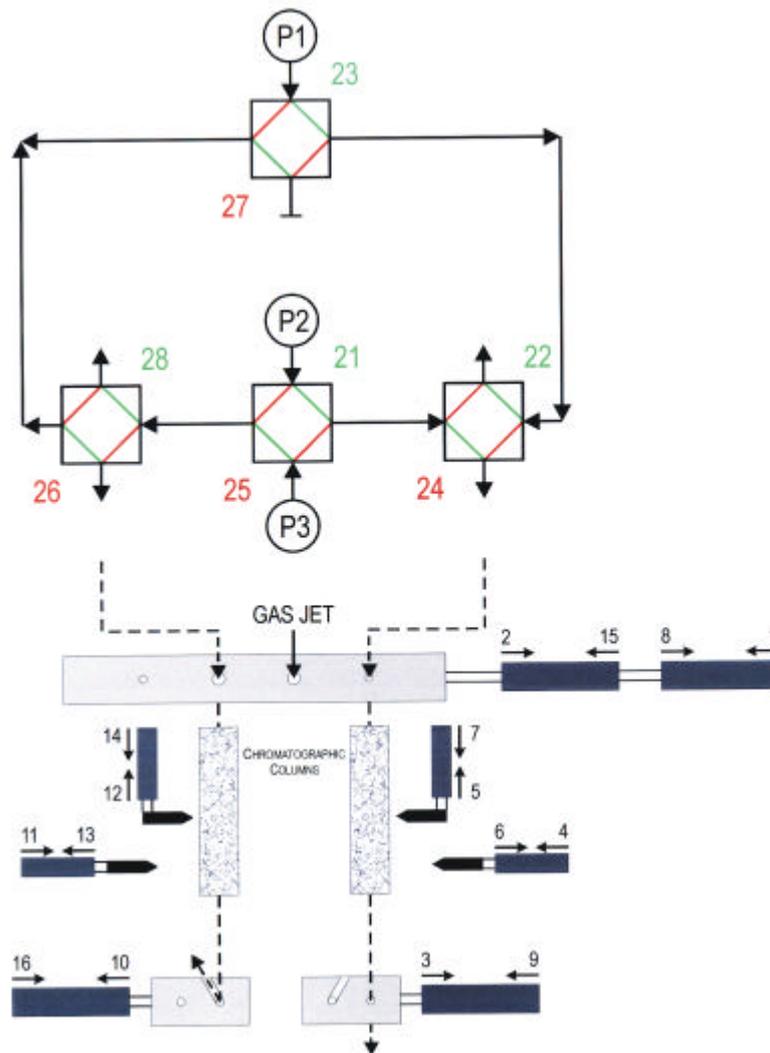


Abb. 35: Fließschema ARCA mit Ventilen und Schiebern

Das Fließschema in Abbildung 35 zeigt den Aufbau von ARCA mit den Ventilen (21-27), Schiebern (1-16) und HPLC-Pumpen (P1-P3). Im mittleren Teil der Zeichnung wird die Aktivität des angelieferten Gasjets mittels Impaktion vom Gas getrennt und auf einem Schieber abgeschieden. Nach einer bestimmten Sammelzeit, die sich nach der Halbwertszeit des zu untersuchenden Nuklids richtet, kann die Sammelmulde des Schiebers mittels eines computerangesteuerten Pressluftzylinders aus dem Vakuum entfernt und der KCl-Spot mit der zu untersuchenden Lösung von der Sammelmulde abgelöst werden. Direkt unter der Ablöseposition befinden sich die Chromatographiesäulen mit einem Durchmesser von 1,6 mm und einer Höhe von 8 mm. Diese Säulen sind aus chemikalienbeständigem KEL-F; je 20 Stück sind in einem Magazin untergebracht. Nach jedem Einzelexperiment wird das Magazin computergesteuert mittels Pressluftzylinder um eine Position verschoben, so dass für jedes Einzelexperiment eine neue Chromatographiesäule zur Verfügung steht, um Kontaminationen auszuschließen.

Die unteren Schieber leiten die Lösung in einen Abfallstrom oder aus einer dünnen Kapillare oder Glasdüse heraus zum Messen der eluierten Aktivitäten. Der Weg in einen Abfallstrom ist zum Vorkonditionieren der Säulen vor der Aufgabe der Aktivität wichtig.

Die Chromatographiesäulen werden mit der ARFA (Automatic Rapid Filling Apparatus) gefüllt. Das ist im Prinzip eine Injektionsspritze mit dem aufgeschlämmten Harz, das über einen Druckluftkolben unter Druck in die Säulen der Magazine eingefüllt wird. Das Wägen der getrockneten, zuvor in den Experimenten verwendeten feinen Harze ergab Massen von 5 bis 6 mg Harz, mit einer sehr kleinen Schwankungsbreite.

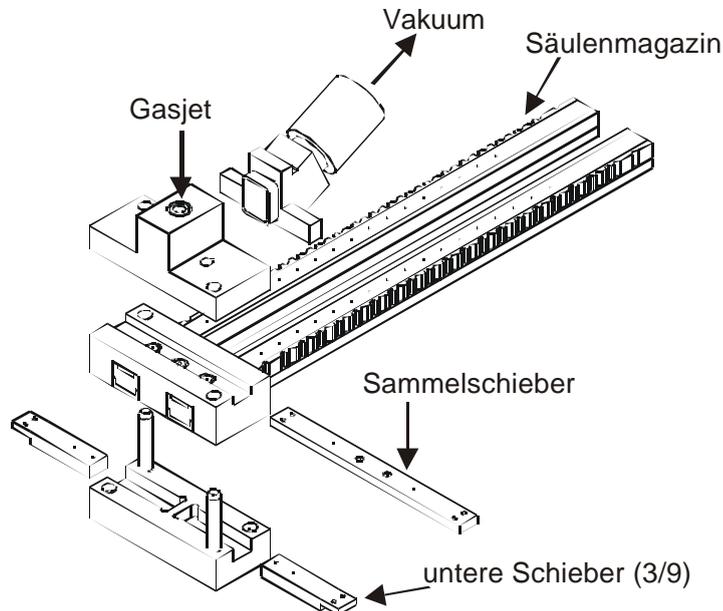


Abb. 36: Explosionszeichnung der Grundeinheit der ARCA

Abbildung 36 zeigt die entsprechende Explosionszeichnung der Grundeinheit der ARCA mit den Säulenmagazinen. In dieser Zeichnung lässt sich auch das Totvolumen des wässrigen Chromatographiesystems ansehen. Es ergibt sich aus dem Raum zwischen Sammelmulde und Chromatographiesäule (alle Bohrungen sind 0,5 mm), dem Säulentotvolumen und dem unteren Schieber (10/16) bzw. (3/9) bis zum Anschluss an ein Fitting mit einer Auslaufkapillare von 0,3 mm Innendurchmesser. Es beträgt insgesamt 35 μL .

Der KCl-Spot, der sich durch Impaktion auf dem Schieber abscheidet, wird beim laufenden Experiment in einem ersten Schritt mit der zu untersuchenden Lösung vom Schieber gelöst und über die Chromatographiesäule gespült.

Der K_d -Wert wird als Ergebnis der Aktivität in der zu untersuchenden Aufgabelösung (Fraktion 1) nach Passage der Ionenaustauschersäule im Verhältnis zu der Aktivität erhalten, die an dem Ionenaustauscherharz verbleibt und mit einer zweiten Stripplösung (Fraktion 2) eluiert wird. Das Volumen der Aufgabelösung V richtet sich nach dem zu erwartenden K_d -Wert, da dieses nach der Gleichung

$$K_d = \frac{A_{\text{Fraktion 2}}}{A_{\text{Fraktion 1}}} \cdot \frac{V}{m} \quad (4)$$

die Verteilung der Aktivitäten in die beiden Fraktionen beeinflusst (m ist in Gleichung (4) die Masse an Ionenaustauscherharz). Da die Aktivität an der Säule a priori nicht gemessen werden kann, muss das Strippvolumen demnach die Vollständigkeit der Elution sicherstellen, da sonst ein zu niedriger K_d -Wert bestimmt wird. Hierbei ist auch die Kinetik der Elution zu beachten, denn meist reicht ein in Batch-Technik ermittelter,

niedriger K_d -Wert nicht aus, um die Aktivität in der geringen Kontaktzeit der Lösung mit dem Harz vollständig zu eluieren (siehe dazu auch Kapitel 6.4.2).

Abbildung 37 zeigt das Elutionsverhalten von Nukliden mit verschiedenen K_d -Werten aus unterschiedlichen Lösungen. Diese wurden mit online produzierten Hafniumisotopen an ARCA gemessen.

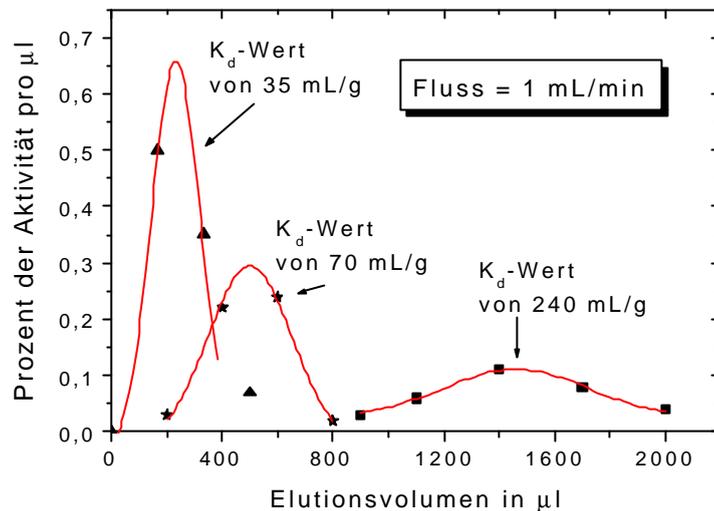


Abb. 37: Elutionsverhalten von online produzierten Hf-Isotopen mit verschiedenen K_d -Werten über ARCA-Säulen mit 6 mg Anionenaustauscher

Wie diese Abbildung zeigt, muss das Elutionsvolumen dem zu erwartenden K_d -Wert angeglichen werden, da eine Verteilung nur gemessen werden kann, wenn zwischen Aufgabe- und Elutionslösung im Elutionspeak geschnitten wird. Bei einem Elutionsvolumen, welches noch nicht den Elutionspeak schneidet, werden K_d -Werte gefunden, die nur einen Hinweis auf die Retention des Nuklids geben. Zwischen 200 mL/g oder 600 mL/g bzw. höheren K_d -Werten wird dann nicht unterschieden. Dieser Effekt kann durch Variation des Elutionsvolumens überprüft werden.

Die Messung hoher K_d -Werte ($K_d > 1000$ mL/g) ist prinzipiell mit ARCA schwierig. Zwei Probleme spielen hier eine wesentliche Rolle:

- Von jedem Einzelexperiment zum nächsten verbleibt eine geringe Restmenge der vorherigen Lösung in der Auslaufkapillare (hinter den Schiebern (10/16) bzw. (3/9)), welche nicht gespült werden kann. Dieses Totvolumen entspricht etwa 3,5 µL. Wenn insbesondere sehr kleine Stripplolumina gewählt werden oder der K_d -Wert sehr hoch ist, repräsentiert diese verbleibende Stripplösung dann möglicherweise eine relativ hohe Aktivität. Diese wird dann in der folgenden Aufgabelösung gemessen und erniedrigt den K_d -Wert entsprechend der oben angegebenen Formel stark.

Wenn nur 5% der Aktivität in das nächste Experiment verschleppt werden (Totvolumina der Auslaufkapillare entspricht mehr als 10% des Gesamttotvolumens im ARCA-Kopf), dann können mit ARCA K_d -Werte nur bis maximal 600 mL/g ($V=200$ µL) gemessen werden.

- Bei verschiedenen Experimenten zeigen sich in Abhängigkeit von der verwendeten Lösung, dem Schiebermaterial und dem zu untersuchenden Element teilweise Probleme beim Ablösen der trägerfrei vorliegenden Nuklide. Die Aktivität wird dann nicht vollständig mit der Aufgabelösung vom Sammelschieber gelöst, sondern löst sich später mit der meist hochkonzentrierteren Stripplösung. Die gefundenen K_d -Werte sind dann zu hoch. Hier gibt es zwar die Möglichkeit eines 5-Loch-Schiebers, so dass die Sammelmulde beim Strippen durch eine leere Mulde ersetzt wird. Im Experiment zeigten sich aber auch dabei teilweise noch Aktivitätsverschleppungen, möglicherweise aus dem Oberteil über den Säulen.

Die kurzlebigen Hafniumisotope für die Bestimmung von K_d -Werten mit ARCA wurden am UNILAC bei GSI in Kernreaktionen von ^{12}C mit einem stationären $800\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Dy-Target (zu 21,7% angereichert an ^{158}Dy ; auf einer $15\ \mu\text{m}$ Be-Backing) dargestellt. Die Einschussenergie des Projektils wurde mit dem an der GSI entwickelten Code HIVAP [Bla72, Rei81] berechnet. Das Maximum der Anregungsfunktionen für den 4 und 5 n Neutronenabdampfungschanal liegt bei einer Energie von etwa 85 MeV. Die Wirkungsquerschnitte liegen dann im Bereich von etwa 400 mb. Von den für die γ -spektroskopische Auswertung herangezogenen γ - und Röntgen-Energien wurden die Halbwertszeiten über Zerfallsanalyse bestimmt. Die dabei bestimmten Halbwertszeiten sind in Tabelle 17 angegeben.

γ -Energie /keV	$T_{1/2}$ /min
53,0	7,58
54,1	4,52
61,3	4,60
78,8	23,8
180	1,31
315	2,275
492,9	3,98

Tab. 17: Für K_d -Wert-Bestimmungen von Hafnium mit ARCA ausgewertete γ -Linien und deren experimentell ermittelte Halbwertszeiten

Die gefundenen Halbwertszeiten für diese γ -Linien passen gut mit den Literaturdaten überein - bei 180 keV (^{65}Hf ; $T_{1/2}^{\text{Lit}} = 1,31$ min) 315 keV (^{67}Hf ; $T_{1/2}^{\text{Lit}} = 2,05$ min) und 492,9 keV (^{69}Hf ; $T_{1/2}^{\text{Lit}} = 3,24$ min). Damit konnten Interferenzen ausgeschlossen werden, wodurch Zerfallskorrekturen bei verschiedenen Fraktionen und unterschiedlichen Messzeiten ohne Fehler möglich werden.

Als Stripplösungen für Hafnium vom Kationenaustauscher wurde 0,1 M HF/0,1 M HCl und für das Strippen des Anionenaustauschers 2 M HCl benutzt.

Kurzlebige Wolframisotope wurden in der Kernreaktion von ^{12}C mit einem stationären $700\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Erbium-Target natürlicher Isotopenzusammensetzung (Be-Backing = $15\ \mu\text{m}$) gewonnen. Die Hauptisotope $^{166-168}\text{Er}$ liefern in einer (^{12}C , 5-6 n) Kernreaktion, bei einer Einschussenergie von 93 MeV mit Wirkungsquerschnitten von rund 600 mbarn vorrangig die Isotope ^{172}W ($T_{1/2} = 6,7$ min) und ^{173}W ($T_{1/2} = 7,97$ min), die sich gut γ -spektroskopisch auswerten lassen. Tabelle 18 enthält alle für die γ -spektroskopische Auswertung herangezogenen Röntgen- und γ -Energien und deren experimentell ermittelte Halbwertszeiten, die für die Zerfallskorrekturen angewendet worden sind.

γ -Energie /keV	$T_{1/2}$ /min
56,3	11,9
57,5	11,1
65,2	11,35
221,9	7,26
424,1	4,34
457,6	9,14

Tab. 18: Für K_d -Wert-Bestimmungen von Wolfram mit ARCA ausgewertete g -Linien und deren experimentell ermittelte Halbwertszeiten

Die Röntgenlinien $Ta K_{\alpha 2}$, $Ta K_{\alpha 1}$ und $Ta K_{\beta 1}$ werden von einer langlebigen Komponente bevölkert, auch die γ -Linie bei $E_{\gamma}=457,6$ keV wird von mehreren Isotopen gespeist. Bei höheren Einschussenergien von ^{12}C bzw. längeren Sammelzeiten lässt sich auch ^{170}W ($T_{1/2}=2,42$ min) mit $E_{\gamma}=316,2$ keV gut auswerten.

Als Stripplösungen wurden für Wolfram vom Anionenaustauscher 2 M HCl verwendet, für Kationenaustauscher wurde 0,1 M HF/ 0,1 M HCl verwendet.

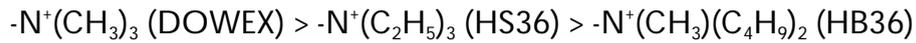
6.6 Einsatz von Spezialharzen

Bei der Anwendung von chromatographischen Verfahren zur Untersuchung von sehr kurzlebigen Radionukliden spielt deren Verweilzeit im chromatographischen System eine entscheidende Rolle. Sie ist vor allem von der Sorbierbarkeit des interessierenden Radionuklids bzw. dem K_d -Wert bei den konkreten Sorptionsbedingungen abhängig. Dabei ist die Sorbierbarkeit ein Parameter, der von den Eigenschaften des Ionenaustauschers, insbesondere von dessen Funktionalisierung, sowie der Matrix und Kapazität abhängig ist und damit durch die Wahl des Ionenaustauschers beeinflusst werden kann (Kapitel 6.2). Die Möglichkeit des Einsatzes eines speziellen Austauschers muss vor allem dann genutzt werden, wenn die Wahl der übrigen Versuchsparameter eines Experiments (z.B. die Lösungskonzentration) in engen Grenzen vorgegeben ist. Auf diese Weise ist es möglich, den K_d -Wert einer interessierenden Komponente durch diesen zusätzlichen Parameter weitgehend optimal anzupassen. Darüber hinaus wird im Kapitel 7.1 gezeigt, dass durch den Einsatz von Spezialharzen ein Dreisäulenexperiment im System Wolfram/Tantal erst möglich gemacht wurde.

Mit der Zielsetzung einer geringeren Sorption gegenüber dem Standardharz DOWEX 1X8 wurden Mo und W in salpeter- oder salzsäurehaltigen Lösungen (mit und ohne HF) an zwei verschiedenen funktionalisierten Harzen untersucht.

Für die Versuche kamen die Harze HS36 und HB36 zum Einsatz, deren spezielle Eigenschaften durch die verschiedenen Funktionalisierungen bereits in Kapitel 6.2 diskutiert worden sind. Abbildung 38 zeigt nun das Sorptionsverhalten von trägerfreiem Molybdän an diesen beiden Spezialharzen im Vergleich zum Standardharz DOWEX 1X8.

Wie Abbildung 38 zeigt, verändert sich das Verhalten der Elemente im System nicht, obwohl Einflüsse des Austauschers genau untersucht werden müssen. Die Selektivitäten (K_d -Werte) für $MoO_2F_3^-$ nehmen aber mit zunehmender Nitratselektivität, die durch eine zunehmende Hydrophobie der funktionellen Gruppe bedingt wird, in der Serie



stark ab. Diese Unterschiede zwischen Dowex-, HS- und HB-Harzen sind im HCl-System deutlich weniger ausgeprägt.

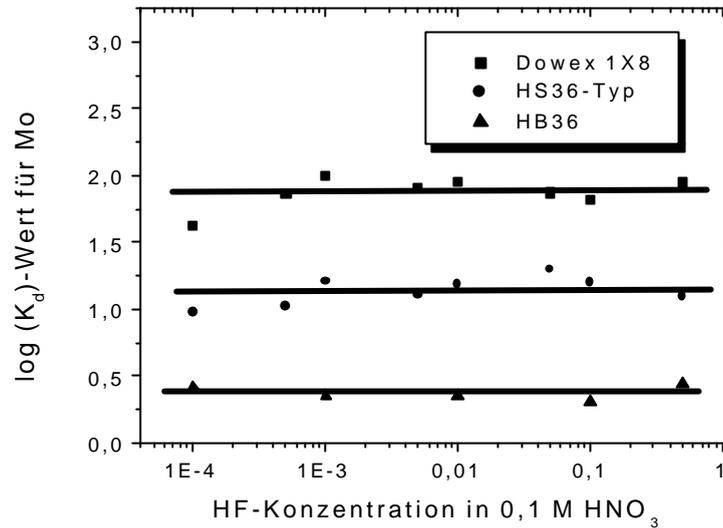


Abb. 38: Verhalten von trägerfreiem Mo in verschiedenen Lösungen von HF/0,1 M HNO₃ an DOWEX 1X8, HS36 und HB36

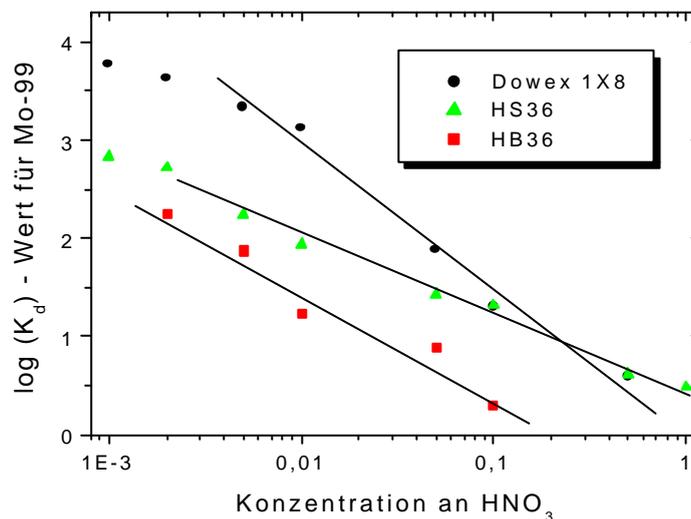


Abb. 39: Verhalten von trägerfreiem Mo an DOWEX 1X8, HS36 und HB36 in verschiedenen HNO₃-Konzentrationen (ohne HF)

Für Mo weicht die Sorptionskurve bei höheren HNO₃-Konzentrationen (wie die Abbildung 39 anhand eigener Daten zeigt) teilweise stark von der Linearität ab. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden ergaben für Dowex 1X8 eine Steigung von $-1,45$, die der an HB36 mit einer Steigung von $-1,15$ ähnelt. Die Steigung der Ausgleichsgeraden an HS36 ist jedoch $-0,76$. Dieser Effekt wurde auch in den umfangreichen Studien von

Pfreppe [Pfr99] gefunden. Grund dafür ist die hohe Nitratselektivität von HS36, die bei HB36 durch seine geringere Kapazität nicht so stark ausgeprägt ist. Aus dieser Sicht scheint HB36 für systematische Versuchsreihen besser geeignet.

Die verschiedenen Harztypen standen in HPLC-geeigneter Körnung zur Verfügung und somit konnten K_d -Werte mit online produzierten kurzlebigen W-Isotopen durch ARCA verifiziert werden. Die wichtigsten Daten für den Einsatz dieser Spezialharze für ein Dreisäulenexperiment mit Seaborgium sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Eluent	Molybdän (online)			Wolfram (online)		
	DOWEX 1X8	HS36	HB36	DOWEX 1X8	HS36	HB36
0,1 M HNO ₃ / 0,01 M HF	89	15	6	5	13	16
0,1 M HCl / 0,01 M HF	181	4	7	79	46	70

Tab. 19: K_d -Werte für Mo und W in 0,01 M HF / 0,1 M HNO₃ bzw. HCl an verschiedenen funktionalisierten Anionenaustauschern

Wie die Tabelle zeigt, sind die Trennfaktoren für Mo/W von der Basizität der funktionellen Gruppe und vom Vernetzungsgrad der Matrix stark abhängig. Die Unterschiede in den K_d -Werten nehmen mit zunehmender Hydrophobie der funktionellen Gruppe im Nitratsystem ab. Gleichzeitig steigt die Nitratselektivität, damit werden geringere Sorptionen im HNO₃-System gegenüber den Lösungen im HCl-System gefunden. Die Selektivitäten für Mo/W drehen sich bei den Spezialharzen in beiden Systemen um.

6.7 Filtersäulen

6.7.1 Wirksamkeit der Rückhaltung

Für die Anwendungen der Mehrsäulenteknik ist die vollständige Rückhaltung der Zerfallsprodukte des zu untersuchenden Nuklids in der ersten Filtersäule von ausschlaggebender Bedeutung. Kann dies nicht ausreichend gewährleistet werden, sind die gemessenen Verteilungen nicht repräsentativ. Durch die Filtersäule nicht zurückgehaltenes Zerfallsprodukt würde dann an der Säule D sorbieren und die Zählrate in Fraktion A_D und damit die Retentionszeit erhöhen. Oder aber während der Retention zerfallene Atome würden in Fraktion A_E gelangen.

Bedenken bestanden, dass auch bei einem hohen K_d -Wert von $>10^3$ mL/g kleinste Mengen der Aktivität durch eine Art Kanalbildung nicht mit dem Austauscher wechselwirken und somit nicht sorbiert werden. Dies war insbesondere bei kleinen Chromatographiesäulen zu prüfen.

Deshalb wurden in einer Strahlzeit am Beschleuniger UNILAC der GSI kurzlebige Yb-Isotope in der Kernreaktion von ¹²C mit einem Gd-Target (natürlicher Isotopenzusammensetzung) produziert. Die bei Projektilenergien von über 80 MeV erreichbaren Wirkungsquerschnitte liegen bei mehreren Hundert Millibarn, so dass ausreichende Aktivitäten zur Verfügung standen. Dabei konnten die Isotope ¹⁶³Yb (T_{1/2}=11,1 min) und ¹⁶⁵Yb (T_{1/2}=9,9 min) γ -spektroskopisch ausgewertet werden. Bei der verwendeten Lösung von 0,01 M HF/0,1 M HNO₃ sind die K_d -Werte für die Lanthaniden $> 10^4$ mL/g. In dieser Lösung konnte die Rückhaltung der Lanthaniden bei verschiedenen Harzeinwaagen

untersucht werden. In allen Experimenten betrug die Menge an Aktivität, die vorzeitig ($t < t_R$) durch die Säulen durchbricht, maximal 0,2 %.

Da diese Mengen gegenüber den Unsicherheiten der messbaren Aktivitäten in den Fraktionen A_D und A_E zu vernachlässigen sind, wurde damit der Beweis der Wirksamkeit der Filtersäulen und die Verwendbarkeit der Dreisäulentechnik eindeutig erbracht.

6.7.2 K_d -Wert-Bestimmung für online produziertes Fermium mit ARCA

Den K_d -Werten für die Actiniden (insbesondere dem Fm) an Kationenaustauschern kommt für die Mehrsäulentechnik eine besondere Bedeutung zu. Falls die Actiniden nicht ausreichend durch die Säule F oder D zurückgehalten werden, ist der ermittelte K_d -Wert grundsätzlich falsch (Kapitel 6.7.1) und kann auch durch Korrekturterme nicht nachträglich korrigiert werden.

Zur Vorbereitung auf ein Mehrsäulenexperiment bei einer Konzentration 0,5 M HF / 0,1 M HNO_3 wurde der K_d -Wert für online-produziertes Fermium (^{250}Fm) explizit mit ARCA bestimmt. Das Fermium wurde über die Reaktion $^{238}\text{U} (^{18}\text{O}, 6\text{ n}) ^{250}\text{Fm}$ am Philips-Zyklotron des PSI produziert. Bei einem mit HIVAP berechneten Wirkungsquerschnitt von 50 nb (bei 94 MeV Einschussenergie) und einem Urantarget von $730\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Uran lässt sich eine Produktionsrate von 10 Atomen pro Minute abschätzen.

Es wurden die Aerosole des Gasjets für 15 min auf dem ARCA-Schieber gesammelt. Dieser Spot wurde mit $250\ \mu\text{l}$ 0,5 M HF / 0,1 M HNO_3 abgelöst und über eine Kationenaustauschersäule (Aminex A6) gespült. Anschließend wurde mit $250\ \mu\text{L}$ 5 M HNO_3 die Aktivität vom Harz gestrippt. Beide Fraktionen wurden vorsichtig eingedampft und einer α -Messung zugeführt. ^{250}Fm hat eine Halbwertszeit von $T_{1/2} = 30\ \text{min}$ und der Zerfall mit einer α -Energie von $E_\alpha = 7,4\ \text{MeV}$ ($I_\alpha = 83\ \%$) ist untergrundarm mit dem Messkammersystem von ARCA nachweisbar.

Bei einem Energiefenster von 6,78 – 7,46 MeV im α -Spektrum wurden 12 α -Ereignisse in der ersten und 221 α -Ereignisse in der zweiten Fraktion gemessen. Das ergibt einen

K_d -Wert von $K_d = 708^{+360}_{-197}\ \text{mL/g}$ in 0,5 M HF / 0,1 M HNO_3 .

Bei einem kleineren Energiefenster im α -Spektrum verringert sich die Ereignisrate, was zu einem größeren Fehler im K_d -Wert führt. Der berechnete K_d -Wert ist aber gleich.

