

# Der Einsatz elektrochemischer Methoden für die Untersuchung superschwerer Elemente

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Holger Hummrich  
geboren in Kirchen

Mainz 2006



## Zusammenfassung

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines Experimentaufbaus für die elektrochemische Abscheidung von Transactiniden mit anschließender Detektion. Zu diesem Zweck wurden Experimente mit den Homologen dieser Elemente durchgeführt.

Die Elektrodeposition von Tracermengen an Fremdelektroden führt zu einer Elektrodenbedeckung von weniger als einer Monolage. Die erforderlichen Abscheidopotentiale sind häufig positiver, als nach der Nernst'schen Gleichung zu erwarten ist. Dieses Phänomen nennt man Unterpotentialabscheidung. In zahlreichen Versuchen mit Radiotracer wurde die Abscheideausbeute als Funktion des Elektrodenpotentials bestimmt, wobei abzuscheidendes Ion, Elektrodenmaterial und Elektrolyt variiert wurden. Es wurden kritische Potentiale, bei denen eine nennenswerte Abscheidung gerade begann, ermittelt sowie Potentiale für die Abscheidung von 50 % der in der Lösung befindlichen Atome. Diese Werte wurden mit theoretisch vorhergesagten Potentialen und Werten aus der Literatur verglichen. Die Abscheidung von Pb als Homologem von Element 114 funktionierte sehr gut an Elektroden aus Palladium oder palladinierten Nickelelektroden unter Verwendung von 0,1 M HCl als Elektrolyt.

Zur Charakterisierung der Unterpotentialabscheidung wurde neben der Radiotracer-Methode auch die Cyclovoltammetrie eingesetzt. Hier findet die Abscheidung der ersten Monolage auf der Elektrode ebenfalls häufig bei positiveren Potentialen statt, als die der Hauptmenge. Die mit beiden Methoden ermittelten Werte wurden einander gegenübergestellt.

Die Elektrodeposition von kurzlebigen Isotopen muss sehr schnell erfolgen. Es konnte gezeigt werden, dass eine hohe Temperatur und damit verbunden eine niedrige Viskosität des Elektrolyten die Abscheidung beschleunigt. Ebenfalls wichtig ist ein gutes Rühren der Lösung, um eine kleine Nernst'sche Diffusionsschichtdicke zu erzielen. Das Verhältnis von Elektrodenfläche zu Elektrolytvolumen muss möglichst groß sein. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde eine für schnelle Elektrolysen optimierte Elektrolysezelle entwickelt. Unter Einsatz dieser Zelle wurden die Abscheidengeschwindigkeiten für verschiedene Ionen- und Elektrodenkombinationen gemessen.

Es wurden Experimente zur Kopplung von Gasjet und Elektrolysezelle durchgeführt, dabei wurde sowohl mit am Reaktor erzeugten Spaltprodukten, mit Pb-Isotopen aus einer emanierenden Quelle und mit am Beschleuniger erzeugten Isotopen gearbeitet. Mit den dort gewonnenen Erkenntnissen wurde ein Experimentaufbau für die kontinuierliche Abscheidung und Detektion von kurzlebigen Isotopen realisiert. Am Beschleuniger wurden u. a. kurzlebige Hg- und Pb-Isotope erzeugt und mit einem Gasjet aus der Targetkammer zum ALOHA-System transportiert. Dort wurden sie in einem quasi-kontinuierlichen Prozess in die wässrige Phase überführt und zu einer Elektrolysezelle transportiert. In dieser erfolgte die Elektrodeposition auf eine bandförmige Elektrode aus Nickel oder palladiertem Nickel. Nach der Abscheidung wurde das Band zu einer Detektorphalanx gezogen, wo der  $\alpha$ -Zerfall der neutronenarmen Isotope registriert wurde. Es wurden charakteristische Größen wie die Abscheidengeschwindigkeit und die Gesamtausbeute der Elektrolyse ermittelt. Das System wurde im Dauerbetrieb getestet. Es konnte gezeigt werden, dass der gewählte Aufbau prinzipiell für die Abscheidung von kurzlebigen, am Beschleuniger erzeugten Isotopen geeignet ist. Damit ist eine wichtige Voraussetzung für den zukünftigen Einsatz der Methode zum Studium der chemischen Eigenschaften der superschweren Elemente geschaffen.



## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation .....	7
2	Elektrochemische Grundlagen .....	10
2.1	Thermodynamische Betrachtung der elektrochemischen Abscheidung .....	10
2.1.1	Die Unterpotentialabscheidung .....	10
2.1.2	Modellberechnungen von Elektrodenpotentialen im Spurenbereich .....	12
2.1.3	Unterpotentialabscheidung einer Monolage aus konzentrierten Lösungen .....	15
2.1.4	Untersuchungen mit Radiotracer - Messung von kritischen Potentialen .....	16
2.1.5	Messung von Unterpotentialverschiebungen mittels Cyclovoltammetrie .....	18
2.2	Die Kinetik der elektrochemischen Abscheidung .....	19
3	Experimente zur elektrochemischen Abscheidung .....	23
3.1	Herstellung eines $^{212}\text{Pb}$ -Tracers .....	24
3.1.1	Entwicklung einer Emanierquelle für $^{212}\text{Pb}$ .....	24
3.1.2	Das Emaniervermögen .....	25
3.1.3	Angaben aus der Literatur .....	25
3.1.4	Herstellung des Emanierpräparates durch Mitfällung von $^{228}\text{Th}$ .....	27
3.1.5	Konstruktion der Abscheideapparatur und Messung der Abscheideausbeute .....	32
3.2	Elektrochemische Experimente mit $^{212}\text{Pb}$ .....	35
3.2.1	Erste potentialkontrollierte Experimente .....	35
3.2.2	Optimierung von Elektrolysezellengeometrien und Experimentdesign .....	38
3.2.3	Die Messung der Potentialabhängigkeit der Elektrodeposition .....	48
3.2.4	Herstellung palladierter Nickelelektroden .....	51
3.2.5	Die Abscheidegeschwindigkeit .....	55
3.2.6	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	67
3.3	Elektrochemische Experimente mit $^{197\text{g}}\text{Hg}$ .....	68
3.4	Elektrochemische Experimente mit $^{99\text{m}}\text{Tc}$ .....	71
3.5	Elektrochemische Experimente mit $^{186}\text{Re}$ und $^{188\text{g}}\text{Re}$ .....	77
3.6	Elektrochemische Experimente mit Spaltprodukten .....	80
3.7	Elektrochemische Experimente mit $^{212}\text{Bi}$ .....	83
3.8	Elektrochemische Experimente mit $^{208}\text{Tl}$ .....	85
3.9	Elektrochemische Experimente mit $^{197\text{g}}\text{Pt}$ und $^{199}\text{Au}$ .....	88
3.10	Elektrochemische Experimente mit $^{210}\text{Po}$ .....	90
4	Cyclovoltammetrische Experimente .....	92
5	Experimente zur Kopplung von Gasjet und Elektrolysezelle .....	96
5.1	Der Experimentaufbau .....	96
5.1.1	Das ALOHA System .....	96
5.1.2	Kopplung von Gasjet, ALOHA und Elektrolysezelle .....	98
5.2	Gasjet-Experimente mit im Reaktor erzeugten Spaltprodukten .....	100
5.3	Gasjetexperimente mit einer $^{211}\text{Pb}$ Emanierquelle .....	104
5.4	Elektrodeposition von den Spaltprodukten Tc und Se auf einem Nickelband .....	108
5.5	Experimente zur Kopplung von Gasjet und Elektrolysezelle am Beschleuniger .....	111
5.6	Strahlzeit mit $^{80}\text{Kr}$ vom November 2004 .....	113
5.7	Strahlzeiten mit $^{40}\text{Ar}$ vom Februar und November 2005 .....	115
5.7.1	Hg-Elektrochemie .....	116
5.7.2	Pt-Elektrochemie .....	122
5.7.3	Re-Elektrochemie .....	125
5.7.4	Pb-Elektrochemie .....	128
5.8	Elektrochemische Abscheidungen auf Metallbänder .....	133
5.8.1	Herstellung geeigneter Metallbänder .....	134
5.8.2	Bau einer Abscheidezelle für Elektroden in Form von Metallbändern .....	135

5.8.3	Bau einer Detektorphalanx .....	136
5.8.4	Aufbau des Systems und vorbereitende Messungen .....	136
5.8.5	Abscheidung von Hg an Nickelband.....	138
5.8.6	Elektrodeposition von Pb an palladiertem Nickelband .....	140
6	Vergleich der Abscheidepotentiale und -geschwindigkeiten.....	147
6.1	Abscheidepotentiale .....	147
6.1.1	Blei .....	147
6.1.2	Quecksilber .....	149
6.1.3	Bismut und Thallium.....	149
6.1.4	Sonstige Elemente .....	150
6.2	Geschwindigkeit der Abscheidung .....	150
7	Ausblick .....	152
8	Literatur.....	154

# 1 Einleitung und Motivation

Nachdem die Elemente Rutherfordium (104), Dubnium (105), Seaborgium (106), Bohrium (107) und Hassium (108) chemisch charakterisiert werden konnten und so ihren Platz im Periodensystem der Elemente gefunden haben (Zusammenfassende Literatur [Schädel06, Kratz99, Kratz03, Türler04]), steht die Chemie der schwersten Elemente nun vor neuen, aufregenden Aufgaben. In den letzten Jahren wurde am Flerov Laboratory of Nuclear Reactions (FLNR) die Entdeckung einer Reihe neuer Transactinidenelemente mit  $Z = 112$  bis  $118$  proklamiert, die durch Beschuss von Actinidentargets mit dem doppelt-magischen Kern  $^{48}\text{Ca}$  erhalten wurden [Oganessian04a, Oganessian04b, Oganessian04c]. In einem Ausschnitt aus der Nuklidkarte (Abbildung 1) sind diese neuen Kerne rot eingezeichnet. Die Halbwertzeiten der Isotope liegen teilweise im Bereich von Sekunden, so dass diese potentiell für chemische Experimente zugänglich sind. Bestätigt sich die Existenz dieser Isotope, dann wäre dies der erste Schritt auf die „Insel der superschweren Elemente“ um  $Z = 114$  und  $N = 184$ . In diesem Bereich der Nuklidkarte werden seit vielen Jahren aufgrund von Schalenabschlüssen stabilisierte und daher relativ langlebige Nuklide vorhergesagt [Nilsson68].

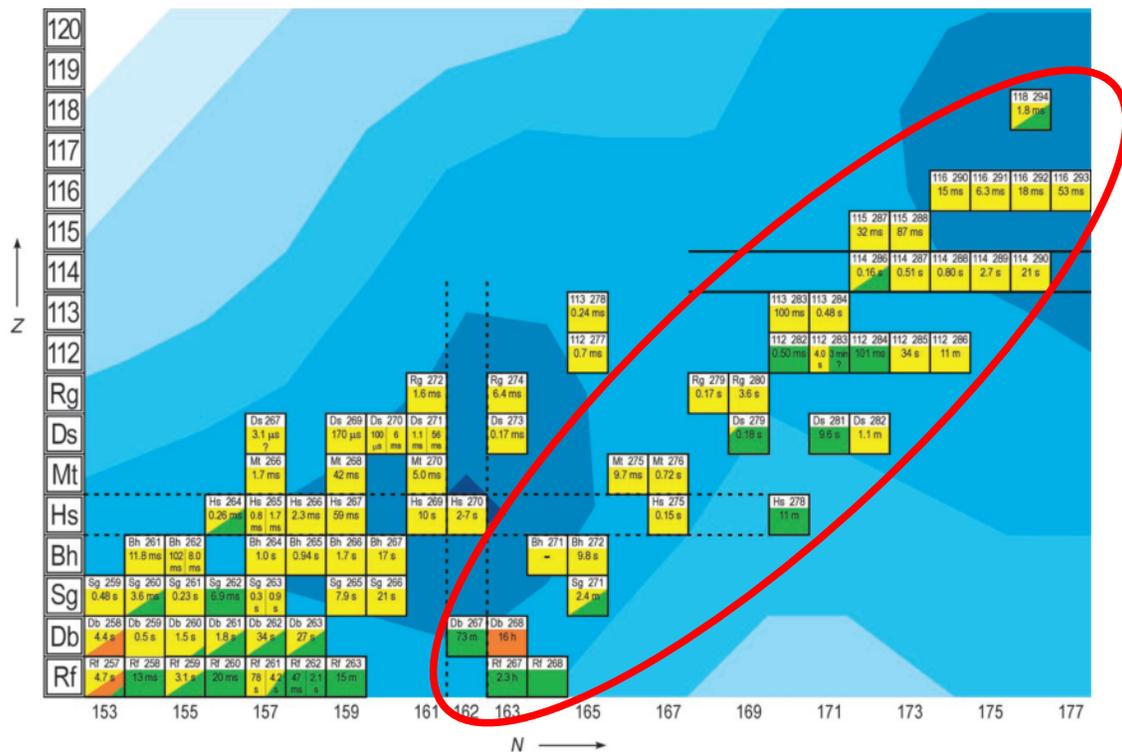


Abbildung 1: Oberer Teil der Nuklidkarte, aus [Schädel06]. Eingezeichnet die neuen, vom FLNR proklamierten Zerfallsketten.

Die Detektion eines Transactinids in einem Experiment erfolgt über seinen Zerfall (in der Regel  $\alpha$ -Zerfall oder Spontanspaltung). Die ebenfalls radioaktiven Tochternuklide zerfallen weiter, so dass ganze Zerfallsketten resultieren. Anhand der korrelierten  $\alpha$ - bzw.  $\alpha$ -sf-Zerfälle kann durch Vergleich der Energien und der Lebensdauern mit denen bekannter Nuklide eine eindeutige Identifizierung des Nuklids und ein Ausschluss von zufälligen Untergrundereignissen erfolgen. Ein Beispiel für eine Identifikation eines detektierten Hs-Kernes über korrelierte  $\alpha$ - $\alpha$ -Zerfälle zeigt Abbildung 2. Die am FLNR gefundenen neuen

Isotope sind relativ neutronenreich, so dass die gefundenen Zerfallsketten nicht im Gebiet der bekannten Kerne enden, wodurch eine eindeutige Zuordnung bisher noch aussteht.

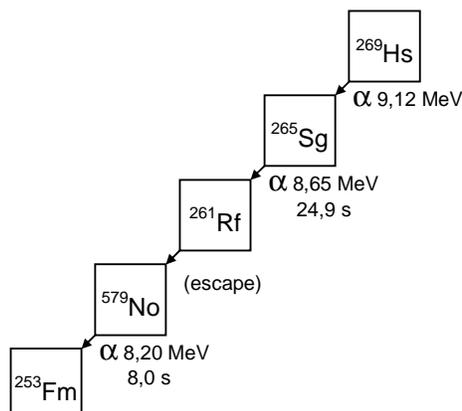


Abbildung 2: In einem Experiment zur Chemie des Hassiums gefundene Zerfallskette für  $^{269}\text{Hs}$ . Die Wahrscheinlichkeit für das zufällige Auftreten der Ereignisse ist kleiner als 0,4 % [vonZweidorf03].

Die Produktionsraten für superschwere Elemente sind auf Grund der niedrigen Wirkungsquerschnitte (im Nano- bis Picobarn-Bereich) der zugrunde liegenden Kernreaktionen außerordentlich klein und reichen von wenigen Atomen pro Minute bis zu wenigen Atomen pro Monat [Kratz03]. Man muss also Chemie mit einzelnen Atomen betreiben und ein Experiment vielleicht mehrere tausend Mal wiederholen, um nur einige wenige Ereignisse zu beobachten. Diese Randbedingungen lassen verständlich erscheinen, dass chemische Experimente mit superschweren Elementen eine fundierte theoretische Grundlegung und praktische Vorbereitung benötigen.

Bisherige Experimente zur Chemie der Transactiniden wurden entweder in der Gasphase oder in der wässrigen Phase durchgeführt. In der wässrigen Chemie wurden in der Regel chromatographische Methoden in automatisierten Apparaturen eingesetzt. ARCA II (Automated Rapid Chemistry Apparatus) ist ein computerkontrolliertes System zur automatischen Durchführung schneller HPLC-Trennungen. Mit ARCA wurde die Chemie des Rf, Db und Sg untersucht [Kratz03, Schädel06]. Mit AIDA (Automated Ion Exchange Separation Apparatus coupled with the Detection System for Alpha Spectroscopy), einem ähnlichen System wie ARCA, wurden eine Reihe von Experimenten zur Chemie des Rf [Haba02] und erste Experimente mit Db [Nagame04] durchgeführt. Das schnelle Flüssig-Flüssig-Extraktions System SISAK (Short-lived Isotopes Studied by the Akufve Technique) erlaubte nach einer Kopplung an den Berkeley Gas-filled Separator BGS den eindeutigen Nachweis des Isotops  $^{257}\text{Rf}$  mit einer Halbwertszeit von 4 s [Omtvedt02].

Mit den Elementen Bh [Eichler00a] und Hs [Düllmann02, vonZweidorf03] wurden bisher nur Experimente aus der Gasphase durchgeführt. Mit den Elementen 109 bis 111 wurden auf Grund der kurzen Halbwertszeiten der bisher erzeugten Nuklide keine Experimente durchgeführt. Auch hier könnten Fortschritte erzielt werden, wenn sich die Existenz der längerlebigen, durch Beschuss von Actinidentargets mit  $^{48}\text{Ca}$  produzierten Isotope bestätigen.

Es wurden mehrere Gasphasenexperimente zur Chemie des Elements 112 unter Ausnutzung der Kernreaktion von  $^{48}\text{Ca}$  mit  $^{238}\text{U}$  durchgeführt. Die vieldiskutierten Ergebnisse sind nicht eindeutig und lassen noch keine Rückschlüsse auf den chemischen Charakter von Element 112 zu [Gäggeler04, Eichler05].

Tabelle 1: Grundzustandskonfiguration und stabile Oxidationszahlen der Elemente 104 bis 118 [Pershina03].

Element	Gruppe	Elektronenkonfiguration (innen: [Rn]5f <sup>14</sup> )	Stabile Oxidationszahlen <sup>a-c</sup>
104, Rf	4	6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	3, <u>4</u>
105, Db	5	6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>	3, 4, <u>5</u>
106, Sg	6	6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>	4, <u>6</u>
107, Bh	7	6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>	<u>3</u> , 4, 5, 7
108, Hs	8	6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	<u>3</u> , <u>4</u> , 6, 8
109, Mt	9	6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	<u>1</u> , 3, 6
110, Ds	10	6d <sup>8</sup> 7s <sup>2</sup>	0, 2, 4, 6
111, Rg	11	6d <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>	-1, <b>3</b> , <b>5</b>
112	12	6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	<b>0</b> , 2, <b>4</b>
113	13	6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p	<b>1</b> , 3
114	14	6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>2</sup>	0, <b>2</b> , 4
115	15	6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>3</sup>	<b>1</b> , 3
116	16	6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>4</sup>	<b>2</b> , 4
117	17	6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>5</sup>	-1, 1, <b>3</b> , <b>5</b>
118	18	6d <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup> 7p <sup>6</sup>	<b>2</b> , <b>4</b> , 6

[a] Fettdruck: stabilste Oxidationszahlen in der Gasphase. [b] Unterstrichen: stabilste Oxidationszahlen in wässriger Lösung sofern unterschiedlich zur Gasphase. [c] Kursiv: experimentell beobachtete Oxidationszahlen.

Es gibt Voraussagen, nach denen sich die Elemente 112 bis 116 aufgrund relativistischer Effekte im Bereich der Elektronenhülle edelgasähnlich verhalten [Pitzer75]. Andere Autoren nehmen jedoch an, dass diese Elemente genau wie ihre Homologen aus der sechsten Periode metallische Eigenschaften besitzen [Fricke75]. Pershina berechnete die stabilsten Oxidationsstufen der Elemente 104 bis 118. Für Element 112 und 114 wird in wässriger Lösung eine ausgeprägte Komplexchemie vorhergesagt. Es wird erwartet, dass die Reaktivität von Element 114 schwächer als die von Pb und ähnlich der von Hg ist [Pershina03].

Von Eichler durchgeführte Berechnungen und Modellierungen über mögliche Wechselwirkungen von Element 112 bis 115 mit Metallen [Eichler89, Eichler00b] geben Grund zu der Annahme, dass die elektrochemische Abscheidung dieser Elemente aus wässriger Lösung auf Metallelektroden möglich sein könnte. Mit einer auf dieser Methode basierender Chemieapparatur könnte eine ideale Probe für die nachfolgende  $\alpha$ -Spektroskopie erhalten werden, bei gleichzeitiger (teilweiser) Abtrennung von störenden Nukliden. Für Konzeption und Bau einer solchen Apparatur sind eine Reihe von Voruntersuchungen und Tests erforderlich. Diese werden sinnvollerweise mit den leichten Homologen der schwersten Elemente durchgeführt. Ein kritischer Parameter ist dabei das erforderliche Abscheidepotential. Für die Homologen können hier als Anhaltspunkt Modellrechnungen von Eichler und Kratz dienen, bei denen das Potential für die Abscheidung aus sehr stark verdünnten Lösungen an verschiedenen Metallelektroden vorhergesagt wird [Eichler00b].

In der vorliegenden Arbeit wurden Experimente zur Thermodynamik der elektrochemischen Abscheidung durchgeführt, mit dem Ziel, optimale Abscheidebedingungen und -potentiale zu finden. Ein weiterer Aspekt war die Untersuchung der Kinetik der elektrochemischen Abscheidung, wobei Parameter für eine möglichst schnelle Abscheidung zu finden waren. Mit den in diesen Vorversuchen gewonnenen Informationen wurde dann ein Versuchsaufbau konzipiert und aufgebaut, der es erlaubte, am Schwerionenbeschleuniger produzierte Nuklide zu einer elektrochemischen Zelle zu transportieren, dort abzuscheiden und anschließend einer nachfolgender  $\alpha$ -Detektion zuzuführen.

## 2 Elektrochemische Grundlagen

### 2.1 Thermodynamische Betrachtung der elektrochemischen Abscheidung

#### 2.1.1 Die Unterpotentialabscheidung

Wenn man eine Metallelektrode A in eine Lösung seines Salzes  $A^{n+}$  taucht, bildet sich ein Gleichgewicht aus, was zu einem Elektrodenpotential E führt. Zur mathematischen Beschreibung wird die Nernst'sche Gleichung verwendet. Das Elektrodenpotential hängt neben dem Standardelektrodenpotential  $E^0$  des Redoxsystems von der Temperatur T und der thermodynamischen Aktivität a der oxidierten und reduzierten Spezies ab.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (1)$$

Hierbei ist F die Faradaykonstante, R die allgemeine Gaskonstante und n die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen. Im vorliegenden Fall repräsentiert die reduzierte Form  $a_{\text{red}}$  das reine Metall A im Oxidationszustand 0, hierfür gilt  $a_{\text{red}} = 1$ . Das Elektrodenpotential hängt dann neben  $E^0$  nur noch von der Aktivität des gelösten Ions  $a(A^{n+}) = a_{\text{ox}}$  ab, so dass die reduzierte Nernst'sche Gleichung resultiert:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{ox}} \quad (2)$$

Legt man nun von außen ein kathodisches Potential an, scheiden sich die Metallionen durch Reduktion ab. Auf Grund von kinetischen Hemmungen, die z.B. durch das Abstreifen der Solvathülle verursacht werden, muss das angelegte Potential zumeist etwas negativer sein, als das reversible Nernst-Potential (Überspannung).

Wenn man nun die Abscheidung von einem Tracermengen von A auf einer Elektrode aus einem anderen Metall B betrachtet, werden die Elektrodenbedeckungsgrade viel kleiner als eine atomare Monolage auf der Oberfläche der Fremdkathode sein (Abbildung 3). Für diesen Submonolagenbereich ist die Bedingung  $a_{\text{red}} = 1$  nicht mehr gültig, sodass man Gleichung (2) für die Berechnung von Potentialen und für Voraussagen zur elektrochemischen Abscheidung nicht mehr heranziehen kann.

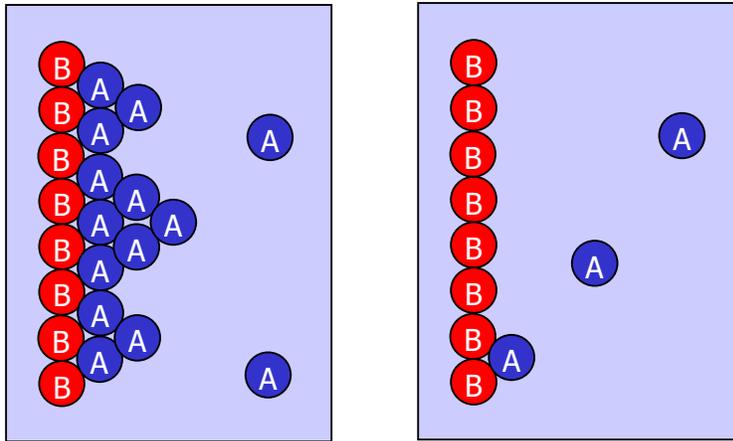


Abbildung 3: Abscheidung von A auf A bei vollständig bedeckter Elektrode (links) im Vergleich mit der Abscheidung von A auf B im Submonolagenbereich (rechts).

Wenn die Wechselwirkung von A mit B stärker ist als die von A mit A, kann die Abscheidung schon bei Potentialen stattfinden, die im Vergleich zum Nernst-Potential positiv verschoben sind. In diesem Fall spricht man von „underpotential deposition“, abgekürzt UPD.

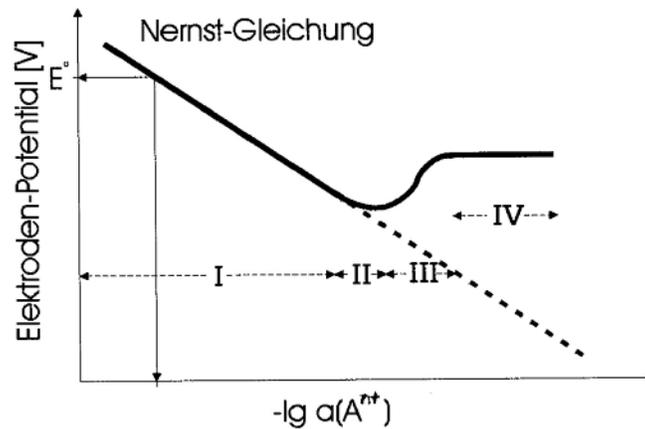


Abbildung 4: Verlauf des Elektrodenpotentials in Abhängigkeit von der Aktivität (Konzentration) des Metalls  $A^{n+}$  in der Lösung [Eichler00b].

In Abbildung 4 ist der Potentialverlauf gegen die Aktivität bzw. Konzentration (in Form des negativen dekadischen Logarithmus) aufgetragen. In Bereich I ist die Konzentration von  $A^{n+}$  noch so groß, dass eine vollständige Bedeckung der Elektrode erreicht wird. Hier dominiert die Wechselwirkung von A mit A. Im Bereich II wird der Bedeckungsgrad  $< 1$ , neben die Wechselwirkung von A mit A tritt die von A mit B und es kommt zu einer Abweichung von der Linearität der Funktion. Im Bereich III wird die Wechselwirkung von A mit A immer geringer und wird im Bereich IV schließlich gegenüber der Wechselwirkung von A mit B bedeutungslos. In diesem Zustand der „Nullbedeckung“ ist das Elektrodenpotential unabhängig von der Konzentration von A, es wird nur durch das Elektrodenmaterial selbst bestimmt [Eichler00b].

Das Phänomen der Unterpotentialabscheidung wurde bei der elektrochemischen Abscheidung aus sehr verdünnten Lösungen (Stoffmengenkonzentrationen im Bereich von etwa  $10^{-9}$  bis  $10^{-13}$  mol/l) unter Verwendung von Radiotracer beobachtet. Die Tatsache, dass es bei der

Abscheidung von Substanzmengen im Submonolagenbereich zu Abweichungen vom Nernst-Potential kommen kann, ist bereits lange bekannt [Herzfeld13] und wurde in der Literatur eingehend untersucht. Es existiert eine Reihe von Arbeiten, in denen die elektrochemische Abscheidungen auf Fremdkathoden aus sehr verdünnten Lösungen mit Hilfe von Radiotracern untersucht wurde [Ziv66a, Ziv66b, Joliot30, Coche47, Haissinsky46, Bowles65, Erbacher48].

### 2.1.2 Modellberechnungen von Elektrodenpotentialen im Spurenbereich

Zur thermodynamischen Beschreibung der elektrochemischen Abscheidung von Radiotracern im Submonolagenbereich muss eine modifizierte Nernst'sche Gleichung verwendet werden. Byrne und Rogers [Byrne51] schlugen unter Einbeziehung der bis dahin vorliegenden Literatur [Herzfeld13, Haissinsky33, Haissinsky46], folgenden Ansatz vor:

Das chemische Potential  $\mu_{\text{ox}}$  der oxidierten Spezies, die sich als Ion  $A^{n+}$  in der Lösung befindetet, sei  $\mu_{\text{ox}}$ , das der reduzierten, abgeschiedenen Spezies A sei  $\mu_{\text{red}}$ . Im Gleichgewicht gilt dann:

$$\mu_{\text{ox}} - \mu_{\text{red}} = nFE \quad (3)$$

Das chemische Potential der reduzierten Spezies ist über

$$\mu_{\text{red}} = \Delta\bar{H}_{\text{red}} - T\Delta\bar{S}_{\text{red}} \quad (4)$$

mit der partiellen molaren Enthalpie  $\Delta\bar{H}_{\text{red}}$  und der partiellen molaren Entropie  $\Delta\bar{S}_{\text{red}}$  verknüpft. Für das chemische Potential  $\mu_{\text{ox}}$  gilt außerdem der Zusammenhang:

$$\mu_{\text{ox}} = \mu^0 + RT \ln a_{\text{ox}} \quad (5)$$

Analog zu Gleichung (3) kann für das Standardelektrodenpotential  $E^0$  geschrieben werden:

$$\mu_{\text{ox}}^0 - \mu_{\text{red}}^0 = nFE^0 \quad (6)$$

Für Standardbedingungen kann dabei  $\mu_{\text{red}}^0 = 0$  gesetzt werden. Setzt man dann (4) und (5) in (3) ein und ersetzt  $\mu_{\text{ox}}^0$  gemäß (6) erhält man schließlich für das Elektrodenpotential E:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{ox}} - \frac{\Delta\bar{H}_{\text{red}}}{nF} + \frac{T\Delta\bar{S}_{\text{red}}}{nF} \quad (7)$$

Gleichung (7) entspricht einer modifizierten Nernst'schen Gleichung. Eichler und Kratz [Eichler00b] fassen  $\Delta\bar{H}_{\text{red}}$  als partielle molare Nettoadsorptionseenthalpie  $\Delta\bar{H}(A-B)$  auf, die Enthalpie, die erforderlich ist, um ein Mol des Metalls A in den Zustand der Nullbedeckung auf der Elektrode B zu bringen. Analog dazu wird  $\Delta\bar{S}_{\text{red}} = \Delta\bar{S}(A-B)$  als partielle molare Nettoadsorptionseentropie definiert. Diese Größe wird näherungsweise als Summe der

Schwingungsentropiedifferenz zwischen metallischem Zustand und dem Zustand der Nullbedeckung  $\Delta\bar{S}_{\text{vib}}$ , und der Konfigurationsentropie  $\Delta\bar{S}_{\text{conf}}$  beschrieben:

$$\Delta\bar{S}_{\text{red}} = \Delta\bar{S}_{\text{vib}} + \Delta\bar{S}_{\text{conf}} \quad (8)$$

Unter Einführung des Bedeckungsgrades X kann die Konfigurationsentropie (für sehr kleine Bedeckungsgrade) gemäß

$$\Delta\bar{S}_{\text{conf}} = -R \ln X \quad (9)$$

ersetzt werden. Das Einsetzen von (9) in (8) und dann in (7) liefert:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{ox}} - \frac{\Delta\bar{H}(A-B)}{nF} + \frac{T\Delta\bar{S}_{\text{vib}}}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln X \quad (10)$$

Der Bedeckungsgrad X ist definiert als Quotient der abgeschiedenen Stoffmenge  $n(A^{n+})$  mal der Fläche  $A_m$  von einem Mol A als Monolage auf der Elektrode B (in mol/cm<sup>2</sup>) und der Elektrodenfläche  $F_E$  (in cm<sup>2</sup>):

$$X = \frac{n(A^{n+}) \cdot A_m}{1000 \cdot F_E} \quad (11)$$

Das Potential E ist nach (10) von der Aktivität (Konzentration) der abzuschcheidenden Substanz  $A^{n+}$  abhängig. Um verschiedene Systeme miteinander vergleichen zu können, kann man das Potential  $E_{50\%}$  für die Abscheidung von 50 % der Substanz  $A^{n+}$  heranziehen. Für diesen Fall gilt:

$$c(A^{n+}) = 0,5c^0(A^{n+}) \quad (12)$$

und für den Bedeckungsgrad  $X_{50\%}$ :

$$X_{50\%} = \frac{0,5c^0(A^{n+}) \cdot V \cdot A_m}{1000 \cdot F_E} \quad (13)$$

hierbei ist V das Elektrolytvolumen in cm<sup>3</sup>. Da man im Spurenbereich sehr kleine thermodynamische Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzen kann, ergibt sich für  $E_{50\%}$ :

$$E_{50\%} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln 0,5c^0(A^{n+}) - \frac{\Delta\bar{H}(A-B)}{nF} + \frac{T\Delta\bar{S}_{\text{vib}}}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{0,5c^0(A^{n+}) \cdot V \cdot A_m}{1000F_E} \quad (14)$$

Aus Gleichung (14) kann man den Faktor  $0,5c^0$  eliminieren und erhält nach Umstellen:

$$E_{50\%} = E^0 - \frac{\Delta\bar{H}(A-B) - T\Delta\bar{S}_{\text{vib}}}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{V \cdot A_m}{1000F_E} \quad (15)$$

Wenn man ein festes Verhältnis  $V/F_E$  von 1 cm annimmt vereinfacht sich Gleichung (15) schließlich zu

$$E_{50\%} = E^0 - \frac{\Delta\bar{H}(A-B) - T\Delta\bar{S}_{\text{vib}}}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_m}{1000} \quad (16)$$

Mit Gleichung (16) ist es nun möglich, die elektrochemische Abscheidung von Spuren eines Metallions  $A^{n+}$  auf eine Metallelektrode B im Bereich der Nullbedeckung zu beschreiben. Das Elektrodenpotential bei 50% Abscheidung ( $E_{50\%}$ ) ist unabhängig von der Ausgangskonzentration von  $A^{n+}$  und experimentellen Parametern; es hängt nur noch von der Art des abzuscheidenden Metallions  $A^{n+}$  und dem Elektrodenmaterial B ab.  $E_{50\%}$  kann auf der Basis der physikalischen Eigenschaften der reinen Metalle berechnet werden. Den Hauptbeitrag liefert dabei die Nettoadsorptionsenthalpie  $\Delta\bar{H}(A-B)$  für die Abscheidung des Tracers A an der Elektrode B.