Dieses Ergebnis bestätigt die zuvor in Batchexperimenten ermittelten K_d -Werte für neutronenaktiviertes ^{160}Tb und trägerfreies ^{241}Am an DOWEX 50WX8 (Abbildung 40). Dabei wurde für hohe HF-Konzentrationen dem trägerfreien ^{241}Am der Vorrang gegeben, um nicht das niedrige Löslichkeitsprodukt von TbF_3 zu überschreiten.

Abbildung 40 zeigt eine deutlich abnehmende Sorption von Actiniden mit HF-Konzentrationen ab 0,05 M HF in 0,1 M HNO_3 . Diese Messungen sind schwierig, da das Löslichkeitsprodukt von AmF_3 $L = 10^{-15,3}\ \text{mol}^4/\text{L}^4$ beträgt. Eine Konzentration von 0,1 M HF in 0,1 M HNO_3 entspricht einer freien Fluoridionenkonzentration von $2,3 \cdot 10^{-3}\ \text{M}$. Für

diese hohen Fluoridkonzentrationen wurden stark verdünnte ^{241}Am -Lösungen genutzt, deren Gehalt an freiem ^{241}Am nur durch LSC-Messungen zugänglich waren.

Der Vergleich mit online produziertem trägerfreiem Fermium an ARCA bestätigte in exzellenter Übereinstimmung die K_d -Wert-Bestimmung, die in Batch-Technik erfolgte.

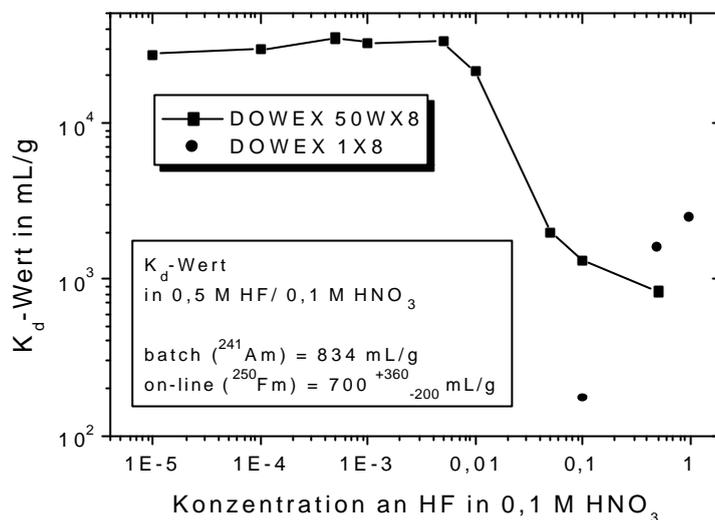


Abb.40: K_d -Werte für Americium-241 an DOWEX 50WX8 und DOWEX 1X8 in Abhängigkeit von der Konzentration an HF in 0,1 M HNO₃

Die Abbildung 40 enthält auch überraschende Sorptionsdaten von Americium an DOWEX 1X8. Ob bei hohen HF-Konzentrationen tatsächlich anionische Fluoridkomplexe der Actiniden nachweisbar sind, können nur weitere Experimente am Beschleuniger mit online produzierten Actiniden in geringen Mengen zeigen. Die von Novgorodov [Nov00] publizierte Evidenz dafür, macht deutlich, dass es sich um frisch produzierte Aktivitäten handeln sollte. „Gealterte“ oder trägerhaltige Lösungen zeigen diese Bildung offensichtlich nicht.

6.8 Probenpräparation für die α -Spektroskopie

Nach der chemischen Aufarbeitung der Proben müssen Präparate für die α -Spektroskopie hergestellt werden. Diese müssen sehr dünn sein, damit die emittierten α -Teilchen mit guter Energieauflösung detektiert werden können. Das bedeutet, dass sich keine anderen Stoffe mit abscheiden dürfen, d.h. die Lösung für die Abscheidung sehr rein sein muss. Insbesondere nach dem Strippen von Ionenaustauschersäulen verbleibt ein „Harzabrieb“, der einen hohen Stromfluss in der Lösung bewirkt und die Abscheidung dadurch verringert bzw. als „Schmutz“ mit abgeschieden wird und somit die Energieauflösung der Spektren dramatisch verschlechtern kann.

Molecular plating und Elektrodeposition sind Methoden, die in vielen Laboratorien zur Herstellung von radioaktiven Standards, Targets und Proben für die α - und β -Spektroskopie angewandt werden. Erstere liefert Präparate, die sogar in 4π -Messgeometrie gemessen werden können, jedoch ist sie wesentlich anfälliger für Verunreinigungen, die aus der zuvor als Reinigungsschritt durchgeführten Chromatographie stammen (siehe unten). Möglicherweise ist es für Folgeprojekte interessant, die von der französischen

Gruppe um Trubert favorisierten Methode des Elektrosprayens von Lauer, Verdingh [Lau63, Lau67] auf ihre Einsetzbarkeit hin zu untersuchen.

Alle Versuche hierzu wurden mit ^{241}Am durchgeführt (Tracerherstellung: Kapitel 6.1.7).

6.8.1 Molecular Plating

Um Substanzen auf besonders dünnen Folien elektrolytisch abzuscheiden, die später für α -Messungen in 4π -Messgeometrie genutzt werden können, ist das molecular plating geeignet. Hier wird aus alkoholischen Lösungen bei hohen Spannungen, aber sehr geringen Stromstärken, abgeschieden [Par62]. In dem elektrischen Feld migrieren die Ionen zur Kathode und werden als Nitrate abgeschieden.

Isopropanol ist dafür am besten geeignet [Get69]. Für die Versuche wurde Isopropanol (p.a.) verwendet.

Obwohl diese Technik für die Herstellung von Targets bereits etabliert ist [Tra89], waren für dieses Vorhaben

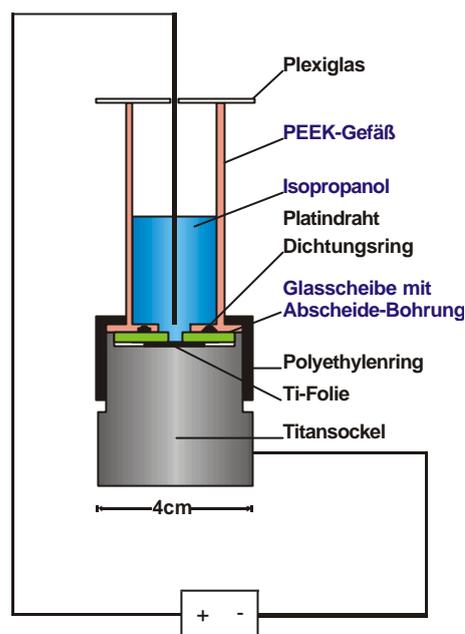


Abb. 41: Elektrolysegefäß

umfangreiche Optimierungsversuche notwendig, da die chemische Abtrennung über Chromatographiesäulen im Vorfeld der Aufbereitung der Proben wesentlich andere Bedingungen erbrachte. Für die Versuche wurde ein Abbildung 41 entsprechendes Gefäß mit einer Abscheide-Bohrung von 6 mm Durchmesser verwendet. Der Pt-Draht wurde zu einer Schleife von 3 mm Durchmesser gebogen, deren „Fläche“ parallel zur Ti-Folie angeordnet ist. Parameter wie Elektrodenabstand, Elektrodenform, Elektrodenmaterial und Dauer der Elektrolyse wurden aus [Rau95] übernommen.

Die Lösung wurde durch Aufnahme des trockenen Rückstandes in 10 μL 0,1 M HNO_3 und Überführen in Isopropanol hergestellt, da nach [Get69] mit Actinidennitraten bessere Abscheidungsausbeuten, als z.B. mit Actinidenchloriden erreicht werden.

Der Wassergehalt des Isopropanols ist von ausschlaggebender Bedeutung. Es zeigte sich aber, dass auch 100 μL 0,01 M HNO_3 genauso gute Ausbeuten liefert. Höhere Säurekonzentrationen oder Volumina senken die Ausbeute dann aber merklich. Aus der Literatur ist bekannt, dass ein gewisser Gehalt an Wasser notwendig ist.

Eine Ausbeutesteigerungen durch den Einsatz eines Rührers ließ sich nicht erreichen. Das Elektrolysegefäß befand sich während der gesamten Elektrolysedauer in einem Eiswasserbad. Nach einer Zeit von 35 min wurde die Spannung ausgeschaltet und die überstehende Lösung verworfen. Bei der Abscheidung wurden Ausbeuten von bis zu 90% erreicht, wobei die Reproduzierbarkeit nicht immer gegeben war. Geringste Verunreinigungen, die mit bloßem Auge nicht sichtbar sind, können einen hohen Strom

verursachen, so dass diese Versuche bereits kurz nach Beginn der Elektrolyse abgebrochen werden müssen.

Die Vorexperimente führten zur Anwendung einer wesentlich höheren Spannung von 1200 V, als bisher in der Targetherstellung verwendet worden ist (der Elektrodenabstand ist dabei von geringem Einfluss). Die Stromstärke sollte während des Experiments nicht über 1-2 mA/cm² steigen.

Getestet wurden verschiedenste Folien aus Nickel, Kohlenstoff u.s.w. Am besten handhabbar (bei gleichzeitig guter α -Energieauflösung auch auf der Rückseite der Folie) waren aber 430 und 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Ti-Folien, damit wurden auch die höchsten Abscheideausbeuten erreicht.

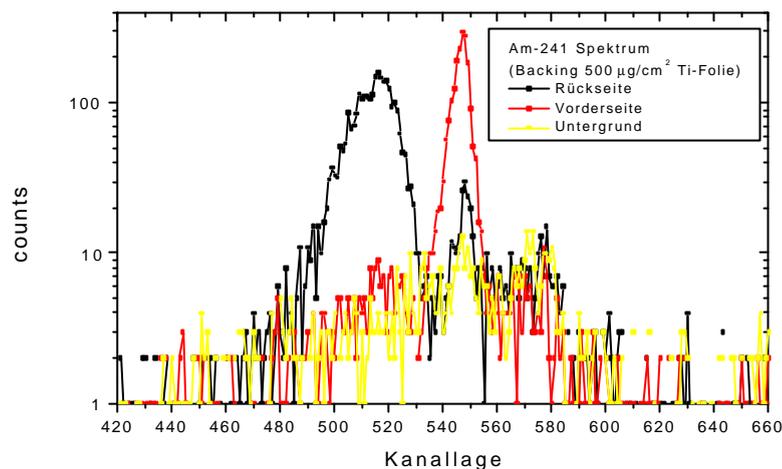


Abb. 42: α -Spektrum von ²⁴¹Am auf einer 500 mg/cm² Ti-Folie (Vorder- und Rückseite)

Abbildung 42 zeigt ein α -Spektrum von mittels molecular plating abgeschiedenem ²⁴¹Am auf den verwendeten Ti-Folien, wobei einmal ²⁴¹Am direkt gemessen wurde und ein anderes Mal die Rückseite der 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Ti-Folie, was zu einer Verbreiterung des Peaks durch Energieverlust der α -Teilchen durch die Folie verursacht wird. Die α -Energie des ²⁴¹Am auf der Rückseite (schwarze Kurve) ist entsprechend zu niedrigeren Energien verschoben, jedoch ist ein kleiner Anteil auch bei der unabgeschwächten Energie bei 5,5 MeV zu finden. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass die abgeschiedene Substanz unter dem Feld der hohen angelegten Spannung durch die dünne Folie oder mikroskopisch kleine Löcher hindurch diffundiert. Sowohl die Energieverschiebung auf der Rückseite der Folie als auch die auf der Rückseite bei der unabgeschwächten Energie zu findenden Ereignisse sind Grundlage für die Auswertung von wenigen Ereignissen bei späteren Actinidenexperimenten.

Die bereits angesprochenen Störungen von Verunreinigungen führten zu verschiedenen Reinigungsschritten, wie beispielsweise einer zusätzlichen Eisenabtrennung beim online Experiment mit Rutherfordium (Kapitel 7.3). Problematisch ist aber auch die mögliche zusätzliche Kontamination durch die während der Reinigung und Probenpräparation verwendeten Chemikalien und Arbeitsschritte.

Beim Strippen der Chromatographiesäulen wurde 6 M HCl benutzt, da die in ersten Experimenten verwendete 5 M HNO₃ zu einem höheren Harzabrieb führte. Die oxidierende Wirkung der konzentrierten Salpetersäure zerstört zudem die Harzmatrix und führt zu einem organischen Rückstand, der schwer abtrennbar ist.

Salzsäure hat aber grundsätzlich das Problem einer hohen Uranverunreinigung, welche die low-level α -Messung empfindlich stört. Deshalb wurde nur Salzsäure der Qualität suprapure verwendet.

Kleinste Partikel des Harzabtriebes konnten durch einen Spritzenfilter (Produkt Minisart SRP 4, der Firma Sartorius) abgetrennt werden, bei dem in Vorexperimenten gezeigt werden konnte, dass keine Absorption an der PTFE-Membran (0,45 μm Porengröße) stattfindet.

6.8.2 Elektrodeposition

Eine einfachere Methode der elektrolytischen Abscheidung ist die Elektrodeposition im wässrigen Medium. Sie ist weniger anfällig für Verunreinigungen, erlaubt aber nur die Abscheidung auf dickeren Folien, die später in 2π -Messgeometrie α -spektroskopisch gemessen werden können.

Elektrolysiert wurde in Gefäßen, wie sie für das molecular plating (Abbildung 41) verwendet wurden. Die Bohrung für den Abscheidedefleck hatte einen Durchmesser von 8 mm. Der Elektrodenabstand betrug 6 mm und die Platin-Elektrode wurde unten zu einer Schleife von etwa 3 mm Innendurchmesser gebogen, deren Kreisfläche parallel zur Titanfolie (also im rechten Winkel zum Draht) positioniert wurde. Das Elektrolysegefäß befindet sich während der Elektrolyse in einem Eiswasserbad und wird mit einem Deckel abgedeckt. Nach 90 min werden 2 mL konzentrierter NH_3 -Lösung zugegeben und eine weitere Minute elektrolysiert. Dann wird die Pt-Elektrode noch unter Spannung aus der Lösung herausgezogen, die Lösung verworfen und der Gefäßboden mit konzentrierter NH_3 -Lösung gespült.

Nach umfangreichen Optimierungsversuchen zeigte sich eine optimale Abscheidung auf einer 50 μm dicken Ti-Folie aus einer verdünnten NH_4Cl -Lösung (0,5 g $\text{NH}_4\text{Cl}/10\text{ mL}$; $\text{pH}=1,80$) bei möglichst hoher Spannung. Dabei sollte der Strom nicht über 3 A/cm^2 steigen. Im Rahmen dieser Versuche wurden auch konzentriertere Lösungen verwendet und die Abscheidung bei geringeren Spannungen untersucht. Die bei geringeren Spannungen erreichbaren Abscheidungsausbeuten lagen aber nur bei 60-80 %.

Zeit	Spannung	Strom/ cm^2
1 min	16 V	2,2 A
20 min	16 V	2,4 A
30 min	16 V	2,2 A
	18 V	2,6 A
90 min	18 V	1,0 A
90 min	18 V; NH_3 -Zugabe	0.8 A

Tab. 20: Typisches Strom-Spannungs-Verhalten bei der Elektrodeposition mit der im Text beschriebenen Apparatur mit einem Abscheidedefleck von 8 mm Durchmesser

Tabelle 20 zeigt exemplarisch die Spannungs-Zeit-Charakteristik einer optimierten Elektrolyse, mit der Ausbeuten von nahezu 100% reproduzierbar zu erreichen waren. Dabei wird mit einer niedrigeren Spannung begonnen, um einen Strom von über 3 A/cm^2 zu verhindern. Nach etwa 30 min ist der Strom bei $\leq 16\text{ V}$ soweit gefallen, dass die Spannung auf 18 – 19 V erhöht werden kann.

6.9 α -Spektroskopie

Die Energie der α -Teilchen, die ^{253}Es bei seinem Zerfall aussendet, beträgt 6,632 MeV ($I_\alpha=89,8\%$) und 6,592 MeV ($I_\alpha=6,6\%$) [TOI98] und ist damit in einem Energiebereich eines Untergrund-Spektrums, der nur noch von hochenergetischen α -Teilchen von natürlichem ^{216}Po ($E_\alpha = 6,78$ MeV), ^{214}Po ($E_\alpha = 7,69$ MeV) und ^{212}Po ($E_\alpha = 8,8$ MeV) gestört wird (Kapitel 7.3.3). Kurzlebige Po-Isotope und Actiniden, die ebenfalls hohe α -Zerfallsenergie besitzen, spielen für die Mehrsäulentechnik mit Kationenfiltersäule keine Rolle.

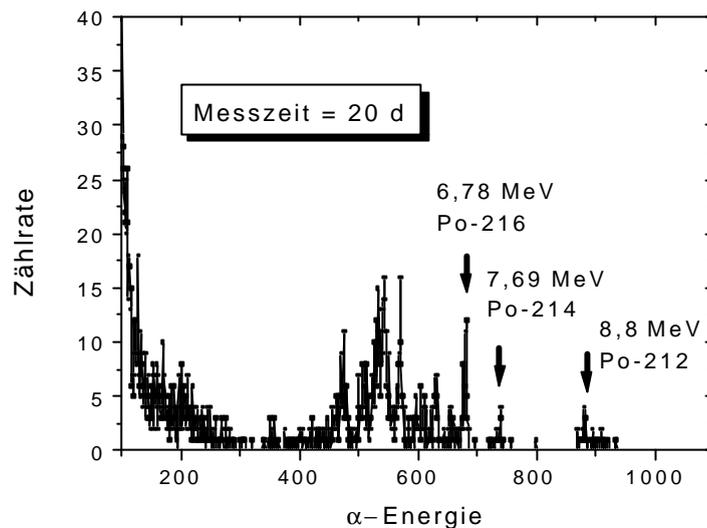


Abb. 43: α -Untergrund-Spektrum

Abbildung 43 zeigt ein typisches Untergrundspektrum einer Probe, die keine Aktivität enthält (Blindelektrolyse) und die für 20 d mit einem PIPS-Detektor α -spektroskopisch gemessen wurde. Die verwendeten PIPS-Detektoren (der Firma Canberra) wurden auf Kundenwunsch speziell nicht mit einer α -Quelle getestet, dennoch sind Detektorverunreinigungen im Silizium oder Uran-Kontaminationen (vor allem in der HCl; siehe oben) für Ereignisse verantwortlich, die im hochenergetischen Bereich des α -Spektrums zu sehen sind.

Der Untergrund während einer 60-tägigen α -Messung mit 450 mm^2 PIPS-Detektoren beträgt nach Optimierung des gesamten Systems 13 ± 4 Ereignisse im Energiebereich eines α -Spektrums von $E_\alpha=6,24 - 6,74$ MeV ($E_\alpha=6,632$ MeV für ^{253}Es). Das entspricht bei diesem selbst gebauten und bis zur Stromversorgung hin optimierten System pro Woche 1,5 Ereignissen.

Bei einer 4π - α -Messung erhöht sich die Zählrate auf das Doppelte: Jedoch ist die Untergrundzählrate auf der Rückseite durch eine Verbreiterung des Peaks ebenfalls deutlich erhöht, so dass eine 4π - α -Messung gegenüber der 2π -Messung keine wesentlichen Vorteile bringt. Nach dem ersten Transactiniden-Experiment, welches dies deutlich zeigte, wurde deshalb in eine 4π - α -Messung keine weitere Entwicklungsarbeit investiert.

Bei genauer Auswertung der Untergrundspektren ist ein gewisser Untergrundlevel sichtbar. Das heisst, dass in jedem Kanal gleichverteilt Ereignisse zu finden sind, die bei Betrachtung der List-Mode-Daten auch relativ gleichzeitig im Detektor ausgelöst werden. Dies wird möglicherweise durch die Höhenstrahlung verursacht. Die Idee ist es deshalb, die Messkammern für die α -Messung mit einem Myonenschild zu umgeben und in Antikoinzidenz Ereignisse, die in Myonenschild und α -Detektor auftreten zu diskriminieren. Dabei ist aus früheren Arbeiten bekannt, dass solch ein Myonenschild rundherum, also auch von unten die Detektorkammer umgeben muss. Leider konnte das aber nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit realisiert und getestet werden. Es ist aber für Folgeprojekte in jedem Fall wichtig, da aus den vorliegenden Erfahrungen deutlich wird, dass einzelne Zerfälle von langlebigen Actinidenisotopen sehr schwer vom Untergrund zu diskriminieren sind.

Einzelne, wenige Zerfälle von langlebigen α -Strahlern wie ^{253}Es ($T_{1/2}=20$ d) messen zu wollen, ist eine sehr große Herausforderung und möglicherweise der limitierende Faktor der Mehrsäulentechnik.

Möglicherweise bietet die digitale Pulsshape-Diskriminierung [Lan01] neue Ansatzmöglichkeiten für das Liquid-Scintillation-Counting LSC über den bisher geplanten Einsatz beim online Messsystem von SISAK hinaus.

7. Ergebnisse und Diskussion

7.1 Dreisäulen-Experimente mit kurzlebigen Wolfram-170

In einem ersten online Chromatographie-Experiment unter Verwendung der Dreisäulentechnik wurde ^{170}W ($T_{1/2} = 2,42 \pm 0,04$ min [Mei90])⁴ im System HF / HNO_3 untersucht. Dieses geht unter β^+ -Zerfall in ^{170}Ta ($T_{1/2} = 6,76 \pm 0,06$ min [Leb76]) über, welches nach dem Experiment für die experimentelle Bestimmung der Verteilung auf beide Fraktionen direkt auf den Säulen C und D γ -spektroskopisch gemessen wurde.

Die Besonderheit für dieses Experiment ergibt sich aus der Chemie der beiden zu untersuchenden Elemente, die vorrangig Anionen bilden. Es mussten für die Konzeption eines Dreisäulenexperiments Bedingungen gefunden werden, bei denen in der ersten Filtersäule Tantal abgetrennt und Wolfram nicht oder nur wenig verzögert wird. Hier bietet der Einsatz von Spezialharzen eine Möglichkeit, die durch geeignete Wahl der Liganden und der Gegenionen in der wässrigen Phase nicht zu erreichen sind.

Für die Trennung von ^{170}W und ^{170}Ta wurde eine Kombination des Anionenaustauschers Wofatit HS36 (in Säule F und C) und DOWEX 1X8 (in Säule D) in HPLC-Qualität verwendet. Die folgende Abbildung 44 verdeutlicht die Unterschiede im Sorptionsverhalten beider Harze.

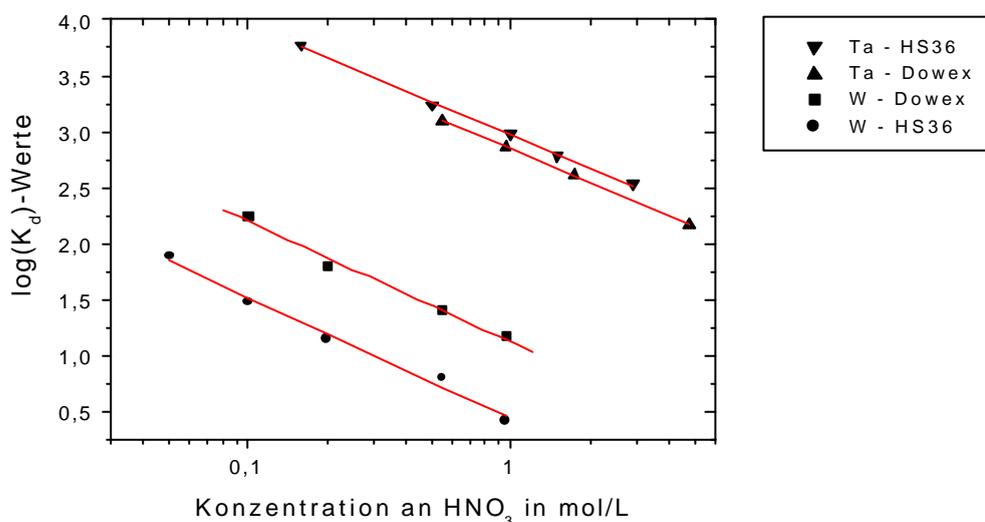


Abb. 44: K_d -Werte von W und Ta an HS36 und DOWEX-1X8 in 0,27 M HF in Abhängigkeit von der Konzentration an HNO_3

Während Tantal an HS36 einen höheren K_d -Wert als an DOWEX 1X8 aufweist, ist die Adsorption von Wolfram an HS36 deutlich niedriger als an DOWEX 1X8. Daraus wird ersichtlich, dass das Spezialharz Wofatit HS36 der gestellten Aufgabenstellung gerecht wird. Die erste Säule F, die mit HS36 gefüllt wurde, adsorbiert Tantal mit einem $\log(K_d) > 4$, während Wolfram einen deutlich niedrigeren K_d -Wert aufweist. Damit wird alles während der Transportzeit durch Zerfall von Wolfram gebildete Tantal zurückgehalten.

⁴ In früheren Chemieexperimenten [Hel92] wurden die Isotope ^{170}W und ^{170}Ta mit abweichenden Halbwertszeiten von $2,8 \pm 0,1$ min bzw. $7,2 \pm 0,7$ min vermessen, diese Daten werden aber in [Dre97] und in allgemeinen Isotopentabellen nicht berücksichtigt.

Die zweite Säule C ist die eigentliche Chromatographiesäule – sie besteht wie die erste Filtersäule aus dem gleichen Harz. Durch die Wahl des chemischen Systems und die Harzmenge wird die Retentionszeit für Wolfram für verschiedene Experimente variiert. Das während der Retentionszeit gebildete Tantal adsorbiert mit einem $\log(K_d) > 4$ bereits auf der Chromatographiesäule C und bildet die Tochteraktivität A_C (in Anlehnung an A_D). Der Anteil der Wolframs, der während der Retentionszeit auf C nicht zerfällt, wird in der nachfolgenden Säule D, die mit DOWEX 1X8 gefüllt ist, mit einem $\log(K_d) > 3$ solange verzögert, dass er auf dieser Säule vollständig zerfällt. Das sich dabei bildende Tantal adsorbiert mit einem $\log(K_d) > 4$ und bildet die Tochteraktivität A_D (in Anlehnung an A_E).

Nach den Experimenten werden die ^{170}Ta -Aktivitäten an den Säulen C und D direkt γ -spektroskopisch gemessen und die Retentionszeit ergibt sich nach

$$t_R = \frac{T_{1/2}}{\ln(2)} \ln \left(\frac{A_C + A_D}{A_D} \right) \quad (1)$$

Der Verteilungskoeffizient für Wolfram auf Wofatit HS36 ergibt sich dann nach der bekannten Gleichung (4) in Kapitel 2.8.

Das ^{170}W wurde in einer $^{\text{nat.}}\text{Dy} (^{18}\text{O}, \text{xn})$ Kernreaktion am Philips Zyklotron des Paul-Scherrer-Instituts in Villigen (Schweiz) produziert. Die Reaktionsprodukte wurden mit einem KCl/He-Gasjet über die 50m-lange Kapillare (Innendurchmesser 2 mm) von der Targetkammer zum Entgaser mit einem Fluss von 2,0 L/min Helium transportiert. Dabei blieb der Druck in der Targetkammer unter 1,80 bar. Die über die Experimentierzeit gemittelte Entgaserausbeute betrug 73%. Der Lösungsmitteltransport vom Entgaser über die drei Säulen wurde mit einer peristaltischen Pumpe realisiert. Die Flussrate betrug 1 mL/min.

Tabelle 21 enthält die Ergebnisse der Messungen als gewichtete Mittelwerte aus den beiden γ -Linien des ^{170}Ta bei $E_\gamma = 100,8 \text{ keV}$ ($I_\gamma=21\%$) und $E_\gamma = 221,2 \text{ keV}$ ($I_\gamma=16\%$). Für die verschiedenen Lösungen wurden zudem auch noch verschiedene Experimente mit unterschiedlichen Harzeinwaagen durchgeführt.

Lösung	Fluss / mL/min	γ -Energie /keV	t_R /min	$\log(K_d)$ (experimentell)	$\log(K_d)$ (batch, ^{187}W)
0,01 M HNO_3 / 0,1 M HF	0,750	101	5,62	$2,73 \pm 0,10$	$2,26 \pm 0,05$
		221	6,95	$2,82 \pm 0,07$	
	0,780	101	5,10	$2,70 \pm 0,09$	
0,05 M HNO_3 / 0,1 M HF	0,925	101	3,30	$2,00 \pm 0,08$	$1,92 \pm 0,05$
		221	4,13	$2,09 \pm 0,07$	
	0,929	101	1,37	$2,18 \pm 0,06$	
		221	1,88	$2,31 \pm 0,08$	
	0,929	101	1,73	$2,33 \pm 0,05$	
		221	2,19	$2,42 \pm 0,05$	
0,05 M HNO_3 / 0,5 M HF	0,792	101	3,62	$2,02 \pm 0,03$	$1,95 \pm 0,05$
		221	3,30	$1,98 \pm 0,07$	

Tab. 21: K_d -Werte für Wolfram an Wofatit HS36 in verschiedenen HF/ HNO_3 -Lösungen

Die Unsicherheiten in diesem ersten Experiment sind vor allem durch die große Unsicherheit der Harzeinwaagen und die statistischen Unsicherheiten der Aktivitätsmessung bedingt. Der Fehler der Halbwertszeit und die Totzeit ($t_0 = 5,6$ s) spielen in diesem Experiment eine untergeordnete Rolle.

Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Batch-Versuche, welche mit neutronenaktiviertem Wolfram durchgeführt wurden, ist gut. Die Streuung der Ergebnisse der einzelnen Experimente ist zu groß und wird wahrscheinlich durch Schwankungen in der Flussrate der mobilen Phase und einer noch zu diskontinuierlichen Arbeitsweise der Entgasereinheit zum Zeitpunkt des Experiments verursacht. Letztere verursachte, dass gelegentlich Luft in das Chromatographiesystem gelangte. In späteren Experimenten wurde auch die peristaltische Pumpe durch eine HPLC-Pumpe ersetzt, die pulsationsfrei höhere Flussraten stabil über Säulen mit feinem Harz zu pumpen erlaubt.

Trotz alledem war es in diesem allerersten Testexperiment möglich, anhand der gefundenen Daten Aussagen über die Chemie zu machen und eine Ladung der in dem System mit 0,1 M HF vorliegenden Spezies zu bestimmen (Abbildung 45).

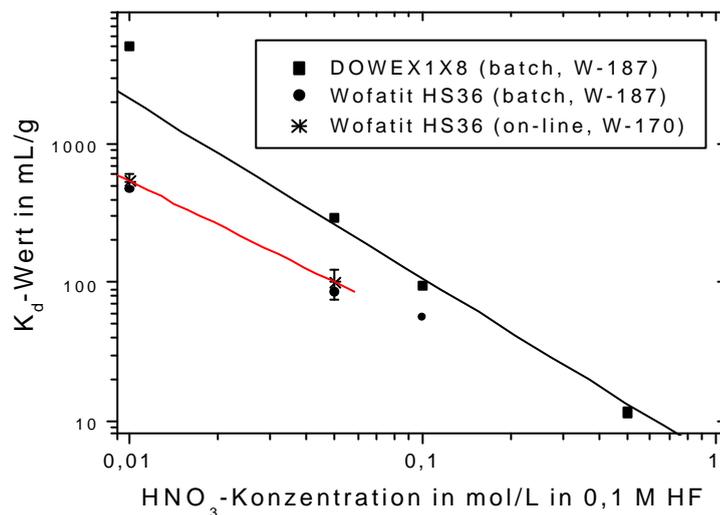


Abb. 45 : Auftragung der K_d -Werte für Wolfram aus batch (^{187}W) und online (^{170}W)-Experimenten bei verschiedenen Gegenionenkonzentrationen

Aus der Auftragung der experimentell erhaltenen K_d -Werte bei verschiedenen Gegenionenkonzentrationen (NO_3^-) wird eine Steigung von $-0,9 \pm 0,45$ in einem $\log(K_d)$ gegen $\log [\text{HNO}_3]$ Diagramm in Übereinstimmung mit dem Anstieg der Ausgleichsgeraden für die $\log(K_d)$ -Werte aus Batchexperimenten erhalten. Dies deutet auf einen monovalenten, anionischen Komplex mit der Stöchiometrie WOF_5^- oder WO_2F_3^- hin.

Die gefundenen Daten stimmen darüber hinaus sehr gut mit den in umfangreichen Experimenten von Pfrepper in Dubna gefundenen Werten überein und wurden mit diesen gemeinsam publiziert [Pfr00].

7.2 Dreisäulenexperimente mit kurzlebigen Hafnium-165

Das Isotop ^{165}Hf besitzt eine Halbwertszeit von 76 s und hat damit eine sehr ähnliche Halbwertszeit wie die von ^{261}Rf ($T_{1/2}=78$ s). Sein Zerfallsprodukt ist ein Lanthanid, welches sich ähnlich zu den Zerfallsprodukten von ^{261}Rf typisch kationisch verhält (Abbildung 46).

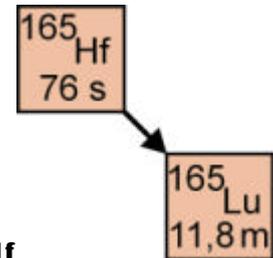


Abb. 46: Zerfall von ^{165}Hf

Da die Produktionsrate für ^{165}Hf um viele Größenordnungen höher ist, lassen sich alle Parameter für ein Dreisäulenexperiment (mit Rutherfordium) im System Kationenaustauscher – Anionenaustauscher – Kationenaustauscher genau untersuchen. Die Fehler in den zu erwartenden K_d -Werten sind wegen der größeren Zählraten und der kleineren Unsicherheit in der Halbwertszeit wesentlich geringer. Dieses System ist deshalb zur Validierung der Dreisäulenteknik geeignet.

Die folgende Abbildung 47 zeigt das chemische Verhalten von trägerfreiem Hafnium am Anionen- und Kationenaustauscher (DOWEX 1X8 bzw. 50WX8) im System HF/0,1 M HNO_3 , wie es zuvor aus Experimenten in Batch-Technik erhalten wurde. Wegen der hohen Sorption von Hafnium am Kationenaustauscher mussten HF-Konzentrationen von $\geq 0,005$ M HF/0,1 M HNO_3 gewählt werden.

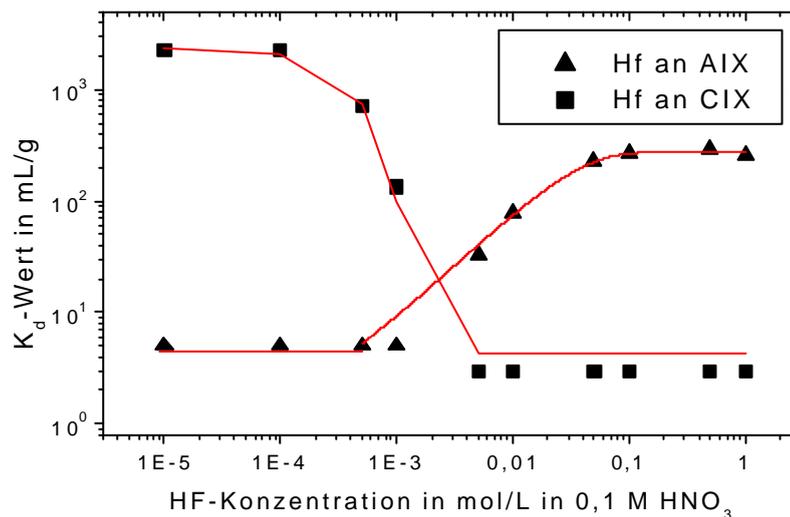


Abb. 47: Verhalten von trägerfreiem ^{175}Hf an DOWEX 50WX8 (CIX) und DOWEX 1X8 (AIX) bei variabler HF-Konzentration in 0,1 M HNO_3

Im Bereich von $0,001 \text{ M} < [\text{HF}]_0 < 0,05 \text{ M}$ in 0,1 M HNO_3 sind die K_d -Werte für Hf an DOWEX 1X8 unter 100 mL/g. Dies ist notwendig, um kurze Retentionszeiten in der Nähe der nuklearen Halbwertszeit an ausreichenden Harzeinwaagen zu finden. In

diesem Übergangsbereich zur Bildung vollständig anionischer Spezies ist das System aber sehr sensitiv, d.h. bereits kleinste Differenzen in der Konzentration bei unterschiedlich angesetzten Lösungen ergeben deutlich abweichende K_d -Werte.

Das ^{165}Hf wurde am Beschleuniger UNILAC der GSI in der Kernreaktion von (^{12}C , 5n) mit einem stationären Dy-Target ($800 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Dy auf $15 \mu\text{m}$ Be-Backing; Anreicherungsgrad 21,7% ^{158}Dy) dargestellt. Die Projektilenergie im Target betrug 93 MeV. Der dabei erreichbare Wirkungsquerschnitt für die Bildung von ^{165}Hf beträgt etwa 500 mb.

Der Experimentaufbau unter Nutzung eines Entgasers und einer HPLC-Pumpe vom Typ LATEK KEL-F405 entspricht dem in Kapitel 5.3.1 dargestellten und lehnt sich damit an ein späteres Rutherfordium-Experiment mit ^{261}Rf an. Zum Zeitpunkt dieser Experimente war aber noch kein Lichtschrankensystem am Entgaser installiert. Die Totvolumina waren damit deutlich höher. Dies stellte wegen der hohen Produktionsrate jedoch kein Problem dar.

Bei diesem Experiment wurde das Gasjetsystem bei GSI mit einer Kapillarlänge von 20 m und einem Kapillardurchmesser von 2 mm verwendet. Die Ausbeute des Entgasers betrug bei einem Gasfluss von 2 L/min und einem tolerablen Druck in der Targetkammer von 1,7 bar im Mittel über 80%. Als Filtersäulen wurden 68 mg DOWEX 50WX8 (<400 mesh) verwendet, die Harzeinwaagen für die Chromatographiesäule C, die mit DOWEX 1X8 (200-400 mesh) gefüllt wurde, sind in Tabelle 22 mit den Ergebnissen angegeben.

Die ^{165}Lu -Aktivität der Säule D (Fraktion A_D) wurde mit 5 M HNO_3 eluiert. Von der Fraktion A_E wurden Aliquots gemessen, um gleichbleibende Messgeometrien zu erreichen. Ausgewertet wurden die γ -Linien von ^{165}Lu bei $E_\gamma=120,6 \text{ keV}$ ($I_\gamma=24\%$) und $E_\gamma=203,6 \text{ keV}$ ($I_\gamma=9\%$).

Für die Halbwertszeit von ^{165}Hf gibt es in der Literatur folgende Angaben:

$$T_{1/2} = 1,28 \pm 0,07 \text{ min [Hel92]},$$

$$T_{1/2} = 1,27 \pm 0,07 \text{ min [Hil89]},$$

$$T_{1/2} = 1,31 \text{ min [Dre97]}.$$

Da beim letzten Wert kein Fehler angegeben ist, wurde für die Auswertung eine Halbwertszeit von $76 \pm 4 \text{ s}$ (5% Fehler) benutzt.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 22 fasst alle Ergebnisse, die mit ^{165}Hf in den Systemen 0,01 M HF/0,1 M HNO_3 und 0,005 M HF/0,1 M HNO_3 gewonnen wurden, zusammen. Dabei fällt auf, dass die Totvolumina in späteren Experimenten deutlich reduziert werden konnten und die Werte für 0,01 M HF/0,1 M HNO_3 zwischen beiden mehrere Monate auseinander liegenden Terminen nicht gut übereinstimmen. Dies liegt mit großer Sicherheit daran, dass die Lösungen in beiden Fällen unterschiedlich hergestellt worden sind. Wie oben bereits diskutiert, wirken sich in dem Übergangsbereich von neutralen zu vollständig anionischen Spezies kleinste Änderungen der Fluoridkonzentration sehr massiv auf den K_d -Wert aus.

Harzmenge /mg	Fluss / mL/min	Dauer /min	E _γ /keV	A _E /A _D	t _R /min	t ₀ /min	K _d / mL/g
0,01 M HF / 0,1 M HNO₃ (Nov. 1998)							
16,4	1,00	20	120	1,24	1,1083	0,0886	62,2
			132	0,75	1,5974		92,0
15,7	0,97	30	120	1,06	0,9155	0,0833	51,2
			132	0,83	1,1083		63,1
28,6	1,00	30	120	0,94	1,0208	0,0657	33,4
			132	0,45	1,7283		58,1
0,01 M HF / 0,1 M HNO₃ (März 1999)							
16,2	1,02	30	81	2,16	0,4395	0,0287	25,8
			132	2,56	0,3761		21,8
8,2	1,02	30	81	1,07	0,2735	0,0376	29,3
			120	1,36	0,2194		22,5
			132	1,08	0,2716		29,0
11,4	1,02	30	81	0,98	0,3088	0,0287	25,0
			120	0,91	0,3318		27,0
			132	0,92	0,3274		26,6
0,005 M HF / 0,1 M HNO₃ (März 1999)							
16,5	1,02	15	81	1,72	0,3422	0,0296	19,3
			120	1,77	0,3324		18,7
			132	1,55	0,3749		21,3
15,8	1,01	45	81	0,58	0,3493	0,0270	20,6
			120	0,81	0,2578		14,8
			132	0,64	0,3215		18,8
15,9	1,00	30	81	0,71	0,4223	0,0280	24,8
			120	0,83	0,3659		21,3
			132	0,84	0,3649		21,2

Tab. 22: Zusammenfassung der Ergebnisse von Dreisäulenexperimenten mit ¹⁶⁵Hf

Interessanter sind ohnehin die Abweichungen bei verschiedenen Experimenten, die mit gleichen Lösungen, aber unterschiedlichen Harzeinwaagen, Flussraten und Zählraten in den beiden Fraktionen A_D und A_E erhalten werden. Diese sind zur Veranschaulichung in den folgenden Abbildungen noch einmal graphisch dargestellt.

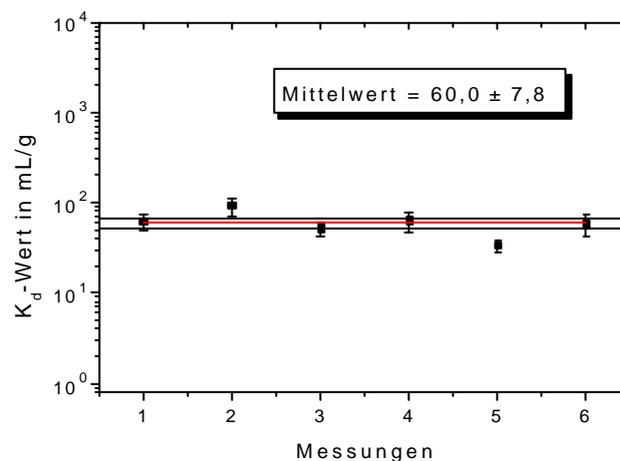


Abb. 48: Graphische Darstellung der K_d-Werte aus Dreisäulenexperimenten mit ¹⁶⁵Hf in gleichen Lösungen von 0,01 M HF/0,1 M HNO₃ unter differierenden Experimentbedingungen. Neben dem Mittelwert des K_d-Werts ist auch das 68%-Vertrauensintervall eingezeichnet.

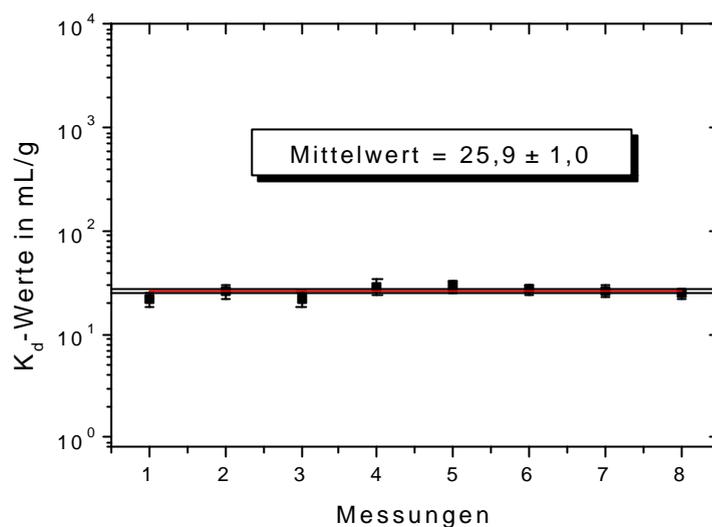


Abb. 49: Graphische Darstellung der K_d -Werte aus Dreisäulenexperimenten mit ^{165}Hf in gleichen Lösungen von 0,01 M HF/0,1 M HNO_3 unter differierenden Experimentbedingungen. Neben dem Mittelwert des K_d -Werts ist auch das 68%-Vertrauensintervall eingezeichnet.

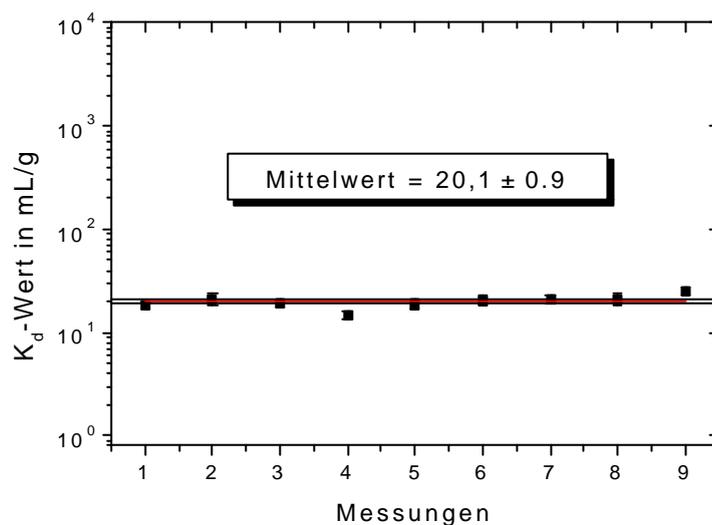


Abb. 50: Graphische Darstellung der K_d -Werte aus Dreisäulenexperimenten mit ^{165}Hf in gleichen Lösungen von 0,005 M HF/0,1 M HNO_3 unter differierenden Experimentbedingungen. Neben dem Mittelwert des K_d -Werts ist auch das 68%-Vertrauensintervall eingezeichnet.

Die bei verschiedenen Experimenten, aber in gleicher Lösung erhaltenen Werte stimmen im Rahmen der Unsicherheiten sehr gut überein. Die Methode ist damit ausreichend validiert. Mit den Lösungen vom März-Experiment 1999 wurden anschließend mit ARCA die K_d -Werte bestimmt. Die dabei gefundenen Verteilungskoeffizienten betragen:

in 0,01 M HF/0,1 M HNO_3 : $34,4 \pm 2,2$ mL/g und
 in 0,005 M HF/0,1 M HNO_3 : $22,5 \pm 1,2$ mL/g.

Sie liegen damit etwas höher als die mit der Dreisäulentechnik ermittelten K_d -Werte. Die Werte, die mit der Dreisäulentechnik erhalten werden, haben aber einen geringeren

systematischen Fehler (hier nicht quantifiziert; die obrigen Fehlerangaben beziehen sich nur auf den statistischen Fehler), da bei ARCA die Sorbensphase a priori nicht gemessen werden kann und z.B. mit der höhermolekularen Stripplösung ein Nachlösen vom Schieber möglich ist (Kapitel 6.5). Diese systematischen Mängel sind prinzipiell bei Mehssäulenexperimenten durch Tracerzugaben ausgeschlossen. Die Vollständigkeit des Strippens der Säule D (Fraktion A_D) wurde in diesen Experimenten zum Beispiel durch nachträgliches Messen dieser Säulen mittels γ -Spektroskopie sichergestellt.

7.3 Experimente mit Rutherfordium-261

Ein Teil der früheren Arbeiten zur wässrigen Chemie von Rutherfordium (Element 104) wurden bereits in den Kapiteln 2.4 und 2.8 zusammengefasst.

Die in der Arbeitsgruppe erarbeiteten Daten, die in einer ersten Publikation von Strub et al. [Str00] und in einer weiteren Publikation von Kronenberg et al. [Kro01] veröffentlicht wurden, zeigen in dem System variabler HF-Konzentrationen in 0,1 M HNO_3 und reinen HF-Konzentrationen neue Erkenntnisse über die wässrige Chemie von Rutherfordium. Diese sollen im folgenden diskutiert und anhand der durchgeführten ersten Dreisäulenexperimente mit Rutherfordium in denselben Lösungen verifiziert werden.

Für die Interpretation der Ergebnisse in verschiedenen Lösungen ist die Kenntnis der freien Fluoridionenkonzentration von Bedeutung (siehe Kapitel 3.4).

7.3.1 Freie Fluoridionenkonzentration

Die freien Fluoridionenkonzentrationen der in den Experimenten eingesetzten Lösungen wurden mit einer fluoridionensensitiven Elektrode (Typ Ingold/120/S7) gemessen. Die Elektrode ist nur für das Fluoridion ($r_i = 1,33 \text{ \AA}$) sensitiv, da die Ionengröße von HF_2^- ($r_i = 1,72 \text{ \AA}$) der von Chloridionen ($r_i = 1,81 \text{ \AA}$) entspricht und diese die Messung von Fluorid auch bei Anwesenheit von Chlorid nicht stören.

Nach der Kalibrierung mit NaF-Standardlösungen wurde auf der Grundlage der Arbeiten von Hudis und Wahl [Hud53], Bottari und Ciavatta [Bot65] und Vanderborgh [Van68] bei 25 °C gemessen.

Der experimentelle Fehler bei der Bestimmung von Fluoridionenkonzentrationen mit der verwendeten ionensensitiven Elektrode (ISE) betrug auch bei zeitlich auseinander liegenden Wiederholungen der Messung nicht mehr als $\pm 5 \text{ mV}$. Dies entspricht 20% in der Fluoridionenkonzentration. Die gemessenen Konzentrationen sind damit gut reproduzierbar und in keinem Fall um Größenordnungen verschieden.

Tabelle 23 enthält die für die Interpretation der Sorptionsdaten in gemischten HF-Lösungen mit 0,1 M HNO_3 geltenden Fluoridkonzentrationen und pH-Werte. Diese wurden mittels numerischer Näherung von Strub [Str00a] berechnet und mit einer fluoridsensitiven Elektrode gemessen. Für die spätere Diskussion werden nur die experimentell ermittelten Werte weiter verwendet, da die numerisch ermittelten Werte um den Faktor 2 bis 3 von den experimentellen Werten abweichen. Der pH-Wert ergibt sich nach den beiden Deprotonierungsschritten (Kapitel 3.4) aus der Summe von Fluorid- und HF_2^- -Konzentration bzw. der H^+ -Konzentration der vollständig dissoziierten HNO_3 (0,1 mol/L). Der pH-Wert wurde zusätzlich experimentell ermittelt.

[HF] ₀	[HNO ₃]	[F] _{calc.}	[F] _{Ionenselekt. Elektrode}	pH
10 ⁻⁴	0,1		3,26*10 ⁻⁶	1,00
5*10 ⁻⁴	0,1		1,35*10 ⁻⁵	1,00
5*10 ⁻³	0,1		1,14*10 ⁻⁴	1,00
0,01	0,1	1,06*10 ⁻⁴	2,32*10 ⁻⁴	1,00
0,05	0,1	5,24*10 ⁻⁴	1,25*10 ⁻³	1,00
0,1	0,1		2,37*10 ⁻³	0,98
0,5	0,1	4,62*10 ⁻³	8,45*10 ⁻³	0,94
1	0,1	7,75*10 ⁻³	1,23*10 ⁻²	0,86

Tab. 23: Experimentelle und berechnete (calc.) Werte für Fluoridionenkonzentrationen und pH-Werte in HF-Lösungen verschiedener Konzentrationen mit 0,1 M HNO₃

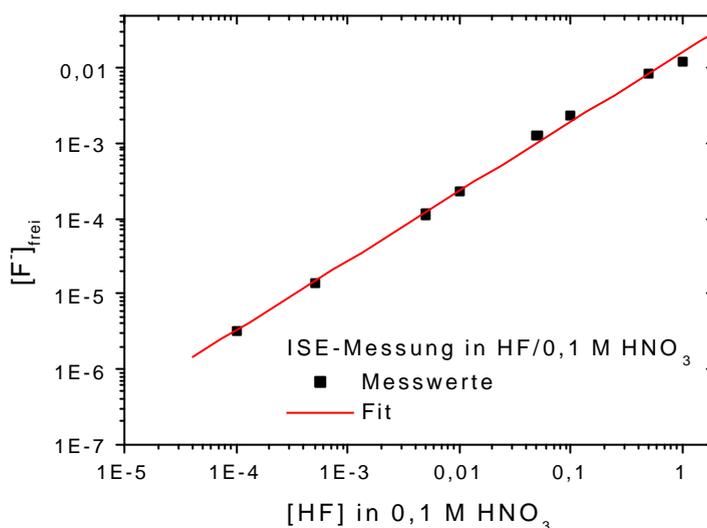


Abb. 51: Freie Fluoridionenkonzentration in Lösungen von HF in 0,1 M HNO₃

Die Abbildung 51 zeigt die Abhängigkeit der freien Fluoridionenkonzentration von der HF-Konzentration [HF]₀ in 0,1 M HNO₃. Die Ausgleichsgerade an die Messwerte wurde für Interpolationen genutzt.

Tabelle 24 enthält die experimentell ermittelten Fluoridionenkonzentrationen und pH-Werte für die verwendeten reinen HF-Lösungen.

[HF] ₀ / mol/L	[F] _{Ionenselekt. Elektrode}	pH
10 ⁻⁵	4,9*10 ⁻⁶	4,91
10 ⁻⁴	5,6*10 ⁻⁵	4,06
10 ⁻³	9,6*10 ⁻⁴	3,30
5*10 ⁻³	1,5*10 ⁻³	2,86
10 ⁻²	3,6*10 ⁻³	2,71
5*10 ⁻²	6,2*10 ⁻³	2,41
0,1	8,4*10 ⁻³	-

Tab. 24: Experimentelle Werte (mit der ISE gemessen) für Fluoridionenkonzentrationen und pH-Wert in reinen HF-Lösungen verschiedener Konzentration (ohne HNO₃)

Abbildung 52 zeigt diese Abhängigkeit graphisch, wobei die experimentellen Werte der Ionensensitiven Elektrode (ISE) und die numerischen Lösungen angegeben sind. Beide zeigen den Einfluss zunehmender HF-Konzentration auf die Bildung von HF₂⁻ (entsprechend Gleichung (5) in Kapitel 3.4). Auch in konzentrierteren Lösungen von Flusssäure

steigt demnach die freie Fluoridionenkonzentrationen nicht wesentlich an, da die zunehmende Menge an HF auch zunehmend Fluoridionen als HF_2^- bindet (Gleichgewichtskonstante für die Bildung von HF_2^- nach Gleichung (5) in Kapitel 3.4 wesentlich größer als für Dissoziationsschritt der HF nach Gleichung (4) in Kapitel 3.4).

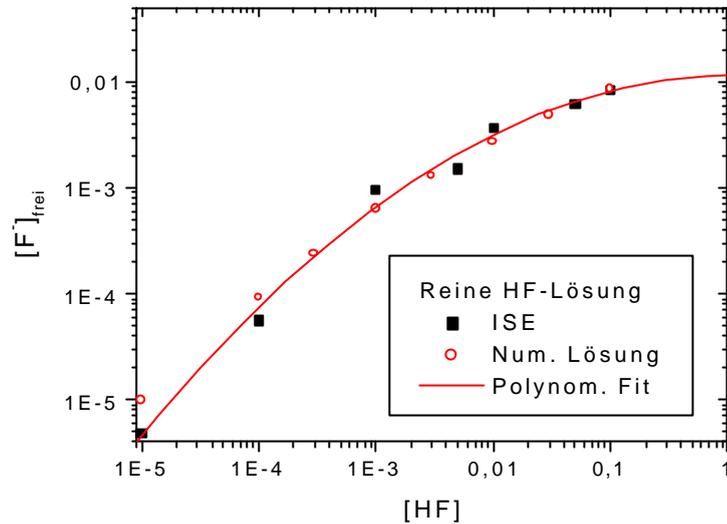


Abb. 52: Freie Fluoridionenkonzentration in Lösungen reiner Flusssäure

Für die Interpretation von K_d -Werten, die für Rutherfordium mit ARCA bestimmt worden sind, wurden auch die Fluoridionenkonzentrationen der in der folgenden Tabelle 25 zusammengestellten Lösungen ebenfalls experimentell bestimmt.

[HF] ₀ in mol/L	[HNO ₃]	[F ⁻] _{ionenselekt. Elektrode}
0,01	0,01	$9,2 \cdot 10^{-4}$
0,05	0,01	$2,9 \cdot 10^{-3}$
0,5	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
0,5	10^{-2}	$1,1 \cdot 10^{-2}$
0,5	$3 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$

Tab. 25: Experimentelle Werte für Fluoridionenkonzentrationen und pH-Werte in HF/HNO₃-Lösungen verschiedener Konzentration

Für Lösungen mit 0,5 M HF/ x M HNO₃ wurden K_d -Werte für Rutherfordium ermittelt, um durch die Variation des Gegenions Nitrat die Ladung des Komplexes zu bestimmen (Kapitel 7.3.2). Es zeigt sich, dass bei dieser hohen HF-Konzentration keine sehr starke Änderung der Fluoridionenkonzentration durch die Änderung der HNO₃-Konzentration eintritt. Dies ist bei geringeren HF-Konzentrationen (siehe Beispiel der 0,005 M HF in Kapitel 3.4, Tabelle 9) wesentlich signifikanter. Dort änderte sich bei gleicher Konzentrationserhöhung der HNO₃ die Fluoridkonzentration um den Faktor von mehr als 6. Eine Bestimmung der Ionenladung bei so starker Änderung der Konzentration der Komplexionen scheint nicht sinnvoll.

7.3.2 Ergebnisse zur wässrigen Chemie von Rutherfordium mit ARCA

Durch Experimente zur wässrigen Chemie von Seaborgium in $5 \cdot 10^{-4}$ M HF / 0,1 M HNO_3 mit ARCA [Scä97] initiiert, sollte untersucht werden, ab welcher HF-Konzentration in 0,1 M HNO_3 Rutherfordium nicht mehr von Kationenaustauschern sorbiert wird. Der Vergleich der dabei gefundenen K_d -Werte für Rutherfordium [Str00] mit den K_d -Werten der Homologen Zr, Hf und Th, die im Rahmen dieser Arbeit durch Batchexperimente bestimmt worden sind, zeigt ein differenziertes Verhalten von Rutherfordium zu seinen Homologen Zirkonium, Hafnium und Thorium (Abbildung 53).

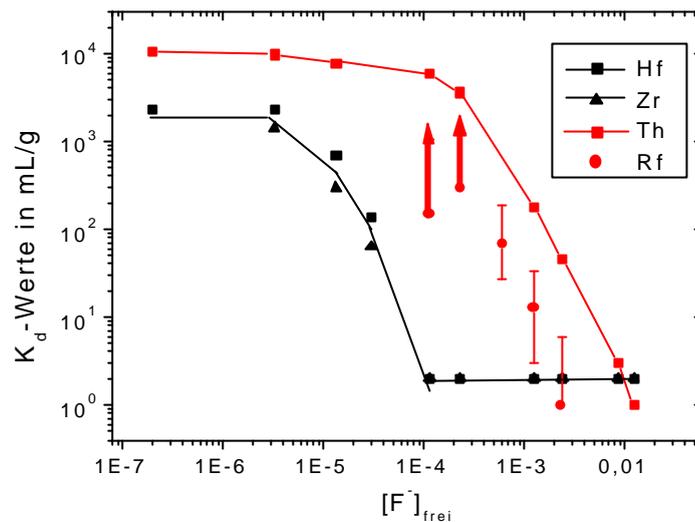


Abb. 53: Verhalten von Zr, Hf und Th am Kationenaustauscher DOWEX 50WX8 in Abhängigkeit von der freien Fluoridionenkonzentration

Abbildung 53 zeigt das Verhalten von trägerfreiem Hf, Zr und Th am Kationenaustauscher DOWEX 50WX8 in Abhängigkeit von der freien Fluoridionenkonzentration: Die Sorption von Zr und Hf nimmt ab einer Fluoridionenkonzentration von $3 \cdot 10^{-6}$ M ab. Dies entspricht bei Lösungen von HF mit 0,1 M HNO_3 einer eingesetzten HF-Konzentration von $[\text{HF}]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ M. Bei reiner HF-Lösung entspricht dies einer Lösung von weniger als $1 \cdot 10^{-5}$ M HF, d.h. in reiner HF-Lösung ist deshalb keine Sorption am Kationenaustauscher bis herab zu 10^{-5} M HF zu beobachten.

Aus der Spezies-Verteilung in der folgenden Abbildung 54, die aus den in Tabelle 5 (Kapitel 3.1) angegebenen Gleichgewichtskonstanten erstellt wurde, ist ersichtlich, dass ab einer Fluoridionenkonzentration von etwa 10^{-6} M tatsächlich die kationischen Spezies von Zr und Hf langsam komplett verschwinden. Der Anteil von neutralen Spezies (in Abbildung 54 nicht dargestellt) nimmt zu, gleichzeitig bilden sich aber bereits anionische Spezies.

Die Spezies-Verteilung in der Abbildung 54 gibt ebenfalls sehr genau diese Entwicklung für Thorium wieder. Hier verschwinden die kationischen Spezies erst bei höheren Fluoridionenkonzentrationen von über 10^{-4} M.

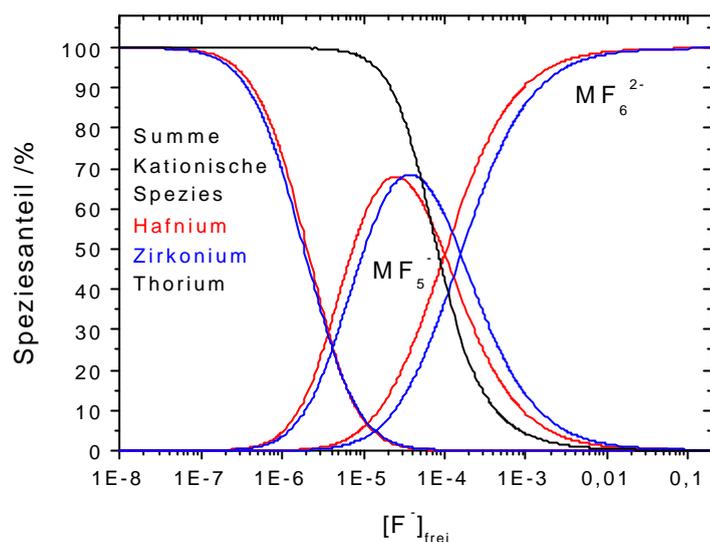


Abb. 54: Speziesverteilung für Zr, Hf und Th in Abhängigkeit von der freien Fluoridionenkonzentration

Wie die Abbildung 53 zeigt, stimmen die K_d -Werte für Rutherfordium, die mit Aminex A6 an ARCA bestimmt worden sind, auch im Rahmen der Fehler weder mit denen für Hafnium/Zirkonium, noch mit denen von Thorium überein. Sie liegen vielmehr in der Mitte beider Kurven. Das von Strub [Str00a] postulierte thoriumähnliche Verhalten von Rf ist auf einen experimentellen Fehler bei der Bestimmung der K_d -Werte für Th zurückzuführen und kann nicht bestätigt werden. Die in [Str00a] dargestellten K_d -Werte für Thorium wurden am DOWEX 50WX16 gemessen, während alle anderen Daten mit DOWEX 50WX8 ermittelt wurden. Thorium hat aber eine hohe Sensitivität auf den Vernetzungsgrad des Ionenaustauschers. Von Harzen mit hohem Crosslinker-Gehalt wird Thorium stärker sorbiert (Kapitel 3.1).

Eine eventuelle Thorium-Ähnlichkeit könnte durch das spezifische Verhalten von Thorium in hochkonzentrierten HNO_3 -Lösungen an Anionenaustauschern verifiziert werden (Kapitel 3.1). Diese Idee wurde von den japanischen Kooperationspartnern bereits aufgegriffen. Erste Ergebnisse in 8 M HNO_3 zeigen für Rutherfordium keine Sorption an Anionenaustauschern vom DOWEX 1X8-Typ, wie dies bei Thorium der Fall ist [Hab01]. Vier Ereignisse von Rutherfordium wurden in der ersten Fraktion detektiert. Somit erfährt Rutherfordium offensichtlich wie Zirkonium und Hafnium keine merkliche Retention auf der Chromatographiesäule.

Abbildung 55 zeigt das Verhalten von trägerfreiem Zr, Hf und Th am Anionenaustauscher DOWEX 1X8 (in der Fluoridform) in Abhängigkeit von der HF-Konzentration in 0,1 M HNO_3 . Die Daten stimmen ebenfalls gut mit den Abbildungen für die Speziesverteilungen überein (Abbildungen für Hafnium und Thorium in Abbildung 57 und 58 weiter unten).

Bei etwa $[\text{HF}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ M in 0,1 M HNO_3 (entspricht einer freien Fluoridionenkonzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ M) zeigt die Speziesverteilung etwa 50% einfach negativ und 50% zweifach negativ geladene Anionen. Hier zeigt sich die einsetzende Sorption auch am Anionenaustauscher. Bei etwa $[\text{HF}]_0 = 0,1$ M in 0,1 M HNO_3 (entspricht $[\text{F}^-]_{\text{frei}} = 2 \cdot 10^{-3}$) liegt alles Hafnium vollständig als HfF_6^{2-} vor (Abbildung 57).

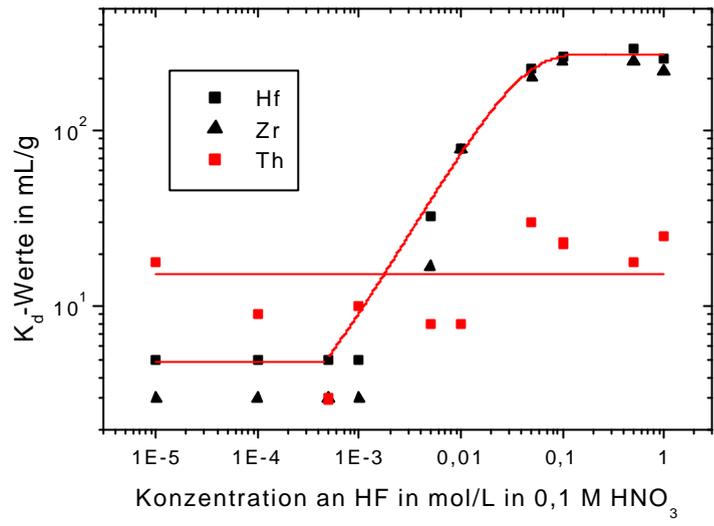


Abb. 55: Verhalten von Zr, Hf und Th am Anionenaustauscher DOWEX 1X8 in Abhängigkeit von der Konzentration an HF in 0,1 M HNO₃

Von Thorium sind keine anionischen Fluoridkomplexe bekannt [Dod49, Eye55, Bus65]. Die in der Abbildung bei höheren Fluoridkonzentrationen auftretenden K_d -Werte für Thorium von etwa 20 mL/g sind durch große statistische Meßunsicherheiten (bei Einsatz von geringen Aktivitäten) begründet. Es findet keine echte Sorption am Anionenaustauscher statt. Dies zeigt sich in der folgenden Abbildung 56 noch ausgeprägter. Trägerfreies ^{234}Th zeigt unter diesen Bedingungen bei höheren Fluoridkonzentrationen ($[\text{F}]_{\text{frei}} > 0,01 \text{ M}$) eine Sorption am Anionenaustauscher mit K_d -Werten von etwa 100 mL/g. Dies muss aber als ein experimenteller Fehler interpretiert werden, der möglicherweise durch das extrem geringe Löslichkeitsprodukt (mit $L=10^{-28,3} \text{ mol}^5/\text{L}^5$) von ThF_4 verursacht wird. Die K_d -Werte für Thorium in der Abbildung 56 sollten auch bei höheren Fluoridionenkonzentrationen unverändert bei etwa 3 mL/g liegen.

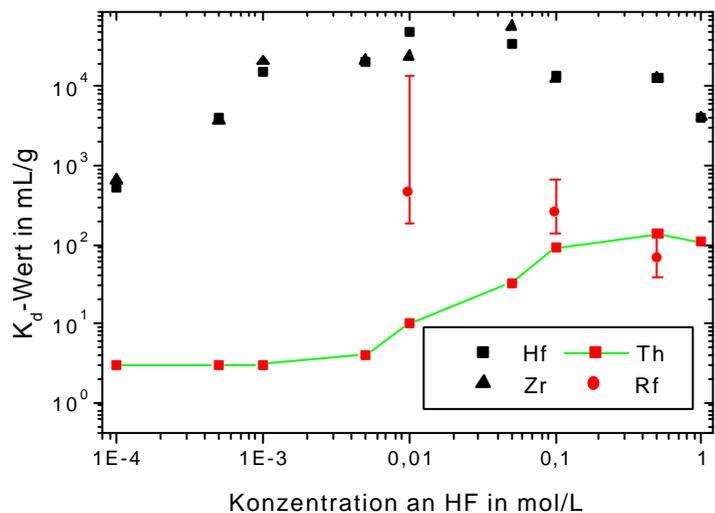


Abb. 56: Verhalten von Zr, Hf, Th und Rf am Anionenaustauscher DOWEX 1X8 in Abhängigkeit von der Konzentration an HF (in Abwesenheit von HNO₃)

Die Schwierigkeit, K_d -Werte für Thorium bei extrem geringen Metallionenkonzentrationen zu messen, könnte nur mit online produzierten, kurzlebigen Thoriumisotopen und ARCA umgangen werden. Hierfür bieten sich aber leider keine geeigneten Target-Projektile-Kombinationen.

Abbildung 56 zeigt das Verhalten von trägerfreiem Hf, Zr und Th an DOWEX 1X8 (in der Fluoridform) in Abhängigkeit von der Konzentration an Fluorwasserstoffsäure. Es zeigt sich, dass bereits bei niedrigen HF-Konzentrationen ausreichend hohe freie Fluoridionenkonzentrationen erreicht werden, um Hf und Zr als Anionen zu sorbieren.

Die mit ARCA bestimmten K_d -Werte für online mitproduziertes Hafnium sind in [Str00a] deutlich geringer. Dies liegt daran, dass mit ARCA K_d -Werte von >600 mL/g wegen Verschleppungen von Aktivität (Kontaminationen) von der ersten Aufgabe- in die zweite Strippfraktion nur sehr schwer zu messen sind (Kapitel 6.5).

Damit würden die K_d -Werte für online produziertes Rutherfordium auch im reinem HF-System zwischen denen von Hafnium/Zirkonium und Thorium liegen.

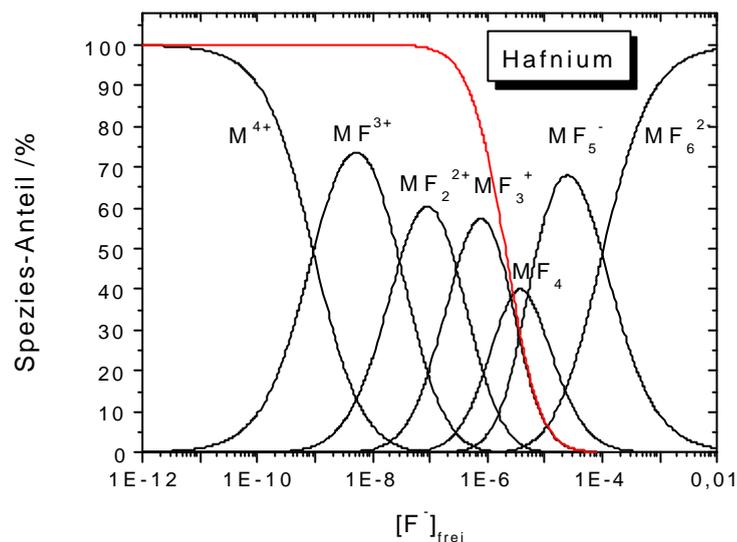


Abb. 57: Speziesverteilung für trägerfreies Hf in Abhängigkeit von der freien Fluoridionenkonzentration

Die Abbildungen 57 und 58 zeigen die Speziesverteilung für trägerfreies Hafnium (Abbildung 57) und trägerfreies Thorium (Abbildung 58) in Abhängigkeit von der freien Fluoridionenkonzentration. Mit zunehmender Fluoridkonzentration nimmt zuerst der Anteil an M^{4+} ab und MF^{3+} nimmt zu. Mit weiter steigenden Fluoridkonzentrationen bildet sich MF_2^{2+} , MF_3^+ und schließlich die neutrale Spezies MF_4 . Die Summe der kationischen Spezies ist als rote Kurve eingetragen. Für Thorium wird ab etwa $[F]_{\text{frei}} = 0,001$ M die vollständige Umwandlung in die neutrale Spezies ThF_4 abgeschlossen, während für Hafnium bei etwa $[F]_{\text{frei}} = 0,001$ M die vollständige Umwandlung in HfF_6^{2-} abgeschlossen ist. Bei etwa $[F]_{\text{frei}} = 3 \cdot 10^{-5}$ M liegt Hafnium zu etwa 70% als HfF_5^- vor.

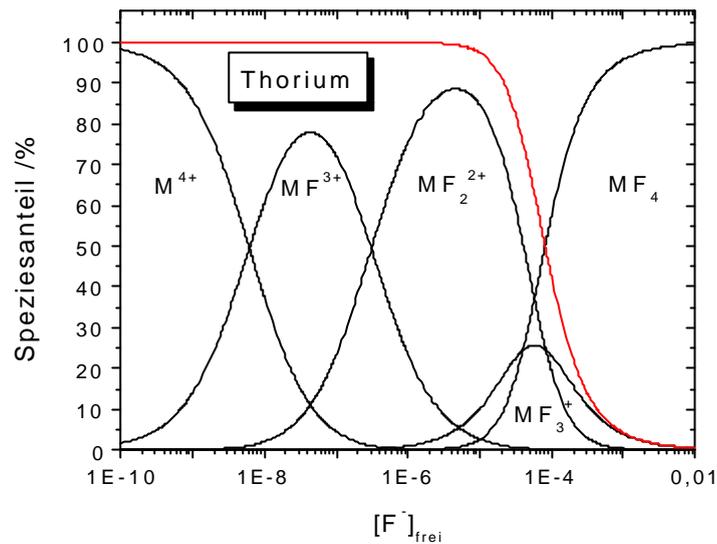


Abb. 58: Speziesverteilung für trägerfreies Th in Abhängigkeit von der freien Fluoridionenkonzentration

Die mit ARCA ermittelten K_d -Werte für Rutherfordium zeigen in Lösungen von HF mit 0,1 M HNO_3 keine Sorption von Rf am Anionenaustauscher bis hinauf zu 1 M HF [Str00]. Obwohl die Konzentration an freien Fluoridionen dabei bis zu 0,01 M ansteigt, bewirkt möglicherweise die hohe Konzentration an Gegenionen (0,1 M NO_3^- und 0,02 M HF_2^-) eine Verdrängung am Anionenaustauscher [Str00]. Strub [Str00a] postuliert eine einsetzende Sorption von Rf im Fluoridsystem erst mit einem Verhältnis der freien Fluoridionen gegenüber der Summe von Nitrat und HF_2^- von etwa 1 und höher.

Tatsächlich wurde, wie die folgende Tabelle zeigt, erst bei deutlich geringeren HNO_3 -Konzentrationen bzw. ohne Zusatz von HNO_3 merkliche Sorption von Rf im System HF am Anionenaustauscher beobachtet. Dies sogar bei niedrigeren Fluoridkonzentrationen.

[HF] / mol/L	[HNO_3] / mol/L	α -Ereignisse Elution- / Strip-Fraktion	$\log K_d$ (Rf)	Fehler + / -	$[\text{F}^-]_{\text{frei}} / ([\text{NO}_3^-] + [\text{HF}_2^-])$
0,5	0,03	12s/12s, 6c	1,70	+0,25/-0,23	0,2
0,5	0,01	12s, 4c/18s, 2c	1,61	+0,23/-0,20	0,4
0,5	0,003	6s, 2c/9s, 4c	1,74	+0,31/-0,28	0,6
0,05	0,01	12s/11s, 2c	1,55	+0,26/-0,25	0,3
0,01	0,01	3s/1s	1,00	+0,70/-1,00	0,1
0,5	-	10s/12s, 7c	1,82	+0,26/-0,24	0,6
0,1	-	5s/19s, 10c	2,41	+0,41/-0,28	4,2
0,01	-	2s/15s, 2c	2,67	+1,47/-0,41	360

Tab. 26: Ergebnisse der Rutherfordium-Experimente mit ARCA. s = a single, c = a-a-Korrelation

Die Quotientenbildung ist jedoch mit einem großen Fehler behaftet, weil die Konzentration an HF_2^- nur mathematisch ermittelt werden kann. Eine Abschätzung derart, dass $[\text{HF}_2^-] = [\text{H}^+] - [\text{NO}_3^-] - [\text{F}^-]$ aus experimentellen Werten der pH-Wertmessung und der Messung mit der Ionensensitiven Elektrode ermittelt werden könnte, hat bereits eine zu große Unsicherheit, als dass dies verwendet werden konnte. Die Annahme wird durch graphische Auftragung der Werte in [Str00a] bestätigt.

Für die Experimente am Anionenaustauscher wurde in dem System HF mit 0,1 M HNO_3 als Stripplösung der Säule von Strub [Str00a] 5 M HNO_3 /0,01 M HF verwendet. Die dabei gefundenen K_d -Werte für online mitproduziertes Hafnium liegen bei Sorption von Hafnium systematisch um den Faktor 2 zu niedrig im Vergleich zu den sehr genau bestimmten K_d -Werten aus Batchexperimenten. Da die K_d -Werte aus dem Verhältnis der beim Passieren der Säule mit der Lösung eluierten Aktivität gegen die beim vollständigen Strippen der Säule eluierten Aktivität berechnet werden, bedeutet dies, dass das Strippen der Säule nicht vollständig erreicht werden konnte. Dies wird verständlich, da die Ionenaustauscherphase unter diesen Bedingungen (Konzentration der verwendeten Lösung für Anionenaustauscher mittleren DVB-Gehaltes) nur eine geringe Quellung hat und wegen des hohen Donnan-Koeffizienten der HNO_3 von 2,3 – 2,4 eine Gesamtkonzentration ($\text{HNO}_3 + \text{AIX-NO}_3$) von etwa 20 - 27 molal aufweist. Das führt zwangsläufig zu kinetischen Problemen bei einem schnellen Elutionsvorgang wie in ARCA und könnte auch die Komplexbildung mit Fluorid in der Ionenaustauscherphase wegen der Nitratkonkurrenz beeinflussen. Bei einer schwächeren Komplexbildung des Rf mit HF sollte die Elution dann sehr schwierig sein.

Für die späteren Experimente wurde deshalb auf 2 M HCl gewechselt. Diese Lösung wurde durch Aufnahme der Elutionskurven von Hafnium mit 0,5 M, 1 M und 2 M HCl über ARCA-Säulen mit Aminex A27 verifiziert. Dazu wurden am Beschleuniger der GSI kurzlebige Hafnium-Isotope produziert (Kapitel 6.5) und Fraktionen nach 10 s, 20 s, 30 s, 40 s genommen und γ -spektroskopisch gemessen. Die integrale Elutionskurve zeigte bereits bei 1 M HCl eine vollständige Elution nach 20s; eine weitere Fraktion danach eluierte keine weitere Aktivität.

Die K_d -Werte für Rf wurden an verschiedenen Austauschern gemessen, die aber gleiche Funktionalisierungen und gleiche Nitratselektivitäten aufweisen (Kapitel 6.2). Die Werte in HF/0,1 M HNO_3 wurden mit Riedel-de Haën-Harz für die HPLC gemessen, später wurde Aminex A27 verwendet. Das Verhalten von Rutherfordium ähnelt auch in dem System ohne HNO_3 wiederum weder Thorium noch Zirkonium/Hafnium. Die theoretische Interpretation dessen steht noch aus. Dazu wird Pershina [Per00] die Bildungsenthalpien von Rutherfordium zu Nitrat bzw. zu Fluorid vergleichen, und versuchen die Konkurrenz des Ions RfF_5^- mit dem Nitration an der Bindung des Ionenaustauschers nach:



zu modellieren.

7.3.3 Dreisäulenexperimente mit Rutherfordium-261

Nach den erfolgreichen Einsätzen der Dreisäulenteknik mit kurzlebigen Wolfram- und Hafniumisotopen (Kapitel 7.1 und 7.2) wurden zwei Experimente mit Rutherfordium durchgeführt. Hier bot sich einmal die Möglichkeit, bei geringen Ereignisraten die Grenzen der Detektion durch Spektroskopie nach Probenpräparation zu studieren. Darüber hinaus bestand die Möglichkeit des direkten Vergleichs mit offline Daten von ARCA in den gewählten Konzentrationen. Somit konnten K_d -Werte von ARCA verifiziert werden, da hier eine prinzipiell andere Methode zur K_d -Wert-Bestimmung genutzt wurde.

Das Isotop ^{261}Rf zerfällt mit einer Halbwertszeit von 78^{+11}_{-6} s [Kad96] zu > 80% unter Aussendung eines α -Teilchens in ^{257}No , welches seinerseits durch α -Zerfall mit einer Halbwertszeit von 25 s in ^{253}Fm zerfällt. ^{253}Fm bildet zu 88% durch Elektroneinfang ^{253}Es , welches mit einer Halbwertszeit von 20,47 d [Pop99] fast vollständig durch α -Zerfall ($8,9 \cdot 10^{-6}$ % Spontanspaltung) zerfällt.

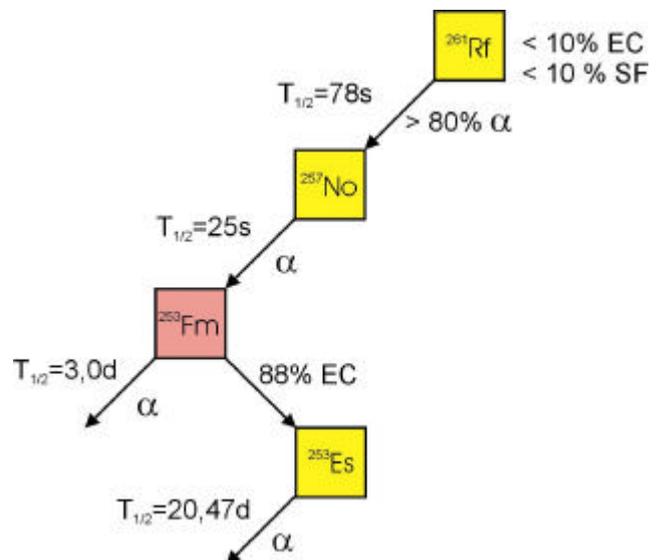


Abbildung 59: Zerfallskette für ^{261}Rf

Da die Zerfallsprodukte des ^{261}Rf typische kationenbildende Elemente sind, lassen sich relativ leicht Bedingungen finden, bei denen diese an einer Kationenaustauschersäule (Filtersäule) vollständig zurückgehalten werden, um eine Rutherfordium-Fraktion zu erhalten, deren Retentionszeit an einer Anionenaustauschersäule über die Nachbildung der Zerfallsprodukte untersucht werden kann. Die während der Retentionszeit durch Zerfall von ^{261}Rf gebildeten Actiniden werden dann mit denselben hohen K_d -Werten wie für die Filtersäule an einer dritten Kationenaustauschersäule zurückgehalten, die keine merkliche Retentionszeit für Rutherfordium aufweist. Während der Retentionszeit nicht zerfallenes Rf sammelt sich damit in Fraktion A_E . Nach einer längeren Akkumulationszeit lässt sich die Verteilung von ^{253}Es auf die beiden Fraktionen A_D und A_E nach Probenpräparation α -spektrometrisch messen.

In Vorbereitung auf die Strahlzeit wurden in Batchexperimenten und in Säulenversuchen K_d -Werte für die Homologen von Rutherfordium und dessen Zerfallsprodukte bestimmt. Diese wurden mit trägerfreiem ^{175}Hf und $^{88,89}\text{Zr}$, trägerfreiem und neutronenaktiviertem $^{233,234}\text{Th}$, mit neutronenaktiviertem ^{160}Tb und mit trägerfreiem ^{241}Am bestimmt (Kapitel

6.1). Die K_d -Werte von Hafnium wurden darüber hinaus auch mit online produziertem trägerfreiem Hafnium mit der ARCA gemessen. Diese Werte sind für die beiden Konzentrationen an HF bzw. HF/HNO₃, die im Experiment verwendet wurden, in der folgenden Tabelle 27 angegeben.

	0,5 M HF / 0,1 M HNO ₃	0,01 M HF
Kationenaustauscher (Säule F und D)	K_d (Hf) < 3 K_d (Th) < 3	< 3 < 3
	K_d (Fm) = 700 *) K_d (Tb, Am) = 800 K_d (Sr) >10 ⁴	K_d (Tb, Am) = 3 * 10 ⁴ K_d (Sr) > 10 ⁴
Anionenaustauscher (Säule C)	K_d (Hf) = 280 K_d (Th) = 10 K_d (Sr) < 1 K_d (Rf) = 8 ⁺² / ₋₈ (**)	>10 ⁵ 10 <1 468 ^{+∞} ₋₂₈₆ (**)
	K_d (Tb, Am) = 50	< 3

Tab. 27: K_d -Werte der Homologen von Rutherfordium und dessen Zerfallsprodukte
*) (Kapitel 6.7.2) **) bestimmt mit ARCA

Für das in der Zerfallskette des ²⁶¹Rf auftretende kurzlebige ²⁵⁷No wurde Sr²⁺ als Modellelement [Sil74] verwandt. Dafür stand neutronenaktiviertes ^{87m}Sr zur Verfügung (Kapitel 6.1.9) Die in Säulenexperimenten bestimmten K_d -Werte für Sr zeigen, dass es – insbesondere unter Berücksichtigung der kurzen Halbwertszeit von ²⁵⁷No – innerhalb seiner Lebensdauer nicht durch die Säulen durchbrechen kann. In beiden Lösungen wird ein K_d -Wert von >10⁴ mL/g erreicht.

Das erste Experiment mit einer Lösung von 0,5 M HF/ 0,1 M HNO₃ sollte das mit ARCA gemessene Verhalten verifizieren, dass die K_d -Werte für Rutherfordium bei hohen HF-Konzentrationen in 0,1 M HNO₃ am Anionenaustauscher gegenüber niedrigen HF-Konzentrationen unverändert niedrig sind und keine Sorption zeigen, während die Homologen Hafnium und Zirkonium bei höheren HF-Konzentrationen am Anionenaustauscher sorbieren (Kapitel 7.3.2).