Zur Berechnung und Abschätzung der Zahlenwerte für  $\Delta\bar{H}(A-B)$ ,  $\Delta\bar{S}_{\text{vib}}$  und  $A_m$  aus anderen physikalischen Größen sei auf die Originalliteratur verwiesen [Eichler00b]. Mit Hilfe von Gleichung (16) können nun  $E_{50\%}$ -Werte für die Abscheidung von Hg, Tl, Pb, Bi und Po, den Homologen der Elemente 112-116, auf verschiedenen Elektrodenmaterialien berechnet werden. Die in [Eichler00b] aufgelisteten Werte wurden leider teilweise falsch berechnet. Eine Neuberechnung mit korrigierten Eingangsdaten [Eichler03] ergab die in Tabelle 2 aufgeführten Werte. Zu beachten ist, dass alle Potentialangaben in dieser Arbeit auf die Ag/AgCl-Elektrode bezogen sind.

Tabelle 2:  $E_{50\%}$ -Werte und Standard Elektrodenpotentiale  $E^0$  für Hg, Tl, Pb, Bi und Po bei Nullbedeckung auf Ni-, Cu-, Pd-, Ag-, Pt- und Au-Oberflächen. Berechnet nach [Eichler00b] mit korrigierten Eingangsdaten [Eichler03], alle Angaben vs. Ag/AgCl.

$E_{50\%}$ (mV)							$E^0$ (mV)
Elektrode	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au	
Ion:							
Hg <sup>2+</sup>	658	633	1144	622	967	710	594
Tl <sup>+</sup>	557	313	1914	382	1424	654	-532
Pb <sup>2+</sup>	-236	-381	450	-378	169	-305	-322
Bi <sup>3+</sup>	302	144	791	125	584	176	121
Po <sup>2+</sup>	773	330	1034	357	722	671	424
Po <sup>4+</sup>	599	377	729	340	573	547	564

Hohe Werte für  $E_{50\%}$  deuten hierbei auf eine relativ leichte vielleicht spontane Elektrodeposition hin. Auffällig sind insbesondere die hohen Werte für Pd, die dieses Metall als für elektrochemische Abscheideversuche geeignet erscheinen lassen.

In einer älteren Arbeit wurden bereits erste Abschätzungen für die  $E_{50\%}$ -Werte der Elemente 112 - 115 gemacht. Diese in Tabelle 3 aufgeführten Werte weisen für viele Ion/Metall-Kombinationen auf günstige Bedingungen für eine Elektrodeposition dieser Elemente hin.

Tabelle 3: Abschätzungen von Standardelektrodenpotentialen  $E^0$  und  $E_{50\%}$  - Werten für superschwere Elemente [Eichler89].

$E_{50\%}$ (mV)							$E^0$ (mV)
Elektrode	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au	
Ion:							
$112^{2+}$	530	760	810	600	600	440	700
$113^+$	810	790	420	230	-270	140	-20
$114^{2+}$	1020	1040	660	740	1140	640	730
$115^+$	580	20	330	-1950	-410	-1770	-1500

### 2.1.3 Unterpotentialabscheidung einer Monolage aus konzentrierten Lösungen

Betrachtet man die elektrolytische Abscheidung eines Metalls A auf einer Elektrode B aus einer konzentrierten Lösung, kann es bei einer stärkeren Wechselwirkung von B mit A als von A mit A zu einer Unterpotentialabscheidung kommen. Wenn eine komplette Monolage abgeschieden ist, wird eine Abscheidung der Hauptmenge („Bulk“) erst bei einem negativeren Potential erfolgen. In elektrochemischen Arbeiten wird der Unterschied zwischen dem Potential der Monolagenabscheidung  $E_{UPD}$  und dem Potential der Bulk-Abscheidung  $E$  als Unterpotentialverschiebung oder UPD-shift  $\Delta E_{upd}$  bezeichnet.

Für die Abscheidung auf polykristallinen Oberflächen konnte Kolb für viele Ion/Elektrodenkombinationen einen linearer Zusammenhang zwischen der Unterpotentialverschiebung  $\Delta E_{upd}$  und der Differenz der Austrittsarbeiten  $\Delta\Phi$  der beteiligten Partner finden [Kolb74]:

$$\Delta E_{upd} = \frac{1}{2} \Delta\Phi \quad (17)$$

Nach Sanchez [Sanchez99a] hängt  $\Delta E_{upd}$ , die eine Funktion des Bedeckungsgrades X ist, mit dem chemischen Potentialen der abzuschcheidenden Substanz A adsorbiert auf sich selbst  $\mu(A-A)$  (für Bulk-Abscheidung) und dem der Substanz A adsorbiert auf der Fremdkathode B  $\mu(A-B)_X$  (für die Submonolagenabscheidung beim Bedeckungsgrad X) nach

$$\Delta E_{upd}(X) = \frac{\mu(A-A) - \mu(A-B)_X}{ne_0} \quad (18)$$

zusammen. Da hier auf der atomaren und nicht auf der molaren Ebene gerechnet wird, ist statt der Faraday-Konstante die Elementarladung  $e_0$  verwendet worden. Nach einigen Umformungen und Annahmen resultiert aus den thermodynamischen Überlegungen schließlich unter Nichtbeachtung von Entropieeffekten:

$$\Delta E_{upd}(X) = \frac{W_{coh}^{A(B)} - W_{coh}^{monol} - W_{lm} - W_{bind}}{ne_0} \quad (19)$$

Hierbei sind:

- $W_{\text{coh}}^{A(B)}$  : die Energie zur Bildung der Verbindung A-B als Feststoffes aus den Atomen,  
 $W_{\text{coh}}^{\text{monol}}$  : die Energie, um eine Monolage im Standardzustand in Atome zu teilen (im Vakuum),  
 $W_{\text{lm}}$  : die Energie, um die Monolage in den Standardzustand zu bringen,  
 $W_{\text{bind}}$  : die Energie zur Desorption der Monolage von der Elektrode B zur Bildung einer isolierten Monolage im Vakuum.

Mit dieser Formel wurden Unterpotentialverschiebungen für die Submonolagenabscheidung von Ag, Au, Pt, Pd und Cu auf Fremdelektroden aus der gleichen Gruppe berechnet (also z.B. Pt auf Pd usw.).

#### **2.1.4 Untersuchungen mit Radiotracer - Messung von kritischen Potentialen**

Eine Methode, das Potential der Abscheidung eines Radiotracers an einer Elektrode zu ermitteln geht auf Hevesy und Paneth zurück [Hevesy15]. Hierzu elektrolysiert man eine Lösung des betreffenden Radiotracers zwischen der zu untersuchenden Arbeitselektrode und einer inerten Gegenelektrode (Pt). Das Potential an der Arbeitselektrode wird auf einen konstanten Wert gegen eine Referenzelektrode (z.B. gesättigte Kalomelektrode oder Ag/AgCl-Elektrode) eingestellt. Die nach einer konstanten Reaktionszeit abgeschiedene Menge des Radiotracers wird über die Messung der Aktivität ermittelt. Das Elektrodenpotential ab dem eine nennenswerte Abscheidung einsetzt und mit weiterer Absenkung des Potentials zunimmt wird als „kritisches Abscheidpotential“ bezeichnet [Wahl51]. Die Bestimmung des kritischen Potentials geschieht mittels der Tangentenmethode wie in Abbildung 5 dargestellt.

In diversen Arbeiten wurden kritische Abscheidpotentiale für verschiedene Radiotracer/Metallelektroden-Kombinationen bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen gemessen [Joliot30, Ziv66a], eine Übersicht gibt [Wahl51]. Unter der Annahme, dass in den untersuchten Lösungen keine Verunreinigungen durch isotope Träger vorhanden waren und dass man im Bereich sehr kleiner Konzentrationen Aktivitätskoeffizienten von 1 annehmen kann, wurden in einigen Arbeiten die gemessenen kritischen Potentiale mit den aus der reduzierten Nernst'schen Gleichung (2) errechneten Potentials verglichen wobei im Spurenbereich in einigen Fällen die in 2.1.1 beschriebenen Abweichungen gemessen werden konnten.

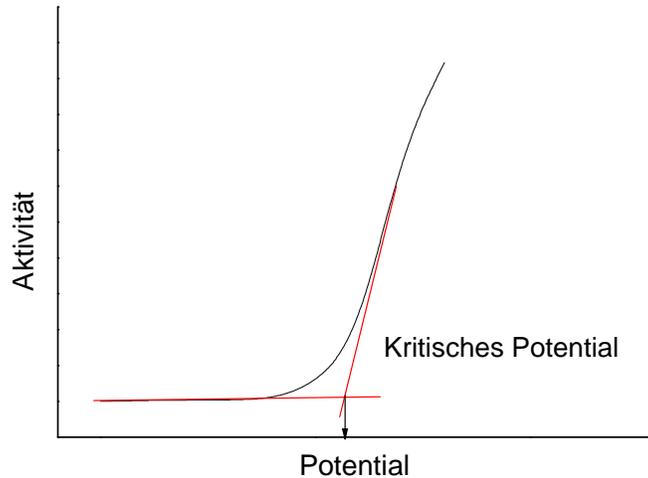


Abbildung 5: Bestimmung des Kritischen Potentials für die elektrochemische Abscheidung eines Radiotracers an einer Elektrode.

Ziv et al. bestimmten das kritische Potential von Blei in verschiedenen Konzentrationen aus einer 1 M HNO<sub>3</sub> an Platin- und Goldelektroden. Die Elektrolysezeit betrug 30 min, die Messung des Potentials erfolgte gegen eine gesättigte Kalomelektrode (Saturated Calomel Electrode, SCE). Im Bereich höherer Konzentrationen kommt es noch zu einer vollständigen Bedeckung der Elektrode und damit zu einer Abscheidung von Pb auf Pb, so dass das kritische Potential in der Nähe des Nernstpotentials liegt. Bei niedrigen Konzentrationen (Nullbedeckung) wurde ein kritisches Potential von +100 mV (vs. SCE) ermittelt, was einer Abweichung von etwa +800 mV vom berechneten Nernst-Potential entspricht [Ziv66a].

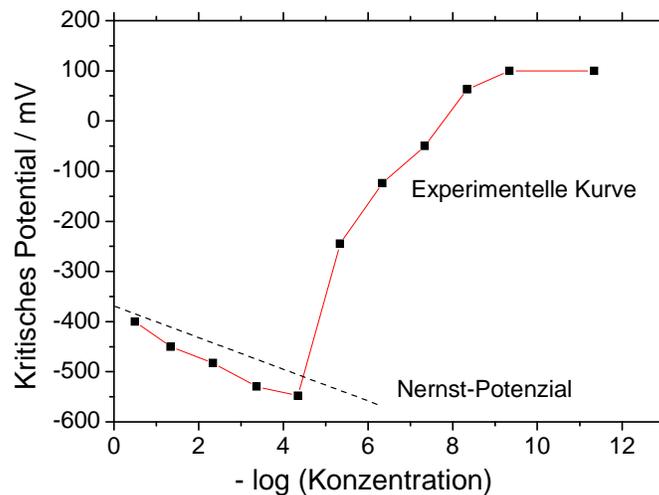


Abbildung 6: Gemessene kritisches Potentiale bei verschiedenen Konzentrationen für die Abscheidung von Blei an einer Goldelektrode aus 1 M HNO<sub>3</sub> [Ziv66a].

Bei den meisten Experimenten zur Bestimmung der kritischen Potentiale weichen die Versuchsbedingungen voneinander ab (Versuchsaufbau, Elektrolyt etc.), wodurch die Vergleichbarkeit der Resultate eingeschränkt wird.

## 2.1.5 Messung von Unterpotentialverschiebungen mittels Cyclovoltammetrie

Ein in der Elektrochemie weit verbreitetes Verfahren zur Untersuchung elektrochemischer Prozesse an der Phasengrenze von Elektrode/Elektrolyt ist die Cyclovoltammetrie [Bard01]. Bei ruhender Lösung wird das Potential an der Arbeitselektrode zyklisch mit konstanter Geschwindigkeit zwischen zwei Grenzen hin- und her bewegt. Der zeitliche Potentialverlauf an der Arbeitselektrode entspricht einer Dreiecksspannung (Abbildung 7, links).

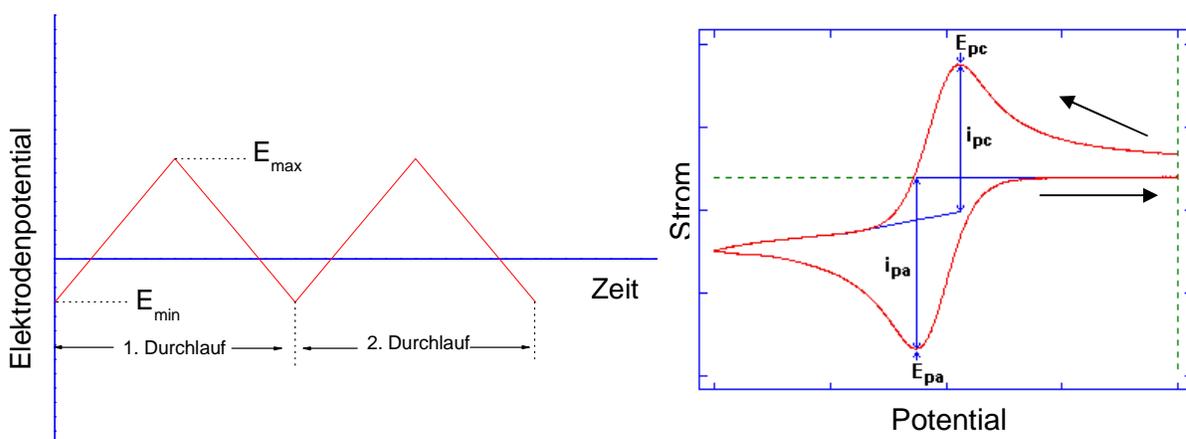


Abbildung 7: Links: Zeitlicher Verlauf des Elektrodenpotentials bei der Cyclovoltammetrie. Rechts: Typisches Cyclovoltammogramm eines reversiblen Redoxprozesses. Die Pfeile geben die Richtung des Potentialvorschubs an (hier dargestellt die angelsächsische Konvention, in der europäischen Konvention werden die kathodischen Ströme negativ dargestellt).

Die Aufzeichnung des Stromes an der Arbeitselektrode gegen das Elektrodenpotential liefert dann das Cyclovoltammogramm. In Abbildung 7, rechts, ist ein typisches Cyclovoltammogramm eines reversiblen Redoxprozesses dargestellt. Zu Beginn des Experiments enthält die Lösung nur die oxidierte Form O des zu untersuchenden Redoxpaares R,O. Es findet noch keine Konversion von O zu R statt. Wenn das Redoxpotential erreicht wird, wird O in R überführt und es fließt ein kathodischer Strom, der exponentiell mit dem Potential zunimmt. Es entsteht ein Konzentrationsgradient, der die Nernst'sche Diffusionsschicht (siehe Kapitel 2.2) signifikant wachsen lässt. Wenn der Peak erreicht wird ( $E_{pc}$ ), ist das Potential so groß, dass jedes O, das die Elektrode erreicht sofort in R überführt wird. Die Umgebung der Elektrode verarmt an O, der Strom wird nun durch die Rate des Stofftransportes zur Elektrode bestimmt und nimmt ab. Nach Umkehrung des Potentials nimmt der Strom zunächst weiter ab, bis sich das Potential wieder dem Redoxpotential nähert. An diesem Punkt findet wieder eine Oxidation von R zu O statt, was zu einem anodischen Strompeak ( $E_{pa}$ ) führt. Für reversible Prozesse gilt für  $\Delta E_p$ , der Differenz zwischen dem kathodischen Peak  $E_{pc}$  und dem anodischen Peak  $E_{pa}$ :

$$\Delta E_p = E_{pc} - E_{ac} = \frac{57}{n} \text{ mV} \quad (20)$$

Das Nernstpotential des Systems ergibt sich aus dem Mittelwert von  $E_{pc}$  und  $E_{ac}$ .

Wenn man ein Cyclovoltammogramm eines Systems mit ausreichend hoher Konzentration an Metallionen  $A^{n+}$  und einer Elektrode B aufnimmt, äußert sich eine Unterpotentialabscheidung der Monolage durch einen Strompeak, der vor dem Peak der Abscheidung der Bulkmenge auftritt. Wird nach Umkehrung des Potentials wieder das Nernstpotential erreicht, löst sich zunächst die Bulkmenge, bevor sich schließlich auch die Monolage wieder auflöst. Die Differenz zwischen den beiden Peaks der Monolagen- und Bulkmengeabscheidung bzw. deren Auflösung ist die Unterpotentialverschiebung.

Die UPD-Potentialverschiebung ist sehr oberflächenempfindlich: Die Peakhöhe und Position ändern sich z.B. mit der Kristallstruktur und der Oberflächenbeschaffenheit. Einen weiteren Einfluss stellt die Wechselwirkung der Oberfläche mit stark adsorbierenden Anionen dar, was zu einer Veränderung der Doppelschicht führt. Das Metallion verliert durch die Abscheidung kaum an Ladung, was wiederum zu einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem Deposit und dem Anion führen kann [Finnefrock98].

Kolb et al. arbeiteten zur Durchführung voltammetrischer UPD-Bestimmungen mit Konzentrationen von etwa  $10^{-4}$  mol/L der abzuscheidenden Spezies. Als Arbeitselektrode dienten polykristalline Metallelektroden. Eine mittels Teflonmembran separierte gesättigte Kalomelelektrode wurde als Bezugselektrode verwendet, als Hilfelektrode wurde eine durch eine Fritte abgetrennte Platinelektrode eingesetzt. Es wurden eine Reihe von Metallionen/Elektroden - Systeme untersucht [Kolb74]. In den letzten Jahren wurde die Unterpotentialabscheidung an Elektroden mit definierter Kristallstruktur untersucht [Sanchez98, Sanchez99b, Sanchez01, Lucas97, Rojas00, Morin01, Finnefrock98, Duisberg01].

Die experimentelle Methode der Cyclovoltammetrie unterscheidet sich stark von der radiochemischen Bestimmung kritischer Potentiale, aber es wird das gleiche Phänomen untersucht. Es stellt sich die Frage, inwieweit die mit beiden Methoden ermittelten Potentiale der Unterpotentialabscheidung vergleichbar sind.

## 2.2 Die Kinetik der elektrochemischen Abscheidung

In den bisherigen Arbeiten zur Abscheidung von Radiotracer stand die Ermittlung kritischer Potentiale im Vordergrund [Wahl51] oder - in analytisch orientierten Arbeiten - die möglichst quantitative Trennung von Radionukliden [Helmkamp79, Ehinger86, Vebersik60]. Die beschriebenen Reaktionszeiten liegen in der Regel zwischen 15 Minuten und einigen Stunden, da die untersuchten Isotope eine ausreichend lange Halbwertszeit aufwiesen und die Abscheidung mit der Zeit zunimmt. Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist es aber, hohe Abscheidungen in Sekundenschnelle zu erzielen. Es ist daher erforderlich, sich mit den die Geschwindigkeit elektrochemischer Abscheidungen beeinflussenden Parametern zu beschäftigen.

Betrachtet man die chemische Reaktion



so gilt kann man für den Fall, dass der Reaktionspartner B im großen Überschuss vorliegt und seine Konzentration während der Reaktion praktisch nicht ändert und dass das gebildete Reaktionsprodukt C nicht seinerseits an der Reaktion teilnimmt, ein Geschwindigkeitsgesetz

erster Ordnung. Für die Geschwindigkeit  $-dc(A)/dt$  mit der A verbraucht wird, gilt [Atkins96]:

$$-\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A) \quad (22)$$

Hierbei ist  $c(A)$  die Konzentration der Substanz A und  $k$  die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion. Die verbliebene Konzentration von A kann man auch als Differenz der Anfangskonzentration von A und der Konzentration des gebildeten Produkts C schreiben.

$$c(A) = c^0(A) - c(C) \quad (23)$$

Die Verbrauchsgeschwindigkeit von A unterscheidet sich von der Bildungsgeschwindigkeit des Produkts C nur durch das Vorzeichen, so dass gilt:

$$\frac{dc(C)}{dt} = k \cdot (c^0(A) - c(C)) \quad (24)$$

Für den Fall einer elektrochemischen Abscheidung von Spuren Mengen einer Substanz A auf einer Elektrode B kann man in erster Näherung ebenfalls ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung annehmen. Wenn man in Gl. (24) die Stoffmengenkonzentrationen  $c$  durch die Atomzahlen  $N$  ersetzt, erhält man:

$$\frac{dN_{\text{dep}}}{dt} = k \cdot (N_{\text{tot}} - N_{\text{dep}}) \quad (25)$$

Hierbei ist  $N_{\text{dep}}$  die Zahl der abgeschiedenen Atome und  $N_{\text{tot}}$  die Gesamtzahl der anfänglich in Lösung befindlichen Atome. Da eine Vielzahl von Faktoren einen Einfluss auf die Geschwindigkeit einer elektrochemischen Deposition haben können (z.B. Komplexbildungseffekte in der Lösung, Oberflächeneffekte), muss Gleichung (25) möglicherweise zur korrekten Beschreibung modifiziert werden. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist nur für das betrachtete System konstant. Sie verändert sich mit der Temperatur, der Elektrolytzusammensetzung, der Elektrodengröße etc.

Tammann und Wilson [Tammann28] wendeten zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit der spontanen Elektrodeposition von  $^{210}\text{Po}$  an diversen Metalloberflächen Gleichung (26) an, wobei sie als zusätzlichen Faktor das Verhältnis von Elektrodenfläche zu Elektrolytvolumen einführten:

$$\frac{dN_{\text{dep}}}{dt} = k \cdot \frac{F_E}{V} (N_{\text{tot}} - N_{\text{dep}}) \quad (26)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer elektrochemischen Abscheidung steigt mit einer Vergrößerung des Verhältnisses von Elektrodenflächen zu Elektrolytvolumen an. Nach Integration und Auflösen nach  $k$  erhält man:

$$k = \frac{V}{F_E} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{N_{\text{tot}}}{N_{\text{tot}} - N_{\text{dep}}} = -\frac{V}{F_E} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln \left( 1 - \frac{N_{\text{dep}}}{N_{\text{tot}}} \right) \quad (27)$$

bzw. für den Anteil an abgeschiedenen Atomen  $N_{\text{dep}}/N_{\text{tot}}$ :

$$\frac{N_{\text{dep}}}{N_{\text{tot}}} = 1 - e^{-F_E/V \cdot kt} \quad (28)$$

Im Rahmen von Experimente zur Abscheidung von Polonium an einer Goldelektrode stellte Joliot [Joliot30] hingegen fest, dass die Zahl der pro Zeiteinheit abgeschiedenen Atome nicht durch Gleichung (26) beschrieben werden konnte. Er fand folgenden Zusammenhang:

$$\frac{dN_{\text{dep}}}{dt} = a(N_{\text{tot}} - N_{\text{dep}}) - bN_{\text{dep}} \quad (29)$$

Die Konstanten  $a$  und  $b$  sind vom Elektrodenpotential, der Rührgeschwindigkeit, dem Volumen und der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Elektrodenfläche abhängig. Für ein gegebenes System wird die Abscheidengeschwindigkeit  $dN_{\text{dep}}/dt = 0$ , wenn der abgeschiedene Anteil  $N_{\text{dep}}/N_{\text{tot}} = a/(a+b)$  wird. Das bedeutet, dass für jedes System ein maximal abscheidbarer Anteil  $N_{\text{max}}/N_{\text{tot}}$  existiert:

$$\frac{N_{\text{max}}}{N_{\text{tot}}} = \frac{a}{a+b} \quad (30)$$

Nach Integration und Umformung ergibt sich hier aus Gleichung(29) unter Anwendung von Gleichung (30):

$$a+b = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{N_{\text{max}}}{N_{\text{max}} - N_{\text{dep}}} = -\frac{1}{t} \cdot \ln \left( 1 - \frac{N_{\text{dep}}}{\frac{a}{a+b} \cdot N_{\text{tot}}} \right) \quad (31)$$

bzw. für den Anteil an abgeschiedenen Atomen  $N_{\text{dep}}/N_{\text{tot}}$ :

$$\frac{N_{\text{dep}}}{N_{\text{tot}}} = \frac{a}{a+b} - \frac{a}{a+b} \cdot e^{-(a+b)t} \quad (32)$$

Unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit der Abscheidung durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen durch die Nernst'sche Diffusionsschicht der Dicke  $\delta$  bestimmt wird, konnte Joliot Gleichung (29) weiter ausdifferenzieren und erhielt:

$$\frac{dN_{\text{dep}}}{dt} = \frac{DF_E}{\delta V} (kN_{\text{tot}} - N_{\text{dep}}) \quad (33)$$

D ist der Diffusionskoeffizient der abzuscheidenden Kationen. Nach Ausmultiplizieren und Ersetzen der Koeffizienten in Gleichung (32) ergibt sich schließlich:

$$\frac{N_{\text{dep}}}{N_{\text{tot}}} = k - k \cdot e^{-\frac{DF_E}{\delta V} t} \quad (34)$$

Die Konstante k entspricht hierbei dem in Gleichung (30) definierten maximal abscheidbaren Anteil für das gegebene System.

Joliot beobachtete, dass die sowohl die Abscheidegeschwindigkeit als auch der maximal abscheidbare Anteil mit steigendem Potential zunimmt. Die Abscheiderate ist zunächst sehr gering, steigt bei Erreichen des kritischen Potentials jedoch steil an.

Wenn das Elektrodenpotential ausreichend negativ ist so dass  $k = 1$  erreicht wird, erhält man aus Gleichung (34) nach Logarithmieren:

$$\ln\left(1 - \frac{N_{\text{dep}}}{N_{\text{tot}}}\right) = -\frac{DF}{\delta V} t \quad (35)$$

Nimmt man das abzuscheidende, hydratisierte Ion als kugelförmig an, gilt die Stokes-Einstein Beziehung:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (36)$$

Hierbei ist a der hydrodynamische Radius des Ions,  $\eta$  die dynamische Viskosität der Lösung,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur.

Nach Fahland [Fahland60] kann man die Zeit, nach der die Hälfte der in Lösung befindlichen Atome abgeschieden ist, als  $t_{50\%}$  definieren. Ersetzt man in Gleichung (35) gleichzeitig den Diffusionskoeffizienten gemäß Gleichung (36) so erhält man:

$$t_{50\%} = \frac{\ln 2 \cdot 6 \cdot \pi \cdot V \cdot a \cdot \delta \cdot \eta}{F \cdot k_B \cdot T} \quad (37)$$

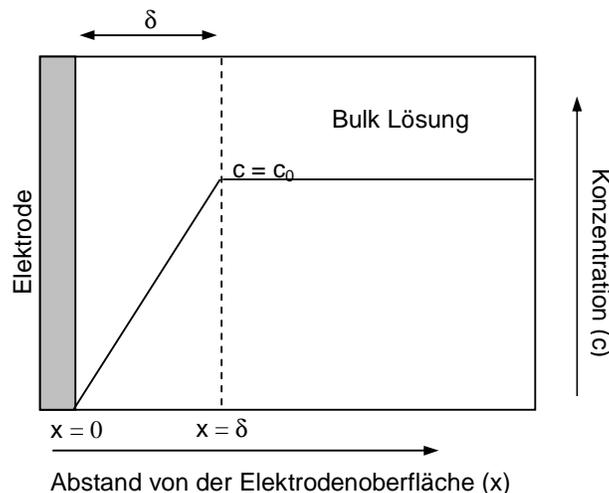
Für eine schnelle Abscheidung sind demnach folgende Bedingungen nötig:

- ein großes Verhältnis von Elektrodenfläche zu Elektrolytvolumen,
- eine hohe Temperatur,
- eine niedrige Viskosität der Lösung und
- eine kleine Nernst'sche Diffusionsschichtdicke.

Der erste Punkt kann durch geschickte bauliche Maßnahmen bei der zu verwendenden Elektrolysezellen-Elektrodenkombination beeinflusst werden. Durch ein Heizen der Lösung wird neben der Temperaturerhöhung auch eine Viskositätsniedrigung erreicht (mehr dazu in Kapitel 3.2.5).

In der Elektrolytlösung erfolgt der Stofftransport in der Regel durch mechanische Konvektion, daher wird die Lösung gut gerührt. Wie in Abbildung 8 ersichtlich, ist die Konzentration in der gerührten Lösung konstant, es bildet sich jedoch im Bereich nahe der Elektrode nach Nernst und Brunner eine „starre Diffusionsschicht“ aus, die auch Nernst'sche Diffusionsschicht genannt wird. In dieser Schicht ist ein Stofftransport nur durch Diffusion möglich. Die Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht beträgt in ungerührten Lösungen, in denen nur thermische Konvektion herrscht, etwa 500  $\mu\text{m}$ , in gerührten Lösungen schrumpft sie auf etwa 1-100 $\mu\text{m}$ . Für eine schnelle Abscheidung muss die Lösung also intensiv gerührt werden. In der Elektrochemie werden aus diesem Grund häufig rotierende Elektroden eingesetzt. Durch die Rotation bildet sich ein Sog in Richtung der Elektrode aus, was z.B. bei einer Drehfrequenz von 100 Hz zu einer Diffusionsschichtdicke von 6  $\mu\text{m}$  führt [Hamann98].

Abbildung 8: In der Nernst'schen Diffusionsschicht mit der Dicke  $\delta$  finde der Stofftransport



nur durch Diffusion statt.

### 3 Experimente zur elektrochemischen Abscheidung

Im Wesentlichen sollten durch die Experimente in dieser Arbeit folgende Fragestellungen untersucht werden:

- Welche Potentiale sind zur Abscheidung erforderlich und wie passen diese zu den theoretischen Vorhersagen
- Wie groß ist die Geschwindigkeit der Abscheidung und wie kann sie beeinflusst werden?
- Welchen Einfluss haben Elektrodenmaterial, Elektrolyt, Zellen- und Elektrodengeometrie auf die Abscheidung?
- Wie kann eine Kopplung Gasjet - Elektrolysezelle - Detektionssystem erreicht werden und welche Materialien muss man verwenden?

Es wurden zum einen Offline-Experimente durchgeführt, d.h. Experimente mit Homologen der schwersten Elemente, die durch Neutronenaktivierung am Triga-Reaktor der Uni Mainz oder mit Hilfe der Emaniermethode gewonnen wurden, zum anderen wurden Online-Experimente zum Test der Kopplung von Gasjet-Elektrolysezelle-Detektionssystem am Triga-Reaktor bzw. am UNILAC Beschleuniger der GSI Darmstadt durchgeführt.

### 3.1 Herstellung eines $^{212}\text{Pb}$ -Tracers

In ersten Versuchen sollte Pb als Homologes zu Element 114 untersucht werden.  $^{212}\text{Pb}$  ist mit einer Halbwertszeit von 10,6 h und einer gut messbaren  $\gamma$ -Linie bei 239 keV ein gut geeignetes Isotop. Es ist als natürliches Nuklid über die Th-Zerfallsreihe verfügbar (siehe Abbildung 9). Zunächst wurde  $^{212}\text{Pb}$  durch Elution mit 3 M HCl von einem mit  $^{228}\text{Th}$  beladenen Kationenaustauscher gewonnen. Das Eluat war jedoch massiv mit Fe und auch inaktivem Pb kontaminiert [Hummrich01]. Es wurde daher versucht, eine reinere Lösung durch Einsatz der Emaniermethode zu erhalten.

#### 3.1.1 Entwicklung einer Emanierquelle für $^{212}\text{Pb}$

Bei der Emaniermethode verwendet man ein radioaktives Präparat, welches das Edelgas Radon freisetzt (=Emanation). Je nachdem welches Radonisotop benötigt wird, enthält das Präparat die Radiumisotope  $^{224}\text{Ra}$  (Mutternuklid von  $^{220}\text{Rn}$ ) oder  $^{226}\text{Ra}$  (Mutternuklid von  $^{222}\text{Rn}$ ). Die nach dem  $\alpha$ -Zerfall des Radons gebildeten positiv geladenen Polonium-Rückstoßkerne werden aus der Gasphase, z.B. durch elektrostatische Abscheidung an einer geeigneten Kathode, abgetrennt. Die nach dem Zerfall der kurzlebigen Poloniumisotope gebildeten Folgeprodukte sind so zum einen sauber von den Mutternukliden der Zerfallsreihe und zum anderen von störender chemischer Matrix abgetrennt und können z.B. nach Lösen in Säure für radiochemische Experimente verwendet werden.