Der von unserer Arbeitsgruppe mit ARCA bestimmte K_d -Wert für Rutherfordium an Anionenaustauscherharzen der Firma Biorad und Riedel-de Haën in 0,5 M HF/0,1 M HNO₃ beträgt 8 ⁺²/₋₈ mL/g. Sein Homologes zeigt in ARCA-Experimenten mit online produziertem Hafnium einen K_d -Wert von <3 mL/g. Dieser scheint wegen der höheren Messgenauigkeit (höhere Ereignisrate) genauer zu sein.

Die Harzeinwaage für die Chromatographiesäule C bei einem so geringen K_d -Wert lässt sich nur annähern, da praktisch keine Sorption stattfindet. Die Harzmenge wurde so gewählt, dass bereits ein K_d -Wert von 10 mL/g eine messbare Ereignisrate von 10 % der zu erwartenden Gesamtaktivität in der Fraktion A_D (während der Retention zerfallener Anteil) gezeigt hätte.

Das zweite Experiment mit 0,01 M HF wurde dadurch motiviert, dass der Einfluss von HNO₃ auf das Verhalten von Rf am Anionenaustauscher näher untersucht werden sollte. Die K_d -Wert-Bestimmung mit ARCA zeigte erstmals im kurz zuvor durchgeführten Experiment bei Verwendung von reinen HF-Lösungen (ohne HNO₃) eine Sorption von Rutherfordium am Anionenaustauscher. Die bei dem zweiten Dreisäulenexperiment gewählte HF-Konzentration war deutlich niedriger als die für das erste Experiment, dennoch wurde bei Bestätigung der ARCA-Resultate ein hoher K_d -Wert von etwa

300 mL/g erwartet. Ein genauer K_d -Wert war zum Zeitpunkt des Experiments nicht bekannt.

Es wurden in einer Strahlzeit am Paul-Scherrer-Institut (PSI, Villigen, Schweiz) zwei Experimente mit ^{261}Rf unter Verwendung der Mehrsäulentechnik durchgeführt. Dafür standen jeweils 3 Shifts (24 Stunden) reine Experimentierzeit zur Verfügung. Die erwartete Produktionsrate an ^{261}Rf bei einem Strahlstrom von etwa $2,1 \mu\text{A}_{\text{el. O}^{5+}}$ und einem Target von $730 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Curium ergibt in der verwendeten Kernreaktion



bei einer Projektilenergie von 100 MeV im Target und mit einem Wirkungsquerschnitt von 5 nb [Ghi70] etwa 2000 Atome ^{261}Rf in 24 Stunden. Mit einer Ausbeute des Gasjet-Transportsystems von etwa 50% bei 2 L/min Helium (Kapitel 5.1) und einer gemessenen mittleren Ausbeute der Auflösung der KCl-Partikel in dem Entgaser von 73 % kann bei einer 2π - α -Messung (30% Detektorefficiency) und einer Messzeit von 3 Halbwertszeiten mit 117 Ereignissen von ^{253}Es (ohne Berücksichtigung der chemischen Ausbeute) im α -Spektrum gerechnet werden. Diese verteilen sich dann auf beide Fraktionen.

Das verwendete Curiumtarget enthält zusätzlich 10% Gadolinium⁵, um simultan kurzlebige Hafniumisotope mitzuproduzieren. Dies ermöglicht eine online Messung der Entgaser- und Transportausbeuten.

Das am PSI installierte Gasjet-Transportsystem hat eine Länge von 50 m von der Targetkammer bis zur Apparatur, bei einem Kapillardurchmesser von 2 mm. Damit war es möglich, (bei einem Druck in der Targetkammer von bis zu 1,78 bar) einen Gasfluss von 1,6 – 1,7 L/min Helium zu realisieren. Dieser Fluss wird durch einen Grenzwert für den Druck in der Targetkammer von 1,80 bar beschränkt.

Die mit dem KCl-Gasjet von der Targetkammer angelieferten Reaktionsprodukte wurden in dem in Kapitel 4.4 beschriebenen Entgasersystem in die wässrige Phase überführt. Der verwendete Experimentaufbau wurde in Kapitel 5.3.1 dargestellt und die Totvolumina im Detail diskutiert.

Experimentdurchführung

Für das Experiment mit 0,5 M HF/0,1 M HNO₃ wurden Säulen mit jeweils 330 mg Kationenaustauscher DOWEX 50WX8 (in der Körnung <400 mesh) für die Säulen F und D verwendet. Diese wurden alle 3 Stunden durch neue Säulen ersetzt. Dies sollte sicherstellen, dass Actiniden nicht durchbrechen. Die Chromatographiesäule C wurde mit 50 mg Anionenaustauscher DOWEX 1X8 (200 bis 400 mesh) gefüllt. Diese Säule muss praktisch nicht gewechselt werden. Die Austauschermenge in der Säule C war so bemessen, dass ein K_d -Wert von 10 mL/g bereits eine messbare Aktivität an ^{253}Es (10% der Gesamtaktivität in Fraktion A_D) bewirkt hätte.

⁵ Isotopenzusammensetzung: 26,2% Gd-152; 9,8% Gd-154; 22,3% Gd-155; 16,5% Gd-156; 8,3% Gd-157; 10,2% Gd-158; 6,7% Gd-160

Wie die Tabelle 27 zeigt, haben die Actiniden bei 0,5 M HF/0,1 M HNO₃ eine merkliche Verweilzeit auf der Anionenaustauschersäule C, so dass diese mit aufgearbeitet werden musste, um die Verteilung zwischen den Fraktionen A_D und A_E exakt wiederzugeben.

Für das Experiment mit 0,01 M HF reichte eine Menge von 68 mg Kationenaustauscher (DOWEX 50WX8, < 400 mesh) für die Säulen F und D, da die K_d-Werte für Actiniden hier noch >10⁴ mL/g betragen. Diese Säulen wurden für 4 Stunden ununterbrochenem Betrieb genutzt, bevor sie gewechselt wurden. Dies war sehr konservativ bemessen, da zum Zeitpunkt des Experiments die exakten K_d-Werte für die Actiniden in dem System noch nicht experimentell bestimmt waren. Wie oben beschrieben, wurde das Experiment kurzfristig durch überraschende Ergebnisse von ARCA in diesem System durchgeführt. Die Chromatographiesäule C wurde mit 17 mg Anionenaustauscher (DOWEX 1X8, 200-400 mesh) gefüllt. Der K_d-Wert für Rutherfordium war zu Beginn des Experiments nicht genau bekannt. Die Experimente mit ARCA zeigten aber eine deutliche Sorption von Rf am Anionenaustauscher in diesem System. So wurde eine möglichst geringe Menge an Anionenaustauscher in die Chromatographiesäule gefüllt, um hohe K_d-Werte messen zu können.

Während der Experimente wurde bei jedem Säulenwechsel die aktuelle Entgaser- ausbeute an online mitproduziertem kurzlebigen Hafniumisotopen, vor allem ¹⁶⁵Hf (T_{1/2} = 76 s [TOI99]) vor Säule F γ -spektrometrisch bestimmt. Da dieses Isotop eine ähnliche Halbwertszeit wie das zu untersuchende Rf-Isotop hat und die Lösung genau vor Säule F aus dem System entnommen wurde, entsprach das sehr genau der zu erwartenden Ausbeute an Rutherfordium, die für das Dreisäulensystem zur Verfügung stand. Die Ausbeute schwankte während der beiden Experimente zwischen 55 und 90 % gegenüber einem Direktcatch. Im Mittel lag sie bei 73%.

Das Experiment mit 0,01 M HF lief 24 Stunden. Dabei wurden 1292 mL Lösung (im weiteren Fraktion A_{E1} genannt) in Messzylindern gesammelt. Dies entspricht einem durchschnittlichen Fluss V von 0,891 mL/min. Diese Flussbestimmung wurde mehrfach, mindestens jedoch alle 4 Stunden, notiert und am Ende des Experiments gemittelt. Die während des Sammelns der Lösung auftretenden Fluss-Schwankungen betragen maximal 3%.

Das System mit 0,5 M HF / 0,1 M HNO₃ wurde für 24,75 Stunden betrieben. Dabei wurden 1386 mL Lösung (im weiteren Fraktion A_{E2} genannt) gesammelt. Das entspricht einem durchschnittlichen Fluss V von 0,933 mL/min. Schwankungen in der Flussrate wurden bis maximal 2% beobachtet.

Aufarbeitung der Fraktionen und Elektroplating

Die Lösungen (Fraktion A_E) wurden mit 10 μ L ²⁴¹Am-Tracerlösung (entspricht 6 mBq) getracert und die Aktivität über eine 60x4 mm Kationenaustauschersäule (DOWEX 50WX8, < 400 mesh) angereichert (bei der Lösung mit 0,01 M HF ohne und bei der Lösung mit 0,5 M HF/0,1 M HNO₃ nach Neutralisation mittels NaOH auf einen pH-Wert von 3). Die K_d-Werte für die Actiniden wurden zuvor mit ²⁴¹Am zu > 10⁴ ml/g bestimmt, was eine ausreichende Rückhaltung während der Elution über diese Kationenaustauschersäulen gewährleistete. Durch den Zusatz von Tracer war eine zusätzliche Kontrolle möglich, dass die Actiniden nicht durch die Säule durchbrechen.

Über diese für die Aufarbeitung verwendeten Säulen wurden zuvor mehrere Nächte 6 M HCl und 0,1 M HCl gepumpt und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Diese Prozedur spült kleinere Harzpartikel aus der Säule, die sonst mit dem Eluat ausgespült werden könnten und das molecular plating stören (Kapitel 6.8).

Die Elution durch die Säule wurde mit einer Flussrate von 2 mL/min durchgeführt. Danach wurde mit 10 mL Wasser und anschließend 8 mL 1 M HCl gewaschen, um insbesondere das Fluorid und das Natrium zu entfernen. Anschließend wurde die Säule mit 20 mL 6 M HNO₃ bei einer Flussrate von 0,2 mL/min gestrippt.

Die Säulen D (Fraktion A_D) wurden zuerst mit jeweils 1 mL Wasser bei einer Flussrate von 1 mL/min gewaschen und die Aktivität mit 5 M HNO₃ bei einer Flussrate von 0,5 mL/min gestrippt. Der zuvor mit ²⁴¹Am in Batch-, als auch in Säulenexperimenten bestimmte K_d-Wert bei dieser HNO₃-Konzentration liegt bei < 5 mL/g, so dass eine vollständige Elution mit 5 mL 5 M HNO₃ für die mit 68 mg gefüllten Säulen und mit 18 mL 5 M HNO₃ für die mit 330 mg gefüllten Säulen gewährleistet ist. Die Tracerzugabe von ebenfalls 10 µL (6 mBq) ²⁴¹Am erfolgte deshalb erst nach dem Strippen der Säulen.

Mit ausgetragene kleine Harzpartikel wurden durch einen Spritzenfilter (PTFE-Membran, 0,45 µm Porengröße) abgetrennt und die Lösung wurde anschließend einer Eisenabtrennung zugeführt. Kleinere Mengen Eisen können aus dem Gasjet (Reibung der KCl-Partikel an der Edelstahlkapillare oder aus dem KCl selbst) stammen oder während der Aufarbeitung aus der Umgebung eingetragen werden.

Bei 0,5 M HF/0,1 M HNO₃ wurde auch die Säule C (AIX) gestrippt, da Fermium bei dieser Konzentration eine merkliche Retention an Anionenaustauschersäulen aufweist und deshalb dort zurückgehalten wird.

Die Eisenabtrennung erfolgte nach Eindampfen der Stripplösungen und Aufnahme des Rückstands in 8 M HCl durch Extraktion des Eisens in Aliquat 336 (30% in Chloroform). Das Extraktionsmittel wurde zuvor 3 - 5 mal mit 8 M HCl gewaschen. Alle Stripplösungen wurden unter einer IR-Lampe zur Trockne eingedampft und in 2 mL 8 M HCl aufgenommen. Die Lösungen wurden 2 mal mit 3 mL des Extraktionsmittels geschüttelt. Anschließend wurde 5 mal mit Chloroform gewaschen, um Aliquat 336-Reste zu entfernen. Anschließend wurde die wässrige Phase zentrifugiert, um Chloroform gut abdekantieren zu können.

Die wässrige Phase wurde für das molecular plating in einem spitzen Zentrifugenglas unter einer IR-Lampe zur Trockne eingedampft und die Aktivität mit 10 µL 0,1 M HNO₃ in das Platinggefäß überführt. Nachträglich wurde mit Isopropanol gespült, um die Aktivität möglichst vollständig zu überführen.

Nach dem Extraktionsschritt wurde das Eindampfen unter einer Glasglocke durchgeführt, um eine erneute Fe-Kontamination von vornherein ausschließen zu können. Diese Glocke bietet zusätzlich die Möglichkeit, Wasserstrahlvakuum anzuschließen, was die Eindampfzeit in dem engen Zentrifugenglas wesentlich beschleunigt.

Messung und Auswertung

Die Proben wurden in Messkammern, die sonst für ARCA-Experimente genutzt werden, mit 450 mm² PIPS-Detektoren gemessen (Kapitel 6.9). Abbildung 61 zeigt das erhaltene α-Spektrum für die Fraktion A_D für das Experiment im System 0,01 M HF nach einer Messzeit von 60 d.

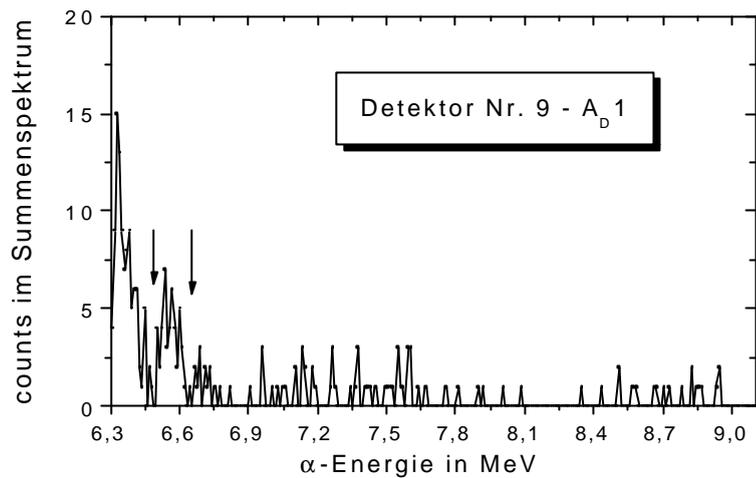


Abb. 60: α -Spektrum der ^{253}Es -Fraktion A_D im Experiment 1 mit 0,01 M HF (markiert ist der Peak für ^{253}Es)

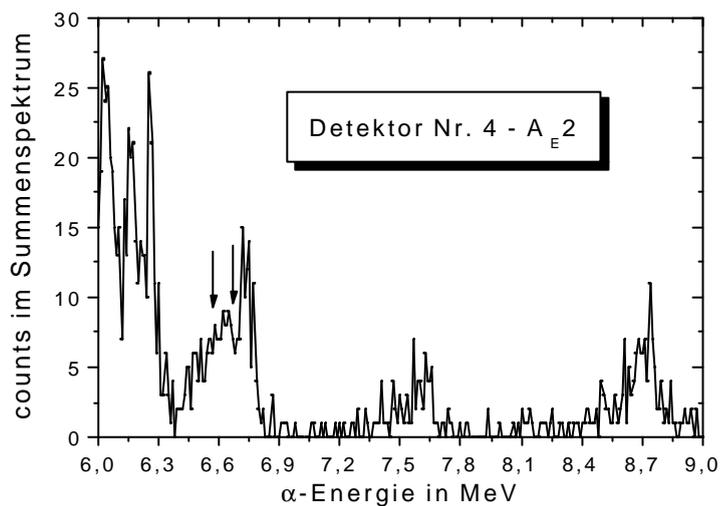


Abb. 61: α -Spektrum der ^{253}Es -Fraktion A_E im Experiment 2 mit 0,5 M HF/0,1 M HNO_3 (markiert ist der Peak für ^{253}Es)

Das Spektrum für die Fraktion A_E des zweiten Experiments mit 0,5 M HF/0,1 M HNO_3 ist in der Abbildung 61 zu sehen. Die Messzeit betrug wiederum 60 d. Während im ersten Spektrum ein deutlich diskriminierter Peak zu sehen ist, zeigen sich im zweiten Spektrum starke Kontaminationen durch natürliche α -Strahler. Dies sind ^{216}Po ($E_\alpha = 6,78$ MeV), ^{214}Po ($E_\alpha = 7,69$ MeV) und ^{212}Po ($E_\alpha = 8,8$ MeV). Diese Po-Isotope haben an sich eine zu kurze Halbwertszeit, so dass sie nur über Radon-Vorläufer der entsprechenden Zerfallsreihen nachgebildet werden können. Diese sogenannten „hot spots“ können bei der chemischen Aufarbeitung oder durch die Umwelt eingetragen werden und sind praktisch nicht zu verhindern. Sie können solche Messungen empfindlich stören und sind möglicherweise der limitierende Faktor der Mehrsäulentechnik.

Die Ergebnisse der α -Messungen sind in der folgenden Tabelle 28 zusammengefasst. Außer bei Probe A₀1 in Detektor 1 wurde nur die Vorderseite in 2π -Messgeometrie ausgewertet. Die Ereignisrate wurde um den Untergrund von 7 Ereignissen und mit der chemische Ausbeute korrigiert. Die Retentionszeit ergibt sich nach der in Kapitel 2.8 eingeführten Formel (16) nach:

$$t_R = \frac{T_{1/2}}{\ln(2)} \ln\left(\frac{A_E + A_D}{A_E}\right) \quad (3)$$

Experiment	Detektor	Fraktion	Ereignisse im Energiefenster 6,572- 6,692 MeV	chem. Ausbeute (²⁴¹ Am)	Ereignisrate (korrigiert)	t _R / min
(1) mit 0,01 M HF	3 (Vorderseite)	A _E 1	7	61%	0	7,44
	1 (Rückseite)	A _D 1	80*)	62%	116	
(2) mit 0,5 M HF/ 0,1 M HNO ₃	4 (Vorderseite)	A _E 2	90	37%	224	0
	2 (Vorderseite)	A _D 2	4	83%	0	
Standard 1	5 (Vorderseite)		10	100%-Wert = 14209 Ereignisse		
Standard 2	6 (Vorderseite)		7	100%-Wert = 13488 Ereignisse		

*) 150 keV um den ²⁵³Es-Peak

Tab. 28: Ergebnisse der beiden Rutherfordium-Experimente mit der Mehrsäulentchnik

Die für die Berechnung des K_d-Wertes nach Gleichung (17) in Kapitel 2.8 erforderliche Totzeit t₀ des Chromatographiesystems, wurde in Säulenversuchen mit nichtfunktionalisiertem Harz experimentell bestimmt und durch mathematische Anpassung des Totvolumens der Säulen überprüft. Dabei wurde das Gesamttotvolumen aus den 2 Kapillarstücken, Δt_1 und Δt_3 , und den Totvolumina der Säulen C bzw. D, Δt_2 und Δt_4 , (Abbildung 9 in Kapitel 2.8) angenommen. Die Totvolumen der Säulen wurden dabei aus deren Abmessung und der Behandlung als dichte Kugelpackung mathematisch angeglichen. Die Verzögerung an der Kationenaustauschersäule D ist realistisch nicht Null; sie kann unter der Annahme eines K_d-Wertes von 2 mL/g und der Harzmenge berechnet werden.

Beispielhaft für das erste Experiment bei einem Fluss von 1 mL/min sind das für Säule C (mit 1,5 mm Durchmesser und 16 mm Länge) 0,56 s und für Säule D (mit 2,5 mm Durchmesser und 31 mm Länge) 3,04 s. Die dünnen Kapillaren mit 50 mm Länge und 0,1 mm Durchmesser tragen nur jeweils mit 0,2 s zur Totzeit bei. Das führt in Summe zu guter Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert von t₀ = 0,238 min.

In Tabelle 28 fällt auf, dass bei dem Experiment mit 0,5 M HF/0,1 M HNO₃, in dem alle ²⁵³Es-Ereignisse in der Fraktion A_E gemessen wurden, formal eine Retentionszeit von Null erhalten werden muss. Bei dem Experiment mit 0,01 M HF, bei dem praktisch nur Untergrund in der Fraktion A_E gemessen wurde, kann formal nur ein unendlich hoher K_d-Wert angegeben werden.

In diesen Fällen, wo alle ^{253}Es -Ereignisse nur in einer Fraktion gemessen werden und in der anderen Fraktion keine Ereignisse registriert werden, sind Monte-Carlo-Rechnungen notwendig, um Abschätzungen über eine mögliche Verteilung und deren Fehler zu ermitteln. Diese wurden mit Computersimulationen von Brüche [Brü01] durchgeführt und bestätigten die Berechnung der Werte unter der Annahme, dass bei 95% Vertrauensintervall eine gemessene Ereignisrate von Null mit einer Wahrscheinlichkeit von $5\% \geq 3$ sein kann. Dabei ergeben sich K_d -Werte für Rutherfordium in

0,01 M HF von $K_d > 300 \text{ mL/g}$
und in
0,5 M HF / 0,1 M HNO_3 von $K_d < 3 \text{ mL/g}$.

was gut mit den Werten, die mit ARCA offline erhalten wurden, übereinstimmt.

Die von Pfrepper et al. [Pfr98] durchgeführten drei ^{261}Rf -Experimente unter Verwendung der Mehssäulentechnik wurden in 0,2 M HNO_3 /0,27 M HF und 0,1 M HNO_3 / 0,27 M HF durchgeführt. Die chromatographische Säule enthielt den Anionenaustauscher HS36. Die Kationenaustauschersäulen (mit 50 mg Kationenaustauscher vom DOWEX50WX8-Typ) wurden sowohl als Filtersäule vor die Chromatographiesäulen (Säule C), als auch nach der Säule C zum Sammeln der während der Retentionszeit zerfallenden Rf-Atome genutzt. Die ^{253}Es -Atome in der Lösung nach der 3. Tochtersäule D (Fraktion A_E) wurden zudem über eine gleich große Säule von 50 mg Kationenaustauscher angereichert. Unter der Annahme eines hohen K_d -Wertes für die kationischen Actiniden wurde die Filtersäule F für 6 Stunden und die Tochtersäule D wie auch die Säule für die Anreicherung von ^{253}Es für 12 Stunden genutzt.

Der von uns experimentell ermittelte K_d -Wert für ^{250}Fm (Kapitel 6.7.2) in höher konzentrierten HF-Lösungen von kleiner 1000 mL/g entspricht bei der von Pfrepper verwendeten Flussrate von 0,3 bis 0,4 ml/min bereits einem Durchbrechen der Aktivität nach weniger als 2 Stunden. Somit war sowohl die Filtersäule bereits nach einem Drittel der eingesetzten Zeit unwirksam als auch die Säule, welche die Einsteiniumatome, die sich während einer Retention bilden sollten, zurückhält. Da die Anreicherung der Fraktion A_E ebenfalls mit einem massiven Durchbrechen der Aktivität nach 1/6 der Zeit einherging, wurden Ergebnisse gefunden, welche zwar wenige Ereignisse repräsentieren, da die Hauptmenge an ^{253}Es verworfen wurde, aber in keinsten Weise auf die Retentionszeit korrigierbar sind.

7.4 Dreisäulenexperimente mit Seaborgium-265

Das erste Experiment mit Seaborgium in wässriger Lösung wurde als einstufige Elution von einer Kationenaustauschersäule mit $5 \cdot 10^{-4}$ M HF/0,1 M HNO₃ durchgeführt [Scä97]. Dieses Experiment demonstrierte, dass sich Seaborgium wie Wolfram und Molybdän als neutraler oder anionischer Oxofluoro-Komplex eluieren lässt und damit nicht dem Uran ähnelt, welches als UO₂²⁺ unter diesen Bedingungen auf dem Kationenaustauscher sorbiert.

In einem späteren Experiment mit Seaborgium wurde der Einfluss der Fluoridionen näher untersucht und in einem Hydrolyseexperiment ²⁶⁵Sg über einen Kationenaustauscher in 0,1 M HNO₃ (ohne HF) eluiert [Scä98]. Dabei eluierte das online mitproduzierte Wolfram von der Säule, aber es wurden keine Seaborgium-Ereignisse registriert, obwohl 5 α - α -Korrelationen theoretisch zu erwarten waren. Dieser Unterschied zu Wolfram wurde später aus relativistischen, quantenchemischen Rechnungen heraus als geringere Tendenz zur Hydrolyse von Seaborgium interpretiert, wie dies bereits bei Gruppe 5 experimentell in der Sequenz Nb > Ta > Db > Pa bestätigt werden konnte.

Im ersten Experiment zur Fluoridkomplexierung waren knapp 4000 Einzelexperimente mit ARCA notwendig, um 3 korrelierte Ereignisse der ²⁶⁵Sg-Tochter ²⁶¹Rf zu registrieren. Das 8s-²⁶⁵Sg konnte dabei nicht selbst nachgewiesen werden. Nur durch Ausschluss des Durchbrechens von ²⁶¹Rf durch die Kationenaustauschersäule unter diesen Bedingungen war die Zuordnung der Ereignisse zu Seaborgium mit großer statistischer Sicherheit möglich [Scä97a]. Die vermutete Spezies lässt sich mit SgO₂F₂ oder SgO₂F₃⁻ angeben. Ein geplantes Experiment mit ²⁶⁵Sg mit der Dreisäulentechnik sollte nun das differenzierte Verhalten von Seaborgium am Anionenaustauscher im Vergleich zu seinen Homologen Wolfram und Molybdän untersuchen und damit eine weitere, tiefere Einsicht in das chemische Verhalten von Seaborgium bei einer wesentlich höheren zu erwartenden Ereignisrate bringen.

7.4.1 Dreisäulenexperiment zur Hydrolyse von Seaborgium

Für das zweite bisher durchgeführte Experimente zur wässrigen Chemie von Seaborgium mit ARCA wurden über 4500 Einzelexperimente durchgeführt. Entsprechend der theoretisch vorhergesagten geringeren Hydrolysetendenz blieb Seaborgium in 0,1 M HNO₃ kationisch sorbiert. Die Sequenz der Hydrolyse wird von Pershina [Per01] mit



angegeben (Kapitel 3.2). Deshalb wurde auch hier ein mögliches Seaborgium-Experiment unter Verwendung der Dreisäulentechnik vorgeschlagen, welches die hydrolysierten Spezies am Anionenaustauscher näher untersuchen soll. Das Hydrolyseverhalten von trägerfreiem Wolfram und Molybdän am Anionenaustauscher DOWEX 1X8 ist in der folgenden Abbildung 62 zu sehen.

Im gesamten gezeigten HCl-Konzentrationsbereich dominiert die Hydrolyse; anionische Chlorokomplexe werden erst bei sehr hohen HCl-Konzentrationen (>1 M) gebildet; ihre Stabilitätskonstanten sind sehr klein [Kor89].

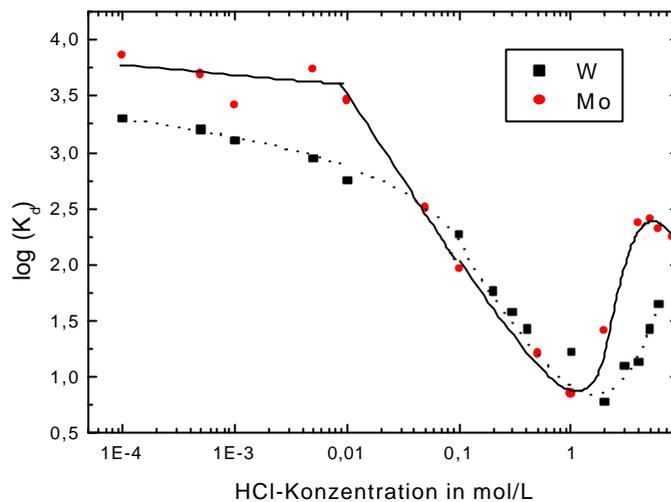


Abb. 62: Hydrolyseverhalten von trägerfreiem Mo und W in HCl (Harz: DOWEX 1X8).

Das Ansteigen der K_d -Werte für Mo und W bei HCl-Konzentrationen < 1 M kann nicht mit Polymerisierungsreaktionen erklärt werden, da der Metallionenkonzentrationsbereich hierfür zu niedrig ist (tracer-level in Batchexperimenten und sub-tracer-level mit ARCA). Da die Ergebnisse von Kraus [Kra55] im Metallionenkonzentrationsbereich von 10^{-4} M ebenfalls gut mit den im extrem geringen Metallionenkonzentrationsbereich dieser Arbeit gewonnenen Daten übereinstimmen, scheinen die Hydrolysereaktionen so stark dominierend, dass Polymerisationsreaktionen eine untergeordnete Rolle spielen.