Für die Gewinnung von  $^{212}\text{Pb}$  wurde zum einen ein geeignetes  $^{220}\text{Rn}$ -emanierendes Präparat benötigt und zum anderen eine Trennapparatur, in der die Abscheidung der Rückstoßkerne aus der Gasphase an eine Metallkathode erfolgt.

Das Isotop  $^{228}\text{Th}$  ist mit einer Halbwertszeit von 1,9 a ein relativ langlebiges Nuklid aus der Thorium-Zerfallsreihe und kommt nach einer chemischen Abtrennung relativ schnell mit  $^{224}\text{Ra}$  (Halbwertszeit 2,66d), dem Mutternuklid des  $^{220}\text{Rn}$ , ins radioaktive Gleichgewicht.  $^{228}\text{Th}$  bietet sich demnach als Ausgangsnuklid für die Herstellung einer über einen langen Zeitraum emanierenden Quelle an.

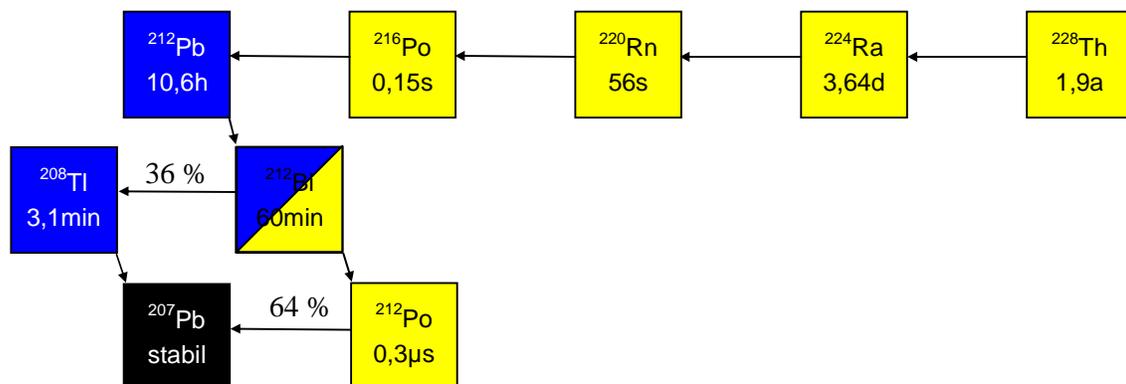


Abbildung 9: Ausschnitt aus der Th-Zerfallsreihe.

An das Präparat und die Trennapparatur sind folgende Anforderungen zu stellen:

- eine hohen chemische Mitfällungsausbeute für  $^{228}\text{Th}$  bei der Herstellung des Emanierpräparates,
- ein großes und über lange Zeit stabiles Emaniervermögen des Präparates,
- eine große Abscheideausbeute für  $^{212}\text{Pb}$  in der Trennapparatur.

### 3.1.2 Das Emaniervermögen

Otto Hahn beschäftigte sich ausführlich mit den Eigenschaften von emanierenden Präparaten, darunter auch mit der Bestimmung des Emaniervermögens [Hahn34]. Eine grundlegende Theorie des Emanationsprozesses wurde von S. Flügge und K. Zimens entworfen [Flügge39]. Eine Zusammenfassung findet sich in [Wahl51].

Hahn definiert das Emaniervermögen EV als den Anteil der in einem Feststoff gebildeten radioaktiven Rn-Atome, der aus diesem Feststoff entweicht [Hahn36]. Zur Messung des EV wird das Präparat in ein gasdichtes Behältnis eingebracht. Die nach dem Zerfall des Rn freigesetzten Folgeprodukte schlagen sich an den Gefäßwänden nieder. Nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts wird die Aktivität A1 des Behältnisses inklusive Präparat gemessen, anschließend wird das Präparat entnommen und die Aktivität A2 des leeren Behältnisses bestimmt. Das Emaniervermögen EV ergibt sich nun aus dem Verhältnis der Aktivitäten A1 und A2.

$$EV = \frac{A_1}{A_2} \quad (38)$$

Ein Teil der Folgeproduktaktivität wird wieder auf das emanierende Präparat niedergeschlagen. Daher müssen die Oberflächenverhältnisse so gewählt werden, dass dieser Anteil gering ist; ansonsten muss eine rechnerische Korrektur erfolgen.

Die hier beschriebene Bestimmungsmethode eignet sich am besten für Präparate auf der Basis von  $^{220}\text{Rn}$ , da – im Gegensatz zu  $^{222}\text{Rn}$  und  $^{219}\text{Rn}$  - die Halbwertzeiten der Folgeprodukte so groß sind, dass ihr Zerfall während der Messung keine große Rolle spielt. Weitere Bestimmungsmethoden für das Emaniervermögen sind in [Hahn34] zu finden.

### 3.1.3 Angaben aus der Literatur

#### 3.1.3.1 Eigenschaften emanierender Präparate

Das Emaniervermögen kann je nach Art des Präparates sehr unterschiedlich sein. In der Regel weisen anorganische Salze und Metallschmelzen ein Emaniervermögen von unter 1 % auf, während Schwermetallhydroxide auf Grund der sehr großen inneren Oberflächen ein Emaniervermögen von 20 – 100 % aufweisen [Wahl51].

Mitfällungen von  $^{228}\text{Th}$  für  $^{220}\text{Rn}$ -emanierende Präparate wurden überwiegend entweder an natürlichem Thorium- oder an Eisenhydroxid, aber auch an Zirkonhydroxid durchgeführt [Hahn34, Graue31]. Die Verwendung von Thorium garantiert ein identisches chemisches Verhalten von Trägersubstanz und Spurenbestandteil. Eisenhydroxid ist bekanntermaßen sehr gut geeignet, Spuren von Thorium (oder auch Uran) quantitativ mitzufällen.

Mitfällungen für  $^{226}\text{Ra}$  wurden in der Regel an dem chemisch verwandten Barium durchgeführt. Fritz Strassmann untersuchte das Emaniervermögen verschiedener organischer Bariumsalze und fand Werte zwischen 0,3 und 100 % (für Bariumpalmitat bzw. -stearat) [Strassmann34].

Metallhydroxid-Fällungen unterliegen Alterungseffekten. Hahn und Graue führten umfangreiche Untersuchungen zum Emaniervermögen von Thorium- und Eisenhydroxid in Abhängigkeit der Zeit, aber auch von den Fäll- und Lagerungsbedingungen, wie z.B. der Trocknungstemperatur durch. Die Mitfällung an Eisenhydroxid erfolgt dabei am besten aus der Kälte heraus: das Emaniervermögen eines in der Kälte gefällten Präparates beträgt noch 75 %, erhitzt man die Lösung vor der Filtration zum Sieden, nimmt das Emaniervermögen des resultierenden Präparates ab (3 h erhitzen: 60 %, 6,5 h erhitzen: 41 %). Das Emaniervermögen von Eisenhydroxidpräparaten ist empfindlich auf Verunreinigungen: bei chloridhaltigen Präparaten nimmt das Emaniervermögen mit der Zeit schneller ab, als bei chloridfreien. Graue bestimmt das Emaniervermögen eines Eisenhydroxid-Präparates zu 77 %, dieses nimmt nach 275 Tagen Lagerung bei 80 % Luftfeuchte nicht ab. Eine Lagerung in trockener Luft führt jedoch mit der Zeit zu einer Abnahme des Emaniervermögens auf bis nur 16 %. Diese Abnahme allerdings reversibel, wenn die Luftfeuchte wieder gesteigert wird [Graue31, Hahn34]

Das Emaniervermögen von kalt mit Ammoniak gefälltem und bei 80 % Luftfeuchte gelagertem Thoriumhydroxid nimmt in 540 Tagen nur von 80 auf 70 % ab. Ein mehrstündiges Erhitzen des Niederschlages in der Lösung vor der Filtration führt hier nur zu einem Rückgang von 80 auf 72 % im Emaniervermögen. Eine Lagerung an trockener Luft führt hier zu einer reversiblen Abnahme im Emaniervermögen auf 53 % [Hahn34].

Das Emaniervermögen von Zirkoniumhydroxid wurde von Hahn und Blitz untersucht. Sie fanden ein von der Luftfeuchtigkeit abhängiges Emaniervermögen zwischen 56 und 82 %. Setzt man ein zuvor trockenes Präparat wieder einer Luftfeuchtigkeit von 80% aus, steigt das Emaniervermögen wieder auf 76 % an [Hahn27].

### 3.1.3.2 Abscheideapparaturen zur Gewinnung von $^{212}\text{Pb}$

Zur Sammlung des aktiven Niederschlages wird zumeist eine Platinkathode eingesetzt. Die Abmessungen der Apparaturen und die Abstände der Elektroden variieren. Die zur Abscheidung verwendete Spannung liegt etwa zwischen -100 und -2000 V. Eine kurze Übersicht ist in [Gmelin72] zu finden.

Morimoto und Kahn verwendeten eine Apparatur mit einem emanierenden Thoriumhydroxidpräparat und einer Pt-Kathode. Sie untersuchten die Abscheideausbeute für  $^{212}\text{Pb}$  in Abhängigkeit der Spannung: diese betrug bei -300 und -600V etwa 10% und erhöhte sich bei -1200V auf rund 20 %, ein weiteres Erhöhen der Spannung brachte keinen weiteren Anstieg. Die Abscheideausbeute stieg mit Erhöhung der relativen Luftfeuchte von 30 auf 50% um den Faktor 3, eine Steigerung auf 80 % ergab einen Anstieg um den Faktor 7 [Morimoto59].

Herforth und Koch beschreiben ein Verfahren, bei dem gebildetes Radon mit einem Gasstrom abgetrennt und direkt in einer Absorptionslösung aufgefangen wird. Um Radonverluste zu vermeiden, wird der Gasstrom mit einer Pumpe im Kreislauf geführt [Herforth92].

### 3.1.4 Herstellung des Emanierpräparates durch Mitfällung von $^{228}\text{Th}$

In Vorversuchen wurden bereits festgestellt, dass Präparate, die durch Mitfällung von  $^{228}\text{Th}$  an Calciumoxalat, sowie durch direktes Pipettieren der salzsauren  $^{228}\text{Th}$ -Lösung auf eine Filter hergestellt wurden, ein Emaniervermögen von nur wenigen Prozent aufweisen. Der Einsatz von natürlichem Thorium als Trägermaterial war wegen der isotopen Verunreinigung des resultierenden Präparates nicht erwünscht. Genauere Untersuchungen bezüglich der chemischen Mitfällausbeute und des Emaniervermögens wurden für Mitfällungen von  $^{228}\text{Th}$  an  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , sowie an Ba-Stearat und Zr-Stearat durchgeführt.

#### 3.1.4.1 Ermittlung der chemischen Fällausbeute

Es wurden jeweils 500 Bq  $^{228}\text{Th}$  und 1 mg Träger eingesetzt. Die Fällung des Eisen- und des Zirkonhydroxidpräparat erfolgte in der Kälte mit wenigen ml conc. Ammoniaklösung gefällt. Die Filtration über 0,6  $\mu\text{m}$  Membranfilter erfolgte schnell, Verluste an Schornstein und Becherglas waren gering. Die Bariumstearatfällung wurde in der Hitze mit heißer Na-Stearatlösung bei pH 10-11 durchgeführt, in Anlehnung an Wahl und Daniels [Wahl58]. Nach Abkühlen wurde ebenfalls über 0,6  $\mu\text{m}$  Membranfilter abfiltriert. Die Bariumstearatfällung war sehr voluminös, das Filtrieren dauerte bis zu einer halben Stunde, die Gefahr von Verlusten am Schornstein oder im Becherglas ist hoch. Ein Absaugen in der Hitze führte nach dem Erkalten im Filtrat zum Ausfallen von überschüssigem Na-Stearat. Die Fällung von Zr-Stearat erfolgte analog zu Ba-Stearat. Die Zirkoniumstearat-Fällung ist ebenfalls sehr voluminös. Das Filtrieren dauert ähnlich lange wie bei der Ba-Stearat-Fällung, es kam zu Verlusten am Schornstein und im Becherglas.

Zur Ermittlung der chemischen Fällausbeuten wurden die Folgeprodukt-Aktivitäten von  $^{212}\text{Pb}$  und  $^{208}\text{Tl}$  in der Fällung und im Filtrat der Fällung im zeitlichen Verlauf gemessen. Aus dem Aktivitätsverlauf sollte dann auf die anfängliche Verteilung der  $^{228}\text{Th}$ -Aktivitäten im Filter und Filtrat geschlossen werden. Eine Direktmessung des  $^{228}\text{Th}$  mittels  $\gamma$ -Spektrometrie war nicht möglich, da die einzige in Frage kommende  $\gamma$ -Linie bei 84 keV durch  $^{208}\text{Tl}$  gestört ist. Auf die Durchführung von  $\alpha$ -spektrometrischen Messungen wurden auf Grund der hierfür erforderlichen Probenvorbereitung verzichtet. Bei der  $\gamma$ -Spektrometrie musste darauf geachtet werden, dass der verwendete Detektor die Peaks des  $^{212}\text{Pb}$  (239 keV) und des  $^{224}\text{Ra}$  (241 keV) auflösen konnte.

Die gemessenen  $^{212}\text{Pb}$ - und  $^{208}\text{Tl}$ -Aktivitätsverläufe sind das Resultat aus dem komplexen Zusammenwirken ihres eigenen Zerfalls, der Nachbildung aus  $^{224}\text{Ra}$ , sowie dem Zerfall des  $^{224}\text{Ra}$  und seine Nachbildung aus  $^{228}\text{Th}$ . Die Startaktivitäten  $A_0$  der beteiligten Nuklide zum Zeitpunkt der Fällung sind dabei zunächst unbekannt. Es war daher erforderlich, die Aktivitätsverläufe der Nuklide  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{212}\text{Pb}$  und  $^{208}\text{Tl}$  mit Hilfe eines Computerberechnung unter Zuhilfenahme der Bateman-Gleichungen des radioaktiven Zerfalls nachzuvollziehen, um so zu einer Abschätzung für die Anfangsaktivität der Nuklide zu gelangen.  $^{208}\text{Tl}$  und  $^{212}\text{Pb}$  sind wegen der kurzen Halbwertszeit des  $^{208}\text{Tl}$  (3,1 min) und des in der Zerfallskette zwischen den beiden liegenden  $^{212}\text{Bi}$  (60 min) schon nach wenigen Stunden im Gleichgewicht, so dass sich im betrachteten Zeitraum keine Unterschiede im errechneten Kurvenverlauf ergeben (wenn man die Verzweigung in der Zerfallsreihe beim  $^{212}\text{Bi}$  nicht berücksichtigt). Die Versuche wurden nach etwa 340 Stunden abgebrochen. Nach dieser Zeit kann man davon ausgehen, dass auch  $^{224}\text{Ra}$  annähernd im radioaktiven Gleichgewicht mit  $^{228}\text{Th}$  vorliegt.

Die Filterproben mussten so verpackt werden, dass emanierendes Radon nicht aus der Probe entweicht, ansonsten wäre eine Rückrechnung unter Annahme radioaktiver Gleichgewichte nicht möglich. Die Filter wurden zweifach in Aluminiumfolie eingewickelt, dann in PE-Beutel verpackt, der wiederum mit Klebeband allseitig verklebt wurden. Mit einem Oberflächenkontaminationsmonitor wurde keine  $\alpha$ -Strahlung durch austretendes  $^{220}\text{Rn}$  außerhalb der Umhüllung festgestellt. Als Kalibrierpräparat wurde ein Filterpapier verwendet, auf das eine Aktivität von 250 Bq  $^{228}\text{Th}$  pipettiert und das analog zu den Proben verpackt wurde. Die Kalibriermessungen fanden erst einige Tage nach der Herstellung statt, damit ein radioaktives Gleichgewicht sichergestellt war. Flüssige Proben wurden in ein 10 ml Glasgefäß mit Schliff pipettiert. Analog wurde in gleicher Geometrie eine Standardlösung mit 250 Bq  $^{228}\text{Th}$  hergestellt. Ein Entweichen von Radon konnte hier nicht festgestellt werden.

Im Folgenden werden die gemessenen Aktivitäten ( $^{212}\text{Pb}$  oder  $^{208}\text{Tl}$ ) und die über die Bateman-Gleichungen berechneten Aktivitäten für jeden Fällversuch im zeitlichen Verlauf dargestellt (Messwerte: blaue Punkte, Fehlerbalken: einfacher statistischer Zählfehler, grüne Linie:  $^{212}\text{Pb}$  rote Linie  $^{224}\text{Ra}$ ; schwarze Linie:  $^{228}\text{Th}$ ), getrennt nach Fällung und Filtrat der Fällung. Unsicherheiten ergeben sich neben dem statistischen Zählfehler der Einzelmessung auch aus der Abschätzung der  $^{228}\text{Th}$ - und  $^{224}\text{Ra}$ -Aktivitäten aus den Messwerten.

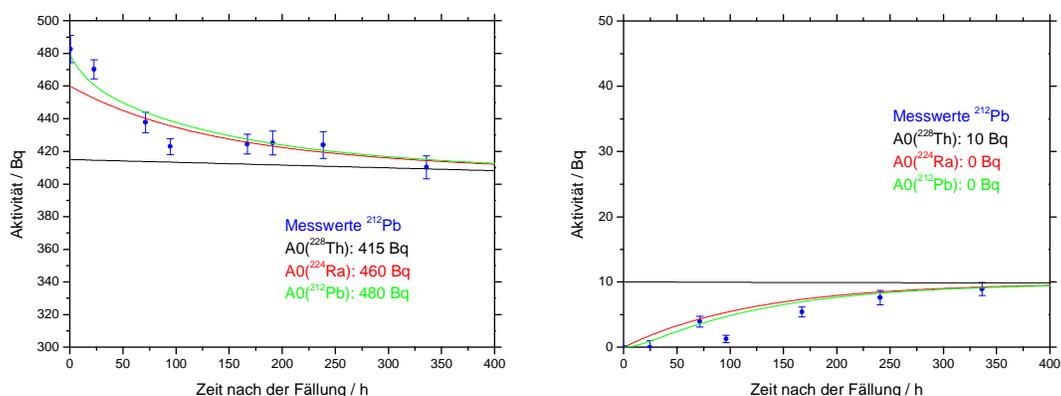


Abbildung 10: Zeitlicher Verlauf der Aktivitäten bei dem Zirkoniumhydroxid-Präparat. Links: Fällung, rechts: Filtrat.

Zirkonhydroxid: Abbildung 10 zeigt eine Abnahme der  $^{212}\text{Pb}$  Aktivität im zeitlichen Verlauf von etwa 480 auf 415 Bq in der Fällung. Im gleichen Zeitraum steigt die  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität im Filtrat von 0 auf etwa 10 Bq an. Für die berechnete  $^{228}\text{Th}$ -Aktivität ergibt sich in der Summe 425 Bq, daraus folgt, dass es zu leichten Verlusten entweder in Schornstein und Becherglas, oder aber in der Fritte nach dem Filter gekommen ist. Die chemische Fällausbeute für  $^{228}\text{Th}$  beträgt 83 %.

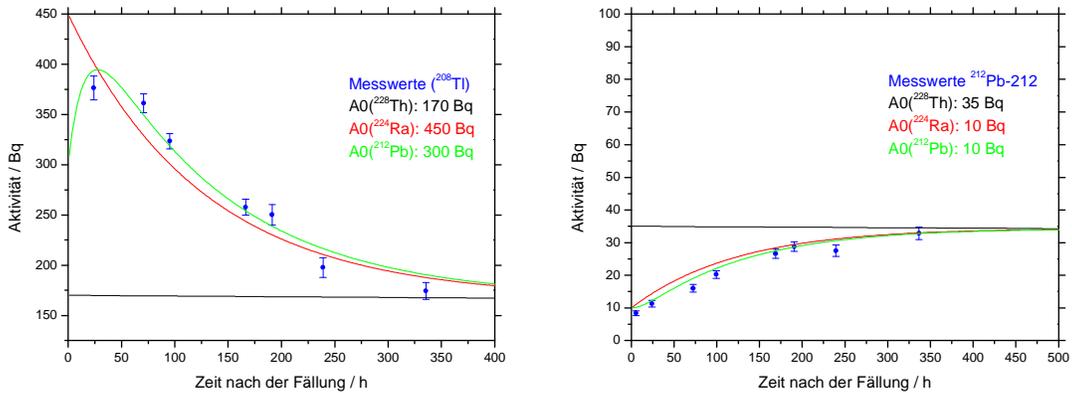


Abbildung 11: Zeitlicher Verlauf der Aktivitäten bei dem Bariumstearat-Präparat. Links: Fällung, rechts: Filtrat.

Bariumstearat (Abbildung 11): Die  $^{212}\text{Pb}$  ( $^{208}\text{Tl}$ )-Aktivität in der Bariumstearat-Fällung nimmt im Laufe der Zeit deutlich bis auf ca. 170 Bq ab. Im gleichen Zeitraum steigt die Aktivität im Filtrat auf 35 Bq. Für  $^{228}\text{Th}$  errechnet sich hieraus eine Summe von 205 Bq und damit ein Verlust von ca. 300 Bq der  $^{228}\text{Th}$ -Aktivität. Die im Filter gemessene Aktivität deutet darauf hin, dass für  $^{224}\text{Ra}$  eine nahezu vollständige Abtrennung erfolgt ist (450 Bq). Nachforschungen ergaben, dass ein Großteil der  $^{228}\text{Th}$  Aktivität in der Fritte nach dem Membranfilter abgetrennt wurde. Die chemische Fällausbeute für  $^{228}\text{Th}$  beträgt hier nur 34 %.

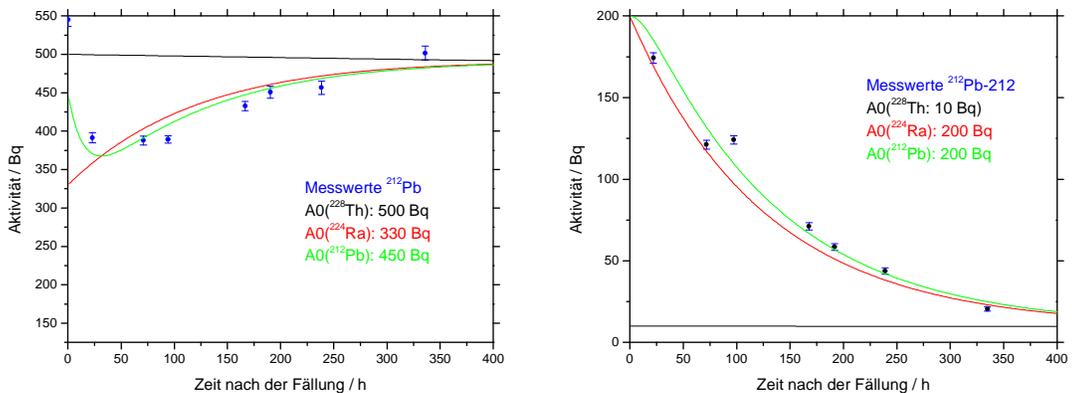


Abbildung 12: Zeitlicher Verlauf der Aktivitäten beim Eisenhydroxid-Präparat. Links: Fällung, rechts: Filtrat.

Eisenhydroxid: Die Eisenhydroxid-Fällung zeigt die erwartete hohe Fällausbeute für  $^{228}\text{Th}$ , während  $^{224}\text{Ra}$  nur zum Teil mitgefällt wird. Abbildung 12 zeigt eine Aktivitätszunahme im Filter auf etwa 500 Bq. Die im Filtrat vorhandene  $^{224}\text{Ra}$ -Aktivität klingt mit der Zeit ab, es bleibt eine Restaktivität, die auf rund 10 Bq  $^{228}\text{Th}$  im Filtrat schließen lässt. Die chemische Fällausbeute für  $^{228}\text{Th}$  beträgt hier also rund 100 %.

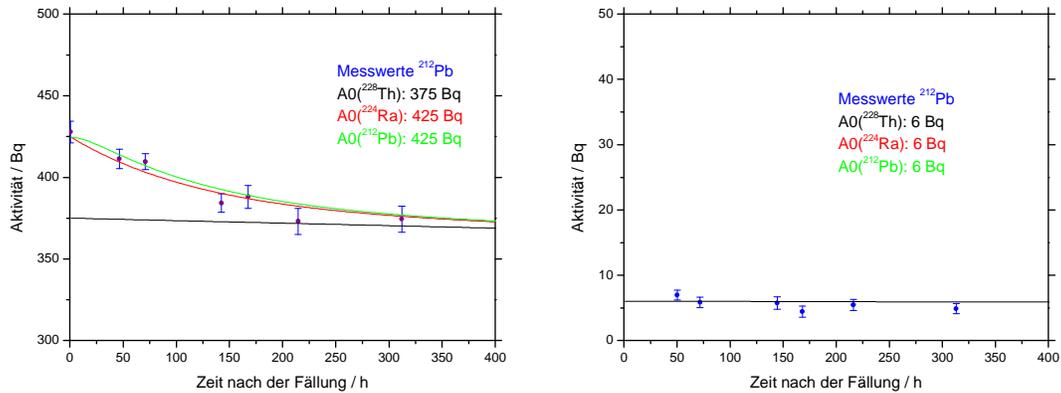


Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf der Aktivitäten beim Zirkoniumstearat-Präparat. Links: Fällung, rechts: Filtrat.

Zirkoniumstearat (Abbildung 13): Die Zirkoniumstearatfällung war sehr voluminös, bei der Versuchsdurchführung wurden größere Mengen im Schornstein verloren. Bei der Ermittlung der chemischen Fällausbeute wurde daher angenommen, dass 15 % der Aktivität gar nicht in das Präparat bzw. Filtrat gelangt sind. Die Aktivität nimmt im Filter, ausgehend von etwa 425 Bq auf 375 ab. Die Aktivität im Filtrat ist über den ganzen Beobachtungszeitraum vernachlässigbar gering. Unter der oben genannten Annahme des Aktivitätsverlusts errechnet sich eine chemische Ausbeute für  $^{228}\text{Th}$  von 88 % (ohne diese Annahme ergeben sich 75 %).

Tabelle 4 fasst die ermittelten chemischen Ausbeuten der Fällungen zusammen

Tabelle 4: Chemische Fällausbeute für die Mitfällung von  $^{228}\text{Th}$  für verschiedene Präparate.

Präparat	chemische Fällausbeute für $^{228}\text{Th}$
Zirkoniumhydroxid	83 %
Bariumstearat	34 %
Eisenhydroxid	100 %
Zirkoniumstearat	88 %

Es bleibt festzuhalten:

- Die beste chemische Fällausbeute liefert die Eisenhydroxid-Fällung.
- Die Bariumstearatfällung ist ungeeignet für die Mitfällung von  $^{228}\text{Th}$ .
- Bei der Zirkoniumhydroxid, sowie der Zirkonium- und Eisenstearatfällung ist die Mitfällung von  $^{228}\text{Th}$  nicht quantitativ.
- Stearatfällungen sind voluminös, schwer filtrierbar und führen durch Anhaftung an Gefäßwänden leicht zu Verlusten.
- Stearatfällungen sind schwierig zu kontrollieren: Im neutralen bis sauren pH-Bereich fällt Stearinsäure aus. Na-Stearat ist bei einer Konzentration von 2 mg/ml selbst im alkalischen Bereich nur in der Wärme löslich.
- Da Zirkonium- und Eisenhydroxid schwerlöslich sind, ist nicht sicher zu sagen, ob es sich bei den Niederschlägen der Stearatfällungen um reine Stearate handelt. Es könnte sich z.B. auch um Hydroxid-Stearat Mischsalze handeln.

Es ist noch anzumerken, dass genauere Resultate bei gleichzeitig einfacherer Versuchsdurchführung durch die Verwendung von  $^{234}\text{Th}$  als Tracer möglich gewesen wären. Dieses Nuklid besitzt gut auswertbare  $\gamma$ -Linien bei 63 und 93 keV.

### 3.1.4.2 Ermittlung des Emaniervermögens

Das Emaniervermögen des  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ - und des Zr-Stearat-Präparats, sowie zusätzlich von elektrolytisch an Titan abgeschiedenem  $^{228}\text{Th}$  wurde untersucht. Da von Metallhydroxid-Mitfällungen bekannt ist, dass auf Grund von Alterung eine Abnahme des Emaniervermögens auftreten kann, wurde die Untersuchung zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführt.

Die Präparate wurden zunächst in ein kleines Kunststoffschälchen gelegt. Dieses wurde dann in einen 100 ml Erlenmeyer mit Schliff gestellt. Der Schliffstopfen wurde gefettet und das Gefäß verschlossen. Die Gefäße wurden drei Tage stehen gelassen. In dieser Zeit tritt Radon aus dem Präparat aus, die Folgeprodukte „regnen“ auf die Gefäßwand ab. Nach der Gleichgewichtseinstellung erfolgte eine  $\gamma$ -Messung des Gefäßes mit Präparat und anschließend ohne. Aus dem Verhältnis der Aktivitäten ergibt sich nach Gleichung (38) direkt das Emaniervermögen. Da die Folgeprodukte auch auf das Präparat selbst „abregnen“, wurde darauf geachtet, dass dessen Oberfläche im Vergleich zu dem des Gefäßes klein war. Die Messung erfolgte in 5 cm Abstand zum  $\gamma$ -Detektor, um Geometrieinflüsse durch ungleich verteilte Aktivitäten in Präparat und Gefäßwand klein zu halten. Es wurden die Aktivitäten der Nuklide  $^{212}\text{Pb}$  und  $^{208}\text{Tl}$  gemessen.

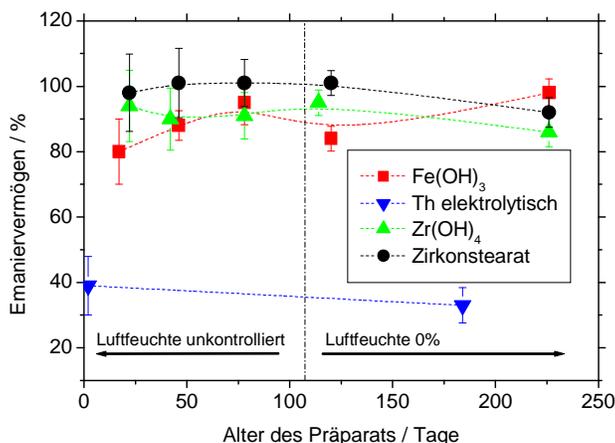


Abbildung 14: Vergleich des Emaniervermögens verschiedener  $^{228}\text{Th}$ -Präparate im zeitlichen Verlauf.

In Abbildung 14 ist der zeitliche Verlauf des Emaniervermögens dargestellt. Über mehr als 200 Tage zeigt sich ein Emaniervermögen zwischen 80 und 100 % bei  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , und Zr-Stearat, wobei sogar eine Lagerung über Blaugel (d.h. 0 % rel. Luftfeuchte) nach etwa 100 Tagen keinen negativen Einfluss hatte. Das Emaniervermögen des elektrolytisch abgeschiedenen  $^{228}\text{Th}$  beträgt hingegen nur rund 35 %.

Da zum Zeitpunkt der Herstellung des  $^{228}\text{Th}$ -Emanierpräparates ( $A = 500 \text{ kBq}$ ) für die Gewinnung des  $^{212}\text{Pb}$ -Tracers lediglich das Ergebnis der Messung des Emaniervermögens nach 20 Tagen zur Verfügung stand, wurde als Fällungsmittel Zr-Stearat gewählt.

### 3.1.5 Konstruktion der Abscheideapparatur und Messung der Abscheideausbeute

#### 3.1.5.1 Aufbau der Abscheideapparatur

Die zur Abscheidung der Radonfolgeprodukte verwendete Apparatur ist in Abbildung 15 dargestellt. Das Emanierpräparat wird auf einer Ti-Anode platziert, das Sammeln der Rückstoßkerne erfolgt an einer Pt-Kathode. Es besteht die Möglichkeit, den Abstand von Präparat und Sammelkathode durch Austausch des PEEK-Abstandhalters zu variieren.

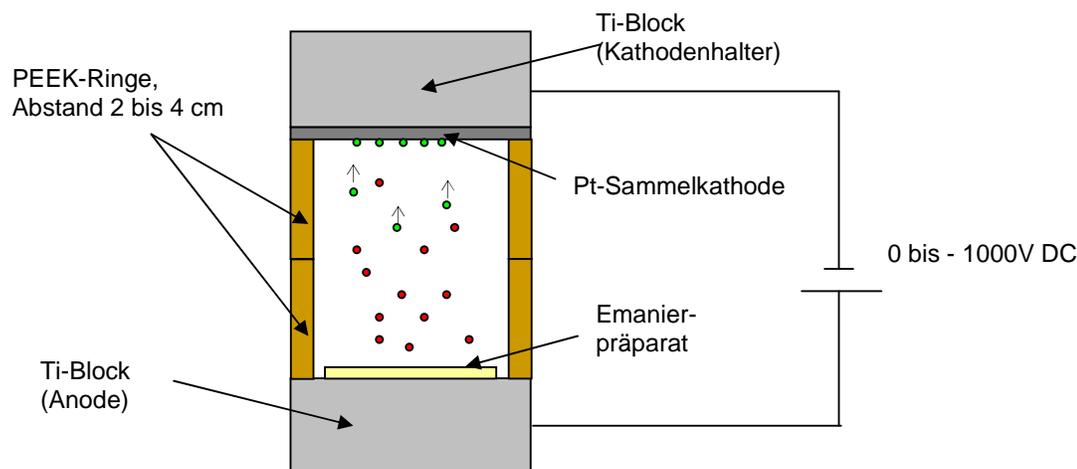


Abbildung 15: Apparatur zur Gewinnung von trägerfreiem  $^{212}\text{Pb}$  aus einer an Zr-Stearat mitgefällten  $^{228}\text{Th}$  Emanierquelle. Die roten Punkte symbolisieren das emanierete  $^{220}\text{Rn}$ , die grünen Punkte seine positiv geladenen Zerfallsprodukte, die an der Pt Kathode gesammelt werden.

Um die Sammelausbeute zu maximieren, wurden folgende Parameter variiert:

- Sammelzeit
- Abstandes von Anode und Kathode
- Spannung

Die Messung der  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität erfolgte  $\gamma$ -spektrometrisch über die 239 keV Linie.

#### 3.1.5.2 Variation der Sammelzeit

Die prozentuale Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  als Funktion der Abscheidungsdauer deckt sich mit der theoretischen Nachbildungskurve. Es wird eine maximale Abscheidung von rund 70% erzielt. Nach 24 h beträgt die Abscheidung schon 80% des Endwertes, so dass im Laborbetrieb jeden Tag frische Aktivität in guter Ausbeute hergestellt werden kann (siehe Abbildung 16).

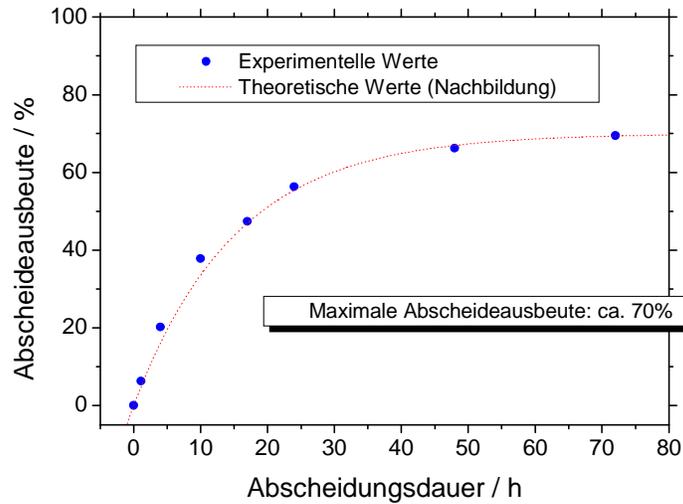


Abbildung 16: Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an der Pt-Kathode als Funktion der Abscheidungsdauer. Spannung: -500 V, Abstand Kathode-Anode: 3 cm.

### 3.1.5.3 Variation der Spannung

Die Spannung zwischen Kathode und Anode wurde bei einem Abstand von 3 cm und einer Abscheidungsdauer von 24 h zwischen 0 und -1100 V variiert. Die prozentuale Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  nimmt mit steigender Spannung zu und erreicht bei etwa -500 V ein Plateau (Abbildung 17).

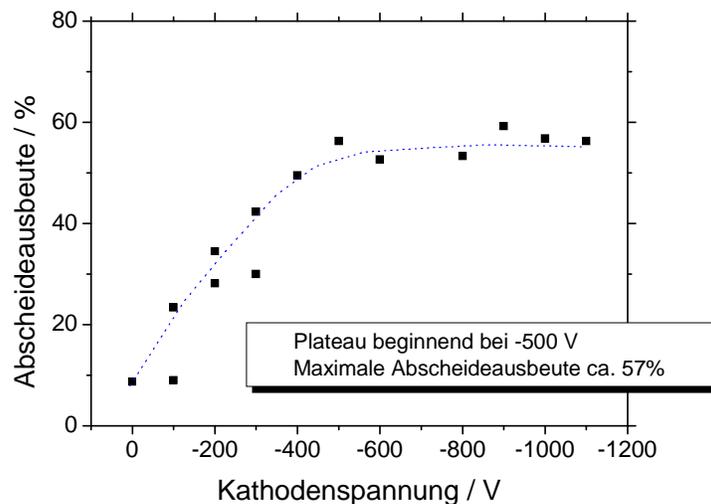


Abbildung 17: Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an der Kathode als Funktion der Kathodenspannung. Abstand: 3 cm, Abscheidungsdauer: 24 h.

### 3.1.5.4 Variation des Abstandes Kathode-Anode

Der Abstand des auf der Anode liegenden Präparates zur Kathode konnte durch hinzufügen bzw. wegnehmen von PEEK Ringsegmenten zwischen 2 und 4 cm variiert werden. Als Kathodenspannung wurde -600 V gewählt, die Abscheidezeit betrug 24 h. Man sieht aus

Abbildung 18, dass mit kleinerem Abstand - also kleinerem Gasvolumen - die Abscheideausbeute leicht zunimmt, da weniger Aktivität durch Deposition an den Gefäßwänden verloren geht.

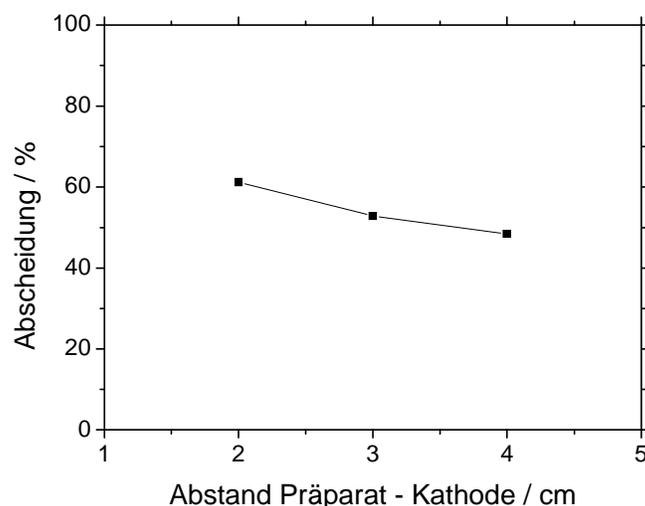


Abbildung 18: Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an der Kathode als Funktion des Abstandes von Präparat zu Kathode. Kathodenspannung: -600V, Abscheidungsdauer: 24 h.

### 3.1.5.5 Herstellung und Reinheit der Tracerlösung

Der Anteil der abgelösten Aktivität wurde durch Messung der Pt-Ronde vor und nach dem Lösevorgang ermittelt. Die gesammelte  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität konnte durch Kochen in 10-20 ml 6 M HCl, oder 6,5 %-tiger  $\text{HNO}_3$  zu 85-90 % abgelöst werden. Diese saure Lösung wurde eingedampft und in 0,5 bis 1 ml des gewünschten Elektrolyten aufgenommen

Da bei dieser Prozedur eine relativ große Menge an Säure eingedampft wurde, konnte ein Eintrag von inaktivem Pb nicht ausgeschlossen werden. Eine wie oben beschrieben mit 6 M HCl behandelte und anschließend in 1 ml 0,1 M  $\text{HClO}_4$  aufgenommene Probe wurde mittels ICP-MS auf Pb untersucht. Es wurde ein Gehalt von 65  $\mu\text{g/l}$  Pb gemessen, wobei das Isotopenverhältnis von  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  mit 2,10 bestimmt wurde und dem natürlichen entspricht (2,17). Unterstellt man, dass der komplette Standard (1 ml = 65 ng) zur Elektrolyse verwendet wird, entspricht dies bei einer Elektrodenfläche von 2  $\text{cm}^2$  und vollständiger Elektrolyse nach Gleichung (11) einer Flächenbelegung von 0,05%. Dies ist immer noch weit unterhalb einer Monolage. Dennoch wurde, um eine erhöhte Reinheit zu erzielen, für die weiteren Versuche 1 ml der gewünschten Elektrolytlösung direkt auf die Pt-Ronde pipettiert und dort 15 min einwirken gelassen. Auf diese Weise konnten noch 60 % der Aktivität abgelöst werden.

Insgesamt stand mit dieser Methode auf sehr einfache Weise arbeitstäglich eine Aktivität von einigen 100 kBq für Experimente zur Verfügung, was eine Vielzahl von Experimenten mit hoher Zählstatistik erlaubte.

Neben dem Isotop  $^{212}\text{Pb}$  waren in der Stammlösung auch seine Folgeprodukte  $^{212}\text{Bi}$  ( $t_{1/2} = 60,6$  min) und  $^{208}\text{Tl}$  ( $t_{1/2} = 3,05$  min) vorhanden, die - jeweils nach Abtrennung von den Mutteraktivitäten - ebenfalls für elektrochemische Experimente verwendet werden. Abbildung 19 zeigt ein  $\gamma$ -Spektrum einer Pt-Ronde nach der Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$ .

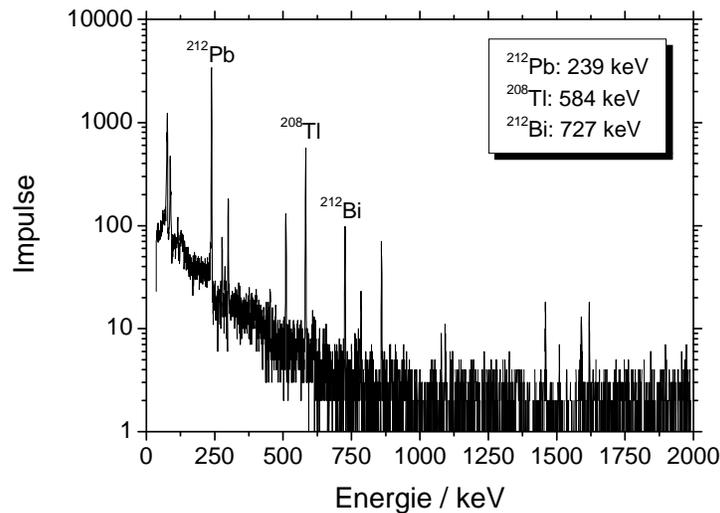


Abbildung 19:  $\gamma$ -Spektrum der mittels der Emaniermethode gewonnen  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität mit den Folgeprodukten  $^{212}\text{Bi}$  und  $^{208}\text{Tl}$ .

## 3.2 Elektrochemische Experimente mit $^{212}\text{Pb}$

### 3.2.1 Erste potentialkontrollierte Experimente

Um die Eignung der elektrochemischen Abscheidung von Spuren von Metallionen auf Fremdelektroden für eine mögliche Anwendung zur Abtrennung superschwerer Elemente eingehender zu untersuchen, wurden Experimente ohne äußeres Potential, d.h. zur spontanen Elektrodeposition durchgeführt [Rieth04, Hummrich01]. Für Pb konnte hierbei keine reproduzierbare Abscheidung an Metalloberflächen festgestellt werden. Weitere Versuche wurden daher unter kontrollierten Potentialbedingungen unter Einsatz eines Potentiostaten durchgeführt. Hierbei wird das Potential an der Arbeitselektrode (Working Electrode WE) auf einem vorgegebenen Sollwert relativ zu einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (Reference Electrode RE) gehalten. Die meist aus Pt bestehende Gegenelektrode (Counterelektrode CE) dient dazu, Ströme abzuleiten und so eine Polarisierung der Referenzelektrode zu verhindern. Der potentiostatische Regelkreis ist in Abbildung 20 dargestellt.

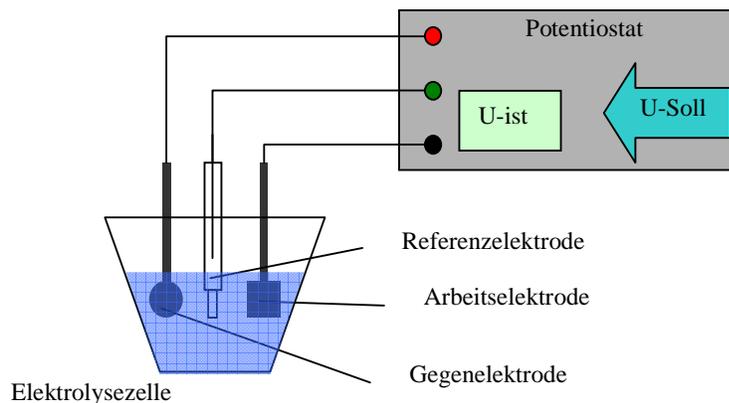


Abbildung 20: Prinzip des potentiostatischen Regelkreises.

Als Potentiostat wurde ein Gerät der Firma BANK vom Typ Wenking 74 eingesetzt. Dieses Gerät erlaubt eine Einstellung des Arbeitselektrodenpotentials von +2000 bis -2000 mV. In späteren Experimenten wurde auch ein Zweikanal-Potentiostat BANK M-Lab-100 verwendet. Als Elektrolysezelle diente eine handelsübliche elektrochemische Zelle aus Glas mit einem Volumen von 50 ml und einem Kunststoffdeckel mit fünf Normschliffeingängen für Elektroden und Zubehör (Zelle 1).

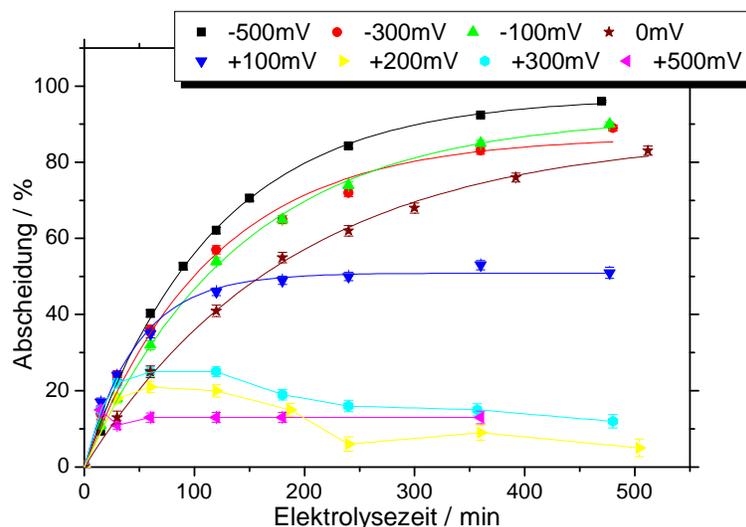


Abbildung 21: Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an einer Pt-Elektrode aus 0,1 M HCl bei verschiedenen Potentialen als Funktion der Elektrolysedauer.  $V_{\text{Elektrolyt}} = 20 \text{ ml}$ ,  $F_{\text{Elektrode}} = 2 \text{ cm}$ . Indirekte Aktivitätsbestimmung durch Beprobung des Elektrolyten.

Es wurde die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  aus 20 ml 0,1 M HCl an einer Pt-Kathode untersucht. Die Fläche der Pt-Elektrode betrug  $2 \text{ cm}^2$ , eine Durchmischung der Lösung erfolgte durch Einleiten von Stickstoff. Um den zeitlichen Verlauf der Abscheidung an der Kathode in-situ zu messen, verwendete Joliot bei Experimenten mit Po Proportionalzähler, die sich unmittelbar hinter der Elektrode befanden [Joliot30]. Da in einer  $^{212}\text{Pb}$ -Lösung immer auch Tochteraktivitäten vorhanden sind, musste in diesem Experiment anders vorgegangen werden. Es wurde die Abnahme der  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität in der Lösung während der Elektrolyse gemessen. Dazu wurde jeweils 1 ml Probe entnommen und  $\gamma$ -spektrometrisch vermessen. Um den Volumenverlust auszugleichen, wurde 1 ml reiner Elektrolyt zugesetzt. Bei der Auswertung mussten daher zum einen der durch die Probennahme herbeigeführte Verlust an Aktivität und die Verdünnung mit der Lösung durch Elektrolytzusatz berücksichtigt werden. Die Abscheidungsversuche wurden bei verschiedenen Elektrodenpotentialen durchgeführt (Abbildung 21). Die Kurven nähern sich einer maximalen Abscheidung, die nach Gleichung (30) berechnet werden kann.

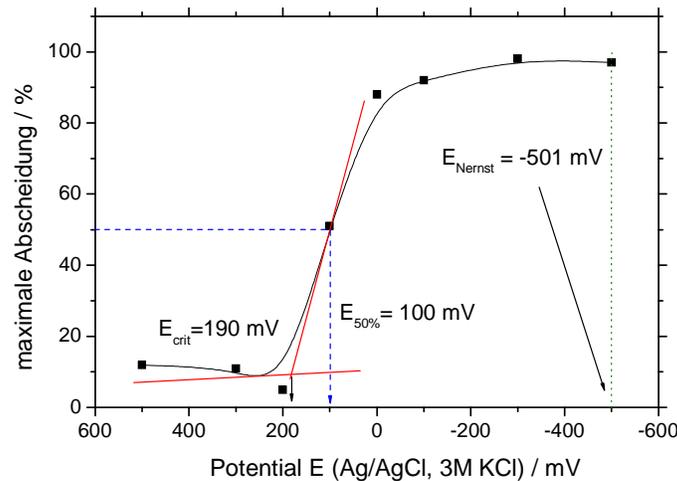


Abbildung 22: Bestimmung des kritischen Potentials sowie des Potentials für die 50 %-tige Abscheidung für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an Pt aus 0,1 M HCl.

In Abbildung 22 ist die maximale Abscheidung als Funktion des Elektrodenpotentials dargestellt. Sie liegt bei hohen Potentialen bei wenigen Prozent, steigt dann sprunghaft an und nähert sich 100%. Das „kritische Potential“ kann durch Anlegen von Tangenten wie dargestellt, erhalten werden. In diesem Experiment wurde ein Wert von +190 mV (bezogen auf Ag/AgCl) ermittelt. Der Potentialwert für die Abscheidung von 50 % der Anfangsaktivität beträgt hier 100 mV. Ausgehend von einer Verunreinigung der Lösung durch inaktives Pb in einer Größenordnung von bis zu  $10^{-6}$  mol/l kann man mit der Nernst-Gleichung ein Elektrodenpotential von -501 mV (vs. Ag/AgCl) errechnen. Man sieht hier also eine deutliche Unterpotentialverschiebung in der Größenordnung von mehreren 100 mV. Das für Abscheideexperimente zu wählende Potential muss eine vollständige Abscheidung gewährleisten. Im obigen Beispiel ist dies bei Potentialen, die negativer als -100 mV sind, der Fall.

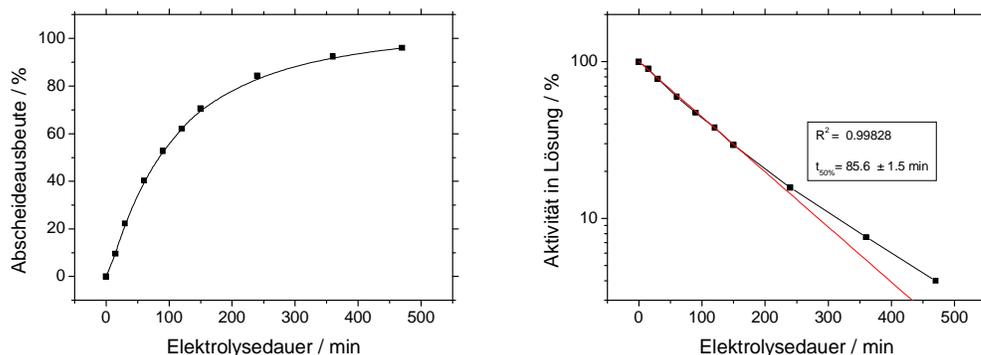


Abbildung 23: Abscheideausbeute und Aktivität in Lösung als Funktion der Elektrolysedauer am Beispiel der Abscheidung von Pb an Pt aus 0,1 M HCl,  $E = -500 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ ,  $F = 2 \text{ cm}^2$ .

Die Zeit bis zur Abscheidung der Hälfte der in Lösung vorhanden Menge ( $t_{50\%}$ ) kann nun als Maß für die Geschwindigkeit der Abscheidung herangezogen werden. Die Auftragung der

Abscheideausbeute gegen die Elektrolysedauer ergibt eine typische Sättigungskurve (Abbildung 23, links). Trägt man die Aktivität, die sich noch in Lösung befindet ( $A_L$ ), gegen die Elektrolysedauer  $t$  auf, ergibt sich bei logarithmischer Darstellung eine Gerade mit der Steigung  $-\ln(2)/t_{50\%}$  (Abbildung 23, rechts). Es gilt:

$$A_L = 1 - e^{\left(-\frac{\ln 2 \cdot t}{t_{50\%}}\right)} \quad (39)$$

Für sehr lange Elektrolysezeiten (bei einer Abscheidung  $> 90\%$ ) weichen die Messwerte häufig von der Geraden ab. Dies kann - je nach Art des Experiments - mit Verlusten auf Grund von Gefäßadsorption oder minimalen Undichtigkeiten der Elektrolysezelle erklärt werden.

Die Parameter zur Beeinflussung von  $t_{50\%}$  sind in Kapitel 2.2 aufgelistet.

- Erhöhung des Verhältnisses von Elektrodenfläche  $F$  zu Elektrolytvolumen,
- Erniedrigung der Viskosität  $\eta$ ,
- Erhöhung der Temperatur  $T$  und
- Erniedrigung der Nernst'sche Diffusionsschichtdicke  $\delta$ .

### 3.2.2 Optimierung von Elektrolysezellengeometrien und Experimentdesign

Nachdem die ersten potentialkontrollierten Experimente erfolgreich waren, wurden versucht die elektrochemische Abscheidung zu optimieren. Dabei wurden die verschiedensten Experimentansätze verfolgt und unterschiedliche Elektrolysezellen entwickelt.

Die Versuche hatten folgende Ziele:

- systematische Ermittlung kritischer Potentiale für verschiedene elektrolytische Systeme,
- systematisches Studium der Einflussgrößen auf die Abscheidengeschwindigkeit,
- Entwicklung einer optimalen Geometrie der Elektrolysezelle für eine schnellstmögliche Abscheidung bei gleichzeitiger Möglichkeit zur Kopplung an ein Gasjet-System und
- Ermittlung einer für die Abscheidung optimalen Kombination aus Potential, Elektrodenmaterial und Elektrolyt.

#### 3.2.2.1 Die Miniaturzelle - Zelle Nr. 2

Um die Geschwindigkeit der Elektrolyse zu steigern, wurde von der Zelle mit 20 ml Fassungsvermögen und einer Elektrodenfläche von 2 cm<sup>2</sup> auf eine Miniaturzelle übergegangen. Bei dieser Zelle betrug das Volumen nur 150 µl, die Pt-Arbeits Elektrode hatte eine benetzte Fläche von 0,5 cm x 0,75 cm = 0,38 cm<sup>2</sup>. Das Volumen-zu-Flächen-Verhältnis wurde demnach um den Faktor 26 von 10 auf 0,40 verringert.

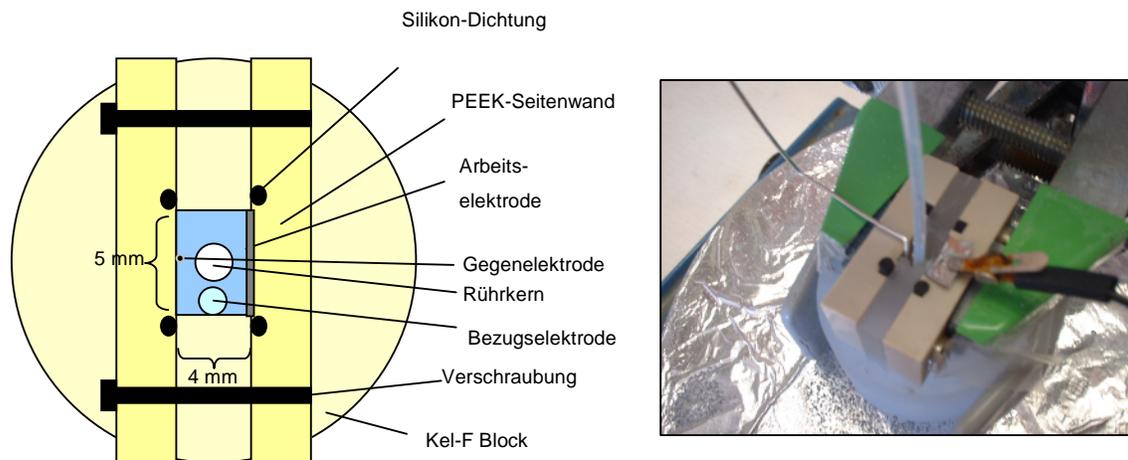


Abbildung 24: Miniaturelektrolysezelle mit einem Volumen-zu-Flächen-Verhältnis von 0,40.

Es wurde wiederum die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an Pt aus 0,1 M HCl bei einem Potential von -500 mV untersucht. Der Elektrolyt wurde mit einem Magnetrührkern mit einem Durchmesser von 2 mm bei 600 rpm gerührt. Als Gegenelektrode fungierte ein Pt-Draht. Als Bezugs-elektrode diente eine Ag/AgCl Elektrode vom Typ „DriRef“ der Firma World Precision Instruments mit einem Durchmesser von 1,5 mm und Teflonwandung.

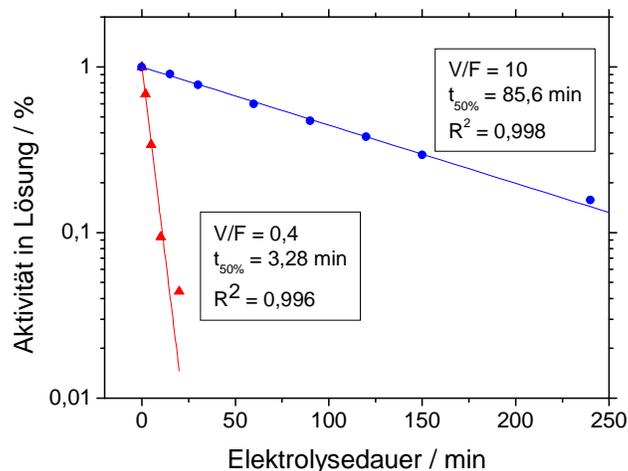


Abbildung 25: Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an Pt-Elektroden aus 0,1 M HCl bei -500 mV für verschiedene Verhältnisse von Elektrolytvolumen zu Elektrodenfläche.

Das Verhältnis der  $t_{50\%}$  - Werte liegt mit 26,1 bei dem erwarteten Wert. Eine solch gute Übereinstimmung war nicht unbedingt zu erwarten, da nicht von vornherein von einer gleich großen Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht bei beiden Versuchen auszugehen war. Der  $t_{50\%}$ -Wert liegt mit 3,28 min nun deutlich niedriger, aber immer noch viel zu hoch. Weitere Nachteile der „Miniaturzelle“ waren, dass die Rührung nicht gleichmäßig erfolgte, da der Rührkern „hüpfte“, dass die Elektrodenfläche im Hinblick auf eine im späteren Experiment

zur Verfügung stehende  $\alpha$ -Detektorfläche viel zu klein war und dass bei längeren Experimenten merkliche Mengen Elektrolyt verdunsteten.

### 3.2.2.2 Eine Glasküvette als Elektrolysezelle - Zelle Nr. 3

In einem nächsten Schritt wurde eine 10 mm x 10 mm Glasküvette als Elektrolysezelle eingesetzt. Hierbei wurde zwar nur ein Volumen-zu-Flächen-Verhältnis von 1 erreicht, dies wurde aber durch die verbesserte Rührung überkompensiert, sodass die Abscheidung insgesamt schneller wurde. Diese Elektrolysezelle wurde in erster Linie deshalb verwendet, da sie auf Grund der dünnen Glaswand leicht temperierbar ist und Experimente zum Temperatureinfluss erlaubte.



Abbildung 26: Elektrolysezelle in Form einer Glasküvette, hier mit einer Au-Arbeitselektrode.

Als Füllvolumen wurde 1 ml gewählt. Die Lösungen wurden mit Hilfe eines Magnetrührers bei  $600 \text{ min}^{-1}$  gerührt. Arbeits- und Gegenelektrode wurden so am Rand eingebracht, dass keine Flüssigkeit hinter die Elektroden gelangen konnte und die benetzte Elektrodenfläche  $1 \text{ cm}^2$  betrug. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl Referenzelektrode der Firma World Precision Instruments mit einem Durchmesser von 5 mm und Isoplast-Mantel verwendet.

Für die  $\gamma$ -Messung wurde die Elektrode unter Spannung aus der Lösung entnommen und ohne Abspülen in einen Halter eingebracht. Die zur Verfügung stehende Aktivität war so hoch, dass die Messzeit in der Regel bei guter Zählstatistik auf 60 s begrenzt werden konnte. Nach der Messung wurde die Elektrolyse fortgesetzt. Auf das Abspülen wurde deshalb verzichtet, weil bei reversiblen oder teilweise reversiblen Elektrodenprozessen ansonsten Aktivität verloren gehen würde. Die durch Verschleppung von Mutterlauge verursachte Aktivitätserhöhung betrug immer weniger als 1% und konnte vernachlässigt werden, gleiches gilt für den Verlust an Lösung.

Für den Standard wurden zwischen 10 und 100  $\mu\text{l}$  der aktiven Stammlösung auf ein Glasfaser aufgebracht, wobei die Geometrie des Standards und der Proben übereinstimmten. Die Zählraten wurden auf den Beginn der ersten Messung halbwertzeitkorrigiert, wobei alle Messungen innerhalb eines Arbeitstages durchgeführt wurden. Alle Messwerte wurden nun durch direkte Messung der Arbeitselektroden erhalten, die Nachteile der indirekten Messung

der Aktivitätsabnahme in der Lösung (große Fehler durch Subtraktion großer Zahlen bei geringer Abscheidung und Korrekturerfordernis durch die Probenentnahme) entfielen. Der Nachteil der direkten Methode ist, dass die Elektrolyse für die Dauer der Messung unterbrochen werden musste. Dieser Umstand hatte jedoch keinen Einfluss auf die Aussagekraft der Messwerte.

Die Elektrolysezelle in Küvettengeometrie erlaubte erfolgreiche Experimente zur Temperaturabhängigkeit der Abscheidengeschwindigkeit, auch wurden kritische Potentialmessungen durchgeführt. Die erzielten  $t_{50\%}$ -Werte lagen in der Größenordnung von rund 85 bis 130 s bei Raumtemperatur und um 20 s bei einer Temperatur von 90 °C.

Da diese Zelle keine Anschlüsse für Flüssigkeitszufuhr hatte, war sie für die Kopplung an ein Gasjetsystem nicht geeignet. Auch war die Abscheidengeschwindigkeit immer noch zu langsam.

### 3.2.2.3 Weitere Elektrolysezellen

Um das Elektrolytvolumen zu Elektrodenflächenverhältnis weiter zu verbessern und gleichzeitig einen Anschluss für Flüssigkeitszu- und -abfuhr herzustellen wurde eine Durchflusselektrolysezelle (Zelle Nr. 4) konstruiert (Abbildung 27).

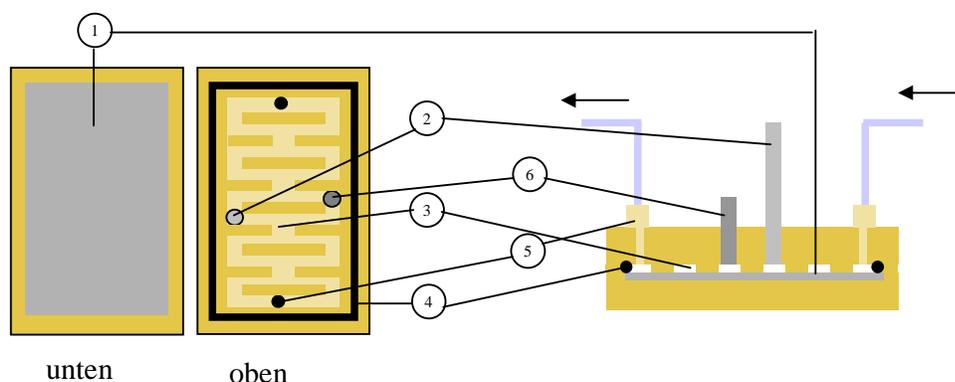


Abbildung 27: Durchflusselektrolysezelle (Zelle Nr. 4). 1 Pd-Arbeits Elektrode 1 cm x 2 cm, 2 Pt-Gegenelektrode, 3 mäanderförmiger Kanal, 0,5 mm x 0,5 mm, 4 Dichtung, 6 Referenzelektrode d = 1,5 mm.

Bei dieser Elektrolysezelle kam es zu keiner nennenswerten Abscheidung, auch nicht bei langer Versuchsdauer und ausreichend hohem Elektrodenpotential. Außerdem gab es immer wieder Kontaktprobleme verursacht durch kleinste Gasblasen, die sich vor die Referenz- oder die Gegenelektrode setzten.

Die Erklärung für die schlechte Abscheidung ergibt sich aus folgender Überlegung:

Die Reynolds-Zahl  $Re$  gibt Aufschluss darüber, ob der Fluss laminar oder turbulent verläuft.

Es gilt:

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} \quad (40)$$

$\rho$  = Dichte [kg/m<sup>3</sup>]

$v$  = Lineargeschwindigkeit [m/s]

$d$  = Röhrendurchmesser [m]

$\eta$  = dynamische Viskosität [Pa·s]

Für wässrige Lösungen (20°) ist die Dichte 1000 kg/m<sup>3</sup> und die Viskosität 1 mPas, die Kanalfäche von 0,5 mm x 0,5 mm entspricht der Fläche einer Röhre mit  $d = 0,56$  mm. Bei einem Fluss von 1 ml/min entsprechen 5 cm Weg einer Lineargeschwindigkeit von 50 cm/min bzw. 0,0083 m/s. Setzt man diese Werte in Gleichung (40) ein, so erhält man  $\text{Re} = 4,6$ . Für  $\text{Re} < 2300$  kann man einen laminaren Strom annehmen, d.h. eine Vermischung bzw. ein Stofftransport zur Arbeitselektrode erfolgt nur durch Diffusion.