Der Konzentrationsbereich von $0,1 \text{ M} < [\text{HCl}] < 5 \text{ M}$ ist mit Arbeiten von Trubert [Tru96] und Kraus [Kra55] in guter Übereinstimmung. Dieser Bereich stimmt aber nicht mit den Angaben von Pfrepper [Pfr99] und Caletka [Cal90] überein. Beide finden größere Unterschiede in den K_d -Werten für Mo und W, die aber der Hydrolysetendenz folgen. Das heisst, beide finden deutlich höhere K_d -Werte für Mo anstatt für W, was dafür spricht, dass die verwendeten Tracer hydrolysiert waren und nicht die Tendenz von online produzierten Tracern in geringen bis geringsten Konzentrationen widerspiegeln. Dies wird dadurch zusätzlich untermauert, dass Caletka neutronenaktivierte Radiotracer einsetzt. Trubert [Tru96] überprüfte hingegen seine Daten ebenfalls mit online produzierten Aktivitäten.

Für niedrige Konzentrationsbereiche sind in der Literatur bisher insgesamt kaum reproduzierbare Ergebnisse publiziert [Pfr99], da die langsame Kinetik hydrolytischer Reaktionen bei Säulenexperimenten teilweise mehrere Elutionspeaks bzw. Elutionspeaks mit starken Tailings verursachte.

Die Gruppe von Trubert [Tru96] erarbeitete zusätzlich noch K_d -Werte für trägerfreies Uran-230 ($T_{1/2}=20,8$ d), wobei diese K_d -Werte bei niedrigen HCl-Konzentrationen (0,2 M) durch Hydrolyse bei 100 mL/g liegen, ein Minimum durchlaufen bei $[\text{HCl}] = 2\text{-}3$ mol/L und ab 3 M HCl wieder ansteigen, so dass bei 5 M HCl K_d -Werte von 500 mL/g (anionische Chlorokomplexe; Kapitel 6.1) erreicht werden.

Die in Abbildung 62 dargestellten experimentellen Werte zum Hydrolyseverhalten von Mo und W lassen sich mit den in der folgenden Tabelle 29 angegebenen Gleichgewichtskonstanten und dem daraus in Abbildung 63 dargestellten Speziesdiagramm für

die Protonierungsreaktionen gut verstehen. Im Bereich stark hydrolysierter Spezies vom Typ MO_4^{2-} und $\text{MO}_3(\text{OH})^-$ ($[\text{HCl}] < 0,01 \text{ M}$) liegt das Gleichgewicht für W deutlich auf der Seite der einfach positiven bzw. neutralen Spezies – Molybdän ist stärker hydrolysiert. Die Spezies vom Typ WO_4^{2-} geht bei niedrigeren H^+ -Konzentrationen in die einfach geladene bzw. neutrale Spezies über. Ab $0,01 \text{ M HCl}$ liegen beide Spezies fast vollständig als neutrale Ionen vor. Im Bereich von $0,1 \text{ M} < [\text{HCl}] < 1 \text{ M}$ bilden sich bereits einfach positiv geladene Spezies; hier sind die Unterschiede in den Gleichgewichtskonstanten zwischen Mo und W sehr klein (Speziesdiagramm in Abbildung 63). Zusätzlich sind in dieser Tabelle erste Vorhersagen von Pershina [Per01] für das Verhalten von Seaborgium mit aufgeführt.

	Protonierungs-Gleichgewicht	$\log K_n(\text{Mo})$	$\log K_n(\text{W})$	$\log K_n(\text{Sg})$
1	$\text{MO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MO}_3(\text{OH})^-$	3,7	3,8	3,74
2	$\text{MO}_3(\text{OH})^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	3,8	4,3	3,9 ÷ 4,3
1+2	$\text{MO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	7,50	≈ 8,1	7,8 ÷ 8,0
3	$\text{MO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MO}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2^+$	0,93	0,98	1,02
4	$\text{MO}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$	-	-	-
6	$\text{M}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \dots \text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{6+}$	-	-	-

Tab. 29: Gleichgewichtskonstanten für die einzelnen Hydrolysereaktionen der Elemente Mo, W und erste theoretische Vorhersagen für Seaborgium [Per01].

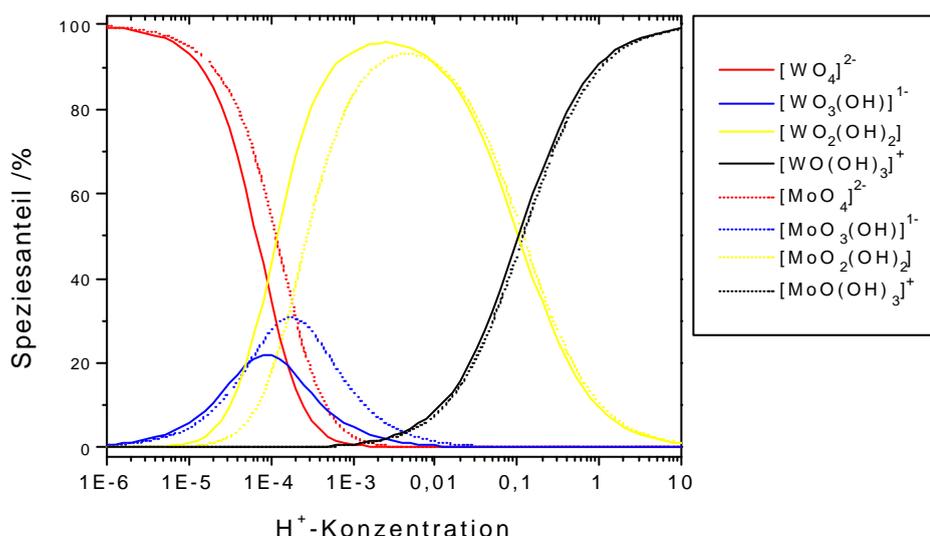


Abb. 63: Speziesverteilungsdiagramm für die hydrolytischen Spezies von Mo und W in Abhängigkeit vom pH-Wert (die Daten sind aus Tabelle 29 entnommen).

In dem zweiten Hydrolyseexperiment mit ARCA (siehe oben) war die Tendenz zur Hydrolyse bei Seaborgium offensichtlich so schwach, dass die Hydrolysereaktion in $0,1 \text{ M HNO}_3$ möglicherweise bereits bei $\text{Sg}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ oder $\text{Sg}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})^+$ endet, das am Kationenaustauscher sorbierte. In diesem System wäre ein Dreisäulenexperiment nicht durchführbar, da das zu untersuchende Element an der Filtersäule bereits sorbieren würde. Höhere Säurekonzentrationen wirken der Hydrolyse noch stärker entgegen. Geringere pH-Werte durch verdünntere Säurelösungen sind auch nicht realisierbar, da die Sorption der Elemente der Gruppe 4 (und damit auch Rutherfordium) an der Filtersäule stark abnimmt (Abbildung 64).

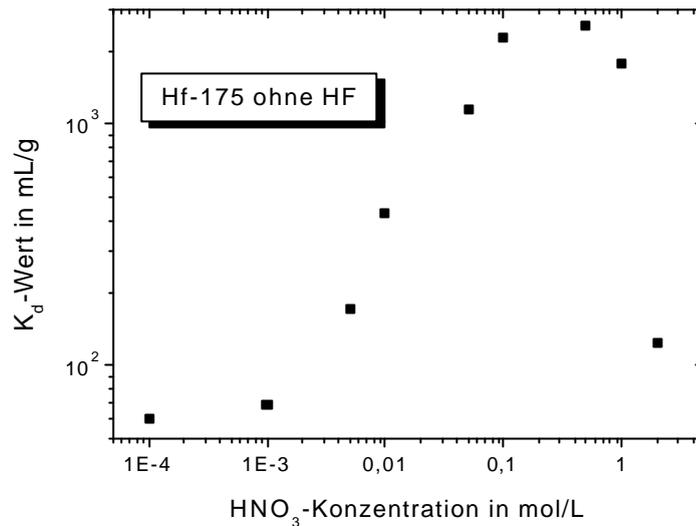


Abb. 64: Verhalten von trägerfreiem ¹⁷⁵Hf an DOWEX 50WX8 in variabler HNO₃-Konzentration (ohne HF)

Die Elemente der Gruppe 4 zeigen, wie die experimentellen Werte in Abbildung 64 bestätigen, starke Hydrolyse bei kleinen Säurekonzentrationen; hier dominieren neutrale Spezies, wie entsprechende niedrige K_d-Werte an DOWEX 1X8 in diesem Bereich zeigen. Nur im Bereich zwischen 0,05 und 1 M HX wird Hf und Zr am Kationenaustauscher mit hohen K_d-Werten sorbiert. Die K_d-Werte für Wolfram an DOWEX 50WX8 wurden mit ARCA und in Batchexperimenten im gesamten Konzentrationsbereich mit <3 mL/g gefunden. Dies wird für niedrige Säurekonzentrationen durch das Verhalten am Anionenaustauscher DOWEX 1X8 auch in der Abbildung 65 bestätigt. Bei höheren pH-Werten dominieren anionische Spezies durch Hydrolyse. Bei höheren H⁺-Konzentrationen ab 0,1 M HNO₃ sollten aber nach bisherigen Literaturdaten bereits einfach positiv geladene Spezies von Mo und W gebildet werden. Da keine Sorption am Kationenaustauscher in diesem Bereich stattfindet, sind entweder noch immer neutrale Spezies dominierend, oder aber der Austauscher hat einen Einfluss auf die ausbleibende Sorption. Hier könnten ggf. Donnanpotentiale eine Rolle spielen.

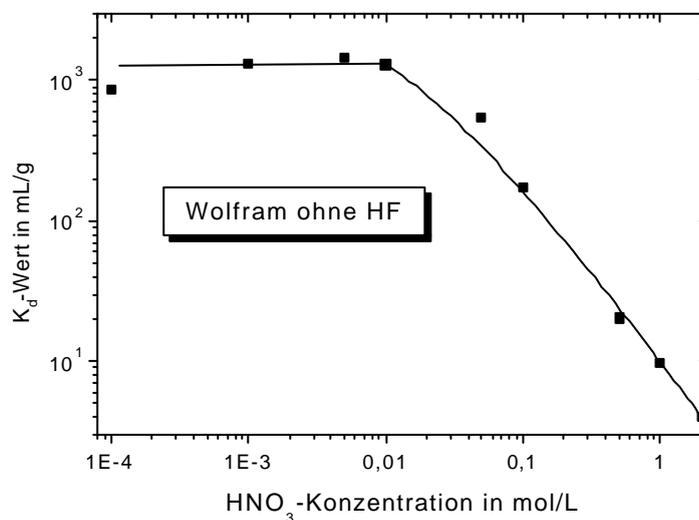


Abb. 65: Verhalten von trägerfreiem W-Tracer und online produziertem W an DOWEX 1X8 in HNO₃

Zusammenfassend muss deshalb festgestellt werden, dass für Hydrolyseexperimente nur Säurekonzentrationen von < 0,1 M HX möglich sind, da sonst Seaborgium kationisch vorliegt und von den Filtersäulen bereits zurückgehalten wird. Bei Säurekonzentrationen von < 0,05 M HX werden die Elemente der Gruppe 4 (und damit wahrscheinlich auch Rutherfordium) nicht mehr von der Filtersäule zurückgehalten. Das Verhalten von Rf kann nur in einem Experiment mit ARCA verifiziert werden.

Die Actiniden werden im gesamten Konzentrationsbereich am Kationenaustauscher als Kationen gut sorbiert.

7.4.2 Dreisäulenexperimente im Fluoridsystem

Da das Fluoridion eine starke Tendenz hat, OH⁻ oder H₂O als Liganden zu verdrängen, wird die Hydrolyse in Systemen mit Fluorid weniger dominiert [Kor89]. Bereits bei niedrigen HF-Konzentrationen wie im ersten ARCA-Experiment mit Seaborgium von [F⁻]_{frei} = 1,35*10⁻⁵ mol/L (siehe oben) bilden sich neutrale oder anionische Spezies, die durch Kationenaustauschersäulen eluiert werden und damit ein Dreisäulenexperiment möglich erscheinen lassen:

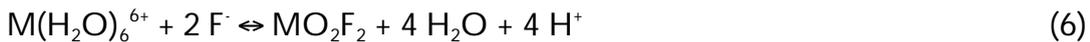


Abbildung 66 zeigt das Verhalten von trägerfreiem Wolfram und Molybdän bei variabler HF-Konzentrationen in 0,1 M HNO₃ bzw. HCl am Anionenaustauscher DOWEX 1X8. Im HCl-System sind die K_d-Werte (entsprechend dem Selektivitätsfaktor) um den Faktor 3 höher, der Trend ist aber gleich. Dies bestätigt, dass hier Anionen vorliegen.

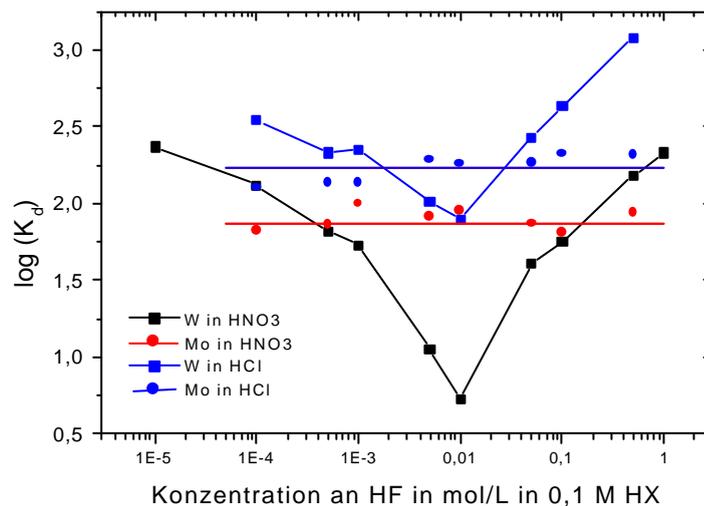


Abb. 66: Wolfram und Molybdän an DOWEX 1X8 bei verschiedenen HF-Konzentrationen in 0,1 M HNO₃ bzw. 0,1 M HCl

Das in Abbildung 66 dargestellte chemische Verhalten von Wolfram wurde mit online am Beschleuniger produzierten kurzlebigen Wolfram-Isotopen bestätigt. Dabei wurde entsprechend Kapitel 6.5 ein Erbium-Target natürlicher Isotopenzusammensetzung mit

^{12}C am UNILAC der GSI Darmstadt bestrahlt. Die mit ARCA bestimmten K_d -Werte waren dabei in voller Übereinstimmung mit den Werten aus Batchexperimenten.

Die K_d -Werte für W zeigen ein Minimum bei 0,01 M HF/0,1 M HNO_3 , während Mo über den gesamten Bereich der variierten HF-Konzentration in 0,1 M HNO_3 eine konstante Sorption zeigt. Dieses Verhalten wurde in den beiden Grenzbereichen der HF-Konzentration näher untersucht. Dabei wurden in 0,005 M HF und 0,5 M HF durch Variation der Gegenionenkonzentration Steigungen der Ausgleichsgeraden zwischen den K_d -Werten bei doppelt-logarithmischer Auftragung der K_d -Werte gegen die Gegenionenkonzentration ermittelt. Diese Ausgleichsgeraden mit ihren Steigungen sind in der folgenden Abbildung 67 dargestellt.

Für Wolfram bei geringen Fluoridionenkonzentrationen kann danach ein Komplex in der Form WO_2F_3^- oder $\text{WO}_2(\text{OH})\text{F}_2^-$ bzw. $\text{WO}_2(\text{OH})_2\text{F}^-$ angenommen werden. Bei höheren Fluoridionenkonzentrationen bilden sich zweifach negativ geladene Ionen vom Typ $\text{WO}_2\text{F}_4^{2-}$. Für Molybdän bleibt durch die höhere Hydrolysetendenz das einfach geladene Anion vom Typ MoO_2F_3^- im gesamten Bereich dominierend. Vollständig hydrolysierte Spezies von Molybdän ohne Fluorid in der Koordinationsphäre können aber ausgeschlossen werden, da sich die K_d -Werte im Vergleich zu denen ohne HF (siehe vorhergehendes Kapitel) unterscheiden. Eine solche Annahme von Pfrepper [Pfr99], der seine K_d -Werte für trägerfreies Mo in 0,27 M und 1,35 M HF und variabler HCl mit Angaben von Caletka [Cal90] für trägerhaltiges Mo ohne HF vergleicht, und dabei Übereinstimmung feststellt, kann nicht bestätigt werden.

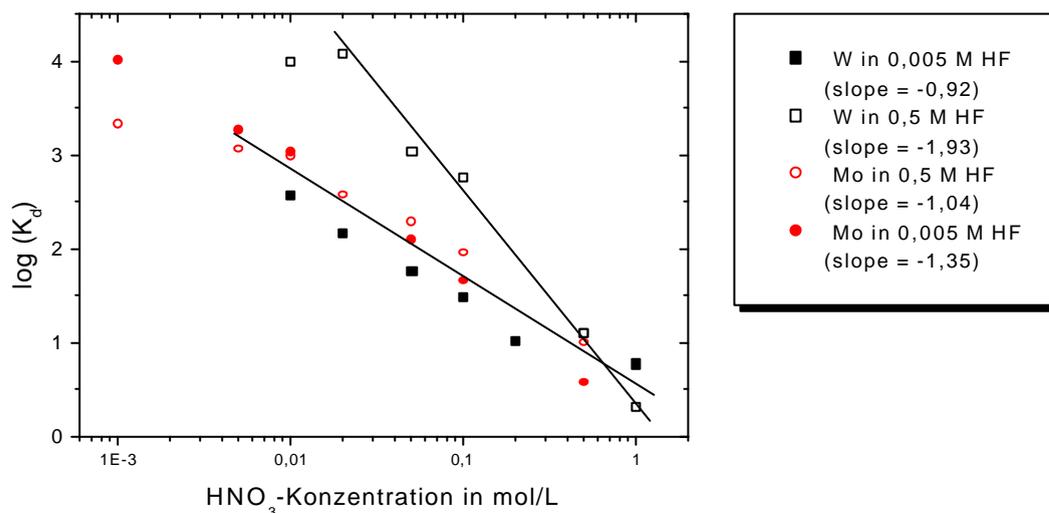


Abb. 67: Variation der HNO_3 -Konzentration bei 0,005 M HF und 0,5 M HF für Mo und W

Das erste Dreisäulenexperiment mit Seaborgium sollte in 0,005 M HF/0,1 M HNO_3 durchgeführt werden. Hier ist die Fluoridkonzentration um den Faktor 10 gegenüber dem ersten ARCA-Experiment mit Seaborgium erhöht, was die Möglichkeit kationischer Spezies weiter zurückdrängt. Diese Systeme sind vielfältig untersucht, so dass aus Experimenten mit Rutherfordium bekannt ist, dass dieses – ebenso wie die Actiniden – mit K_d -Werten von $>10^3$ mL/g auf Kationenaustauschern sorbiert.

	W	Mo
0,005 M HF/0,1 M HNO_3	12	82
0,01 M HF/0,1 M HNO_3	5	89

Tab. 30: K_d -Werte für W und Mo in Lösungen von HF/0,1 M HNO_3 am Anionenaustauscher DOWEX 1X8

Die Tabelle 30 zeigt die Unterschiede in den K_d -Werten zwischen Mo und W in 0,005 M bzw. 0,01 M HF/0,1 M HNO₃. Für ein Seaborgium-Experiment mit einer relativ großen Unsicherheit in dem zu erwartenden K_d -Wert wäre ein möglichst großer Unterschied zwischen dem Verhalten von W und Mo vorteilhaft, um das Verhalten von Seaborgium mit diesen beiden Elementen zu vergleichen. Bei 0,01 M HF/0,1 M HNO₃ ist zwar, wie die Abbildung 66 zeigt, das Minimum der K_d -Werte erreicht, aber ein Durchbrechen von Rutherfordium am Kationenaustauscher wahrscheinlicher, weshalb die niedrigere Konzentration für ein Dreisäulenexperiment gewählt wurde. Die Unterschiede in den K_d -Werten sind zudem nicht wesentlich verändert.

Ein mögliches Dreisäulenexperiment im System 0,005 M HF/ 0,1 M HNO₃ wurde im Rahmen dieser Arbeit bereits vorbereitet. Bedingungen, unter denen die Zerfallsprodukte in kationischer Form vorliegen und somit von der Filtersäule zurückgehalten werden, wurden in Batch- und Säulenexperimenten bestimmt. Diese Daten sind insbesondere bei der geringen zu erwartenden Ereignisrate essenziell, um von einer sauberen Seaborgium-Fraktion ausgehen zu können, deren chemisches Verhalten über die Retentionszeit an einer Anionenaustauschersäule untersucht werden kann.

Die Standzeiten der Filtersäulen wurden aus den in Batchexperimenten experimentell ermittelten K_d -Werten der Elemente Hf, Zr, Th an DOWEX 50WX8 berechnet und in Säulenexperimenten durch Durchbruchkurven verifiziert. Ein Beispiel einer derartigen Durchbruchkurve zeigt Abbildung 68.

Dabei wurden wenige μL einer trägerfreien ⁸⁸Zr-Lösung bei einer Flussrate von 2 mL/min in eine Lösung von $5 \cdot 10^{-3}$ M HF/0,1 M HNO₃ injiziert und nach Passage einer Kationenaustauschersäule mit 50 mg DOWEX 50WX8 (-400 mesh, 40x2 mm) wurden Fraktionen von je 2 min Elutionszeit gesammelt und γ -spektroskopisch gemessen. Dabei war es gleichzeitig möglich, das Zerfallsprodukt von ⁸⁸Zr, ⁸⁸Y als Lanthanid zu bestimmen. Ausgewertet wurden die γ -Energien bei 393 keV und 898 keV.

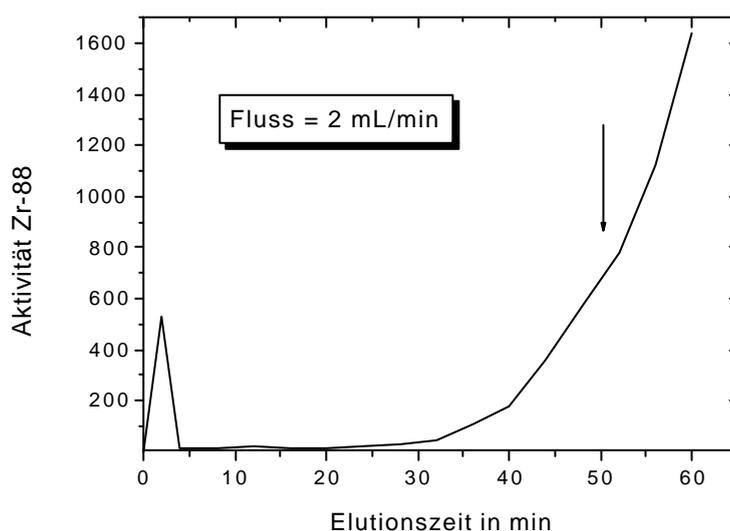


Abb. 68: Durchbruchkurve für ⁸⁸Zr in einer Lösung von 10^{-3} M HF/0,1 M HNO₃ über eine Kationenaustauschersäule mit 50 mg DOWEX 50WX8 bei einem Fluss von 2 mL/min

In der ersten Fraktion nach 2 min wird etwa 1% der injizierten Gesamtaktivität gefunden. Diese Aktivität läuft ohne Verzögerung durch die Säule durch. Sie wird auch bereits bei einer kleineren Fraktion von 1 min Elutionszeit vollständig eluiert; dann ist die zweite

Fraktion mit 2 min Elutionszeit bereits ohne Aktivität. Auch nach zusätzlicher Reinigung des Tracers über eine Kationenaustauschersäule, wird dieser Effekt wiedergefunden. Da in Kapitel 6.7.1 bereits ein Durchbrechen von geringen Mengen durch etwaige ausbleibende Austauschwechselwirkung ausgeschlossen wurde, muss es sich hierbei um einen hydrolytischen Effekt handeln.

In den Fraktionen bis 48 min wurden 2,7% und bis 52 min 4% (inklusive der Aktivität in der ersten Fraktion) der injizierten Gesamtaktivität wiedergefunden. Diese Menge ist im Rahmen der Unsicherheiten der zu erwartenden K_d -Werte für ein Dreisäulenexperiment mit Seaborgium ohne Bedeutung und deshalb erscheint es möglich, Kationenaustauschersäulen mit etwa 60 mg DOWEX 50WX8 für die Dauer von 60 min zu verwenden.

Bei der Mehrsäulentechnik sollten Bedingungen gefunden werden, unter denen das zu untersuchende Isotop möglichst eine Retentionszeit auf der Chromatographiesäule nahe seiner nuklearen Halbwertszeit erreicht. Dann verteilen sich die Zerfallsprodukte auf die beiden Fraktionen zu gleichen Teilen und sind damit gut messbar. Ein Element mit einem K_d -Wert von 100 mL/g weist bei einer Harzeinwaage von minimal 6 mg (ausreichende Länge der Wechselwirkungszone, damit eine ausreichende Anzahl von Sorptions- und Desorptionsstufen erfolgt; siehe thermodynamischen Bedingungen für einzelne Atome in Kapitel 2.6) bei einer Flussrate von 2 mL/min eine Retentionszeit von 18 s auf. Das sind für das $8s\text{-}^{265}\text{Sg}$ mehr als 2 Halbwertszeiten und entsprechend nur etwa 25% der Aktivität in der Fraktion A_D . Die Elutionsbedingungen sind hierbei bereits sehr extrem. Höhere K_d -Werte sind nicht messbar.

Wegen der kurzen Halbwertszeit von ^{265}Sg wurden während der Vorbereitung auch Spezialharze mit anderen Funktionalisierungen intensiv untersucht (Kapitel 6.6), die sich dadurch auszeichnen, dass sie niedrigere K_d -Werte durch geringere Selektivitäten und zum Teil geringere Kapazitäten verursachen. In der folgenden Tabelle 31 sind die K_d -Werte für Mo und W an DOWEX 1X8 und HB36 in 0,01 M HF/0,1 M HNO_3 angegeben.

	Mo	W
DOWEX 1X8	89	5
HB36	6	16

Tab. 31: K_d -Werte für Mo und W in 0,01 M HF/0,1 M HNO_3 an DOWEX 1X8 und HB36

Es zeigt sich, dass die Unterschiede in den K_d -Werten durch die geringere Selektivität kleiner werden; durch die höhere Nitratselektivität des HB36 (Kapitel 6.2 und 6.6) ist dieses Harz für W selektiver.

Eine Monte-Carlo-Simulation, die von Brüchle [Brü00] durchgeführt wurde, zeigt in den Abbildungen 69 und 70 die Häufigkeitsverteilung, mit der ein K_d -Wert als Resultat der α -Messung der Fraktionen A_D und A_E erhalten werden kann. Dabei werden für einen vorgewählten K_d -Wert, die im Ergebnis unterschiedlicher Zerfallswahrscheinlichkeiten während der Retentionszeiten auf die beiden Fraktionen A_D und A_E verteilten Atome simuliert. Dabei zeigt sich, dass die Häufigkeitsverteilung für einen festen K_d -Wert mit der Unsicherheit der Halbwertszeit des zu untersuchenden Isotops nach Gleichung 16 in Kapitel 2.8 (Definition der Retentionszeit über die Aktivitäten in den beiden Fraktionen A_D und A_E) verbreitert wird.

Für die Monte-Carlo Simulation wurde der Fehler in der Halbwertszeit und eine Untergrundzählrate mit 1σ -Fehler von 9 ± 3 Ereignissen während der Messzeit reingefaltet. Das Ergebnis beinhaltet damit sowohl die Unsicherheiten in der Halbwertszeit, als auch

die schwankende Untergrundzählrate. Die eingesetzten Zahlenwerte resultieren aus den erwarteten Experimentbedingungen und betragen etwa 90 erwartete α -Ereignisse in beiden Fraktionen gemeinsam. Dafür wurde die erwartete Produktionsrate mit 50% Chemie- und Gasjetausbeute und mit 34% Detektorefficiency korrigiert.

Der zu erwartende K_d -Wert und dessen Unsicherheit wird vor allem durch die bisher große Unsicherheit in der bekannten Halbwertszeit von ^{265}Sg

$$T_{1/2} (^{265}\text{Sg}) = 7,4^{+3,3}_{-2,7} \text{ s [Tür98]}$$

verursacht. Deshalb wurde vorgeschlagen, im Rahmen dieser Arbeit die Halbwertszeit von ^{265}Sg mit dem Rotating Wheel Multidetector Analyzer (ROMA) [Süm83] im Mother-Daughter-Mode zunächst genauer zu bestimmen. Hierfür könnte sogar Experimentzeit für die Dreisäulentechnik eingespart werden, da eine höhere Ereignisrate in den Fraktionen der Dreisäulentechnik rein rechnerisch weniger Einfluss auf den Fehler beim K_d -Wert hat als der Fehler in der Halbwertszeit.