Die Zelle wurde nun wie folgt verändert: Die Mäanderstruktur wurde entfernt, die Fläche der Gegenelektrode (längerer Pt-Draht) und der Referenzelektrode (neuer Durchmesser 5 mm) wurden vergrößert (Zelle Nr. 5). In dem nun vorhandenen Elektrolytvolumen von 1 cm x 2 cm x 0,05 cm = 100  $\mu\text{l}$  sollte mittels eines selbstgebauten Miniaturmagnets (Fe-haltige Folie, 100  $\mu\text{m}$ , in PE eingeschweißt) gerührt werden. Auch hier konnte keine vernünftige Abscheidung erzielt werden, der Rührer war nicht in der Lage, für eine ausreichende Vermischung zu sorgen.

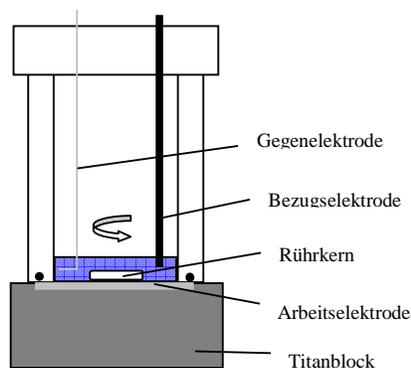


Abbildung 28: Elektrolysezelle mit runder Geometrie bei niedriger Füllhöhe (Zelle Nr. 6).

Bei einem weiteren Prototypen (Zelle, Nr. 6, Abbildung 28) wurde eine runde Geometrie bei niedriger Füllhöhe gewählt. Der Durchmesser der Arbeitselektrode betrug 25 mm, entsprechend einer Fläche von 4,9 cm<sup>2</sup>. Bei einem Elektrolytvolumen von 1 ml war die Füllhöhe 2 mm. Der Magnetrührer sollte für eine innige Durchmischung sorgen. Gegen- und Bezugslektrode tauchen sehr knapp in die Lösung ein. Auch bei dieser Zelle war die Abscheidung langsam, des Weiteren war die exakte Positionierung von Gegen- und Bezugslektrode schwierig. Offensichtlich wird die Nernst'sche Diffusionsschicht nur dann klein, wenn die Rotationsachse des Rührers parallel zur angeströmten Elektrode ist, dies ist in Abbildung 29 skizziert.

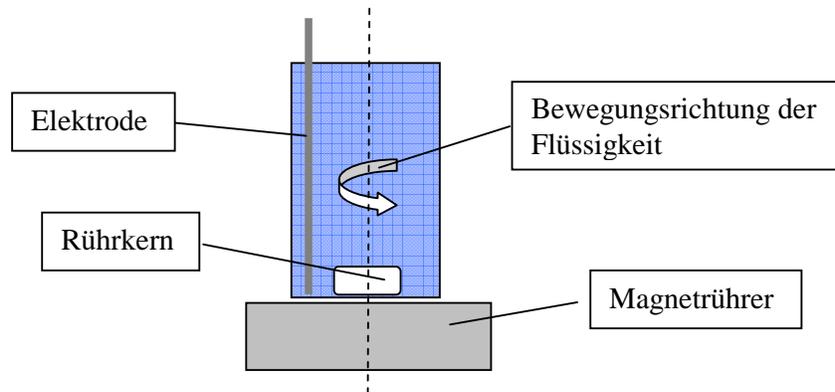


Abbildung 29: Um eine kleine Nernst'sche Diffusionsschichtdicke zu erhalten, muss die Rotationsachse des Magnetrührers parallel zur Elektrodenfläche sein.

#### 3.2.2.4 Thin-Film Elektrochemie

Da es offensichtlich schwierig ist, kleine Nernst'sche Diffusionsschichtdicken bei gleichzeitig engem Elektrodenabstand zu realisieren, wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Wenn man die Elektroden so nah wie möglich aneinander bringt, so dass nur noch ein Flüssigkeitsfilm zwischen ihnen befindet könnte eine schnelle Abscheidung eventuell auch ohne Rührung stattfinden. Die Diffusionsschichtdicke entspricht dann dem Elektrodenabstand.

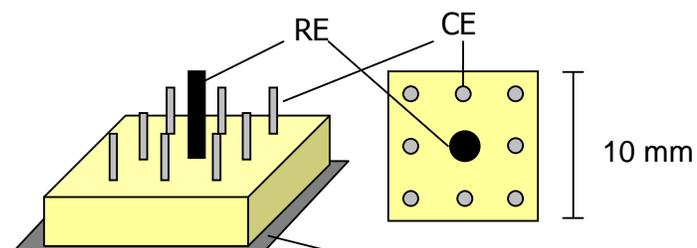


Abbildung 30: Elektrolysezelle für Thin-Film Elektrochemie. WE = Arbeitselektrode, CE = Gegenelektrode und RE = Referenzelektrode (Zelle Nr. 7).

In Abbildung 30 ist das verwendete Bauteil skizziert. Es bestand aus einem PEEK Block mit der Grundfläche 10 x 10 mm, acht Gegenelektroden in Form von Pt-Drähten mit 1 mm Durchmesser, die um etwa 0,5 mm zurückgesetzt waren und einer Referenzelektrode mit 2 mm Durchmesser. Die Gegenelektroden wurden - in der Abbildung nicht dargestellt - mit einem Steckverbinder elektrisch leitend verbunden, die Arbeitselektrode, eine Pd-Folie mit einer Fläche > 10 x 10 mm, lag auf einem Titanblock, der elektrisch kontaktiert war.

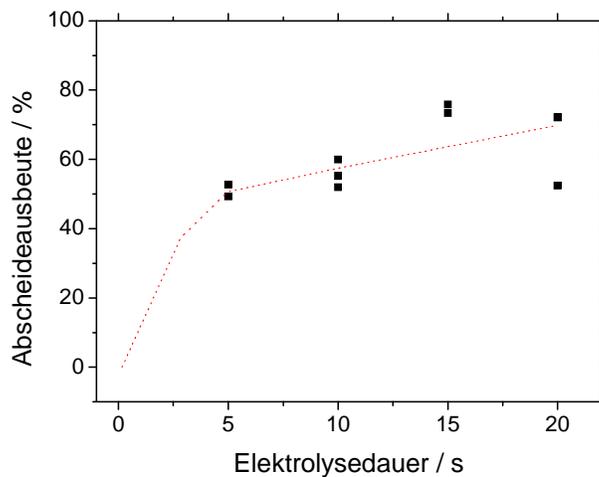


Abbildung 31: Abscheideausbeute als Funktion der Elektrolysedauer für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  aus  $10\ \mu\text{l}$   $0,1\ \text{M}\ \text{HClO}_4$  bei Raumtemperatur. E vs. Ag/AgCl ca.  $-300$  bis  $-500\ \text{mV}$  bei einer Elektrodenspannung von  $24\ \text{V}$ .

Es wurde ein Elektrolytvolumen von  $10\ \mu\text{l}$  eingesetzt. Wenn das Elektrolysebauteil fest aufgesetzt wurde, war gerade kein Heraustreten der Lösung zu beobachten. Die errechnete Schichtdicke des Flüssigkeitsfilms betrug daher rund  $100\ \mu\text{m}$ , wobei dadurch, dass die Gegenelektroden leicht zurückversetzt waren, eine gewisse Inhomogenität der Schichtdicke entstand. Die potentiostatische Regelung gestaltete sich als sehr schwierig, da es auf Grund der stark verzerrten elektrischen Feldlinien zu großen Inhomogenitäten des Potentials kam. Daher wurde auf ein unregelmäßiges Labornetzgerät umgestellt bei dem die Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektroden manuell auf ein Potential der Arbeitselektrode gegen Ag/AgCl von  $-300$  bis  $-500\ \text{mV}$  eingestellt wurde. Nach der Elektrolyse wurden die Elektroden sofort mit Wasser abgewaschen. Die Versuche wurden für verschiedene Elektrolysedauern durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 dargestellt. Der von den anderen Experimenten zur Abscheidegeschwindigkeit bekannte Kurvenverlauf ist hier nicht gegeben. Es scheint vielmehr so zu sein, dass recht schnell eine gewisse Abscheidung erreicht wird, die bei zunehmender Elektrolysezeit nicht sehr viel mehr zunimmt. Weitere Versuche mit heißer Lösung brachten ähnliche Resultate.

Die Thin-Film Elektrochemie wurde aus mehreren Gründen zunächst nicht weiter verfolgt. Zum einen war die Potentialregelung schwierig, zum anderen wäre der Verbrauch an Elektrodenmaterial in einer kontinuierlich arbeitenden Versuchsanordnung viel zu hoch: für  $100\ \mu\text{l}$  Lösung würde bereits ein  $10\ \text{cm}$  langes Band erforderlich sein. Die Elektrolyse muss nach einer bestimmten Zeit abgebrochen werden, d.h. ein noch nicht abgeschiedener Anteil wird verworfen. Bei einer Zelle mit kontinuierlicher Elektrodenband-Führung könnte dieser Anteil noch auf dem nächsten Bandabschnitt abgeschieden werden.

### 3.2.2.5 Schnelle Elektrolysezelle - Zelle Nr. 8

Für eine schnelle Abscheidung ist neben einem kleinen Elektrolytvolumen-zu-Elektrodenflächen-Verhältnis auch eine intensive Rührung tangential zur Elektrodenfläche erforderlich. In der nächsten Zellenentwicklung wurden beide Forderungen kombiniert. Die

aus PEEK gefertigte Zelle hat an zwei gegenüberliegenden Seiten Halter für 1 cm breite Elektroden, damit wurde die Elektrodenfläche - bei gleicher Füllhöhe von 1 cm - gegenüber der Küvettegeometrie verdoppelt. Ein großvolumiger Rührkern (Durchmesser 9 mm, Höhe 8 mm, Volumen 300  $\mu$ l) sorgt mit kreuzartigen Ausbuchtungen oben und unten für eine sehr gute tangentielle Rührung, d.h. der Nernst'sche Diffusionskoeffizient wird klein. Der Rührkern verdrängt überdies Flüssigkeit, d.h. das Volumen-zu-Flächen-Verhältnis wird ebenfalls erniedrigt. Ein Füllvolumen von 1 ml reicht gerade für eine knappe Bedeckung des Rührkerns. Die benetzte Elektrodenfläche liegt in der Summe bei 2,3 cm<sup>2</sup>. Die Ag/AgCl Bezugs elektrode wird von der Seite, die Pt-Gegenelektrode (Durchmesser 1 mm) von oben zugeführt. Auf der anderen Seite sind Zu- und Abfluss für Flüssigkeit vorgesehen, welche im Experiment auch mit Stopfen verschlossen werden können. Hinter der einer Elektrode befindet sich die Heizung auf der Basis eines PTC-Elementes. Der Widerstand steigt mit der Temperatur stark an, daher ist die Leistung begrenzt. Durch diese Selbstregeleigenschaften kann auf Einrichtungen zur Temperaturregelung und Übertemperatursicherung verzichtet werden. Weitere Vorteile sind ein schnelles Aufheizen und eine lange Lebensdauer ohne Wartung. Die Wärme wird der Lösung über eine Titanplatte und eine dünne Teflonfolie zugeführt. Die Abdichtung der Zelle erfolgte zunächst über Viton-Ringdichtungen, später wurden Silikon bzw. Viton-Flachdichtungen verwendet.

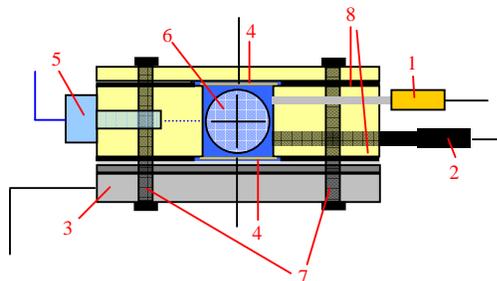
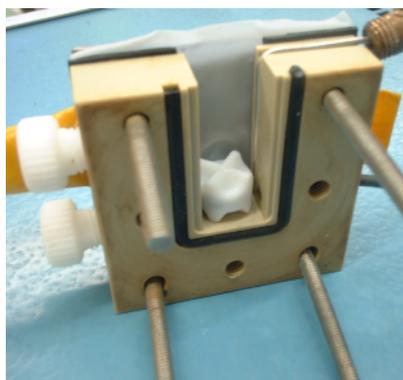


Abbildung 32: Elektrolysezelle für die Durchführung schneller Elektrolysen (Zelle Nr. 8). Links Foto (ohne Seitenwand und Arbeitselektroden), rechts Skizze (Draufsicht) 1 Gegenelektrode, 2 Bezugs elektrode, 3 Heizung, 4 Arbeitselektroden, 5 Flüssigkeitszu- und -abfluss, 6 Magnetrührer, 7 Verschraubungen, 8 Vitondichtungen.

Mit dieser Elektrolysezelle wurden viele erfolgreiche Experimente durchgeführt. Sie wurde auch in den ersten Experimenten am TRIGA-Reaktor und am UNILAC-Beschleuniger eingesetzt.

### 3.2.2.6 Elektrolysezelle mit zwei Kompartimenten - Zelle Nr. 9

Die bisherigen Zellenentwicklungen bestanden nur aus einem Kompartiment. Der Vorteil liegt hier in der baulichen Kompaktheit. In der Elektrochemie ist die Trennung von Arbeits- und Gegenelektrodenraum durch Membranen oder Fritten gängig. Dies verhindert, dass an der Gegenelektrode gebildete Produkte zur Arbeitselektrode diffundieren und dort unerwünschte Reaktionen auslösen. Hier wären z.B. die anodisch gebildeten Gase Cl<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> zu nennen, die möglicherweise durch oxidative Wirkung zu einer Wiederauflösung des abgeschiedenen Metalls oder im Falle des Sauerstoffs zu einer Bildung von Metalloxiden führen (z.B. bei Re). Es wurde daher eine Zelle entwickelt, die aus einem Kathodenraum (analog zu Zelle 8) und aus einem halb so großen Anodenraum bestand. Die Zellen waren durch eine poröse Teflon-Sinterfritte (10  $\mu$ m Porenweite) leitend miteinander verbunden. Die

Verschraubungen waren so angeordnet, dass das Einführen eines Metallbandes als Elektrode möglich war.



Abbildung 33: Elektrolysezelle mit zwei Kompartimenten und der Möglichkeit des Betriebs mit einer bandförmigen Elektrode (Zelle Nr. 9).

Die Abscheidung in der Zelle funktionierte im Prinzip, es war jedoch auf Grund des ungünstigen elektrischen Feldes bei der Verwendung von zwei Arbeitselektroden nicht möglich, das erforderliche Elektrodenpotential von  $-500\text{ mV}$  zu erreichen (d.h. die zwischen Arbeits- und Gegenelektrode anliegende Spannung musste mehr als  $20\text{ V}$  betragen). Auch mit einem konventionellen Labornetzgerät konnte das Arbeitselektrodenpotential bei einer Spannung von  $30\text{ V}$  nicht erreicht werden. Das Band konnte wegen der verwendeten Viton-Flachdichtungen nur sehr schwer transportiert werden. Da zum einen mit der aus nur einem Kompartiment bestehenden Zelle (Zelle Nr. 8) erfolgreich gearbeitet wurde und zum anderen die Kopplung der aus zwei Kompartimenten bestehenden Zelle Nr 9 an ein Gasjet-System mit Elektrode in Bandform schwierig erschien, wurde diese Zelle nicht weiter verwendet.

### 3.2.2.7 Elektrodenmaterialien und Elektrolyten

Die Elektrodenmaterialien Pd, Pt, Au, Ni, Cu und Ag wurden anhand der Vorhersagen in der Literatur ausgewählt [Eichler00b]. Als weitere Elektrodenmaterialien wurden Ta und Edelstahl ausgewählt. Bei Ta zeigte sich, dass Pb auch bei  $-1000\text{ mV}$  überhaupt nicht abscheidbar war. Edelstahl zeigte wegen der  $\text{Cl}_2$ -Bildung wie erwartet Korrosion bei der Elektrolyse aus HCl. Eingehendere Untersuchungen wurden daher nur mit den zuerst genannten Materialien durchgeführt.

In ersten Studien [Hummrich01, Rieth04] wurde sehr viel Gewicht auf die Vorbehandlung der Elektroden zur Erzielung einer sauberen Oberfläche gelegt. Neben dem Ausglühen (bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) im Inertgasstrom (Ar) oder unter Wasserstoff ( $5\% \text{ H}_2$  und  $95\% \text{ Ar}$ ) wurde das Ätzen mit Säuren, elektrochemisches Polieren und manuelles Schleifen angewendet.

Eine prinzipielle Schwierigkeit ist hier, wie man beurteilen kann, ob eine Oberflächenbehandlung „gut“ ist. Hier könnte sicher die erzielte Abscheideausbeute bzw. die Abscheidegeschwindigkeit ein Maß sein, aber auch die Höhe der Unterpotentialverschiebung. Im Laufe der Experimente wurden die durchgeführten Reinigungsschritte immer wieder variiert, jedoch wurden keine gezielten Messungen der vorgenannten Parameter in Abhängigkeit der Reinigungsart durchgeführt. Auf Grund der Vielzahl der Experimente kann jedoch qualitativ folgendes festgestellt werden:

- Das Ausglühen ist allgemein eine zeit- und arbeitsaufwändige Tätigkeit.
- Das Ausglühen im Ar-Strom ohne H<sub>2</sub>-Zusatz führt zu einer optisch sichtbaren Verschlechterung der Oberflächenbeschaffenheit bei Cu und Pd, was auf Oxidation durch Sauerstoffreste im Ar-Gas zurückzuführen ist.
- Ausglühen im Ar/H<sub>2</sub>-Strom ergibt optisch einwandfreie Oberflächen. Die Elektroden werden weich („weich geglüht“), was mitunter die Handhabbarkeit erschwert. Pd nimmt große Mengen H<sub>2</sub> auf, es wird dadurch verformt und noch biegsamer als die anderen Materialien.
- Das Ätzen in Säure (HNO<sub>3</sub> oder HCl, von 0,1 M bis halbkonzentriert, bei Raumtemperatur oder in der Hitze) wurde zur Entfernung eventueller Oxidschichten eingesetzt. Bei Au, Pd und Ag führte dies zu keiner sichtbaren Veränderung der Oberfläche. Cu wird durch Entfernen der Oxidschicht schnell sehr hell und optisch sauber, Ni wird matt. Die Abscheidung an Ni wird jedoch offenbar begünstigt (schneller bzw. vollständiger). Die Verwendung zu starker Säuren bzw. eine zu lange Behandlung führt bei unedleren Elektrodenmaterialien zur Auflösung.
- Das elektrochemische Polieren ist in ein elektrochemisches Standardverfahren. Durch cyclisches Anlegen eines positiven und negativen Potentials (+/- 1000mV) wird die Oberfläche durch Reduktions- und Oxidationsprozesse gereinigt. Im Falle von Pd konnte eine Begünstigung der Abscheidung z.B. im Vergleich zur Säurebehandlung nicht festgestellt werden.
- Mechanisches Polieren mit einer Diamantpaste und Mikrofasertuch ist relativ aufwändig. Bei Ag wurde eine optisch saubere Oberfläche erhalten. Vorteile gegenüber anderen Reinigungsverfahren wurden nicht festgestellt.

Auf Grund der Einfachheit wurde daher als standardmäßige Elektrodenvorbereitung die Behandlung in Säure mit anschließender Aufbewahrung in entionisiertem Wasser gewählt. Insgesamt scheint die Behandlung der Elektrodenoberfläche bei der Elektrolyse kein solch kritischer Parameter zu sein, wie bei adsorptiven Verfahren in der Gaschemie.

Das Verhalten der Elektroden während der Elektrolyse ist ebenfalls ein wichtiges Kriterium für den routinemäßigen Einsatz. Wenn Potentiale angelegt werden, die positiver als das Ruhepotential (d.h. das Potential, was sich beim Eintauchen der Elektroden ausbildet, ohne dass ein äußerer Strom angelegt wird) sind, führt dies bei Cu, Ni und Ag zur Auflösung der Elektrode. Auch Au und Pd können durch sehr positive Potentiale angelöst werden. An Pt wird nur die Sauerstoffentwicklung verstärkt. Bei der Elektrolyse in HCl wird Pd durch starke Chlorbildung teilweise angegriffen, wenn die Lösung sehr konzentriert und darüber hinaus heiß ist. In heißer 0,1 M HCl ist dieser Effekt gering. Das durch Chlor abgelöste Pd wird gleich wieder abgeschieden, es zeigt sich ein Belag von Palladiumschwarz auf der Elektrode. Durch das in starken Säuren bei der Elektrolyse entstehende H<sub>2</sub>-Gas werden Pd-Elektroden auf Grund der Wasserstoffaufnahme deformiert. Cu wird in heißer Säure ebenfalls stark angegriffen. Ni hingegen wird zwar oberflächlich matt, ist aber ansonsten stabil. Die später eingesetzten palladinierten Ni-Elektroden werden ebenfalls leicht angegriffen, aber auch hier findet eine direkte Redeposition des teilweise abgelösten Pd statt.

Als Elektrolyten wurden Lösungen von HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HBr, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und CHCOOH untersucht. Die Konzentration der Lösungen war in der Regel 0,1 M. Als Elektrodenmaterial wurde Pd verwendet. Es zeigte sich für Pb eine unvollständige Abscheidung aus H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und CHCOOH und - wie aufgrund der Bildung von PbSO<sub>4</sub> zu erwarten - aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei der Verwendung von HBr wurden große Mengen Br<sub>2</sub> gebildet, was sich in einer Gelbfärbung der Lösung zeigte. Die Abscheidung aus HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> funktionierte gut. Zunächst wurde HClO<sub>4</sub> als Elektrolyt verwendet, da hier anodisch kein

oxidierendes Gas gebildet wird. Es zeigte sich jedoch beim Übergang zu einer neu angesetzten Lösung (in diesem Fall  $\text{HClO}_4$  suprapur), dass die Abscheidung auch hier unvollständig war. Es wird vermutet, dass in der zunächst verwendeten  $\text{HClO}_4$ -Lösung Spuren von Chlorid enthalten waren. Es wurden Versuche mit Mischungen aus 0,1 M  $\text{HClO}_4$  und 0,01 M  $\text{HCl}$  durchgeführt, in denen wiederum eine vollständige Abscheidung erfolgte. Die Tatsache, dass kleinste Zusätze von Fremdionen die elektrochemische Abscheidung beeinflussen, kann in cyclovoltammetrischen Experimenten häufig beobachtet werden [Finnefrock98]. Wie im folgenden Kapitel deutlich wird, ist  $\text{HNO}_3$  hinsichtlich der Unterpotentialverschiebung ungünstiger als  $\text{HCl}$ , daher wurde schließlich standardmäßig  $\text{HCl}$  eingesetzt.

### **3.2.3 Die Messung der Potentialabhängigkeit der Elektrodeposition**

#### *3.2.3.1 Einfluss von Elektrodenmaterial und Elektrolyt*

Für die Abscheideexperimente musste ein Potential gefunden werden, bei dem die Elektrodeposition maximal - am besten 100 % - ist. Es wurden daher die Abscheideausbeute als Funktion des Elektrodenpotentials für eine Vielzahl von Elektrolyt-Elektrodenmaterial-Kombinationen untersucht. Für die Experimente wurde zunächst die Elektrolysezelle in Küvettenform (Zelle Nr. 3) eingesetzt, später dann Zelle Nr. 8.

Es wurde die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  aus 0,1 M  $\text{HNO}_3$  an verschiedenen Elektrodenmaterialien untersucht. Hierbei kam Zelle Nr. 3 zum Einsatz. Bei der verwendeten Anordnung war die für das gegebene Potential maximal mögliche Abscheidung nach 5-10 min. erreicht. Beginnend bei hohen Potentialen (bzw. bei den unedleren Materialien beginnend beim Ruhepotential) wurde 10 min elektrolysiert, dann wurde die Arbeitselektrode entnommen und die abgeschiedene Aktivität  $\gamma$ -spektrometrisch ermittelt. Danach wurde die Elektrolyse bei einem niedrigeren Potential fortgesetzt usw.

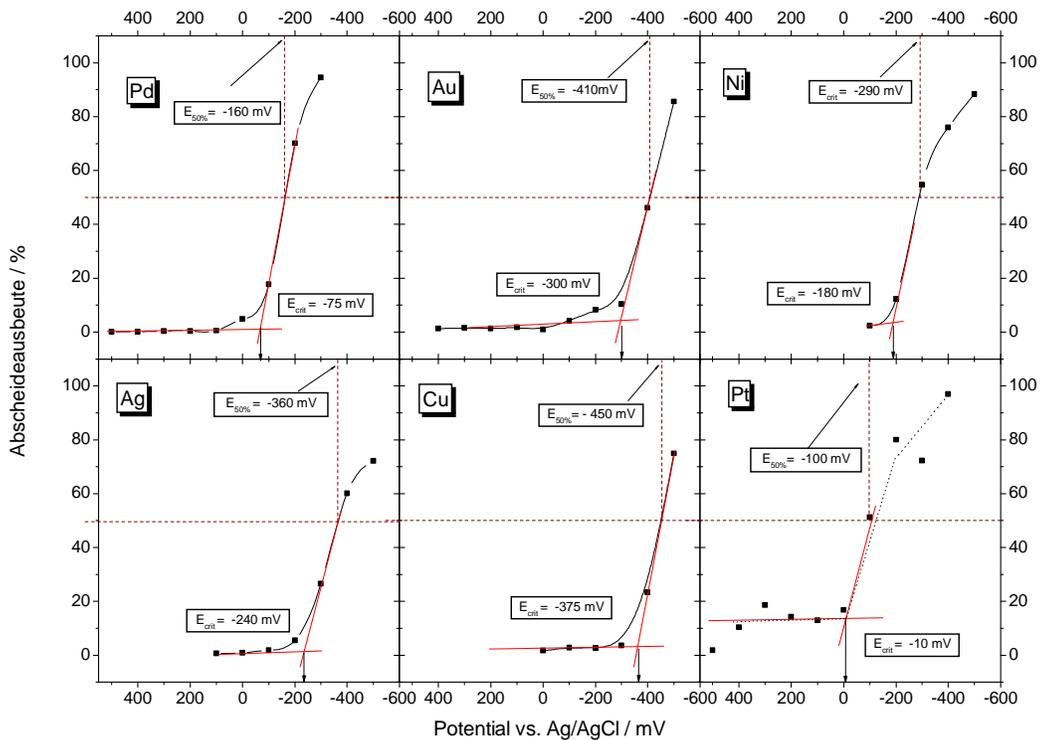


Abbildung 34: Bestimmung des kritischen Potentials für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  aus 0,1 M  $\text{HNO}_3$  an verschiedenen Elektrodenmaterialien. Elektrolysedauer pro Messpunkt: 10 min.

Vergleicht man die kritischen Potential mit dem nach der Nernst'schen Gleichung errechneten Potential (ca. -500 mV, siehe Kapitel 3.2.1) findet sich bei allen Elektrodenmaterialien Unterpotentialabscheidung (siehe Abbildung 34). Die Reihenfolge der Materialien von der größten zur kleinsten UPD-Verschiebung ist  $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Ag} > \text{Au} > \text{Cu}$ . Auffällig ist, dass die Abscheidung an Pt bereits bei hohen Potentialen merklich (10 - 20 %) ist und dann beim kritischen Potential stärker ansteigt, wobei auch Schwankungen beobachtet werden.

In einer weiteren Versuchsreihe mit der Zelle 3 wurde die Abscheidung an Pd bzw. Ag aus verschiedenen Elektrolyten durchgeführt. Die Vorgehensweise war analog zu der oben beschriebenen.

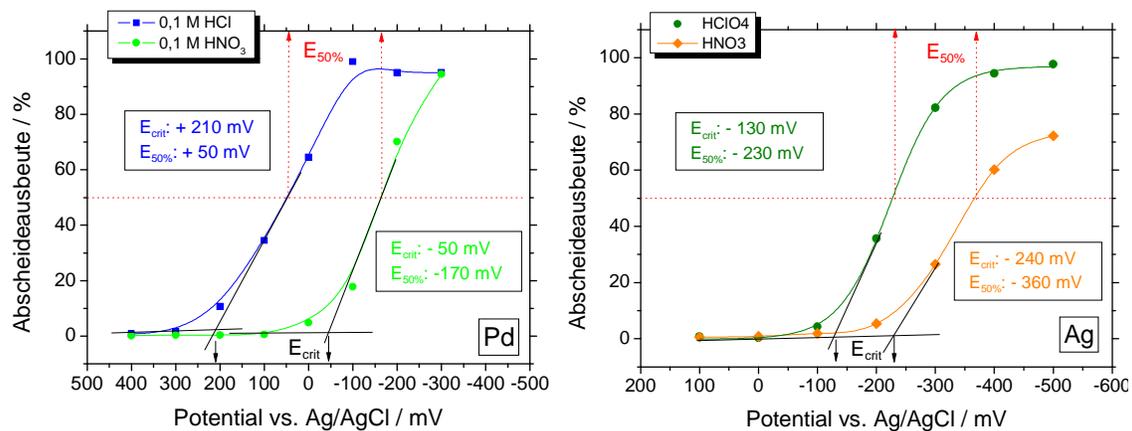


Abbildung 35: Potentialkurven für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an Pd bzw. an Ag aus verschiedenen Elektrolyten. Eingezeichnet sind die mit der Tangentenmethode ermittelten kritischen Potentiale  $E_{\text{crit}}$  sowie die Potentiale für eine Abscheidung von 50%,  $E_{50\%}$ .

Die Ergebnisse aus Abbildung 35 zeigen, dass die Potentialkurven elektrolytabhängig sind. Die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an Pd aus 0,1 M HCl beginnt bei über 250 mV positiveren Potentialen als die aus 0,1 M HNO<sub>3</sub>. Die Abscheidung an Ag aus 0,1 M HClO<sub>4</sub> findet ebenfalls bei positiveren Abscheidopotentialen statt als die aus 0,1 M HNO<sub>3</sub>. Möglicherweise hängt die Verschiebung von  $E_{\text{crit}}$  und  $E_{50\%}$  zu negativeren Potentialen in HNO<sub>3</sub> mit der oxidierenden Wirkung dieser Säure zusammen. Die Abhängigkeit der  $E_{50\%}$ -Werte vom Elektrolyt wurde in der theoretischen Betrachtung von Eichler [Eichler00b] nicht berücksichtigt.

In späteren Versuchen mit Zelle 8 wurde die Abhängigkeit der kritischen Potentiale von dem Material der Arbeitselektrode für die Abscheidung aus 0,1 M HCl untersucht (Abbildung 36).

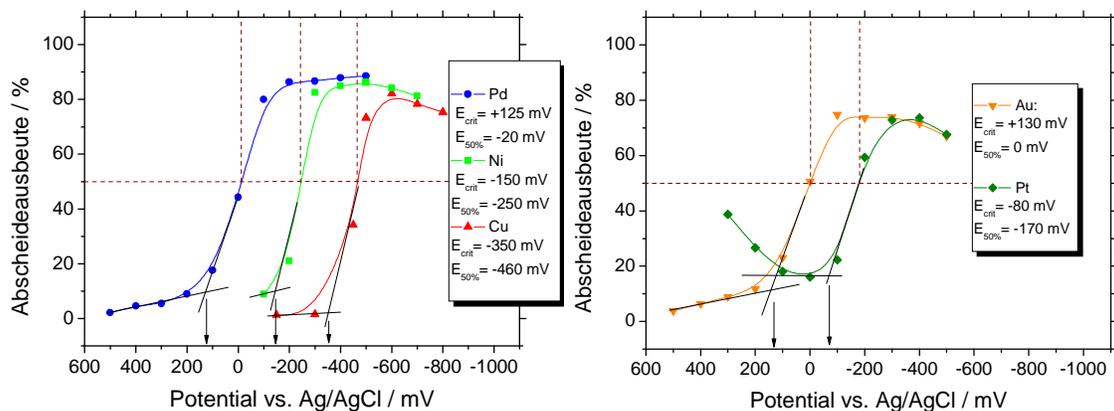


Abbildung 36: Bestimmung des kritischen Potentials für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an verschiedenen Elektroden aus 0,1 M HCl.

Wieder findet sich bei allen untersuchten Materialien eine Unterpotentialverschiebung. Die Reihenfolge der Materialien vom positivsten zum negativsten Potential lautet: Au > Pd > Pt > Ni > Cu. Genau wie bei 0,1 M HNO<sub>3</sub> ist die Abscheidung an Pt bereits bei positiven Potentialen relativ hoch und schwankt stark. Das in diesem Versuch gemessene kritische

Potential für die Abscheidung an Pd ist um 85 mV niedriger als beim gleichen Versuch mit Zelle 3. Dies mag an der unterschiedlichen Zellgeometrie liegen, es kann aber auch auf die normale Schwankungsbreite der Versuchsergebnisse zurückzuführen sein.

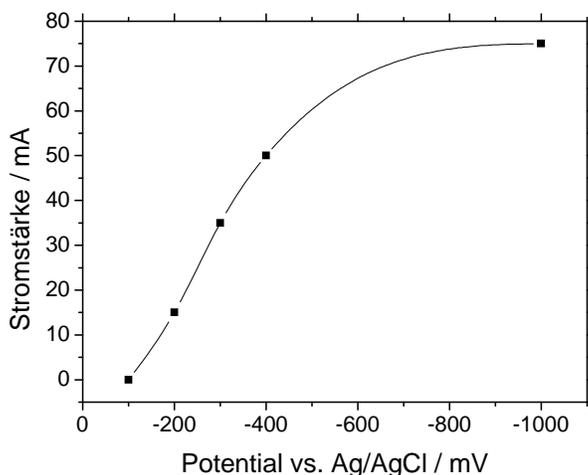


Abbildung 37: Stromstärken bei der Elektrolyse aus 0,1 M HCl bei Raumtemperatur als Funktion des Arbeitselektrodenpotentials.

Die Stromstärke steigt mit negativeren Elektrodenpotentialen. Im Falle von HCl als Elektrolyt nimmt die den Elektrolysestrom bestimmende Zersetzung in  $H_2$  und  $Cl_2$  mit negativerem Potential zu. Aus Abbildung 37 wird der Verlauf deutlich. In diesem Beispiel wurde die Elektrolyse aus 0,1M HCl an nur einer (nicht zwei, wie in den meisten Versuchen) palladierten Ni-Arbeitselektroden durchgeführt. Die Stromstärken nehmen ebenfalls zu, wenn die Konzentration an Mineralsäure erhöht, die Elektrodenfläche vergrößert oder die Elektrolyttemperatur erhöht wird.

### 3.2.4 Herstellung palladierter Nickelelektroden

Im Verlaufe der Experimente zeigte sich, dass Pd ein für die Abscheidung von  $^{212}Pb$  sehr gut geeignetes Elektrodenmaterial ist. Neben dem positiven kritischen Potential (was bedeutet, dass die Abscheidung energetisch sehr günstig ist) haftet Pb extrem gut und kann schnell abgeschieden werden. Die entsprechenden Messungen werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

Da die Herstellung großer Mengen an Pd-Elektroden sehr kostenintensiv ist, wurde versucht, geringe Pd-Mengen an anderen Trägermaterialien abzuscheiden. Hierbei wurde zunächst eine elektrolytische Abscheidung an Cu durch spontane Elektrodeposition untersucht. Die Beschichtung funktionierte zwar (es bildete sich ein grau-schwarzer Überzug), es zeigte sich jedoch, dass diese Elektroden in heißer Säure sehr schnell ihre Beschichtung verlieren und korrodieren. Als nächstes wurde versucht, auf Kapton gesputtertes Pd als Elektrodenmaterial einzusetzen. Das Material wurde vom Targetlabor der GSI hergestellt. Leider blätterte der Pd-Überzug beim Eintauchen in Säure sofort ab.

In einem nächsten Schritt wurde Ni als Trägermaterial eingesetzt, da es billig ist und relativ stabil gegen starke Säuren. Um die Qualität der Beschichtung besser beurteilen zu können,

wurde das eingesetzte Pd durch Aktivierung im TRIGA-Reaktor des Instituts für Kernchemie radioaktiv markiert. Hierzu wurden 17 mg Pd-Folie für eine Stunde im Karussell bei einem Neutronenfluss von  $7 \cdot 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  bestrahlt, in heißer HCl gelöst und mit entionisiertem Wasser so verdünnt, dass eine Lösung der Konzentration 2,5 g/l resultierte. Das Isotop  $^{109}\text{gPd}$  hat bei einer Halbwertszeit von 13,5 h eine gut auswertbare  $\gamma$ -Linie bei 88 keV. Die spezifische Aktivität betrug ca. 430 kBq/mg.

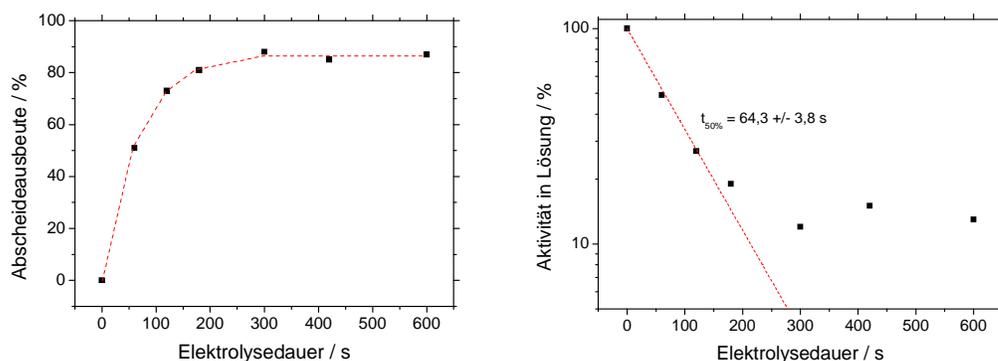


Abbildung 38: Abscheidung von Pd an Ni bei -500 mV (vs. Ag/AgCl) aus 0,1M HCl. Anfangskonzentration an Pd: 25 mg/l, Elektrolytvolumen: 2 ml.

Die Ni-Elektroden wurden vor dem Experiment wenige Minuten in konzentrierter HCl angeätzt. Die Palladinierung erfolgte in Zelle Nr. 8, in der später auch die Abscheideexperimente mit Pb durchgeführt wurden.

Für die Palladinierung wurden 2 ml 0,1 M HCl als Elektrolyt vorgelegt. Dann wurden 20  $\mu\text{l}$  markierte Pd-Lösung zugegeben, entsprechend einer Pd-Konzentration von 25 mg/l. Die Abscheidung erfolgte bei -500 mV. Bei jeder Elektrolyse konnten zwei Elektroden gleichzeitig palladiniert werden. Um die erforderliche Abscheidezeit zu ermitteln, wurde Abscheidung-Zeit-Charakteristik analog zu den Tracerexperimenten gemessen (siehe Abbildung 38). Da nach 5 min. Elektrolysezeit für die Abscheidung ein Plateau bei rund 85 % erreicht, wurde diese Zeit in der Folge für die Palladinierung festgelegt. Die Abscheidegeschwindigkeit liegt mit 64 s in der gleichen Größenordnung, wie bei den Tracerexperimenten (siehe folgende Kapitel). Die Verluste bei der Abscheidung sind wahrscheinlich auf elementares Pd zurückzuführen, dass nicht auf den Elektroden festgehalten wurde, sondern als Feststoff in der Lösung suspendiert war (z.B. wegen Abrieb durch den Magnetrührer). Wie Abbildung 39 zeigt, war die Palladinierung nicht völlig homogen.



Abbildung 39: Palladinierte Nickel-Elektroden.

Noch deutlicher wird dies in Abbildung 40. Hier handelt es sich um eine Aufnahme mit eines frisch palladinierten Elektrodenpaares mit einem Gerät zur Erstellung elektronischer Autoradiographien (InstantImager der Firma Packard). Bereiche mit relativ geringer Aktivität sind blau dargestellt, die roten Bereiche zeigen eine erhöhte Aktivität. Der Graph stellt die Aktivitätsverteilung im Längsschnitt dar. Man sieht, dass die Abscheidung in dem Bereich wo sich der Magnetrührer befindet, am effektivsten ist. Hier ist die Aktivität rund um den Faktor 7 höher als in den Randbereichen.

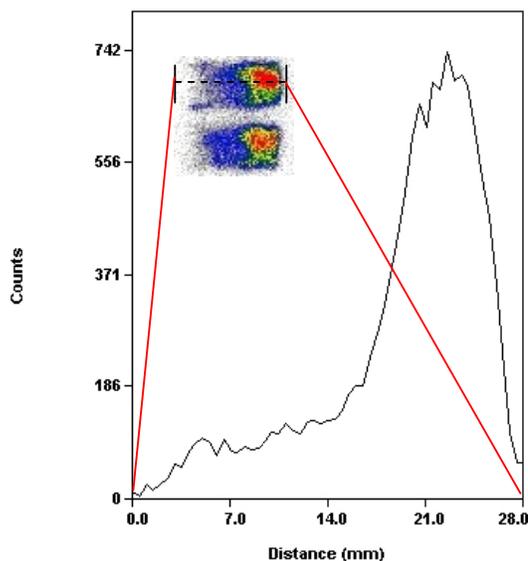


Abbildung 40: Autoradiographische Aufnahme der mit markierter Pd Lösung palladinierten Ni-Elektroden. Kleines Bild: optische Darstellung der Aktivitätsverteilung, Graph: Aktivitätsverteilung in Längsrichtung.

Nun war zu klären, ob die Palladiumbeschichtung ausreichend festhaftend war und inwieweit die Eigenschaften der Elektroden denen von Pd-Elektroden ähnelten. Es wurden vier Palladinierungen wie oben beschrieben durchgeführt. Die Aktivität an  $^{109}\text{gPd}$  wurde gemessen, dann wurde das Elektrodenpaar mit deionisiertem Wasser gespült und dreimal mit einem Wischtuch mit mittlerem Druck abgewischt. Anschließend wurde erneut gemessen. Man erkannte mitunter eine leichte Schwarzfärbung durch abgeriebenes Pd auf dem Wischtuch. Die zweite Spalte von Tabelle 5 zeigt, dass zwischen 82 und 96 % des Pd auf der Elektrode verbleibt. Dies gilt übrigens nur für durch Anätzen aufgeraute Ni-Elektroden. Bei unbehandelten Elektroden traten Pd-Verluste bis 40 % auf.

Tabelle 5: Festhaftender Anteil an Pd und Pb an palladinierten Ni-Elektroden nach Waschen und dreimaligem Abreiben mit Wischpapier. Die Pd-Abscheidung erfolgte aus 0,1 M HCl (25 mg/l Pd) bei -500 mV, die Pb-Abscheidung aus 0,1 M HCl bei verschiedenen Potentialen.

Versuch Nr.	Festhaftender Pd-Anteil / %	Potential der Abscheidung / mV	Festhaftender Pb-Anteil / %
1	95	-1000	73
2	96	-200	89
3	96	-300	91
4	82	-400	86
5 (reines Pd)	--	-500	98

Mit den abgewischten Elektroden wurden dann Experimente zur  $^{212}\text{Pb}$  Abscheidung bei verschiedenen Potentialen durchgeführt, dazu noch eine Abscheidung an reinem Pd als Vergleich. Auch hier wurde die  $^{212}\text{Pb}$ -Aktivität des Elektrodenpaares vor und nach Spülen und dreimaligem Abwischen gemessen. In Spalte 4 von Tabelle 5 sieht man, dass die Wiederfindung zwischen 73 und 91% liegt. Der niedrige Wert bei -1000 mV ist dadurch erklärbar, dass relativ viel Chlor entsteht, wodurch Pd teilweise abgelöst wird. Zum Vergleich: bei reinem Pd liegt die Wiederfindung bei 98 %. Belässt man es beim Abspülen und trocknet nur vorsichtig ab, sind die Verluste an palladiertem Ni vernachlässigbar.

Wenn man die Abscheideausbeute als Funktion des Elektrodenpotentials misst, sieht man bereits eine nahezu vollständige spontane Abscheidung beim Ruhepotential (Abbildung 42), welches sich ohne Anlegen eines Stromes beim Eintauchen der Elektroden ausbildete. In diesem Experiment betrug das Ruhepotential 0 mV.

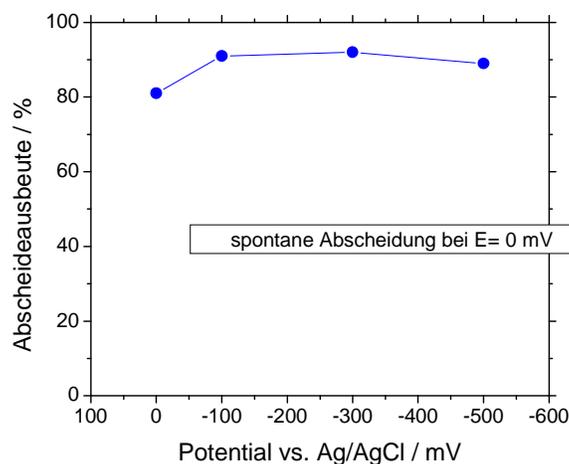


Abbildung 41: Potentialkurve für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an palladierten Ni-Elektroden aus 0,1 M HCl. Elektrolysedauer: 10 min.

Dieses erfreuliche Ergebnis zeigt, dass palladierte Ni-Elektroden nicht nur billig und mechanisch ausreichend stabil sind, sondern darüber hinaus auch eine spontane Elektrodeposition von Pb erlauben. Dies liegt daran, dass das Ruhepotential bereits so negativ ist, dass die Abscheidung einsetzt. Abbildung 42 zeigt die Ruhepotentiale der verschiedenen Elektrodenmaterialien in 0,1 M HCl. Hier sieht man, dass das Ruhepotential der palladierten Ni-Elektroden in etwa dem des reinen Ni entspricht. Man kann also sagen, dass die Vorteile beider Materialien vereint werden.

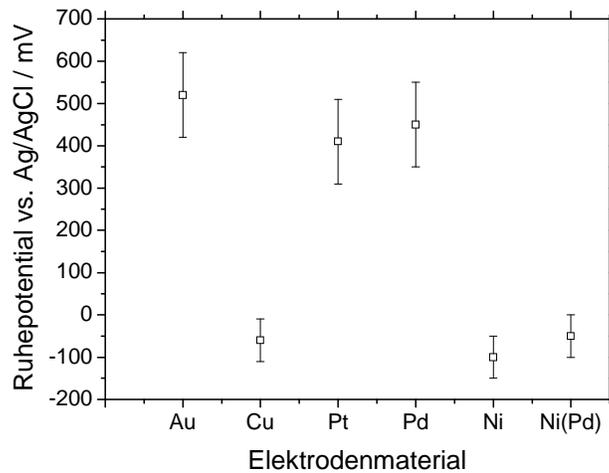


Abbildung 42: Ruhepotentiale (vs. Ag/AgCl) verschiedener Elektrodenmaterialien in 0,1 M HCl bei Raumtemperatur.

Der Einsatz einer großen Zahl von palladinierten Ni-Elektroden ermöglichte eine große Anzahl von Messserien.

### 3.2.5 Die Abscheidengeschwindigkeit

#### 3.2.5.1 Einfluss der Gegenelektrodenfläche auf die Abscheidengeschwindigkeit

Im Laufe der Weiterentwicklungen der Zellgeometrien stellte sich die Frage nach dem Einfluss der Fläche der Gegenelektrode auf die Abscheidengeschwindigkeit. Dazu wurde in der Elektrolysezelle Nr. 3 die Abscheidung von Pb an Pd aus 0,1 HCl bei -500mV untersucht, wobei zum einen eine flächige Pt-Gegenelektrode mit  $F = 1 \text{ cm}^2$  und zum anderen ein Pt-Draht mit dem Durchmesser 0,1 cm (bei einer Eintauchtiefe von 1 cm, entspricht dies einer benetzten Fläche von  $0,3 \text{ cm}^2$ ) zum Einsatz kamen.

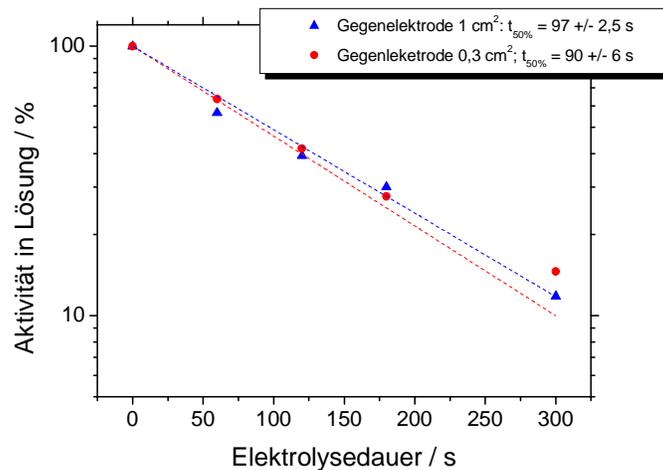


Abbildung 43: Abscheidengeschwindigkeit für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an Pd aus 0,1M HCl bei -500 mV (vs. Ag/AgCl) bei verschiedenen Gegenelektrodenflächen.

Aus Abbildung 43 ist ersichtlich, dass die Größe der Gegenelektrode keinem Einfluss auf die Abscheidegeschwindigkeit hat. Für weitere Zellenkonstruktionen konnte daher eine kleine Gegenelektrodenfläche gewählt werden, mit dem Vorteil, dass die - je nach elektrolytischem System auch mögliche - elektrochemische Abscheidung auf der Gegenelektrode bei geringer Elektrodenfläche langsamer verläuft.

### 3.2.5.2 Einfluss von Temperatur und Viskosität

Nach Gleichung (37) führen hohe Temperaturen und niedrige Viskositäten zu schnellen Abscheidungen, also kleinen Werten für  $t_{50\%}$ . Die Viskosität einer Flüssigkeit wiederum, nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

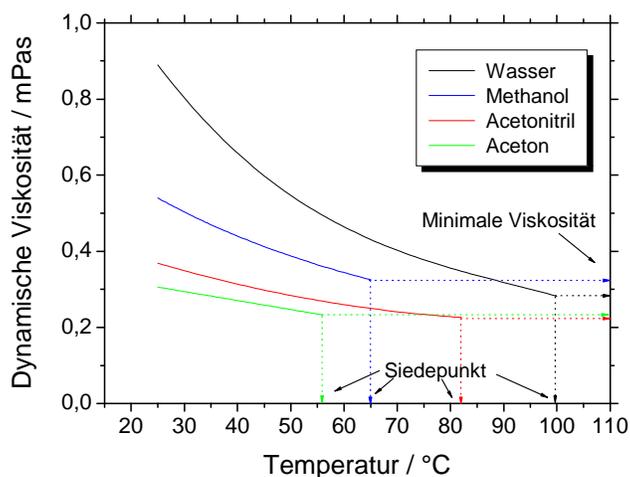


Abbildung 44: Abhängigkeit der dynamischen Viskosität von der Temperatur für verschiedene Lösemittel [Lide97].

Aus Abbildung 44 wird deutlich, dass die Viskositätsabnahme bei Wasser viel stärker ist als bei organischen Lösemitteln. Die minimal mögliche Viskosität ist durch den Siedepunkt der Flüssigkeit bestimmt. Für Methanol ist diese größer als für Wasser, für Aceton und Acetonitril kleiner. Nach Gleichung (37) ist der Quotient aus Viskosität und absoluter Temperatur geschwindigkeitsbestimmend. In Tabelle 6 ist die mögliche Geschwindigkeitsänderung durch den Einsatz von Wasser oder organischen Lösemitteln bei verschiedenen Temperaturen bzw. Viskositäten dargestellt. Lediglich der Einsatz von Acetonitril ermöglicht also eine potentielle Beschleunigung der Geschwindigkeit und zwar umso mehr, je weiter man sich vom jeweiligen Siedepunkt entfernt.

Tabelle 6: Mögliche Geschwindigkeitsänderung bei der Elektrolyse durch den Einsatz von verschiedenen Lösemitteln bei verschiedenen Temperaturen

Lösemittel	Temperatur °C	Viskosität mPas	Viskosität/Temperatur Pas·1E06/K	Mögliche Geschwindigkeitsänderung relativ zu Wasser
Siedepunkt				
Methanol	65	0,32	947	0,79
Aceton	56	0,24	729	1,03
Acetonitril	82	0,22	620	1,21
Wasser	100	0,28	751	1
20° unterhalb des Siedepunkts				
Methanol	45	0,42	1320	0,57
Aceton	36	0,28	906	0,83
Acetonitril	62	0,26	776	1,31
Wasser	80	0,36	1019	1

Es wurden zunächst Geschwindigkeitsexperimente mit wässrigen Lösungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, später wurden auch die organischen Lösemittel untersucht.

Die Elektrolysezelle Nr. 3 in Form einer 10 x 10 mm Glasküvette konnte mit einem Wasserbad auf verschiedene Temperaturen erwärmt werden konnte. Als Füllvolumen wurde 1 ml gewählt. Die Lösungen wurden mit Hilfe eines Magnetrührers bei  $600 \text{ min}^{-1}$  gerührt. Als Arbeitselektrode wurde ein Pd-Streifen der Breite 10 mm eingesetzt, als Gegenelektrode diente ein Pt-Streifen mit der gleichen Fläche. Die Elektroden wurden so am Rand eingebracht, dass keine Flüssigkeit hinter die Elektroden gelangen konnte und die benetzte Elektrodenfläche  $1 \text{ cm}^2$  betrug. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl Referenzelektrode der Firma World Precision Instruments mit einem Durchmesser von 5 mm und Isoplast-Mantel verwendet. Für die durchgeführten Abscheideexperimente diente  $^{212}\text{Pb}$  als Tracer.

Als Elektrolyt wurden je 1ml 0,1 M Mineralsäure ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$ ), eingesetzt. Wie sich später herausstellte, war die 0,1 M  $\text{HClO}_4$  mit  $\text{Cl}^-$ -Spuren verunreinigt, was eine bessere Abscheidung als reine  $\text{HClO}_4$  ermöglichte (siehe dazu Kapitel 3.2.2.7). Das Potential wurde mittels eines Potentiostaten auf -500 mV gegen eine Ag/AgCl-Elektrode eingestellt, was in allen Fällen eine vollständige Abscheidung ermöglicht. Die Potentialänderung der Referenzelektrode durch die Temperaturerhöhung beträgt dabei maximal 30 mV, was keinen Einfluss auf die Abscheidegeschwindigkeit hatte.

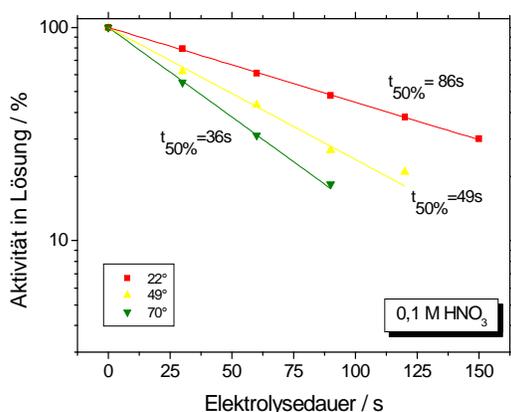
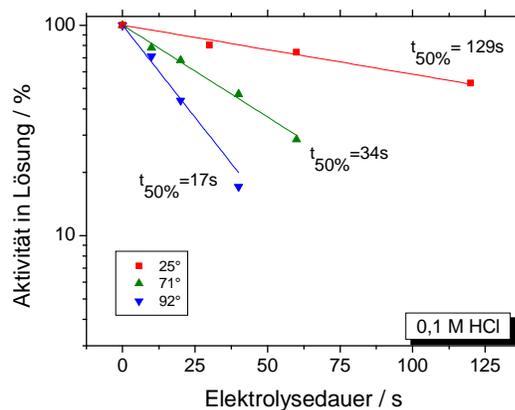
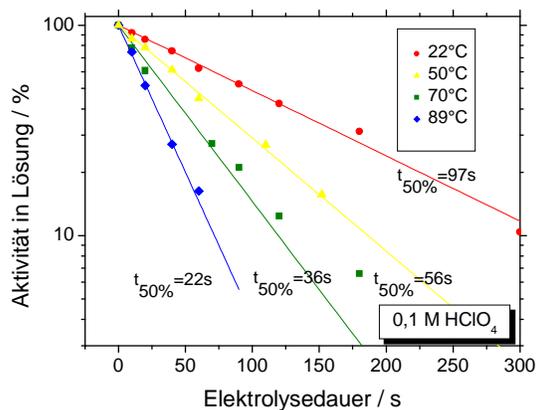


Abbildung 45: Abscheidung von <sup>212</sup>Pb an Pd-Elektroden aus 0,1 M HClO<sub>4</sub> (mit Cl<sup>-</sup>-Spuren), 0,1 M HCl und 0,1 M HNO<sub>3</sub> als Funktion der Elektrolysedauer bei verschiedenen Elektrolyttemperatur. E = -500mV, V<sub>Elektrolyt</sub> = 1ml, F<sub>Elektrode</sub> = 1cm<sup>2</sup>, Rühren bei 600 min<sup>-1</sup>.

Wenn man die ermittelten t<sub>50%</sub> - Werte gegen die Elektrolyttemperatur aufträgt, findet man die erwartete Abnahme (Abbildung 46). Bei Raumtemperatur findet man für HCl eine etwas langsamere Abscheidung als bei den anderen Elektrolyten, was allerdings nicht überbewertet werden darf, da die Geometrie der verwendeten Elektroden von Versuchsreihe zu Versuchsreihe leicht differieren kann. Bei höheren Temperaturen sind die Abscheidengeschwindigkeiten für alle Elektrolyten ähnlich.

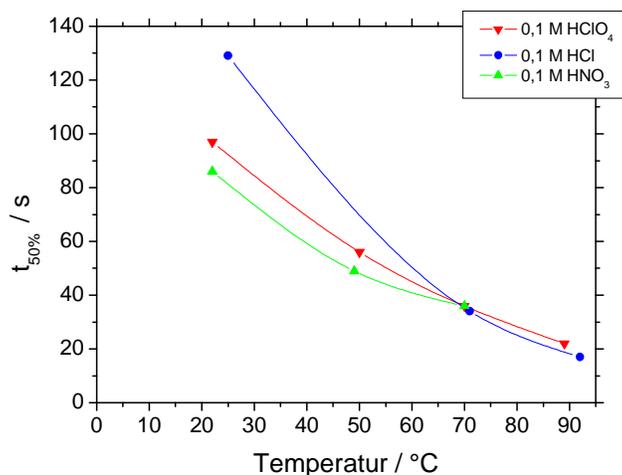


Abbildung 46: Abhängigkeit von  $t_{50\%}$  für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an Pd-Elektroden aus 0,1 M  $\text{HClO}_4$  (mit  $\text{Cl}^-$ -Spuren), 0,1 M  $\text{HCl}$  und 0,1 M  $\text{HNO}_3$  als Funktion der Elektrolysedauer bei verschiedenen Elektrolyttemperaturen.  $E = -500\text{mV}$ ,  $V_{\text{Elektrolyt}} = 1\text{ml}$ ,  $F_{\text{Elektrode}} = 1\text{cm}^2$ , Rühren bei  $600\text{min}^{-1}$ .

Nach Gleichung (37) ist zwischen  $t_{50\%}$  und dem Quotienten aus dynamischer Viskosität und absoluter Temperatur ein linearer Zusammenhang zu erwarten. Dies konnte experimentell bestätigt werden (siehe Abbildung 47).

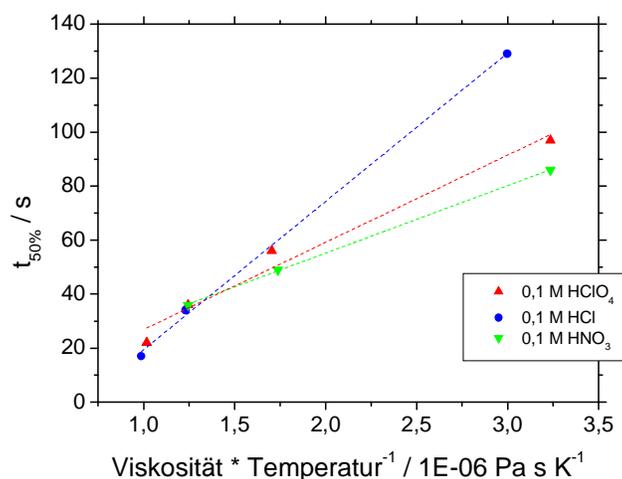


Abbildung 47: Abhängigkeit von  $t_{50\%}$  für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an Pd-Elektroden aus 0,1 M  $\text{HClO}_4$  (mit  $\text{Cl}^-$ -Spuren), 0,1 M  $\text{HCl}$  und 0,1 M  $\text{HNO}_3$  als Funktion des Quotienten aus dynamischer Viskosität und absoluter Temperatur.  $E = -500\text{mV}$ ,  $V_{\text{Elektrolyt}} = 1\text{ml}$ ,  $F_{\text{Elektrode}} = 1\text{cm}^2$ , Rühren bei  $600\text{rpm}$ .

Die Erhöhung der Temperatur geht mit einer Erniedrigung der dynamischen Viskosität der Lösung einher. Da in Gleichung (37) jedoch die absolute Temperatur eingeht, ist der Einfluss der Viskosität im durchgeführten Experiment entscheidend: eine Temperaturerhöhung von  $20\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $90\text{ }^\circ\text{C}$  entspricht einer Erhöhung der absoluten Temperatur um den Faktor 1,2 ( $293\text{ K} \rightarrow 363\text{ K}$ ), aber einer Erniedrigung der Viskosität um den Faktor 3,4 ( $1\text{ mPas} \rightarrow 0,292\text{ mPas}$ ).

Insgesamt kann also - theoretisch - eine Beschleunigung der Reaktion um den Faktor  $1,2 \cdot 3,4 = 4,1$  erwartet werden. In Tabelle 7 sind den theoretischen Geschwindigkeitsänderungen den im Experiment erzielten gegenübergestellt.

Tabelle 7 Geschwindigkeitsänderung bei Temperaturerhöhung für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an Pd-Elektroden aus verschiedenen Elektrolyten.  $E = -500\text{mV}$ ,  $V_{\text{Elektrolyt}} = 1\text{ml}$ ,  $F_{\text{Elektrode}} = 1\text{cm}^2$ , Rühren bei  $600\text{ min}^{-1}$ .

Elektrolyt	Temperaturänderung °C	Geschwindigkeitsänderung	
		theoretisch	praktisch
0,1 M $\text{HClO}_4$ ,(mit $\text{Cl}^-$ -Spuren)	22 → 89	3,9	4,4
0,1 M $\text{HCl}$	25 → 92	3,9	7,6
0,1 M $\text{HNO}_3$	22 → 70	2,8	2,4

In den späteren Versuchen wurde die Elektrolysezelle Nr. 8 eingesetzt. Die vorhandene Heizung konnte hier nicht mehr so genau geregelt werden, so dass nur die Abscheidegeschwindigkeit bei Raumtemperatur mit der „in der Hitze“ verglichen werden konnte. Die gemessene Temperatur der Lösung betrug bei eingeschalteter Heizung 75-80 °C. Die Abscheidung wird hier durch die Erwärmung der Lösung um den Faktor 3,5 beschleunigt (Abbildung 48).

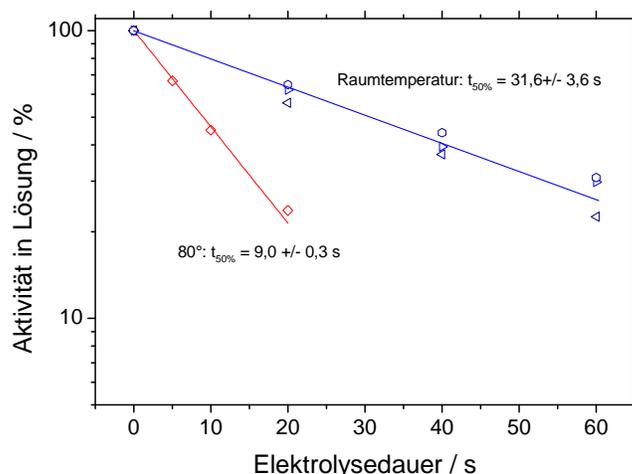


Abbildung 48: Abscheidegeschwindigkeit für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  aus 0,1 M  $\text{HCl}$  an Pd-Elektroden bei Raumtemperatur und 80°. Potential:  $-500\text{ mV vs. Ag/AgCl}$

In einem weiteren Experiment mit Elektrolysezelle 3 wurde als Elektrolyt 0,1 M  $\text{HClO}_4$  (mit  $\text{Cl}^-$ -Spuren) in Acetonitril bei einer Temperatur von 18 °C verwendet. Da der Quotient von Viskosität und absoluter Temperatur für Acetonitril in diesem Bereich um den Faktor 2,4 höher ist als für wässrige Lösungen, wurde eine entsprechend schnellere Abscheidung erwartet. Der erreichte  $t_{50\%}$ -Wert von 110 s lag jedoch in der Größenordnung der für wässrige Elektrolyten erreichten Werte.

Da es sich hier um eine - möglicherweise fehlerhafte - Einzelmessung handelte, sollte dieser Befund zu einem späteren Zeitpunkt noch einmal überprüft werden. Dabei stand die Zelle Nr. 3 nicht mehr zur Verfügung, es wurde Zelle Nr. 8 eingesetzt. Leider wurden die Viton-Dichtungen durch Acetonitril angegriffen und teilweise aufgelöst, was in einer sehr

langsamen und unvollständigen Abscheidung resultierte. Im Rahmen dieser Arbeit war daher die eingehendere Untersuchung des Einflusses nichtwässriger Elektrolyte auf die Abscheidengeschwindigkeit nicht mehr möglich.

### 3.2.5.3 Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Abscheidengeschwindigkeit

Intensives Rühren führt zu einer kleinen Nernst'sche Diffusionsschichtdicke. Im folgenden wurde der Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf  $t_{50\%}$  untersucht.

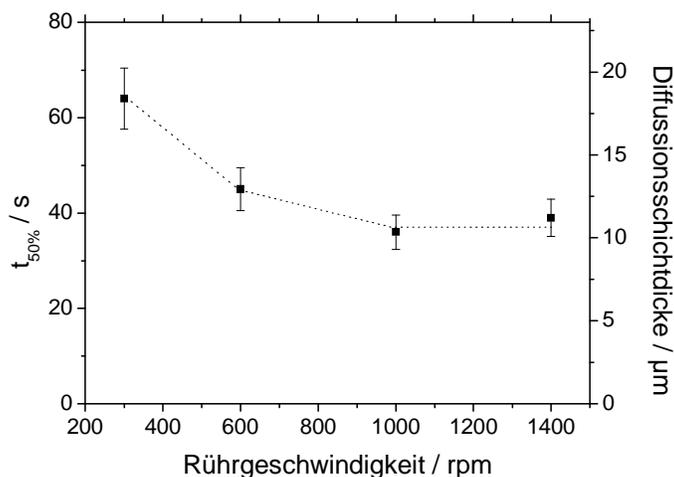


Abbildung 49: Abhängigkeit der Abscheidengeschwindigkeit für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an palladinierten Nickelelektroden aus 0,1 M HCl bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten,  $E = -500$  mV.