Die bisher bekannte Halbwertszeit entstammt einem Gaschemie-Experiment von Türler [Tür98], bei dem 13 Ereignisse beobachtet worden sind, die dem ^{265}Sg zugeordnet wurden. Davon waren 2 Ereignisse zufällig. Der statistische Fehler (1σ) entspricht dabei 30%. Bei erwarteten 4 α - α -Korrelationen für ^{265}Sg pro Tag lassen sich in 7 Tagen 28 zusätzliche Ereignisse registrieren. Zusammengenommen ständen dann 39 Ereignisse zur Verfügung. Dies entspricht einem statistischen Fehler von 16%, d.h. es kann erwartet werden, dass der Fehler in der Halbwertszeit halbiert wird.

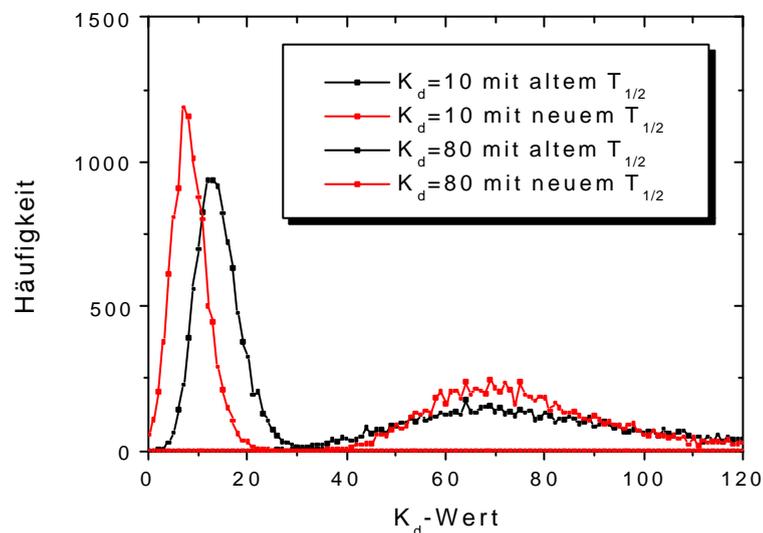


Abb. 69: Häufigkeitsverteilung der als Resultat der Verteilung auf die beiden Fraktionen A_D und A_E erhaltenen K_d -Werte für $K_d=10$ und $K_d=80$ mL/g für die bisher bekannte Unsicherheit in der Halbwertszeit bzw. für eine kleinere Unsicherheit in der Halbwertszeit

Die erhaltene Häufigkeitsverteilung der Monte-Carlo Simulation in Abbildung 69 zeigt, dass mit einer genauer bestimmten Halbwertszeit die mögliche Verteilung der gemessenen K_d -Werte schärfer wird und die Unterschiede in den K_d -Werten schärfer werden. Eine Verringerung der Unsicherheit in der Halbwertszeit scheint aber bei den

deutlich auseinanderliegenden K_d -Werten nicht notwendig. Anders bei der Verwendung von Spezialharzen mit deutlich kleineren Unterschieden in den K_d -Werten.

Bei Verwendung von Spezialharzen sind die Unterschiede in den K_d -Werten zwischen Molybdän und Wolfram viel geringer, so dass in Abbildung 70 die Häufigkeitsverteilung mit einer Monte-Carlo Simulation bereits unter der Annahme einer genauer bestimmten Halbwertszeit von ^{265}Sg für drei verschiedenen K_d -Werten $K_d=10$, 20 und 30 mL/g gezeigt wird.

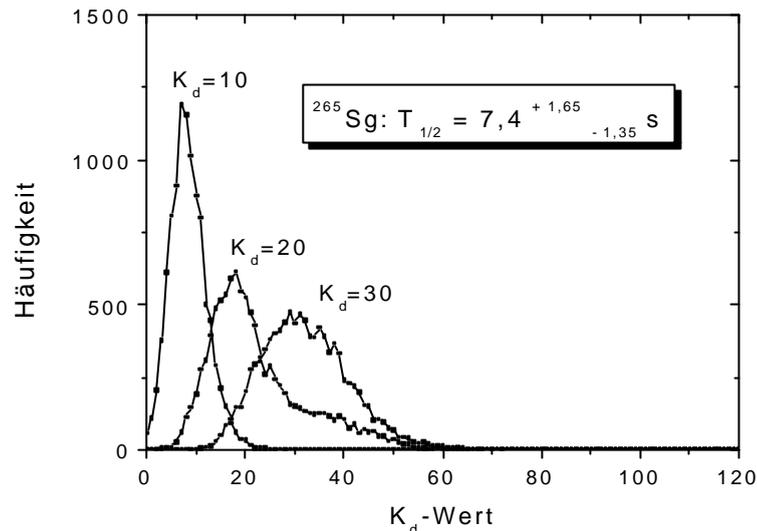


Abb. 70: Häufigkeitsverteilung der als Resultat der Verteilung auf die beiden Fraktionen A_D und A_E erhaltenen K_d -Werte für $K_d=10$, $K_d=20$ und $K_d=30$ mL/g mit kleinerer Unsicherheit in der Halbwertszeit

Im Resultat mehrerer Monte-Carlo Simulationen zeigte sich, dass nur Unterschiede in den K_d -Werten, wie sie am Standardharz DOWEX 1X8 gefunden werden, eine klare Differenzierung zwischen Molybdän, Wolfram und Seaborgium zulassen. Nur dann unterscheiden sich die möglichen Verteilungen auf die beiden Fraktionen A_D und A_E signifikant. Spezialharze sind in dem geplanten chemischen System mit den gegebenen Unsicherheiten in der Halbwertszeit und bei der Untergrundzählrate nicht geeignet.

Der vorgeschlagene Experimentaufbau für das $8s\text{-}^{265}\text{Sg}$ wurde in Kapitel 5.3.2 im Detail diskutiert. Für solch ein Experiment erscheint nur das System ALOHA geeignet.

In einer Teststrahlzeit wurde der Aufbau mit dem System ALOHA am UNILAC der GSI für die Dauer von einem Tag unter realistischen Experimentbedingungen betrieben.

Von der Targetkammer mit rotierendem Targetrad wurde eine 2 mm Stahlkapillare zum Experimentierplatz X1A gelegt (Länge etwa 8 m). Mit einem Gadolinium-Target wurden in der Kernreaktion $^{nat}\text{Gd} (^{22}\text{Ne}, xn)$ kurzlebige Wolframisotope produziert, die durch Impaktion in ALOHA abgeschieden und mit einer Taktfrequenz von 2 s abgelöst wurden. Das Vakuum in der Impaktionseinheit war dabei während der gesamten Experimentierzeit < 2 mbar bei einem He-Gasfluss von 2,5 L/min. An der ersten Position wurde die Aktivität gesammelt, danach wurde sie in der zweiten Position abgelöst. Die dritte Position wurde mit Aceton gespült, um in der kurzen Stepzeit an der vierten Position mit einem Stickstoffgasstrom die Sammelmulde in der Tantalscheibe

ausreichend zu trocknen. Wird dies nicht erreicht, so vereist die Düse in der Impaktionseinheit sehr schnell.

Als Filtersäulen F und D wurden jeweils 68 mg DOWEX 50WX8 (minus 400 mesh) verwendet. Die Chromatographiesäule C wurde mit 6 mg Aminex A27 gefüllt. Die Kapillaren zwischen den Säulen bzw. von der Unterseite der Position 2 waren alle mit einem Innendurchmesser von 0,3 mm. Die Kapillare zu den Säule war 180 mm lang. Die Flussrate an Lösung beträgt wegen der kurzen Halbwertszeit von ^{265}Sg 2 mL/min.

Während des Betriebs wurde das durch alle drei Säulen durchlaufende Wolfram stündlich γ -spektroskopisch gemessen und die Ausbeute gegen einen Direktcatch bestimmt (Messwerte in Tabelle 32). Dabei wurden die Röntgenlinien ausgewertet. Dies bietet auch bei einem späteren Seaborgiumexperiment die Möglichkeit der ständigen Kontrolle der Ausbeute der angelieferten bzw. abgeschiedenen Aktivitäten, da das Wolfram durch alle drei Säulen ohne Verzögerung durchläuft. Die Ausbeuten gegen den Direktcatch schwankten, wie von ARCA bekannt, dabei stark und betragen im Mittel 89%. Dies entspricht dem Wert für die Ausbeute der Impaktion und des zuvor am Reaktor gefundenen Ablöseverhaltens von der Tantalscheibe bei 2 s Ablösezeit. Auch dies ein Hinweis, dass das Wolfram ohne Verzögerung durch alle drei Säulen durchläuft.

Dauer / h	Ausbeute
0	0,772
3	1,177
3,5	1,004
3,75	0,804
4	0,834
5	0,864
6,25	0,937
7,25	0,704

Tab. 32: Gemessene Ausbeuten an online produziertem Wolfram mit ALOHA gegen einen Direktcatch während einer Teststrahlzeit an der GSI im März 2001

Die Aufarbeitung der gewonnenen Fraktionen bei einem echten Seaborgium-Experiment ist im Detail offline getestet worden und wurde wie folgt geplant: Alle 4 Stunden wird die gesammelte Lösung (Fraktion A₂) aus dem laufenden Experiment mit 50 μL ^{241}Am -Tracer gespiket (ergibt über die gesamte Zeit eine Gesamtaktivität von 3 mBq ^{241}Am) und anschließend wird das Einsteinium über eine Kationenaustauschersäule (3x150 mm, DOWEX 50WX8, minus 400 mesh) angereichert. Diese Säulendimension ist für 9 Liter Lösung ausreichend.

Die Säulen D werden bei einer Flussrate 1 mL/min mit 12 mL 0,25 M α -HIB (pH 4,7) gestrippt und anschließend für 10 min bei einer Flussrate von 2 mL/min mit 0,1 M HNO_3 regeneriert. Sie können dann erneut wieder als Säule F oder D eingesetzt werden.

Die K_d -Werte für Rutherfordium, die mit ARCA am Anionenaustauscher ermittelt wurden, lassen keine Verzögerung dieses ^{265}Sg -Zerfallsprodukts an der Chromatographiesäule erwarten ebenso wie dies von den Actiniden bekannt ist. Diese Säule kann deshalb für unbegrenzte Zeit genutzt werden und braucht nicht gemessen zu werden.

Das Eluat von den Säulen D (Fraktion A_D) und von den ebenfalls mit α-HIB gestrippten großen Säulen aus der Anreicherung der Eluatlösung (Fraktion A_E) kann nach der Strahlzeit im Labor aufbereitet werden. Dazu wird der pH-Wert der α-HIB Lösung auf pH-Wert ≤ 1 geändert und über eine kleinere präparierte Kationenaustauschersäule (3x50mm) mit Aminex A6 gespült. Nach Spülen mit 0,1 M HCl wird die Säule mit 6 M HCl gestrippt und die Lösung zur Trockene eingedampft.

Verbleibt dabei ein Rückstand ist ggf. eine Eisenabtrennung aus 8 M HCl über eine Säule mit Aminex A27 (2x100 mm) anzuschließen, dabei bleibt das Eisen als anionischer Komplex gebunden und die Actiniden laufen ohne merkliche Retention durch die Säule durch.

Nach dem erneuten Eindampfen zur Trockene kann die Elektrodeposition auf eine Ti-Folie (entsprechend Kapitel 6.8.2) erfolgen und die Proben werden anschließend für mehr als 8 Wochen (entsprechend 3 Halbwertszeiten von ²⁵³Es) in 2π-Messgeometrie mit PIPS-Detektoren gemessen.

8 Ausblick

Für die chemische Untersuchung von kurzlebigen bzw. mit in immer geringeren Produktionsraten gebildeten Transactiniden werden zunehmend leistungsfähigere Apparaturen benötigt, die online und für lange Experimentdauern verlässlich arbeiten. Das SISAK-System ist ein solches System, mit dem in der Vergangenheit sehr erfolgreich kurzlebige Nuklide nachgewiesen worden sind. Beim Einsatz für Transactinidenexperimente stößt es aber wegen erheblicher Detektionsprobleme bereits bei Element 105 derzeit an seine Grenzen.

Das bisher sehr erfolgreich eingesetzte ARCA-System ist ein offline System, welches viele Tausend Einzelexperimente halbautomatisiert wiederholt. Bereits während der Sammelzeit kann angelieferte Aktivität zerfallen, die dann für die Chemie nicht mehr zur Verfügung steht. Insbesondere die Probenpräparation (Eindampfen der Lösung und Einbringen der Probe in die Detektionskammern) benötigt viel Zeit, währenddessen kurzlebige Isotope bereits merklich zerfallen. Zudem sind die Arbeitsschritte bei abnehmenden Produktionsraten nur mit einem hohen Aufwand an Experimentatoren zu bewältigen.

Für die ersten beiden Transactinidenelemente Rutherfordium und Dubnium ist ARCA ein gut geeignetes Instrument, um die chemischen Eigenschaften dieser Elemente zu untersuchen, da sie mit hohen Produktionsraten gebildet werden und die Halbwertszeiten im Vergleich zur benötigten Zeit für die Chromatographie und Probenpräparation ausreichend groß sind.

Die in Kapitel 6.5 angesprochenen Nachteile von ARCA, wie z.B. das Nachlösen vom Schieber, Restaktivität in der Auslaufkapillare, Möglichkeit des unvollständigen Strippens vom Austauscher u.a., werden bei der Konzeption eines Dreisäulenexperiments umgangen. Hierbei wird allerdings der direkte Nachweis des Transactinides aufgegeben. Dieser stößt bei der wässrigen Chemie aber ohnehin an seine Grenzen, so dass bereits Seaborgium in Experimenten mit ARCA nicht direkt nachgewiesen werden konnte. Selbst bei Chemieexperimenten mit ^{261}Rf stört ^{257}No teilweise, weil es sich durch eine ähnliche α -Energie auszeichnet. Hier sind unter Umständen Korrekturen erforderlich, wie dies für K_d -Werte am Anionenaustauscher von Strub [Str00a] gezeigt wurde.

Der Zugang zu immer schwereren Elementen mit zum Teil auch längeren Halbwertszeiten, die sich im Zuge von Kernreaktionen mit ^{48}Ca oder mit radioactive beams eröffnen, machen aber neue Techniken erforderlich, von denen eine mögliche die Mehrsäulentchnik wäre.

Mit Spannung darf hier bspw. auf die Entdeckung von ^{269}Sg gewartet werden (erwartete Halbwertszeit gegen Alphazerfall: $T_{1/2} = 8$ min) und auf den Nachweis von neutronenreicheren Isotopen von Rutherfordium, ^{265}Rf (Halbwertszeit gegen Spontanspaltung $T_{1/2} = 41$ min und gegen Elektroneneinfang $T_{1/2} = 3,6$ h) bzw. ^{263}Rf (Halbwertszeit gegen Spontanspaltung von 10 min), deren Zugang möglicherweise über (α, xn) -Reaktionen gelingen könnte.

Auch interessante Kernreaktionen, wie die Bildung von ^{261}Rf in der Kernreaktion von ^{238}U mit ^{26}Mg (^{26}Mg , 3n), dessen direkter Nachweis durch eine Bevölkung mit Fr-, Ra-, Rn-, Th- und Po-Isotopen nicht möglich sein dürfte, ist für die Mehrsäulentchnik durch die vorgeschaltete Filtersäule (mit ggf. einer zusätzlichen Filtersäule) gegeben.

Für die Mehrsäulentchnik sind aber geeignete Zerfallsketten notwendig, die nicht mit einem kurzlebigen Spontanspalter abrupt enden. ^{269}Hs (Element 108) könnte somit (in

derselben Zerfallskette) ein nächster möglicher Kandidat für die Dreisäulentchnik sein. Dem Einsatz von Chromatographiesäulen mit inertem Trägermaterial, auf das Extraktionsmittel aufgezogen ist, wird dabei sicher gegenüber alkalische Lösungen (um Osmat(VIII)-Anionen zu bekommen) der Vorrang zu geben sein.

Die zukünftige Anwendbarkeit der Mehrsäulentchnik wird sich an dem Problem orientieren, ob es gelingt, die geringen Ereignisraten für langlebiges Einsteinium vom natürlichen und elektronischen Untergrund bei der α -Messung zu diskriminieren. Der direkte Nachweis von Transactiniden hat den Vorteil, dass sich deren Zerfall durch hochenergetische α -Teilchen (in einem Bereich des α -Spektrums, wo keine natürlichen α -Strahler stören) auszeichnet und zudem wegen der Kurzlebigkeit über Korrelation in der Zerfallskette gegen Untergrund diskriminieren lässt.

Der Nachteil der Dreisäulentchnik ergibt sich aus den engen Grenzen für die chemischen Systeme, die sich untersuchen lassen. Dabei zeigt sich in allen bisherigen Experimenten, dass es sehr schwierig ist, für ein unbekanntes chemisches Verhalten (von Transactiniden) eine messbare Verteilung auf die beiden Fraktionen A_D und A_E zu erreichen, um Aussagen über den K_d -Wert machen zu können. Oft werden nur qualitative Aussagen möglich sein.

Für den noch ausstehenden experimentellen Einsatz der Dreisäulentchnik mit ^{265}Sg sind die Vorarbeiten erfolgreich abgeschlossen. Die erwartete Ereignisrate in den α -Spektren sollte bei untergrundarmer Messung eine signifikante Aussage für Seaborgium ermöglichen.

Die theoretische Vorhersagen von Pershina [Per01], dass Seaborgium in dem geplanten System mit 0,005 M HF/ 0,1 M HNO_3 zu 50% kationisch vorliegen könnte und somit von der Filtersäule zurückgehalten wird, müssen erst noch näher theoretisch untersucht werden. Diese theoretische Interpretation widerspricht im Moment den experimentellen Ergebnissen für das Verhalten von Wolfram am Kationenaustauscher sowohl in Batch-experimenten, als auch in ARCA-Experimenten. Zudem widerspricht es dem ersten ARCA-Experiment mit Seaborgium in $5 \cdot 10^{-4}$ M HF/0,1 M HNO_3 , bei dem Seaborgium von der (allerdings sehr kleinen) Kationenaustauschersäule von ARCA eluierte. In diesem Experiment wurden hochenergetische α -Ereignisse gemessen, die nur bei geringer Verzögerung von Seaborgium durch die Säule zu finden sein konnten.

Im weiteren sprechen auch die Ergebnisse von Szegłowski [Sze94, Sze96] gegen diese Hypothese, da in diesen online Experimenten über drei Säulen keine Verzögerung für Wolfram in 0,2 M HF am Kationenaustauscher gemessen werden konnte. Leider fehlen in allen Publikationen von Szegłowski die Angaben über die eingesetzten Harzmengen.

Sollte sich die Annahme jedoch bestätigen, kann der Verlust von Seaborgium an der Filtersäule ggf. durch eine längere Strahlzeit kompensiert werden. Dabei ließe sich dann sogar noch eine Aussage treffen, ob tatsächlich um den Faktor 2 weniger Ereignisse in den Einsteinium-Fraktionen zu finden sind, als aus dem Reaktionsquerschnitt und der chemischen Ausbeute zu erwarten gewesen wäre.

Ein Seaborgiumexperiment mit höheren Fluoridionenkonzentrationen ist wegen des Durchbrechens von Rutherfordium und Actiniden nicht möglich.

Zwei Dreisäulenexperimente mit Rutherfordium wurden im Rahmen dieser Arbeit gezeigt. Ein weiteres mögliches Dreisäulenexperiment für Rutherfordium wäre im System 0,05 M HF / 0,01 M HNO_3 möglich, da mit abnehmender HNO_3 Konzentration der K_d -

Wert am Anionenaustauscher ansteigt, während er am Kationenaustauscher kleiner wird. 0,5 M HF/ 0,01 M HNO₃ ist mittels Dreisäulentechnik nicht möglich zu untersuchen, da der K_d-Wert für Actiniden am Kationenaustauscher nur 100 mL/g beträgt.

Bei der Konzentration 0,05 M HF/0,01 M HNO₃ beträgt der K_d-Wert am Kationenaustauscher für Actiniden 2000 mL/g, für Hafnium <3 mL/g, für Thorium 200 mL/g, während die K_d-Werte am Anionenaustauscher für Terbium (Actiniden) 30 mL/g, für Hafnium 7000 mL/g und für Thorium 25 mL/g betragen. In einem ARCA-Experiment wurde in 0,05 M HF/0,01 M HNO₃ für Rutherfordium ein K_d-Wert von 35 mL/g ermittelt.

Denkbar wäre auch ein Dreisäulenexperiment mit 17-s ²⁶⁷Bh (Bohrium, Element 107). In der Zerfallskette ist dabei aber mit Verlusten beim ²⁶³Db (Dubnium, Element 105) und beim ²⁵⁹Lr (Element 103) zu rechnen, die zu 50% durch Spontanspaltung zerfallen. Diese Verluste müssten durch zusätzliche Strahlzeit kompensiert werden. Das Endglied der Zerfallskette, 20-h ²⁵⁵Fm, würde aber die Akkumulationszeit limitieren. Zudem sind für die Vorbereitung umfangreiche Tracerexperimente mit trägerfreiem Technetium und Rhenium erforderlich, wie sie ansatzweise von Schumann bereits durchgeführt wurden.

Die vorliegenden Experimente zeigen, dass sich Rutherfordium nicht absolut ähnlich zu Zirkonium und Hafnium verhält, wie dies in den früheren Arbeiten von Szeglowski [Sz90] postuliert wurde. Das System mit 0,2 M HF lässt diese Differenzierung nicht zu, da sich die Elemente der 4.-6. Nebengruppe unter den Bedingungen hoher HF-Konzentrationen zu ähnlich verhalten. Sowohl im System HF/0,1 M HNO₃, als auch in verdünnten HF-Lösungen zeigen sich klare Unterschiede in der Sorption von Rutherfordium gegenüber seinen Homologen. Demnach sind einfache Extrapolationen im Periodensystem bereits beim Rutherfordium nicht mehr möglich.

Für das chemische Verständnis der Transactiniden Rutherfordium und Seaborgium ist eine weitere Untersuchung der Homologie zu Uran in der 6. Nebengruppe und zu vierwertigen Actiniden (Homologie zu Rutherfordium) noch interessant. Dabei sollte auch der Einsatz von Pu⁴⁺ als typisches Actinid in Erwägung gezogen werden, da es wie Thorium doch sehr ähnliche Eigenschaften zu den Elementen der 4. Nebengruppe zeigt. Vergleiche mit online produziertem Thorium fehlen wegen der fehlenden Zugänglichkeit derzeit völlig. Weitere ARCA-Experimente zum Rutherfordium im System HF/HNO₃ werden die Datenlage deutlich verbessern, so dass abschließende Aussagen über den Einfluss von Nitrat bspw. bereits durch Substitution mit HCl möglich sind sowie weitere Messpunkte zur Bestimmung der Ionenladung interessante Perspektiven bieten.

Ein weiterer interessanter Aspekt zukünftiger Forschungsanstrengungen könnte der Einfluss des Austauschers auf die Komplexbildung sein, der für die Interpretation von Sorptionsergebnissen erforderlich ist. Hierzu gibt es nur vereinzelte Untersuchungen in der Literatur, wie in [Mar69].

9 Literatur

- Adl93 Adloff, J.-P., Guillaumont, R., Fundamentals of Radiochemistry, CRC Press, Boca Raton, 1993
- Ahr56 Ahrland, S., Larsson, R., Rosengren, K., On the Complex Chemistry of the Uranylion, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 705-718
- Ahr73 Ahrland, S., Thermodynamics of the Stepwise Formation of Metal-Ion Complexes in Aqueous Solutions, in *Structure and Bonding*, Dunitz, J.D. et al. (eds.), Springer-Verlag New York Bd. 15 (1973) 167-188
- Arm00 Armbruster, P., On the quest of production of superheavy nuclei in reactions of ^{48}Ca with the heaviest actinide targets, *European Physical Journal A7* (2000) 23-33
- Arm71 Armbruster, P., et al., "Are gas-filled magnetic separators a useful tool to investigate heavy fast recoils from nuclear reactions?", *Nucl. Instr. Meth.* 91 (1971) 499-507
- Bae86 Baes, C.F., Mesmer, R.E., *The Hydrolysis of Cations*, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida 1986
- Ben80 Benes, P. and Majer, V., Trace Chemistry of aqueous solutions, *Topics in Inorganic and General Chemistry*, Monograph 18, Elsevier Scientific Publ. Comp., Amsterdam 1980
- Bla72 Blann, M., Plasil, F., GSI version of the code ALICE, *Phys. Rev. Lett.* 29 (1972) 303
- Bor81 Borg, R.J. and Dienes, G.J., On the Validity of Single Atom Chemistry, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43 (1981) 1129-1133
- Bot65 Bottari, E. and Ciavatta, L., On the complex formation between Lead(II) and Fluoride ions, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 133-141
- Bru89 Bruchertseifer, H., Eichler, B., Estevez, J., Zvara, I., Fast Continuous Radiochemical Isolation of Short-Lived Isotopes of Hf, Ta and W Produced by Heavy Ion Induced Reactions, *Radiochim. Acta* 47 (1989) 41-46
- Brü01 Bröchle, W., private Mitteilung
- Brü83 Brügger, M., Dissertation, Mainz 1983
- Buc95 Buchert, G., Dissertation, Institut für Kernchemie der Universität Mainz, 1995
- Buk71 Buksak, D., Chow, A., The carrier-free separation of Thorium from Uranium, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 8 (1971) 7-9
- Bun59 Bunney, L.R., Ballon, N.E., Pascual, J., Foti, St., Quantitative radiochemical analysis by ion exchange. Anion exchange behaviour of several metal ions in hydrochloric, nitric, and sulfuric acid solutions, *Anal. Chem.* 31 (1959) 324-326
- Bus65 Buslaev, Yu.A. et al., Solubility of ThF_4 in HF, *Russ. Journal of Inorg. Chem.* 10 (1965) 356-8
- Cal90 Caletka, R., Krivan, V., Anion-Exchange Behaviour of some Elements in HF-HCl Medium, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 142 (1990) 373-382
- Cal90a Caletka, R., Krivan, V., Behaviour of 18 Elements in HF and HF-NH₄F-Media on Anion Exchanger in various ionic forms, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, 142 (1990) 359-371
- Car57 Carswell, D.J., Separation of Thorium and Uranium Nitrates by Anion Exchange, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 3 (1957) 384-387

- Cha91 Chamberlain, A.C., Radioactive Aerosols, Cambridge University Press, 1991
 Cha99 Chaudhuri, N.K., Sawant, R.M., Sood, D.D., A Critical Review on the Stability Constants of the Fluoride Complexes of Actinides in Aqueous Solution and their Correlation with Fundamental Properties of the Ions, J. Radioanal. Nucl. Chem. 240 (1999) 993-1011
- Cia65 Ciavatta, L. and Grimaldi, M., The complex formation between Manganese(II) and fluoride ions, J.Inorg.Nucl.Chem. 27 (1965) 2019-2025
- Des73 Desclaux, J.P., Relativistic Dirac-Fock Expectation values for atoms with Z=1 to Z=120, Atomic Data and Nuclear Data Tables 12 (1973) 311-406
- Dod49 Dodgen, H.W. and Rollefson, G.K., The Complex Ions Formed by Iron and Thorium with Fluoride in Acid Solution, J.Am.Chem.Soc. 71 (1949) 2600-7
- Dil00 Dilling, J. et al., The SHIPTRAP project: A capture and storage facility at GSI for heavy radionuclides from SHIP, Hyperfine Interactions 127 (2000) 491-496
- Dor91 Dorfner, K. (ed.), Ion Exchangers, deGruyter, Berlin, New York 1991
 Dre97 Dressler, R., Fischer, S., Gäggeler, H.W., Bruchertseifer, H., γ -Zerfall neutronendefiziter Isotope der Elemente Wolfram, Tantal, Hafnium und Lutetium, PSI-Bericht Nr. 97-04, Band 1+2, Paul-Scherrer-Institut Villigen Schweiz, Mai 1997
- Eic00 Eichler, R., et al., Nature 407 (2000) 63
 Eic00 Eichler, B. and Kratz, J.-V., Radiochim. Acta 88 (2000) 475-482
 Eli94 Eliav, E. and Kaldor, U., Open-shell relativistic coupled-cluster method with Dirac-Fock-Breit wave functions: Energies of the gold atom and its cation, Physical Review A49 (1994) 1724-1729
- Eye55 D'Eye, R.W.M. and Booth, G.W., The Hydrates of Thorium Tetrafluoride, Journal of Inorg. Nucl. Chem. 1 (1955) 326-33
- Far60 Faris, J.P., Adsorption of the Elements from Hydrofluoric Acid by Anion Exchange, Anal. Chem. 32 (1960) 520-522
- Far77 Fares, Y. et al., A Gas Transport System for Fast Chemistry, Journal of Radioanal. Chem. 35 (1977) 281
- Fuc64 Fuchs, N.A., Mechanics of Aerosols, Pergamon Press, New York 1964
 Gäg85 Gäggeler, H. et al., Determination of Adsorption Enthalpies for Polonium on Surfaces of Cu, Ag, Au, Pd, and Pt, Radiochim. Acta 38 (1985) 103-106
- Geo78 Georg, E. et al., A Gas Jet Transport System at the UNILAC, Nucl. Instr. And Meth. 157 (1978) 9
- Get69 Getoff, N., Bildstein, H., Molecular Plating, VI. Quantitative electrodeposition of americium, Nucl. Instr. Meth. 70 (1969) 352-354
- Ghi69 Ghorso, A. et al., Positive Identification of two alpha-particle-emitting isotopes of Element 104, Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 1317-1320
- Ghi70 Ghorso, A. et al., Rf-261; New Isotope of Element 104, Phys. Lett. 32B (1970) 95
- Gra77 Grant, I.P., Pyper, N.C., Theoretical chemistry of superheavy elements E116 and E114, Nature 265 (1977) 715-717
- GSI97 Joint Workshops on New Projects for Atomic Physics at GSI and Experiments after SHIP and Nuclear Physics at the ESR, Ed. H.-J. Kluge, GSI, July 21-22, 1997
- Gui89 Guillaumont, R., Kinetic and Thermodynamic Aspects of Tracer-Scale and Single Atom Chemistry, Radiochim. Acta 46 (1989) 169-176