Für dieses Experiment wurden palladierte Ni-Elektroden und Zelle Nr. 8 verwendet. Die Abscheidung erfolgte wieder aus 0,1 M HCl, bei einem Potential von -500 mV. Die Rührgeschwindigkeit wurde von  $300 \text{ min}^{-1}$  (bei der Einstellung von kleineren Werten am Magnetrührer wurde der Rührkern nicht mehr in Bewegung gesetzt) bis zum Maximum von  $1400 \text{ min}^{-1}$  variiert. In Abbildung 49 ist die Abhängigkeit der Abscheidengeschwindigkeit von der Rührgeschwindigkeit dargestellt. Die angegebenen Fehler von 10 % geben in etwa die mögliche Ungenauigkeit bei der Bestimmung von Abscheidengeschwindigkeiten an. Die  $t_{50\%}$ -Werte nehmen mit steigender Rührgeschwindigkeit zu, ab  $1000 \text{ min}^{-1}$  ist keine weitere Beschleunigung mehr sichtbar. Man kann mit Gleichung (37) eine Abschätzung des Nernst'schen Diffusionskoeffizienten vornehmen. Die kleinsten Dicken die hier erreicht werden, liegen bei etwas über  $10 \mu\text{m}$  und liegen damit in dem erwarteten Wertebereich ( $1 - 100 \mu\text{m}$ ).

### 3.2.5.4 Abscheidengeschwindigkeit bei Einsatz verschiedener Elektrodenmaterialien

Die Abscheideausbeute als Funktion der Zeit wurde für diverse Elektrodenmaterialien bestimmt (Abbildung 50). Hierbei wurde als Elektrodenpotential ein Potential gewählt, bei dem eine vollständige Abscheidung möglich ist. Für Cu wurde ein Potential von -1000 mV eingestellt, für die anderen Elektrodenmaterialien -500 mV. Es wurde die Elektrolysezelle Nr. 8 verwendet.

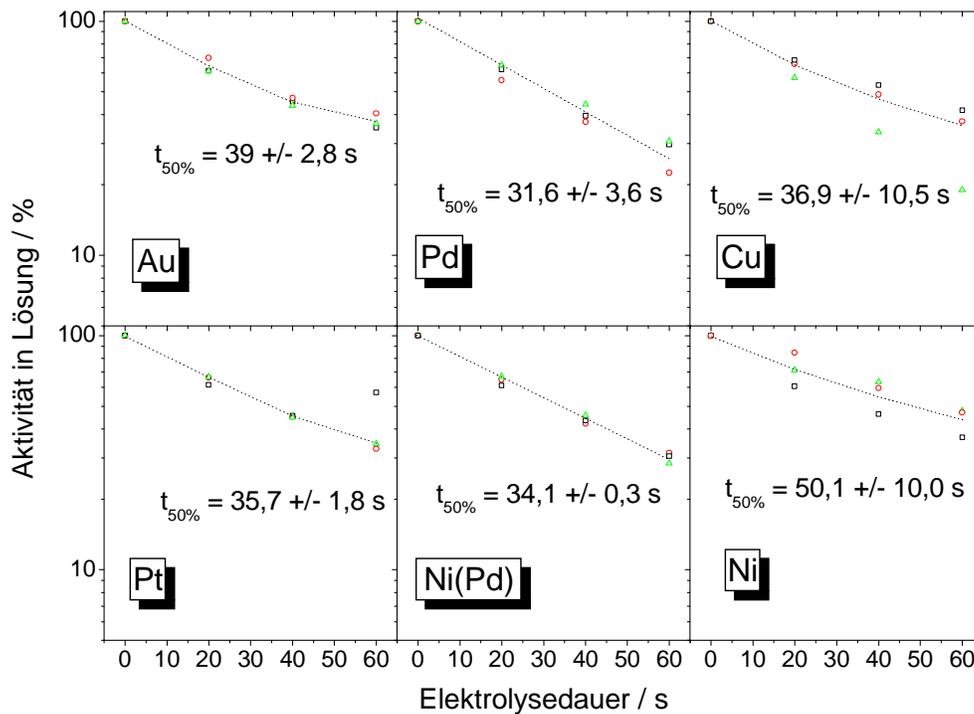


Abbildung 50: Abscheidengeschwindigkeiten für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  aus 0,1 M HCl an verschiedenen Elektrodenmaterialien.

Die  $t_{50\%}$ -Werte liegen bei Pd und Ni(Pd) am niedrigsten, wenngleich die Werte für die anderen Materialien auch in der gleichen Größenordnung liegen. Der Messpunkt für die Abscheidung an Pt bei 60 s (schwarz eingezeichnete Messreihe) wurde bei der Berechnung als Ausreißer weggelassen. Der Zusammenhang von Aktivität in Lösung und Elektrolysezeit ist lediglich für Pd und Ni(Pd) linear. Bei den anderen Elektrodenmaterialien sind Abweichungen von der Linearität und auch größere Messwertschwankungen zwischen den einzelnen Messreihen zu erkennen. Warum das so ist wird klar, wenn man sich den an der Elektrode festanhaltenden Anteil betrachtet (Abbildung 51). Dieser wurde im Rahmen dieses Experimentes durch Messen der beaufschlagten Elektrode vor und nach Waschen und Abtrocknen mit einem Wischtuch bestimmt.

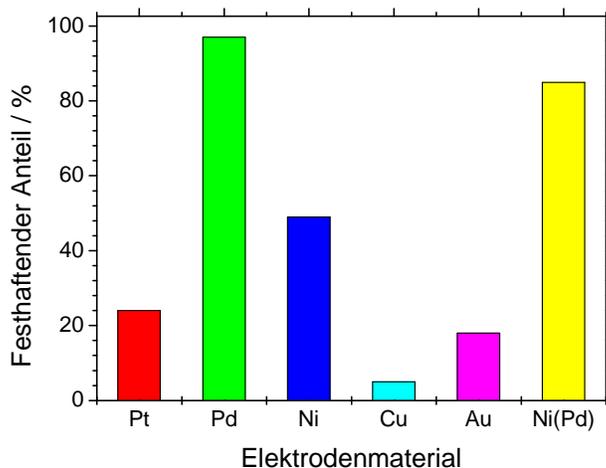


Abbildung 51: An der Elektrode festhaftender Anteil an  $^{212}\text{Pb}$  nach der Elektrolyse aus 0,1 M HCl.  $E = -500$  mV bzw.  $-400$  mV für Ni(Pd) vs. Ag/AgCl.

Die Abscheidung von Pb an Pt, Cu, Au und Ni ist zu großen Teilen reversibel, d.h. nach Abschalten der Spannung löst sich das Pb wieder auf. Dies ist nicht der Fall bei der Abscheidung an Pd bzw. Ni(Pd). Hier bildet sich eine feste Verbindung zwischen Pb und Pd aus, die - wie Versuche gezeigt haben - so stabil ist, dass Pb weder durch Glühen bei  $600^\circ\text{C}$  noch durch Kochen mit Säure entfernt werden kann. Lediglich Lösungen, die das die Aktivität tragende Pd aufzulösen (Königswasser etc.) vermögen, entfernen natürlich auch die Pb-Aktivität. Diese Eigenschaft von Pd ist das wichtigste Argument für seine Verwendung in einer an einen Gasjet gekoppelten, automatischen Abscheideapparatur. Hier ist eine Entfernung der Elektrode aus der Lösung und damit eine Unterbrechung der Spannung Voraussetzung für die Zufuhr der Elektrode zu einem Detektionssystem.

Um den Fehler bei der  $t_{50\%}$ -Bestimmung herauszufinden, wurde die Reproduzierbarkeit der  $^{212}\text{Pb}$ -Abscheidung im „Standardsystem“ 0,1 M HCl mit Ni(Pd)-Elektroden gemessen. Für eine Achtfachbestimmung lag der Wert bei  $34,0 \pm 2,4$  s (Tabelle 8).

Tabelle 8: Reproduzierbarkeit der Abscheidengeschwindigkeit für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an palladierten Ni-Elektroden bei  $E = -500$  mV.

Versuch Nr.	$t_{50\%} / \text{s}$
1	33,8
2	34,1
3	34,5
4	38,7
5	35,5
6	31,8
7	32,5
8	30,8
Mittelwert	34,0
abs. Fehler ( $1\sigma$ )	2,4
rel. Fehler ( $1\sigma$ )	7,2%

### 3.2.5.5 Einfluss der Elektrolytkonzentration auf die Abscheidegeschwindigkeit

Die bisherigen Messungen wiesen darauf hin, dass HCl der geeignete Elektrolyt für die Abscheidung von Pb an Pd oder Ni(Pd) Elektroden ist. Nun sollte geprüft werden, inwieweit die Säurestärke einen Einfluss auf die Abscheidegeschwindigkeit hat. Es wurden daher Experimente bei verschiedenen Säurestärken durchgeführt. Zusätzlich wurde in einem Experiment KCl zugesetzt, um bei gleicher Säurestärke gezielt die Anionenkonzentration zu ändern. Es wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt. Abbildung 52 zeigt, dass die Abscheidung aus 0,01 M HCl langsam ist. Ab einer Konzentration von 0,1 M liegt die Abscheidegeschwindigkeit - bei gewissen Schwankungen - um die 30 s. Bei einem Elektrolytgemisch aus 0,01 M HCl und 0,1 M KCl (entsprechen einer Cl<sup>-</sup>-Konzentration von 0,11 M) ist die Abscheidegeschwindigkeit ebenfalls schnell. Das bedeutet, dass es für eine schnelle Abscheidung weniger die Säurestärke, sondern die Ionenstärke insgesamt hoch genug sein muss.

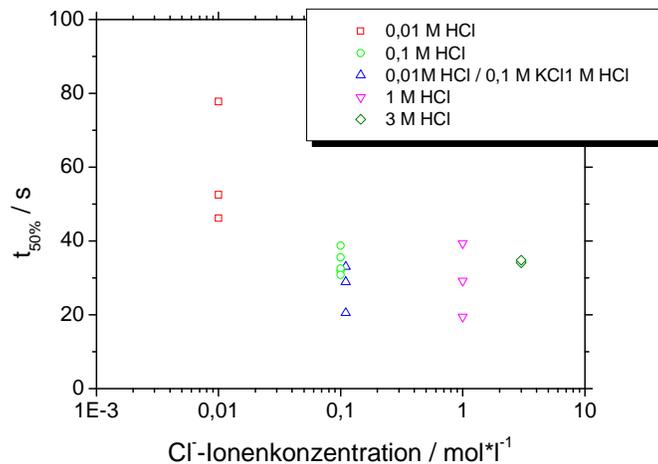


Abbildung 52: Abhängigkeit der Abscheidegeschwindigkeit von der Salzsäure bzw. der Chloridionenkonzentration für die Abscheidung von <sup>212</sup>Pb an palladinierten Nickelelektroden.

Bei hohen Säurestärken findet schon bei Raumtemperatur eine starke Wasserstoff- bzw. Chlorentwicklung statt, was zu Korrosion der Pd oder Ni(Pd) Elektroden führt bzw. bei reinem Pd zu einer Deformation durch H<sub>2</sub>-Aufnahme. Diese Effekte würden bei einer Temperatur von z.B. 80° noch viel stärker sein. Der Zusatz von Salzen zum Elektrolyt birgt in einem Gasjet-gekoppelten Experiment prinzipiell die Möglichkeit der Verstopfung von Tubing oder sonstigen Bauteilen durch Verdunstung von Elektrolyt. Insgesamt kann eine HCl der Konzentration von 0,1 M als optimaler Elektrolyt angesehen werden.

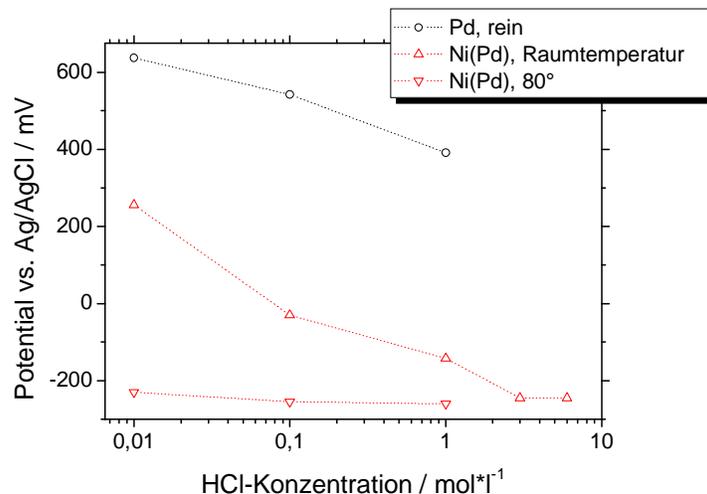


Abbildung 53: Ruhepotential an der Arbeitselektrode als Funktion der HCl-Konzentration und der Temperatur für reine Pd und palladierte Ni-Elektroden.

Betrachtet man die sich an den Elektroden ausbildenden Ruhepotentiale als Funktion der HCl-Konzentration bzw. der Temperatur ergibt sich folgendes Bild (siehe Abbildung 53): Sowohl bei Pd- als auch bei Ni(Pd)-Elektroden sinkt das Ruhepotential mit steigender HCl-Konzentration. Drastischer ist der Effekt der Temperatur bei Ni(Pd)-Elektroden: Hier wird das Ruhepotential drastisch vermindert, auch schon bei geringer Säurestärke. Dies bedeutet, dass spontane Abscheidungen in heißem Elektrolyt nicht nur schneller sind, sondern durch das niedrigere Potential auch energetisch begünstigt sind.

### 3.2.5.6 Einfluss des Elektrodenpotentials auf die Abscheidengeschwindigkeit

Das Potential der Abscheidung muss so gewählt werden, dass eine vollständige Abscheidung möglich ist. Nun stellt sich die Frage, ob eine darüberhinausgehende, weitere Erniedrigung des Potentials die Abscheidung beschleunigt. Unter Verwendung von Zelle Nr. 8 wurden Abscheidexperimente aus 0,1 M HCl an Ni(Pd) Elektroden bei verschiedenen Potentialen durchgeführt (Abbildung 54). Dabei zeigt sich, dass die Abscheidung beim Ruhepotential (-100 mV) noch etwas verlangsamt erfolgt, sich aber schon ab -200 mV ein konstanter Wert einstellt.

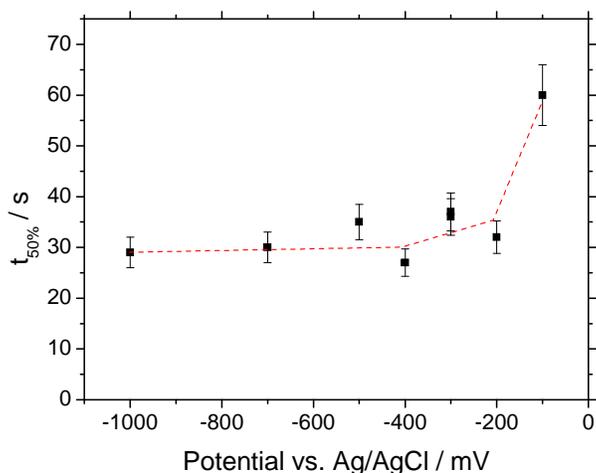


Abbildung 54: Abscheidegeschwindigkeit als Funktion des Elektrodenpotentials für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an palladinierten Ni-Elektroden aus 0,1 M HCl.

Man kann sich anschaulich vorstellen, dass bei ausreichendem Potential jedes Ion, welches die Elektrode erreicht auch reduziert und abgeschieden wird. Die Geschwindigkeit ist daher zumindest im untersuchten Potentialbereich nur vom Stofftransport in der Lösung abhängig. Um doch einen Einfluss des Potentials auf die Geschwindigkeit zu erzielen, müsste dieses so hoch sein, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen durch das elektrische Feld beeinflusst würde. Hierzu wäre eine Spannungserhöhung von etlichen Volt erforderlich.

### 3.2.5.7 Einfluss der Zellenfüllhöhe auf die Abscheidegeschwindigkeit

Die Idee bei Elektrolysezelle Nr. 8 war, dass durch den großvolumigen Magnetrührkern eine Volumenverdrängung bei gleichzeitiger Rührung erfolgt. Man kann die benetzte Arbeitselektrodenfläche durch Variation der Füllhöhe in der Zelle derart verändern, dass der Flüssigkeitsspiegel komplett unterhalb der Rührkernoberkante oder mehr oder weniger darüber liegt. Um die Größe dieses Effekts herauszufinden wurden Abscheideexperimente bei verschiedenen Füllhöhen durchgeführt. Hierzu wurde, im Gegensatz zu sonst, kein Arbeitselektrodenpaar, sondern nur eine Elektrode eingesetzt. Die zweite Position wurde mit einem dünnen Viton-„Dummy“ besetzt. Der Elektrolyt war 0,1 M HCl, das Elektrodenmaterial reines Pd und das Potential -500 mV.

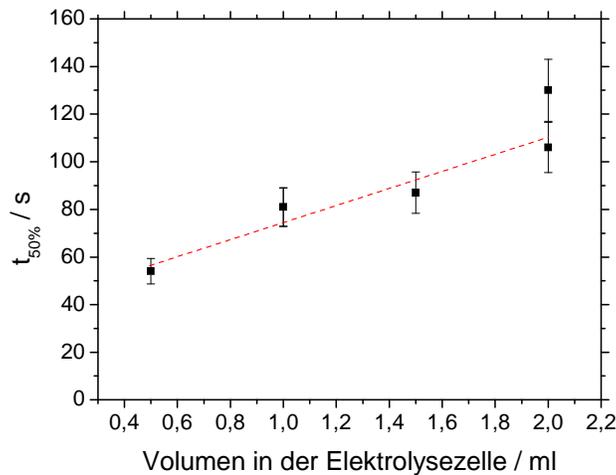


Abbildung 55: Abscheidegeschwindigkeit für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an Pd aus 0,1M HCl bei verschiedenen Füllhöhen der Elektrolysezelle.  $E$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl} = -500$  mV, Raumtemperatur, Verwendung von nur einer Arbeitselektrode.

Die Abscheidegeschwindigkeit sinkt erwartungsgemäß mit steigendem Volumen, da der Volumen-Verdrängungseffekt des Rührkerns immer weniger zum Tragen kommt. Bei einem Füllvolumen von 1 ml liegt der  $t_{50\%}$ -Wert beim Einsatz von nur einer Arbeitselektrode auf 81 s (im Gegensatz zu 31 s bei zwei Arbeitselektroden).

### 3.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Experimente mit  $^{212}\text{Pb}$  lieferten folgende Ergebnisse:

- Es wurde eine Elektrolysezelle konstruiert, die schnelle Abscheidungen auf Grund eines günstigen Elektrolytvolumen zu Elektrodenflächenverhältnisses ermöglicht.
- Als günstige Elektrodenmaterialien haben sich Pd bzw. palladiertes Ni erwiesen. Die Abscheidung an Pd erfolgt irreversibel. Mit palladierten Nickel wurde ein Elektrodenmaterial gefunden, dass die positiven elektrochemischen Eigenschaften des Pd mit den guten Materialeigenschaften des Ni verbindet und zudem preiswert ist.
- Der optimale Elektrolyt ist 0,1 M HCl.
- Die Abscheideausbeute-Potentialkurven der Pb-Abscheidung aus verschiedenen elektrolytischen Systemen wurden aufgenommen. Je nach Elektrodenmaterial und Elektrolyt kann eine mehr oder weniger ausgeprägte Unterpotentialabscheidung festgestellt werden. Am größten ist die Unterpotentialabscheidung aus 0,1 M HCl an Au oder Pd. Die Abscheidung an palladiertem Ni findet spontan statt.
- Die optimalen Parameter für eine schnelle Abscheidung wurden ermittelt. Der  $t_{50\%}$  für die Abscheidung von Pb aus heißer 0,1 M HCl betrug 9 s.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden Untersuchungen an anderen Isotopen durchgeführt.

### 3.3 Elektrochemische Experimente mit $^{197g}\text{Hg}$

Hg ist mit einem Standardelektrodenpotential  $E^0$  von +664 mV (vs. Ag/AgCl) für das Redox-System  $\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}$  ein sehr edles Metall. In HCl-saurer Lösung ist die Bildung von  $\text{HgCl}_4^{2-}$  zu erwarten, hier ist  $E^0$  mit +204 mV niedriger. In der Literatur finden sich keine Angaben zu kritischen Potentialen für die Abscheidung von Tracermengen Hg.

#### Herstellung und Verwendung des Tracers

Zur Untersuchung der elektrochemischen Abscheidung von Hg als Homologes von Element 112 wurde eine Lösung von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  in 0.1M  $\text{HNO}_3$  für 6h bei einem Neutronenfluss von  $7 \cdot 10^{11} \text{ ns}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  im TRIGA Reaktor der Universität Mainz bestrahlt. Hierbei wurde das Isotop  $^{197g}\text{Hg}$  mit einer Halbwertszeit von 64,1 h produziert. Die spezifische Aktivität betrug 70 kBq/mg. Seine  $\gamma$ -Linie bei 77 keV wurde zur Bestimmung der abgeschiedenen Aktivität verwendet.

Im Gegensatz zu den Experimenten mit  $^{212}\text{Pb}$  ist die Hg-Aktivität nicht trägerfrei. Daher musste die Massenkonzentration an Hg so niedrig gehalten werden, dass bei auch bei vollständiger Abscheidung die Bedingungen für die Sub-Monolagenabscheidung gegeben waren. Die bestrahlte Lösung wurde mit entionisiertem Wasser so verdünnt, dass im Experiment nach Zugabe von 10  $\mu\text{l}$  zum Elektrolyt eine Hg-Konzentration von  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$  erreicht wurde. Das Nernstpotential für Hg beträgt bei dieser Konzentration +500 mV (vs. Ag/AgCl). Unter Zuhilfenahme des Atomradius kann man ausgehend von einem Elektrolytvolumen von 1 ml und einer Elektrodenfläche von 2  $\text{cm}^2$  den Bedeckungsgrad der Elektrode über Gleichung (13) abschätzen und erhält einen theoretischen Wert von 26 %. In der Realität ist die Elektrodenoberfläche leicht angeraut und hat eine größere als die geometrische Oberfläche (Faktor 2-4), was zu einem kleineren Bedeckungsgrad führt.

Da die Stoffmengenkonzentration an Hg niedrig gehalten werden musste, war auch die Aktivität vergleichsweise gering und machte eine längere Messzeit von 10 min erforderlich. Im Gegensatz zu den Experimenten mit  $^{212}\text{Pb}$  war die Zählstatistik daher schlechter.

#### Potentialkurven

Für die Messung der Potentialkurven wurde die Elektrolysezelle Nr. 8 mit zwei Arbeitselektroden mit einer Gesamtfläche von etwa 2,3  $\text{cm}^2$ , einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag/AgCl Referenzelektrode eingesetzt. Das Elektrolytvolumen betrug 1 ml und wurde mit einem großvolumigen Magnetprüher mit 1400 rpm gerührt. Als Elektrolyten kamen 0.1 M HCl und 0.1 M  $\text{HNO}_3$  zum Einsatz. Die Elektrolysezeit bei jedem Potential betrug 10 min, was zu einer maximal möglichen Abscheidung beim gegebenen Potential führen sollte.

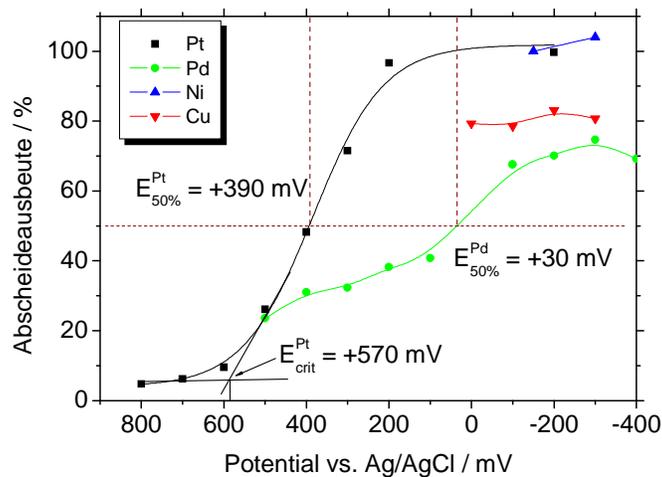


Abbildung 56: Abscheideausbeuten als Funktion des Elektrodenpotentials für die Abscheidung von  $^{197g}\text{Hg}$  aus 0,1 M HCl an verschiedenen Elektrodenmaterialien.

Die Abscheidung aus 0,1 M HCl (siehe Abbildung 56) ist für Ni und Cu-Elektroden bereits beim Ruhepotential maximal, es findet eine spontane Abscheidung statt, bei einer insgesamt niedrigeren Ausbeute für die Abscheidung an Cu. Für die Abscheidung an Pt kann ein kritisches Potential von 570 mV gemessen werden. Die Abscheidung an Pd beginnt bei rund 25 % und steigt mit negativer werdendem Potential nur langsam an. Es fehlt der bei dem kritischen Potential auftretende typische Sprung, die Abscheidung scheint behindert zu sein. Bei der Abscheidung aus 0,1 M HNO<sub>3</sub> (Abbildung 57) findet man für Cu und Ag eine spontane Abscheidung, für Au kann ein kritisches Potential von +600 mV gemessen werden.

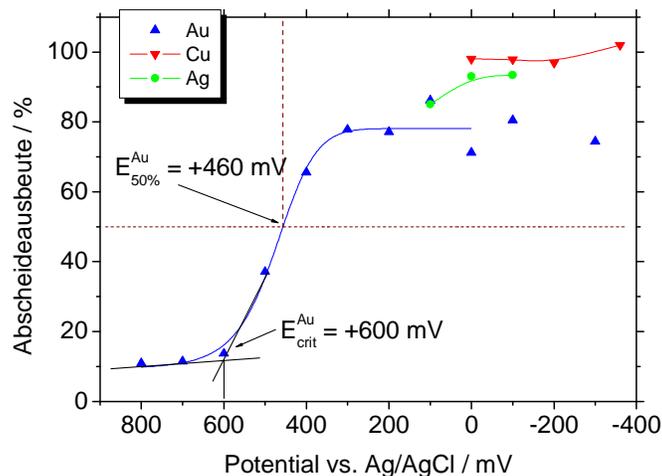


Abbildung 57: Abscheideausbeuten als Funktion des Elektrodenpotentials für die Abscheidung von  $^{197g}\text{Hg}$  aus 0,1 M HNO<sub>3</sub> an verschiedenen Elektrodenmaterialien.

Für Abscheideexperimente mit Hg bietet sich daher z.B. das elektrolytische System Ni/0,1 M HCl an.

### Die Abscheidungsgeschwindigkeit

Die Abscheidungsgeschwindigkeit wurde für die Abscheidung an Pd, Cu und Ni untersucht. Als Elektrolyt wurde 0,1 M HCl oder 0,1 M HNO<sub>3</sub> eingesetzt. Die Experimente wurden mit und ohne Heizung durchgeführt. Es wurde die Zelle Nr. 8 eingesetzt.

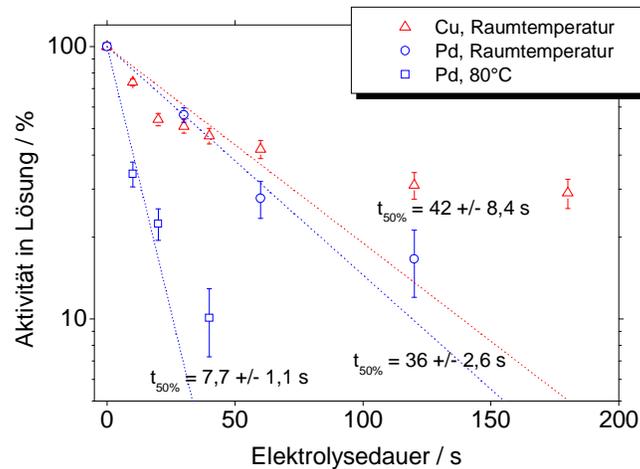


Abbildung 58: Bestimmung der Geschwindigkeit der Abscheidung von Hg an Cu und Pd aus 0,1 M HNO<sub>3</sub> bei Raumtemperatur und für Pd ebenfalls bei 80 °C. E = -500 mV für Pd und -300 mV für Cu (vs. Ag/AgCl).

Zunächst wurde mit 0,1 M HNO<sub>3</sub> als Elektrolyt gearbeitet. Die Geschwindigkeit der Abscheidung an Pd wurde trotz der ungünstigen Potentialkurve untersucht. Der Grund dafür war, dass man sich in einem zukünftigen Experiment mit schwersten Elementen möglicherweise für ein universelles Elektrodenmaterial, z.B. Pd, entscheiden muss. Abbildung 58 zeigt, dass der Graph für Cu nicht linear ist. Es kommt erneut zu einer unvollständigen Abscheidung. Die Tatsache, dass nach dem Experiment keine Aktivität in der Lösung zu finden war, spricht für Verluste durch Wandabsorption. Die Abscheidung an Pd ist zwar größer, aber der Kurvenverlauf ist auch nicht völlig linear. Die Abscheidegeschwindigkeiten liegen ähnlich. Arbeitet man mit heißem Elektrolyt, so ist die Abscheidung an Pd deutlich schneller. Der t<sub>50%</sub>-Wert liegt bei rund 8 s.

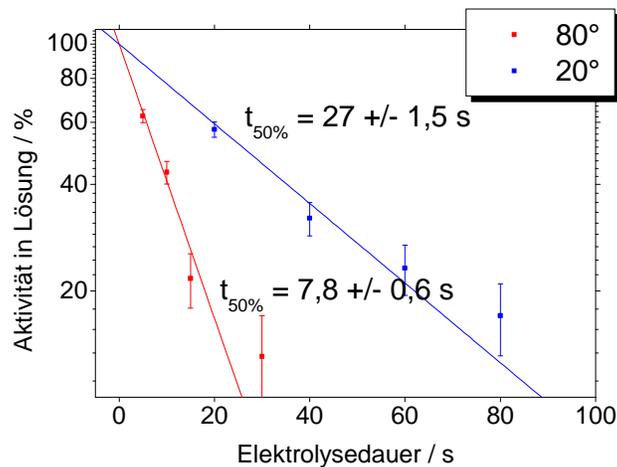


Abbildung 59: Bestimmung der Geschwindigkeit der Abscheidung von Hg an Ni aus 0,1 M HCl bei Raumtemperatur und bei 80 °C. E = -300 mV vs. Ag/AgCl.

Später wurde zu 0,1 M HCl als Elektrolyt übergegangen, ebenfalls aus der Überlegung heraus, dass ein zukünftiges Experiment mit schwersten Elementen mit einem „Universalelektrolyten“ durchgeführt werden wird. Die in Abbildung 59 dargestellten Graphen zeigen eine rasche Abscheidung an Ni. Bei 80 °C ist die Reaktion noch einmal um den Faktor 3,5 schneller.

### Zusammenfassung der Ergebnisse

Die elektrochemische Abscheidung von Hg an Cu und Ni erfolgt schon beim Ruhepotential, ist also spontan. Für die Abscheidung an Au und Pt konnten auf Grund des edlen Charakters des Hg sehr positive kritische Potentiale gemessen werden. Wenn man mit dem Nernst-Potential vergleicht, ist die Unterpotentialverschiebung mit maximal 100 mV nicht so groß wie z.B. im System Pb/Pd. Die Abscheidung an Ni aus 0,1 M HCl erfolgt in der Hitze mit 7,8 s ähnlich schnell wie die von Pb an palladiertem Ni (9 s).

### 3.4 Elektrochemische Experimente mit <sup>99m</sup>Tc

Für das System TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>/TcO<sub>2</sub> wird ein E<sup>0</sup>-Wert von 542 mV (vs. Ag/AgCl) angegeben [Holleman95]. Zur Abscheidung von Tc sind jedoch viel negativere Potentiale erforderlich. Es wurde die Abscheidung von trägerfreiem <sup>95+96</sup>Tc aus verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 2,4) bei einem Potential von -0,8 V (vs. SCE) beschrieben [Anders60]. Die Abscheidung erfolgt aus 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Fluorid-Spuren als Tc-Metall, aus verdünnteren Lösungen wird TcO<sub>2</sub> abgeschieden [Anders60]. In einer elektrochemischen Arbeit wird die Abscheidung als TcO<sub>2</sub> aus Formatlösungen an Graphitelektroden bei Potentialen < -0,6 V vs. SCE beschrieben, wobei die Abscheidung mit sinkendem Potential und steigendem pH-Wert zunahm [Maslennikov99].

#### Herstellung des Tracers mittels eines <sup>99</sup>Mo-Generatorsystems

Die Untersuchung der elektrochemischen Abscheidung von Tc ist aus zwei Gründen interessant: zum einen ist Tc ein Homologes von Re und Bh und hat möglicherweise ähnliche elektrochemische Eigenschaften und zum anderen besteht am Triga-Reaktor des Instituts für Kernchemie die Möglichkeit, mit Spalt-Technetium aus einem Uran-Target die Kopplung der Elektrolysezelle an ein Gasjetsystem zu studieren.