- Gui91 Guillaumont, R. et al., Sub-tracer Scale Behaviour of Radionuclides. Application to Actinide Chemistry, *Radiochim. Acta* 54 (1991) 1-15
- Gün92 Günther, R. et al., Characterisation of the Properties of the KCl-Aerosol Particles in a He-Gas Jet, S. 1, Jahresbericht des Instituts für Kernchemie der Universität Mainz 1992
- Gün93 Günther, R., Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, 1993; und "Investigation of the transport efficiency of a He(KCl) gas jet for heavy ion reaction products", S. 9, Jahresbericht des Instituts für Kernchemie der Universität Mainz, 1993
- Gün97 Günther, R., Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, 1997
- Gus87 Guseva, L.I., Tikhomirova, G.S., Stepushkina, V.V., Isolation and Separation of Transplutonium Elements from other Actinides on Ion Exchange Resins from Aqueous and Aqueous Ethanol Solutions of Sulfuric Acid, *Sov. Radiochem.* 29 (1987) 198-202
- Haa78 Haaf, W., Dissertation, Universität Mainz, 1978
- Hab01 Haba, H., private Mitteilung
- Har94 Harland, C.E., Ion Exchange - Theory and Practice, Royal Society of Chemistry, 1994
- Hef74 Hefter, G., Simple Electrostatic Correlations of Fluoride Complexes in Aqueous Solutions, *Coord. Chem. Rev.* 12 (1974) 221-239
- Hei81 Heinonen, O.J., Sorption of americium(III) ions from hydrochloric acid on an anion-exchange resin, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 47 (1981) 299
- Hel59 Helfferich, F., Ionenaustauscher, Verlag Chemie Weinheim 1959
- Hel92 Heller, W. et al., Jahresbericht des Instituts für Kernchemie, Universität Mainz, 1991, S. 28, (1992)
- Her88 Herrmann, G., From SRAFAP to SISAK, Award Address, American Chemical Society, Nuclear Chemistry Award 1988, Toronto, June 6, 1988, GSI-Report GSI-88-22 (1988)
- Hil89 Hild, T. et al., Spectroscopic investigation of $^{164,168}\text{Ta}$, ^{166}W and $^{164,165}\text{Hf}$, *Nucl. Phys. A*492 (1989) 237-252
- Hin81 Hinton, E.J. et al., Anion-exchange chromatographic procedure to separate Th-228 from U-232, LANL, DOE, April 1981
- Hin82 Hinds, W.C., Aerosol Technology, John Wiley&Sons, New York, 1982
- Hir80 Hirdes, D., Suche nach Spontanspaltern und hochenergetischen Alphastrahlern in der Reaktion nat. Uran mit ^{136}Xe , ^{208}Pb und ^{238}U . Gasjet-Experimente am UNILAC, Dissertation am Institut für Kernchemie, Universität Marburg, 1980
- Hof00 Hofmann, S. and Münzenberg, G., The discovery of the heaviest elements, *Review of Modern Physics* 72 (2000) 733-767
- Hof00a Hofmann, S., Synthesis of Superheavy Elements Using Radioactive Beams and Targets, Submitted to *Prog. Part. Nucl. Phys.*, GSI-Preprint 2000-53 (2000)
- Hof93 Hoffman, D.C., Atom-at-a-Time Chemistry, *Radiochim. Acta* 61 (1993) 123
- Hof96 Hofmann, S. et al., The new element 112, *Z. Phys. A*354 (1996) 229-230
- Hof98 Hofmann, S., New Elements - Approaching Z=114, GSI-Preprint-98-16, März 1998
- Hof99 Hofmann, S., Synthesis and Properties of Superheavy Elements, *Radiochim. Acta* 84 (1999) 121-134

- Hud53 Hudis, J. and Wahl, A. C., The Kinetics of the Exchange Reactions between Iron(II) Ion and the Fluoride Complexes of Iron(III), JACS 75(1953) 4153
- Huf56 Huffman, E.H., Oswald, R.L., William, L.A., Anion-Exchange Separation of Molybdenum and Technetium and of Tungsten and Rhenium, J. Inorg. Nucl. Chem. 3 (1956) 49-53
- Hul80 Hulet, E.K., Lougheed, R.W., Wild, J.F., Landrum, J.H., Nitschke, J.M., Ghiorso, A., J. Inorg. Nucl. Chem. 42(1980)79
- Ilc70 Ilcheva, L. and Beck, M.T., Proc. 3rd. Symp. Coord. Chem. 1(1970) 89
- IUP80 Bond, A.M., Hefter, G.T., Critical Survey of Stability Constants and Related Thermodynamic Data of Fluoride Complexes in Aqueous Solution, IUPAC Chemical Data Series, No. 27, Pergamon Press 1980
- Ivo85 Ivory, N.E., Williams, D.R., Hafnium(IV)-nitilotriacetate and Hafnium(IV)-fluoride complex investigated using Ion-selective Electrode, Polyhedron 4 (1985) 1883-1886
- Joh90 Johnson, E., Fricke, B., Keller, O.L.Jr., Nestor, C.W., Tucker, T.C., Ionization potentials and radii of atoms and ions of element 104, J. Chem. Phys. 93 (1990) 8041-8050
- Jun71 Jungclas, H. et al., Evidence for Large-Molecular-Cluster Formation of Nuclear Reaction Recoils Thermalized in Helium, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 556
- Kad96 Kadkhodayan, B. et al., On-line Gas Chromatographic Studies of Chlorides of Rutherfordium and Homologs Zr and Hf, Radiochim. Acta 72 (1996) 169-178
- Kim73 Kim, J.I., Lagally, H., Born, H.-J., Ion Exchange in Aqueous and in Aqueous-Organic Solvents, Anal. Chim. Acta 64 (1973) 29-43
- Kol61 Kolditz, L. and Feltz, A., Die Papierchromatographie und –elektrophorese der Fluorozirkonate, Z. Anorg. Allgem. Chem. 310 (1961) 195, 204, 217
- Kor89 Korkisch, J. (Ed.), Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry, Vol. IV, CRC Press Boca Raton, Florida, 1989
- Kor89a Korkisch, J. (Ed.), Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry, Vol. II, CRC Press Boca Raton, Florida, 1989
- Kra55 Kraus, K.A., Nelson, F., Moore, G.E., Anion-exchange Studies. XVII. Molybdenum(VI), Tungsten(VI), and Uranium(VI) in HCl and HCl-HF Solutions, JACS 77 (1955) 3972-3977
- Kra97 Kratz, J.-V., in Proceedings of The Robert A. Welch Foundation, 41st Conference on Chemical Research - The Transactinide Elements, October 27-28, 1997, Houston, Texas, S. 65-93
- Kra99 Kratz, J.-V., in Heavy Elements and Related New Phenomena, ed. by W. Greiner and R.K. Gupta, World Scientific, Singapore, 1999, S. 129-193
- Kra99 Kratz, J.V., Critical Evaluation of the Chemical Properties of the Transactinide Elements, Technical Report of the Analytical Chemistry Division, Commission on Radiochemistry and Nuclear Techniques of the IUPAC, 1999
- Kro01 Kronenberg, A., Kratz, J.V., Mohapatra, P.K., Strub, E. et al., On-line Ion Exchange Equilibria of Rutherfordium (Element 104) in HF/HNO₃ and HNO₃ solutions, in preparation

- Lan73 Landolt-Börnstein, Herausgeber: H. Schopper, Q-Werte und Anregungsfunktionen für Kernreaktionen mit geladenen Teilchen, Neue Serie, I/5b, Springer-Verlag Berlin 1973
- Lan01 Langrock, G., Digital Puls Shape Discrimination using Artificial Neural Networks, International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, LSC 2001, May 7-11, 2001, Karlsruhe, Germany
- Lar70 Larsen, E.M., Zirconium and Hafnium Chemistry, Advances in Inorg. Chem. and Radiochemistry, 13 (1970) 1-135
- Lau63 Lauer, K.F., Verdingh, V., Nucl. Instr. Meth 21 (1963) 161
- Lau67 Lauer, K.F., Verdingh, V., Nucl. Instr. Meth 49 (1967) 179
- Leb76 Leber, R.E. et al., Study of the ^{170}Ta Decay by the Helium-Jet Technique, J. Inorg. Nucl. Chem. 38 (1976) 951-956
- Lev93 Levenspiel, O., The Chemical Reaction Engineering, Oregon Student Union Book Stores, Corvallis, 1993
- Lie89 Lieser, K.H. and Steinkopff, Th., Sorption Equilibria of Radionuclides or Trace Elements in Multicomponents Systems, Radiochim. Acta 47 (1989) 55-61
- Lun81 Lundqvist, R., Hulet, E.K., Baisden, P.A., Electromigration Method in Tracer Studies of Complex Chemistry, Acta Chem. Scand. A35 (1981) 653-661
- Mac69 MacFarlane, R.D. et al., The Helium-Jet Recoil Transport Method, Nucl. Instr. And Meth. 73 (1969) 285-291
- Mac74 MacFarlane, R.D. et al., Techniques for the Study of Short-Lived Nuclei, 244-289, in Cerny, J. (ed.), Nuclear Spectroscopy and Reactions, Part A, Academic Press, New York and London 1974
- Mar41 Martin, A.J.P. und Synge, R.L.M., A new form of Chromatogram Employing two Liquid Phases, A Theory of Chromatography, Biochem. J., 35 (1941) 1358-1368
- Mar62 Marov, I.N. and Ryabchikov, D.I., Complex Formation of Zr^{IV} and Hf^{IV} with Chloride, Nitrate, and Oxalate Ions, Russ. J. Inorg. Chem. 7 (1962) 533-539
- Mar67 Marcus, Y., Metal-chloride complexes studied by ion-exchange and solvent extraction, II. Transition metal elements and hexavalent actinides, Coord. Chem. Rev. 2, (1967) 257
- Mau00 Mauerhofer, E., persönliche Mitteilung
- May47 Mayer, S.W. und Thomkins, E.R., Ion Exchange as a Separation Method. IV Theoretical Analysis of the Column Separation Process, J.Am.Chem.Soc. 69 (1947) 2866-2874
- Mei90 Meissner, F., Schmidt-Ott, W.-D., Freystein, V., Hild, T., Runte, E., Salewski, H., Michaelsen, R., Investigation of Neutron-Deficient Tungsten Isotopes $^{168-174}\text{W}$, Z.Phys. A337 (1990) 45
- Moh96 Mohapatra, P.K. et al., Extraction of ternary complexes of thorium(IV) with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone and neutral donors from nitric acid medium, Talanta 43 (1996) 1305-1312
- Mue79 Münzenberg, G. et al., The velocity filter SHIP, a separator of unslowed heavy ion fusion products, Nucl. Instr. Meth. 161 (1979) 65
- Mye00 Myers, W.D. and Swiatecki, W.J., The Nucleus-Nucleus Proximity Potential and Superheavy Nuclei, Phys. Rev. C62 (2000) 044610
- Mye00a Myers, W.D. and Swiatecki, W.J., The Dragon Guarding the Island of Superheavy Nuclei has Dropped his Shield, unpublished

- Mye66 Myers, W.D. and Swiatecki, W.J., Nuclear Masses and Deformations, Nucl. Phys. 81 (1966) 1-60
- Nau60 Naumann, D., Ross, R., The anion exchange behaviour of cerium, thorium, and uranium in concentrated electrolytes, Kernenergie 3 (1960) 425
- Nel64 Nelson, F., Murase, T., Krauss, K.A., Ion-exchange procedures. I. Cation exchange in concentrated HCl and HClO₄ solutions, J. Chromatogr. 13 (1964) 503
- Net94 Nett, M., Diplomarbeit, Institut für Kernchemie der Universität Mainz, 1994
- Nin99 Ninov, V. et al., Observation of Superheavy Nuclei Produced in the Reaction of Kr-86 with Pb-208, Physical Review Letters 83 (1999) 1104
- Nin99a Ninov, V., Gregorich, K.E., in ENAM98, ed. Sherill, B.M., Morrissey, D.J., Davids, C.N., AIP, Woddbury, 704 (1999)
- NIS98 Smith, R.M. and Martell, A.E., NIST Standard Reference Database 46: NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database, Version 5.0, National Institute of Standards and Technology (NIST) 1998
- Nor67 Noren, B., The Fluoride Complexes of Hafnium(IV), Acta Chem. Scand. 21 (1967) 2435, 2449, 2457
- Nov00 Novgorodov, A.E. et al., Anionische Fluoro-Komplexe der dreiwertigen Seltenen Erden im trägerfreiem Zustand: Lu(III), Jahresbericht 1999 des Instituts für Kernchemie der Universität Mainz, März 2000
- Oga98 Oganessian, Yu.Ts. et al., Search of the Decay of the Heaviest Isotopes of Element 112, Dubna-Report, Labor für Kernreaktionen E7-98-212 (1998)
- Oga99 Oganessian, Yu.Ts. et al., Nature 400 (1999) 242 und Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 3154
- Par62 Parker, W., Falk, R., Molecular Plating: A Method for the Electrolytic Formation of thin Inorganic Films, Nucl. Instr. Meth. 16 (1962) 355-357
- Pau97 Paulus, W., Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, 1997
- Pep57 Peppard, D.F., Mason, G.W., Gergel, M.V., The Mutual Separation of Thorium, Protactinium, and Uranium by Tributyl Phosphate Extraction from Hydrochloric Acid, J. Inorg. Nucl. Chem. 3 (1957) 370-378
- Per00 Pershina, V., persönliche Mitteilung
- Per01 Pershina, V. and Kratz, J.V., Solution Chemistry of Element 106: Theoretical Predictions of Hydrolysis of Group 6 Cations Mo, W, and Sg, Inorg. Chem. 40 (2001) 776-780
- Per89 Persson, H., Skarnemark, G., Skalberg, M., Alstad, J. et al., SISAK 3 - An Improved System for Rapid Radiochemical Separations by Solvent Extraction, Radiochim. Acta 48 (1989) 177-180
- Per93 Perhina, V., Fricke, B., Relativistic effects in physics and chemistry of element 105, J. Chem. Phys. 99 (1993) 9720
- Per94 Pershina, V. and Fricke, B., The Electronic Structure of the Group 6 Oxyanions [MO₄]²⁻ where M=Cr,Mo,W, and Element 106, Radiochim. Acta 65 (1994) 13-17
- Per96 Pershina, V., Electronic Structure and Properties of the Transactinides and Their Compounds, Chem. Rev. 96 (1996) 1977-2010
- Per99 Pershina, V., Fricke, B., in Heavy Elements and Related New Phenomena, ed. by W. Greiner and R.K. Gupta, World Scientific, Singapore, S. 194- 282 (1999)

- Pfr94 Pfrepper, G., Untersuchung zur Transfermiumchemie - Bestimmung von Verteilungskoeffizienten der Elemente 104 und 105 durch kontinuierliche und diskontinuierliche on-line Chromatographie, (Zeitraum 1991-1994), Wissenschaftlicher Bericht für den Projektträger des BMBF, Förderkennzeichen: 211-4006-06LZ 122 5, Nov. 1994
- Pfr85 Pfrepper, G., Sorptionseigenschaften von Kationenaustauschern aus Lösungen hoher Elektrolytkonzentration, Habilitationsschrift, ZfI-Mitteilungen No. 107 (Nov. 1985)
- Pfr97 Pfrepper, G., Pfrepper, R., Yakushev, A.B., Timokhin, S.N., Zvara, I., „On-line“ Experiments with Cyclotron Produced Short-lived Hafnium Isotopes as a Test for Studies of Ion Exchange Equilibria of Element 104 by a Continuous Chromatography Technique, *Radiochim. Acta* 77 (1997) 201-206
- Pfr98 Pfrepper, G., Pfrepper, R., Krauss, D., Yakushev, A.B., Timokhin, S.N., Zvara, I., Ion Exchange Equilibria and Stoichiometry of Complexes of Element 104 and Hafnium in Hydrofluoric Acid Solutions, *Radiochim. Acta* 80 (1998) 7-12
- Pfr99 Pfrepper, G., Berichte zum Werksvertrag vom 29.01.1999 zwischen der Universität Mainz und Dr. habil. G. Pfrepper, Leipzig, Bericht Nr. 1 bis 3 und persönliche Mitteilungen
- Pfr00 Pfrepper, G., Pfrepper, R., Kronenberg, A., Kratz, J.V., Nähler, A., Brüchle, W., Schädel, M., Continuous on-line chromatography of short-lived isotopes of tungsten as homolog of seaborgium (element 106), *Radiochim. Acta* 88 (2000) 273-278
- Pit75 Pitzer, K.S., Are elements 112, 114, and 118 relatively inert gases? *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 1032-1033
- Pop99 Popov, Yu.S., Timofeev, G.A., Elesin, A.A., Decay of Es-253, Es-254, and Es-255, *Radiochemistry* 41 (1999) No.1, 37-42
- Puu73 Puumalainen, P. et al., Helium-jet transportation of recoil atoms into a liquid phase, Jyväskylä: Jyväskylän yliopisto, 1973
- Pyy88 Pyykkö, P., Relativistic Effects in Structural Chemistry, *Chem. Rev.* 88 (1988) 563-594
- Rau95 Rauch, S., Diplomarbeit, Fresenius Akademie Wiesbaden, Juli 1995
- Rei81 Reisdorf, W., *Zeitschrift für Physik A300* (1981) 227
- Rei86 Reischmann, F.J. et al., Chemistry at Low Concentrations: Polonium at a Level of 5000 to 40 Atoms, *Radiochim. Acta* 39 (1986) 185-188
- Ric97 Richens, D.T., *The Chemistry of Aqua Ions*, John Wiley&Sons Chichester, New York, 1997
- Rip00 Ripp, Hauptabteilung Zyklotron, FZ Karlsruhe, persönliche Mitteilung
- Ros54 Rosen, J.B., General Numerical Solution for Solid Diffusion in Fixed Beds, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1590-1594
- Rum89 Rumler, B. et al., Chemistry at Low Concentrations: Astatine at a Level of 10^8 to 10^3 Atoms, *Radiochim. Acta* 47 (1989) 91-95
- Rya64 Ryabchikov, D.I., Marov, I.N., Ermako, A.N., and Belyaeva, V.K., Stability of some Inorganic and Organic Complex Compounds of Zirkonium and Hafnium, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1964) 965
- Ryd57 Rydberg, J., Studies on the Extraction of Metal Complexes, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 86

- Scä89 Schädel, M. et al., ARCA II – A New Apparatus for Fast, Repetitive HPLC Separations, *Radiochim. Acta* 48 (1989) 171-176
- Scä97 Schädel, M. et al., *Nature* 388 (1997) 55-57
- Scä97a Schädel, M. et al., First Aqueous Chemistry with Seaborgium (Element 106), *Radiochim. Acta* 77 (1997) 149-159
- Scä98 Schädel, M. et al., Aqueous Chemistry of Seaborgium (Z=106), *Radiochim. Acta* 83(1998)163-165
- Scä99 Schädel, M., et al., Synthesis of N-Rich Actinide Isotopes from Multi-nucleon Transfer Reactions", SPIRAL Letter of Intent LI99, GANIL, 1998
- Scu95 Schumann, D. et al., Sorption Behaviour of Short-Lived W, Hf, and Ta Isotopes on Ion Exchangers from HCl/HF Solutions in Fast On-line Experiments, *Radiochim. Acta* 69 (1995) 35-38
- Scu96 Schumann, D. et al., Sorption of Subgroup IV, V and VI Elements on Ion Exchangers from HCl/HF Solutions. Model Experiments for Chemical Studies of the Elements 105 and 106 in Aqueous Solution, *Radiochim. Acta* 72 (1996) 137-142
- Scw79 Schwedt, G., *Chromatographische Trennmethode*n, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1979
- Scw94 Schwerdtfeger, P., *Relativistische Effekte in molekularen Eigenschaften der schweren Elemente*, Habilitationsschrift am FB Chemie der Universität Marburg, Nov. 1994, und zitierte Literatur hierin
- Sil70 Silva, R., Harris, J., Nurmiä, M., Eskola, K., Ghiorso, A., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 6 (1970) 871-877
- Sil74 Silva, R.J., Mc Dowel, W.J., Keller, O.L., Tarrant, J.R., *Comparative Solution Chemistry, Ionic Radius, and Single Ion Hydration Energy of Nobelium*, *Inorg. Chemistry* 13 (1974) 2233-2237
- Smo99 Smolanczuk, R., *Physical Review* C59 (1999) 2634-2639 and Smolanczuk, R., *Production of Superheavy Elements*, *Physical Review* C60 (preprint)
- Ste80 Stender, E. et al., Use of Alkali Halide Clusters in a Gas-Jet Recoil-Transport System, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 42 (1980) 291-296 und Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz 1979
- Str00 Strub, E., Kratz, J.-V., Kronenberg, A. et al., Fluoride complexation of rutherfordium (Rf, element 104), *Radiochim. Acta* 88 (2000) 265-271
- Str00a Strub, E., Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, 2000
- Str72 Strelow, F.W.E., Boshoff, M.D., Selective Separation of Th from Rare Earths, Zr and other Elements by Cation-Exchange Chromatography in HBr-media, *Anal. Chim. Acta* 62 (1972) 351-359
- Sud00 Sudowe, R., persönliche Mitteilung
- Süm83 Sümmerer, K. et al., ROMA – A Rotating Wheel Multidetector Apparatus used in Experiments with ²⁵⁴Es as a Target, *GSI Jahresbericht* 1983
- Sze90 Szełowski, Z., Bruchertseifer, H., Domanov, V.P., Gleisberg, B., Guseva, L.J., Hussonnois, M., Tikhomirova, G.S., Zvara, I., Oganessian, Y.T., Study of the Solution Chemistry of Element 104 – Kurchatovium, *Radiochim. Acta* 51 (1990) 71
- Sze94 Szełowski, Z. et. al., Chemical Isolation of Element 106 from Aqueous Solutions According to Model Experiments with Short-Lived Tungsten Isotopes, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 186 (1994) 353-359

- Sze96 Szegłowski, Z. et. al., Fast and Continuous Chemical Isolation of Short-Lived Isotopes of Hf, Ta and W as Homologs of Element 104, 105 and 106, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 212 (1996) 35-42
- Sze98 Szegłowski, Z. et. al., On line ion exchange separation of short-lived Zr, Hf, Mo, Ta and W isotopes as homologs of transactinide elements, J. Radioanal. Nucl. Chem. 228 (1998) 145-149
- TOI98 Firestone, R.B., Shirley, V. S. (ed.), Table of Isotopes, 80th Ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, 1998
- Tra89 Trautmann, N., Folger, H., Preparation of Actinide Targets by Electrodeposition, Nucl. Instr. Meth. A282 (1989) 102-106
- Tru96 Trubert, D. et al., Search for chemical separation of element 106 homologues in HF and HF-HCl media, Anal. Chim. Acta 332 (1996) 257-268
- Tru96a Trubert, D. et al., The RACHEL Setup : A Device to Study the Chemical Properties of the first Transactinides Elements, A-P22, in Extended Abstracts Vol. 1, 4th International Conference on Nuclear and Radiochemistry, NRC-4, St. Malo, France, 8-13 Sep. 1996
- Tru98 Trubert, D. et al., Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Series IIC – Chemistry, Vol. 1, Issue 10 (October 1998) 643-649
- Tür98 Türler, A. et al., Decay Properties of ²⁶⁵Sg (Z=106) and ²⁶⁶Sg (Z=106), Phys. Rev. C57 (1998) 1648-1655
- Tür00 Türler, A., persönliche Mitteilung
- Tyt86 Tytko, K.H., Polyhedron 5 (1986) 497-503
- Van68 Vanderborgh, N.E., Evaluation of the Lanthanum Fluoride Membrane Electrode response in Acidic Solutions, Talanta 15 (1968) 1009-1013
- Wei91 Weiß, J., Ionenchromatographie, Verlag Chemie Weinheim 1991
- Wei95 Weiner, K., Aufbau einer Puls-Shape-Diskriminierungseinheit in einer Flüssigszintillationsanlage, Diplomarbeit, FH Rheinland-Pfalz, Abt. Bingen, Fachbereich Elektrotechnik, 1993
- Win71 van den Winkel, P., de Corte, F. and Hoste, J., Anion Exchange in Acetic Acid Solutions, Anal. Chim. Acta 56 (1971) 241-259
- Yer94 Yeregin, A.V. et al., Nucl. Instr. And Meth. A350 (1994) 608
- Zhu89 Zhuikov, B.L., Chuburkov, Yu.T., Timokhin, S.N., Kim, J.U., Zvara, I., Is Element 104 (Kurchatovium) a p-Element?, Radiochim. Acta 46(1989)113
- Zim92 Zimmermann, P., Dissertation, Universität Mainz, erschienen als GSI-Report GSI-92-04 (1992)
- Zva69 Zvara, I., Chuburkov, Yu.T., Caletka, R., Shalayevisky, M.R., Sov. Radiochem. 11 (1969) 171

Verzeichnis der Abkürzungen

(soweit nicht im Text an erster Stelle erklärt)

AIX	Anionenaustauscher (A nionic I on E xchanger)
α -HIB	α - H ydroxy i sob u ttersäure
ALOHA	Arbeitstitel für eine Apparatur (mit den allgemeinen Begriffen A utomated L iquid O nline H eavy Element A pparatus)
ARCA	A utomated R apid C hemistry A pparatus
ATIMA	calculating A Tomic I nteraction with M Atter
CIX	Kationenaustauscher (C ationic I on E xchanger)
GSI	G esellschaft für S chwer i onenforschung Darmstadt
HIVAP	Programmpaket für Fusion und Verdampfung (der GSI)
HPLC	H igh P erformance L iquid C hromatography
HSAB	H ard/ S oft- A cid/ B ase-Konzept
NIST	N ational I nstitute of S tandards and T echnology, U.S. Department of Commerce
PIPS	P assivated I on Implanted P lanar S ilicon
PSI	P aul S cherrer I nstitut Villigen, Schweiz
RACHEL	R apid A queous C hemistry apparatus for H eavy E lements
SHIP	S eparator for H eavy I on Reaction P roducts
SISAK	S hort-lived I sotopes S tudied by the AK UFVE technique (AKUFVE ist ein Schwedisches Acronym für Apparatus for continuous investigation of distribution ratios in liquid-liquid extraction)
SRAFAP	S tudents r unning a s f ast a s p ossible
TRIGA	T raining R esearch I sotopes G eneral A tomics
UNILAC	U niversal L inear A ccelerator

Lebenslauf

Name: Andreas Kronenberg
Geburtsdatum: 22. 03. 1971 in Leipzig
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Werdegang:

07.77 bis 07.87 10-klassige Allgemeinbildende Oberschule in Leipzig

09.87 bis 07.89 Sächsische Olefinwerke Böhlen AG in Böhlen (bei Leipzig)
Berufsausbildung zum Chemie-Laboranten
Spezialisierungsrichtung "Analytische Chemie"

07.89 bis 08.90 Sächsische Olefinwerke Böhlen AG in Böhlen (bei Leipzig)
TKO-Mitarbeiter (Qualitätssicherung und techn. Anlagenbetreuung)

09.90 bis 08.91 TH „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg
„Vorkurs für junge Facharbeiter“
31.08.91 fachgebundene Hochschulreife

10.91 bis 09.93 Technische Universität Dresden
Studium Chemie-Diplom (Grundstudium)
31.08.93 Diplom-Vorprüfung

10.93 bis 07.97 Philipps-Universität Marburg
Studium Chemie-Diplom (Hauptstudium)
12.06.96 Diplom-Prüfung
Diplomarbeit bei Prof. Dr. Paul Patzelt, Institut für Kernchemie,
Thema der Diplomarbeit: „Neubestimmung der Halbwertszeit von
 ^{105m}Rh nach schneller chemischer Abtrennung aus Spaltprodukten.“

seit 08.97 Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kernchemie
Doktorarbeit bei Prof. Dr. J.-V. Kratz

Mitgliedschaften:

Deutsche Physikalische Gesellschaft, DPG
European Physical Society, EPS
Kerntechnische Gesellschaft, KTG
Gesellschaft Deutscher Chemiker, GDCh, Fachgruppe Nuklearchemie
American Chemical Society, Division of Nuclear Chemistry and Technology
Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, GDNÄ