Zur Vorbereitung und Ergänzung der Experimente am Reaktor wurde <sup>99m</sup>Tc durch Abmelken von einem <sup>99</sup>Mo-Generator nach einer Vorschrift von Denig gewonnen [Denig67] gewonnen. Die Trennung von Tc und Mo basierte auf den unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten (K<sub>D</sub>-Werten) bei der Extraktion aus Di-2-ethyl-hexyl-orthophosphorsäure (HDEHP) mit 1 M HCl. Das Extraktionsmittel wird auf einen festen, inerten Träger aufgebracht, der in eine Säule gegeben wird. In 1 M HCl wird Mo auf dieser Säule zurückgehalten, während Tc durchläuft. Tabelle 9 zeigt die Verteilungskoeffizienten.

Tabelle 9: Verteilungskoeffizienten (K<sub>D</sub>-Werte) für Mo und Tc im System HDEHP / 1 M HCl [Denig67]

Element	K <sub>D</sub> - Wert
Mo	1600
Tc	5

Als Trägermaterial diente Voltalef-Pulver (Polytrifluor-monochlor-ethylen) der Korngröße 63 - 125 µm. Je Gramm Voltalef Pulver wurden 0,5 ml HDEHP zugegeben. Um eine homogene

Mischung zu erzielen wurde eine definierte Menge HDEHP zunächst mit Cyclohexan verdünnt, dann wurde die entsprechende Menge Voltalef eingerührt. Nach Abzug des Lösemittels bei 80 °C im Trockenschrank war die Mischung einsetzbar und wurde in eine temperierbare Glassäule mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Länge von 10 cm eingebracht.

Zwischen 10 und 50 mg Mo als Ammoniummolybdat wurden für 6 h im Karussell des Triga-Reaktors bei einem Neutronenfluss von  $7 \cdot 10^{11} \text{ ns}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bestrahlt. Es bildet sich  $^{99}\text{Mo}$ , das mit einer Halbwertszeit von 66 h in  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  zerfällt. Als weitere Nuklide werden  $^{101}\text{Mo}$  ( $t_{1/2} = 14,6$  min) und  $^{93\text{m}}\text{Mo}$  ( $t_{1/2} = 6,9$  h) erzeugt. Nach der Bestrahlung wurde das Ammoniummolybdat im Ultraschallbad mit wenig konz. HCl gelöst und so mit Wasser aufgefüllt, dass eine 1 M Lösung entstand. Diese Lösung wurde auf die bei 60 °C temperierte Säule aufgegeben, dann wurde mit 1 M HCl eluiert. Durch Anlegen eines Stickstoffdrucks wurde eine Tropfenfolge von einem Tropfen in einigen Sekunden erzielt. Die  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Aktivität war bereits nach wenigen ml weitgehend von der Säule gewaschen. Ein guter Hinweis auf die Verteilung des Mo in der Säule ist das sich nach einiger Zeit unter Lichteinwirkung bildende Molybdänblau, das als blaue Ringzone auf der Säule sichtbar wird.

Von dieser Säule konnte Tc arbeitstäglich abgemolken werden, die Haltbarkeit des Generators lag, limitiert durch die Halbwertszeit von  $^{99}\text{Mo}$ , bei einer Woche. Danach musste das abgeklungene Mo entweder mit 12 M HCl von der Säule gewaschen werden oder die Säule musste neu gefüllt werden. Weil beide Arbeitsschritte relativ zeitaufwändig sind, wurde für weitere Experimente eine Trennsäule aus Kunststoff mit einem Durchmesser von 8 mm verwendet. Die Füllhöhe der Voltalef/HDEHP-Mischung betrug 1,5 cm. Es wurde auf die Temperierung sowie das Anlegen eines Stickstoffüberdrucks während der Elution verzichtet. Die Säule konnte jetzt wesentlich schneller und bequemer neu gefüllt werden. Abbildung 60 zeigt ein  $\gamma$ -Spektrum der  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Fraktion im Vergleich mit der ungetrennten Lösung. Man sieht, dass  $^{99}\text{Mo}$  nahezu vollständig abgetrennt wird.

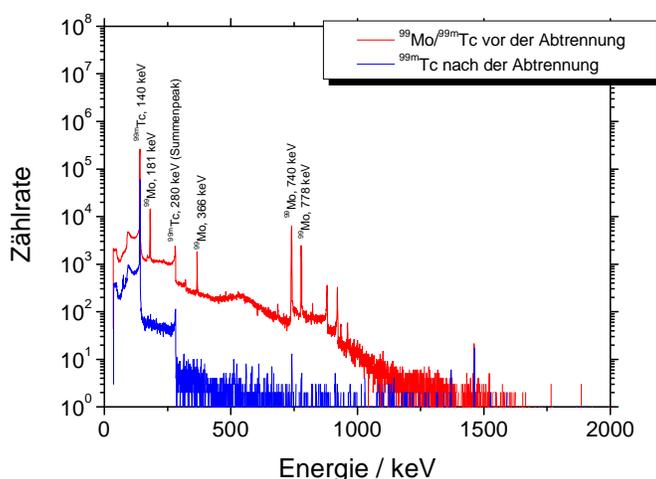


Abbildung 60:  $\gamma$ -Spektrum der Lösung des bestrahlten Mo mit  $^{99}\text{Mo} / ^{99\text{m}}\text{Tc}$  (rote Kurve) und der reinen  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  - Fraktion (blau) nach der Trennung mittels 1 M HCl an einer HDEHP / Voltalef -Säule.

Abbildung 61 zeigt das Elutionsprofil der neuen Säule. Die  $^{99m}\text{Tc}$ -Aktivität wurde bei einer Elutionsgeschwindigkeit von einem Tropfen pro Sekunde innerhalb von wenigen Minuten vollständig eluiert. Das Gesamtvolumen betrug rund 5 ml.

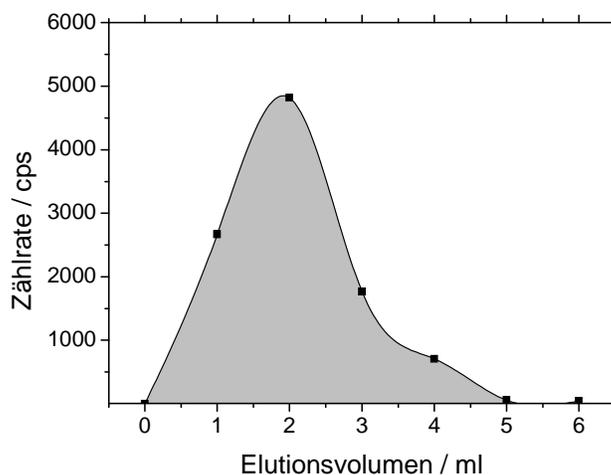


Abbildung 61: Elutionskurve für die Abtrennung von  $^{99m}\text{Tc}$  von einem  $^{99m}\text{Tc} / ^{99}\text{Mo}$  - Generator. Feste Phase: HDEHP auf Voltalef, Elutionsmittel: 1 M HCl.

Für die weitere Verwendung wurde das Eluat auf dem Sandbad eingedampft und im gewünschten Elektrolyt aufgenommen. Die hohe Aktivität des trägerfrei vorliegenden Tracers erlaubte Experimente mit guter Zählstatistik bei kurzen Messzeiten.

### Potentialkurven

Zur Messung der Potentialkurven wurde Elektrolyse Nr. 8 eingesetzt. Als Elektrolyt wurde zunächst 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet. Die Potentialkurven wurde für verschiedene Materialien bestimmt. Später wurden auch Elektrolytkonzentrationen variiert und es wurde darüber hinaus auch mit 0,1 M HCl experimentiert. Es wurde für jeweils 10 min beim jeweiligen Potential elektrolysiert, dann erfolgte die  $\gamma$ -Messung (ohne vorheriges Abspülen der Elektroden), anschließend wurde weiter elektrolysiert.

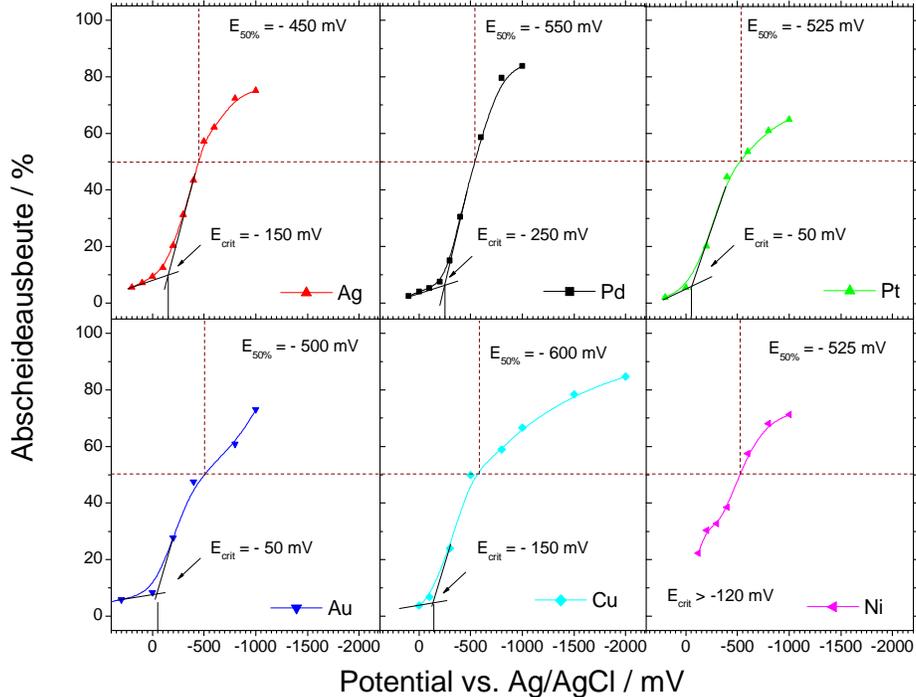


Abbildung 62: Potentialkurven für die Abscheidung von  $^{99m}\text{Tc}$  aus 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an verschiedenen Elektrodenmaterialien. Abscheidezeit: 10 min.

Die in Abbildung 62 dargestellten Potentialkurven unterscheiden sich nicht gravierend. Tc scheidet sich bei hohen Potentialen zunächst nicht oder kaum ab, dann steigt die Abscheideausbeute bei Potentialen zwischen -50 und -250 an. Man sieht auch, dass relativ negative Potentiale erforderlich sind, um Abscheideausbeuten in der Größenordnung von 80% zu erreichen.

Im Rahmen diese Experimentes wurde auch der festhaftende Anteil an Tc bestimmt, indem die Elektrode nach der letzten Elektrolyse vor und nach dem Waschen gemessen wurde. Beim Vergleich mit der Bestimmung des festhaftenden Anteils bei der Pb-Abscheidung muss man daran denken, dass im Tc-Versuch auf das Abwischen mit einem Wischtuch verzichtet wurde. In Einzelfällen durchgeführte Tests zeigen, dass ein Teil der Aktivität abgewischt werden kann. Man sieht, dass Tc auf allen Materialien gut haftet, außer an Pt.

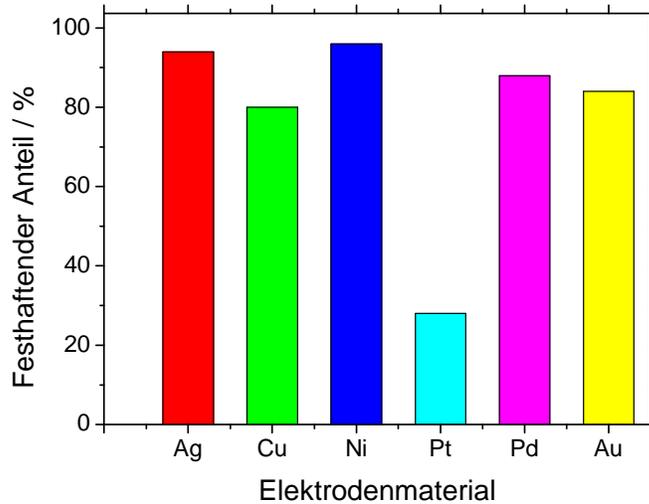


Abbildung 63: Festhaftender Anteil an  $^{99m}\text{Tc}$  nach der Elektrolyse aus 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an verschiedenen Elektrodenmaterialien nach Waschen. Das Abscheidpotential lag zwischen -1000 und -2000 mV vs. Ag/AgCl.

Um die Abhängigkeit des kritischen Potentials vom Elektrolyt zu untersuchen, wurde Pd als Elektrodenmaterial ausgewählt. Getestet wurden 0,1 M Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  und  $\text{HNO}_3$ , sowie 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Aus Abbildung 64 erkennt man, dass die kritischen Potentiale bei den 0,1 M Lösungen in der Reihenfolge  $\text{HNO}_3 = \text{HClO}_4 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$  abnehmen und dass die Abscheidung von Tc aus 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein um rund 400 mV größeres kritisches Potential aufweist. Zieht man die  $E_{50\%}$ -Werte heran, ergibt sich folgende Reihenfolge:  $\text{HNO}_3 > \text{HCl} \cong \text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$ .

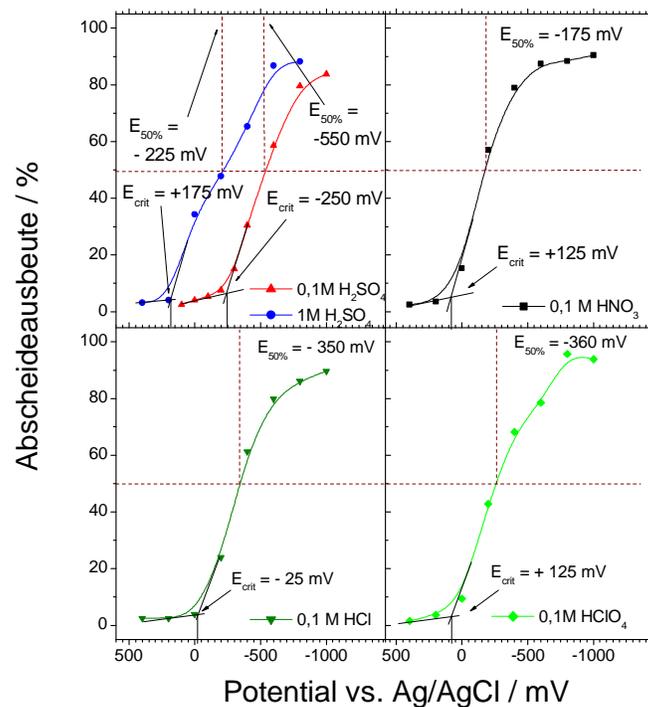


Abbildung 64: Abhängigkeit des kritischen Potentials für die Abscheidung von  $^{99m}\text{Tc}$  an Pd bei verschiedenen Elektrolyten. Abscheidezeit: 10 min.

Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich heraus, dass Ni ein für viele Systeme günstiges Elektrodenmaterial und 0,1 M HCl ein geeigneter Elektrolyt ist. Daher wurde auch die Potentialkurve der Abscheidung von Tc an Ni aus 0,1 M HCl bestimmt.

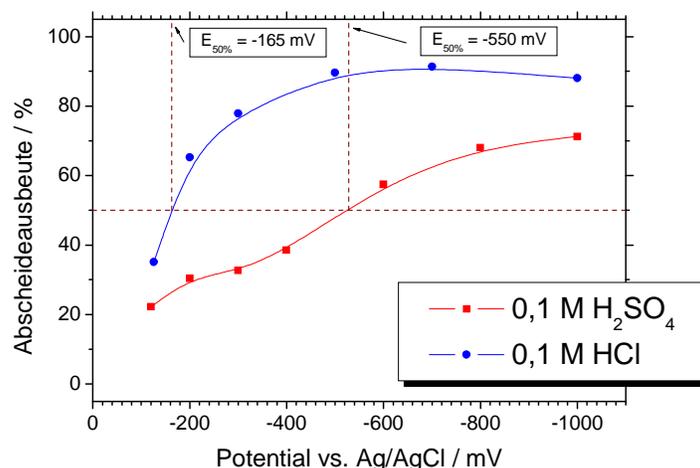


Abbildung 65: Abscheideausbeute für die Abscheidung von <sup>99m</sup>Tc aus 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0,1 M HCl an Ni-Elektroden bei Raumtemperatur, Abscheidezeit: je 10 min

Abbildung 65 zeigt, dass eine vollständige Abscheidung aus 0,1 M HCl deutlich früher erreicht wird als aus 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der E<sub>50%</sub>-Wert für Ni/0,1 M HCl ist um fast 400 mV positiver als der für Ni/0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Abscheidengeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit der Abscheidung von Tc wurde aus 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> untersucht, wobei das Elektrodenmaterial verändert wurde. Die Abscheidung wurde bei -1000 mV durchgeführt. Die Graphen (Abbildung 66) für Pd, Pt, Ag und Au sind linear, die Abscheidung an Cu verläuft nicht linear. Dies mag mit der Tatsache zusammenhängen, dass die Cu-Elektrode während der Reaktion stark korrodierte. Es konnte daher auch kein t<sub>50%</sub>-Wert für Cu berechnet werden. Leider konnten auf Grund experimenteller Probleme keine Werte für Ni erhalten werden.

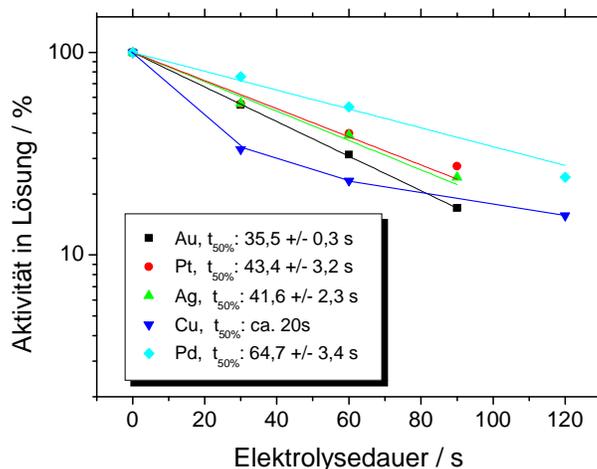


Abbildung 66: Bestimmung der Abscheidengeschwindigkeit für <sup>99m</sup>Tc aus 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für verschiedene Elektrodenmaterialien, E (vs. Ag/AgCl) = -1000 mV.

Die  $t_{50\%}$ -Werte für Ag, Pt und Au liegen zwischen 35 und 45 s, nur die Abscheidung an Pd ist mit 65 s deutlich langsamer. Da die Abscheidung von Tc an Pd auch das negativste kritische Potential aller untersuchten Systeme aufweist, kann hier ein Zusammenhang vermutet werden.

Auf Grund der guten Abscheideeigenschaften für Tc an Ni aus 0,1 M HCl wurde auch für dieses System eine Bestimmung der Abscheidegeschwindigkeit, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur, durchgeführt. Abbildung 67 zeigt einen nicht-linearen Zusammenhang für die Abscheidung bei Raumtemperatur mit einer relativ langsamen Abscheidung. Bei hoher Temperatur ergibt sich ein linearer Zusammenhang und die Abscheidung ist rund sechs mal so schnell.

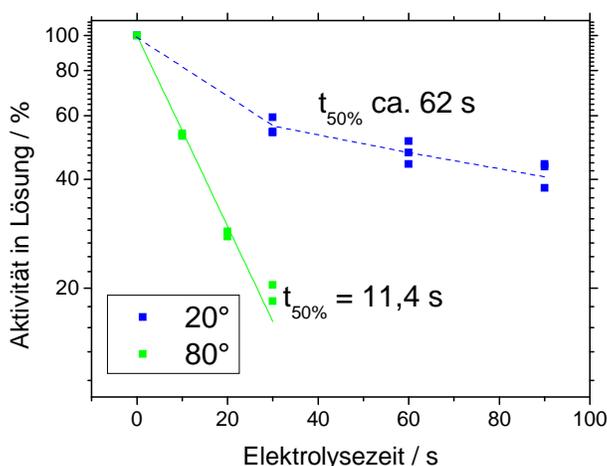


Abbildung 67: Bestimmung der Abscheidegeschwindigkeit für  $^{99m}\text{Tc}$  an Ni aus 0,1 M HCl bei 20° und bei 80°.  $E = -1000 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ .

Für die schnelle Abscheidung von Tc ist Ni als Elektrodenmaterial in Verbindung mit 0,1 M HCl bei hohen Temperaturen das elektrolytische System der Wahl.

### 3.5 Elektrochemische Experimente mit $^{186}\text{Re}$ und $^{188g}\text{Re}$

Das Standardelektrodenpotential für  $\text{Re}/\text{ReO}_4^-$  ist mit +219 mV vs. Ag/AgCl [Hollemann95] wie beim Tc höher als das Potential, das zur Abscheidung des Re erforderlich ist. In [Leddicotte81] wird berichtet, dass die Elektrodeposition von Re insgesamt zu unvollständigen Abscheidungen führt. Die besten Ergebnisse wurden für die Abscheidung an Pt aus verdünnter Schwefelsäure bei einer Elektrodenspannung (Arbeits- vs. Gegenelektrode) von 2,3 V beobachtet. In cyclovoltammetrischen Studien [Mendez02] wird Re aus 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als  $\text{ReO}_2$  an Pt abgeschieden. Für Abscheidung an Gold wird eine Abscheidung als  $\text{ReO}_2$  und  $\text{ReO}_3$  aus Schwefelsäure beschrieben, in 10 M Säure bildet sich  $\text{Re}_2\text{O}_5$ , während in verdünnter Lösung (pH 0,9)  $\text{Re}^0$  abgeschieden wird [Szabo04].

#### Herstellung des Tracers

Um elektrochemische Experimente mit Re als Homologem von Bh durchführen zu können, wurden 1 - 2 mg Re-Metall für 6h bei einem Neutronenfluss von  $7 \cdot 10^{11} \text{ ns}^{-1}\text{cm}^{-2}$  im TRIGA Reaktor der Universität Mainz bestrahlt. Dabei werden die beiden Isotope  $^{186}\text{Re}$  ( $t_{1/2} = 89 \text{ h}$ )

und  $^{188g}\text{Re}$  ( $t_{1/2} = 16,98 \text{ h}$ ) mit einer spezifischen Aktivität von 4300 kBq/mg und 500 kBq/mg gebildet. Beide Isotope haben gut auswertbare  $\gamma$ -Linien bei 155 bzw. 137 keV. Wenn die Experimente kurz nach der Bestrahlung durchgeführt wurden, erfolgte die Auswertung über das Isotop  $^{188g}\text{Re}$  ansonsten über  $^{186}\text{Re}$ .

Da die Re-Aktivität im Gegensatz zu Tc nicht trägerfrei ist, musste wieder in verdünnter Lösung gearbeitet werden, um nicht zu Elektroden-Bedeckungsgraden größer einer Monolage zu gelangen. Das Re wurde nach der Bestrahlung mit HCl aufgelöst und mit entionisiertem Wasser aufgefüllt. Es resultierte eine Massenkonzentration von  $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ . Der Bedeckungsgrad kann durch geometrische Überlegungen zu ca. 7 % abgeschätzt werden. Als Messzeit wurde wieder 10 min. gewählt.

### Potentialkurven

Zur Messung der Potentialkurven wurde Elektrolysezelle Nr. 8 benutzt. Als Elektrolyt wurde zunächst 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingesetzt, wobei das Elektrodenmaterial variiert wurde. Nach 10 min Elektrolyse beim jeweiligen Potential erfolgte die  $\gamma$ -Messung (ohne vorheriges Abspülen der Elektroden), anschließend wurde weiter elektrolysiert.

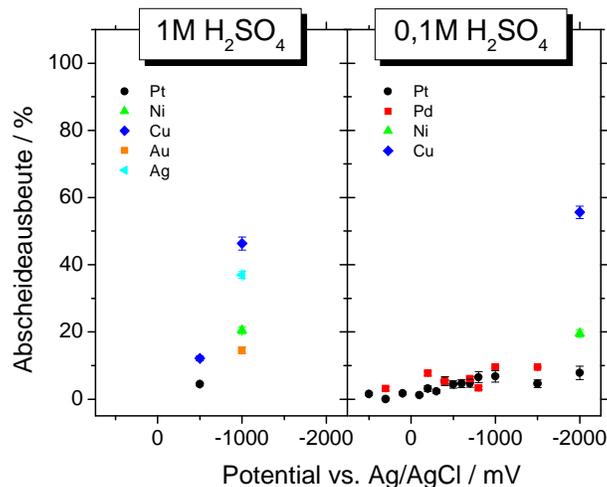


Abbildung 68: Potentialkurven für die Abscheidung von  $^{186}\text{Re}/^{188g}\text{Re}$  an diversen Elektrodenmaterialien aus 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Elektrolysezeit: 10 min.

Abbildung 68 zeigt, dass die Abscheidung von Re aus 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an Pt und Pd so gut wie nicht gelingt. Lediglich an Cu werden bei -2000 mV etwas mehr als 50% Abscheidung erzielt. Auch der Wechsel zu 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bringt keine deutliche Verbesserung. Hierbei konnten auf Grund der immensen Gasentwicklung keine Potentiale negativer als -1000 mV eingestellt werden. Die Abscheidung auf Cu war etwas geringer als 50%, bei Ag, Ni und Au zunehmend schlechter.

Auch ein Versuch, die Abscheidung von Re aus 0,1 M NaOH durchzuführen, scheiterte. Bei -2000 mV wurden an Pt nur wenige Prozent abgeschieden, an Cu bei -1500 mV ebenfalls, dies alles bei heftiger Sauerstoffentwicklung an der Anode.

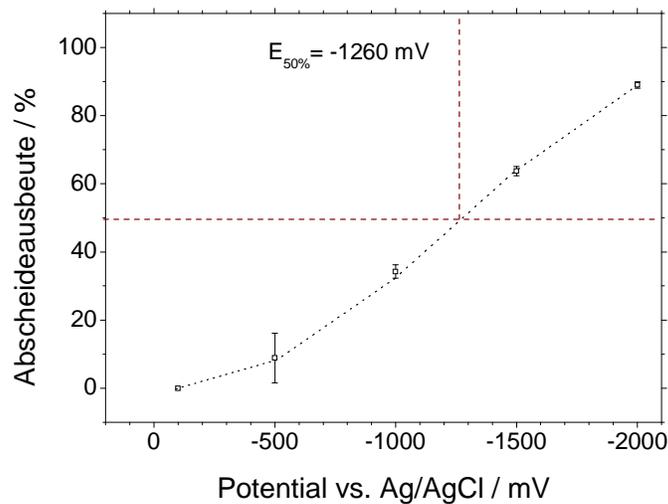


Abbildung 69: Potentialkurven für die Abscheidung von  $^{186}\text{Re}$  an Ni aus 0,1 M HCl, Elektrolysezeit: 10 min.

In einer später durchgeführten Versuchsreihe wurde die Abscheidung im bei Tc bewährten System 0,1 M HCl / Ni-Elektroden durchgeführt. Es wurde eine bei ca. -500 mV langsam ansteigende Abscheideausbeute gemessen, die schließlich bei -2000 mV an die 90 % beträgt (Abbildung 69). Der  $E_{50\%}$ -Wert ist mit -1250 mV extrem negativ. Leider ist der Anteil an Re, der nach dem Waschen auf der Elektrode verbleibt, weder in diesem System noch in den vorher untersuchten größer als 10 - 15 %.

Es scheint sich im Falle der Abscheidung des Re an der Kathode ein Re(II)- oder Re(III)-oxid zu bilden, dass durch anodisch erzeugten Sauerstoff leicht wieder zum löslichen Re(VII) oxidiert. Abhilfe könnte möglicherweise die Verwendung einer Zelle bringen, in der Kathoden- und Anodenraum geteilt sind (z.B. Zelle Nr. 9). Aus Zeitgründen konnte dies im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden.

### Abscheidengeschwindigkeit

Die Abscheidengeschwindigkeit an Ni-Elektroden aus 0,1 M HCl wurde bei Raumtemperatur und bei 80 °C ermittelt (siehe Abbildung 70). Als Abscheidepotential wurde -2000 mV gewählt.

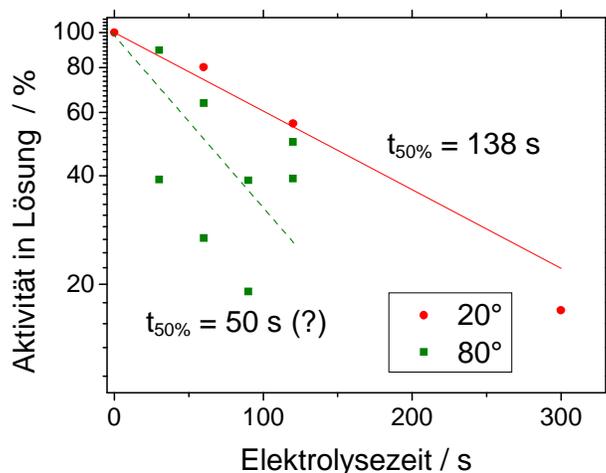


Abbildung 70: Bestimmung der Abscheidengeschwindigkeit für die Abscheidung von  $^{188g}\text{Re}$  an Ni aus 0,1 M HCl bei 20 °C und bei 80 °C.

Bei Raumtemperatur ist die Abscheidung verglichen mit der Abscheidung von Pb rund vier mal so langsam, verglichen mit der von Tc immer noch doppelt so langsam. Die Werte für die Abscheidung aus der heißen Lösung streuen sehr stark, was wahrscheinlich auf die sehr starke Gasentwicklung zurückzuführen ist.

Die Abscheidung von Re ist zwar möglich, aber sie erfordert sehr negative Potentiale und ist langsam. Die Ausbeuten schwanken sehr stark und die abgeschiedene Spezies haftet schlecht.

### 3.6 Elektrochemische Experimente mit Spaltprodukten

Durch Experimente mit Spaltprodukten ist es möglich, gleichzeitig eine Vielzahl von Elementen hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen. Die kurzlebigen Spaltprodukte (Halbwertzeiten im Sekunden- und Minutenbereich) können mit Hilfe der Gasjet-Technik untersucht werden (Kapitel 5.2), die längerlebigen (Halbwertzeiten im Stunden- und Tagebereich) sind einer Offline-Untersuchung zugänglich. Unter diesen Spaltprodukten sind auch einige Homologe der schweren Elemente zu finden: Tc, Ru, Rh und Te als Homologe von Bh, Hs, Mt und Element 116.

In einer Arbeit zur Möglichkeit der elektrochemischen Entfernung von Spaltprodukten aus einer Lösung wurden kleine Mengen von Modellelementen in 3 M  $\text{HNO}_3$  bei einer Stromdichte von 500 mA/cm<sup>2</sup> mehrere Stunden elektrolysiert. Dabei zeigte sich bei Pd, Te, Se und Rh eine nahezu vollständige Abscheidung wobei die Abscheidengeschwindigkeit in dieser Reihenfolge abnahm. Die Abscheidung von Ru (und Re als Tc-Modellelement) war verzögert und konnte erst stattfinden, nachdem die  $\text{H}^+$ -Konzentration durch Wasserstoffbildung merklich zurückgegangen war [Ozawa02].

#### Herstellung der Tracer

100 µg  $^{235}\text{U}$  wurden für 6 h bei einem Neutronenfluss von  $7 \cdot 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  im Karussell des Triga-Reaktors Mainz bestrahlt. 16 h nach Bestrahlungsende waren kurzlebige Spaltprodukte und Begleitaktivitäten abgeklungen. Die im  $\gamma$ -Spektrum der Lösung identifizierten Nuklide sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Im  $\gamma$ -Spektrum der Spaltproduktlösung identifizierte Nuklide

Nuklid	Intensivste $\gamma$ -Linie [keV]	Halbwertszeit
$^{91}\text{Sr}$	1024	9,6 h
$^{92}\text{Y}$	934	3,5 h
$^{99}\text{Mo}$	740	65,9 h
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	141	6,0 h
$^{97}\text{Zr}$	743	16,9 h
$^{97\text{m}}\text{Nb}$	658	53 s (im Gleichgewicht mit $^{97}\text{Zr}$ )
$^{103}\text{Ru}$	497	39,3 d
$^{105}\text{Ru}$	724	4,4 h
$^{105}\text{Rh}$	319	35,4 h
$^{132}\text{Te}$	228	3,2 d
$^{132}\text{I}$	668	2,3 h
$^{135}\text{I}$	1260	6,6 h
$^{140}\text{La}$	1596	1,68 d
$^{140}\text{Ba}$	537	12,8 d
$^{143}\text{Ce}$	294	33,0 h
$^{147}\text{Nd}$	91	10,98 d
$^{149}\text{Pm}$	286	53,1 h
$^{151}\text{Pm}$	340	28,4 h

Die im Spaltproduktgemisch enthaltenen Iodisotope lagerten sich bei den Abscheidexperimenten an den Elektroden an und verursachten eine hohe Untergrundaktivität. Um die Iodisotope zu entfernen, wurde die Spaltproduktlösung vor der Verwendung mehrfach mit konzentrierter HCl abgeraucht. Der Rückstand wurde schließlich in 0,1 M HCl aufgenommen. Diese Prozedur führte zu einer starken Reduktion des Ioduntergrundes mit Ausnahme von  $^{132}\text{I}$ , das ständig aus  $^{132}\text{Te}$  nachgebildet wurde.

### Potentialkurven

Alle Experimente wurden mit der Elektrolysezelle Nr. 8 durchgeführt. Es wurde die Abscheidung der Spaltprodukte an Pd und Pt Elektroden bei verschiedenen Potentialen untersucht. Die Experimente fanden bei Raumtemperatur statt, die Abscheidedauer betrug 10 min pro Potentialschritt. In diesem Experiment wurden die Elektroden nach jedem Elektrolyseschritt mit deion. Wasser gewaschen, um einen erhöhten  $\gamma$ -Untergrund durch verschleppte Elektrolytlösung zu verhindern.

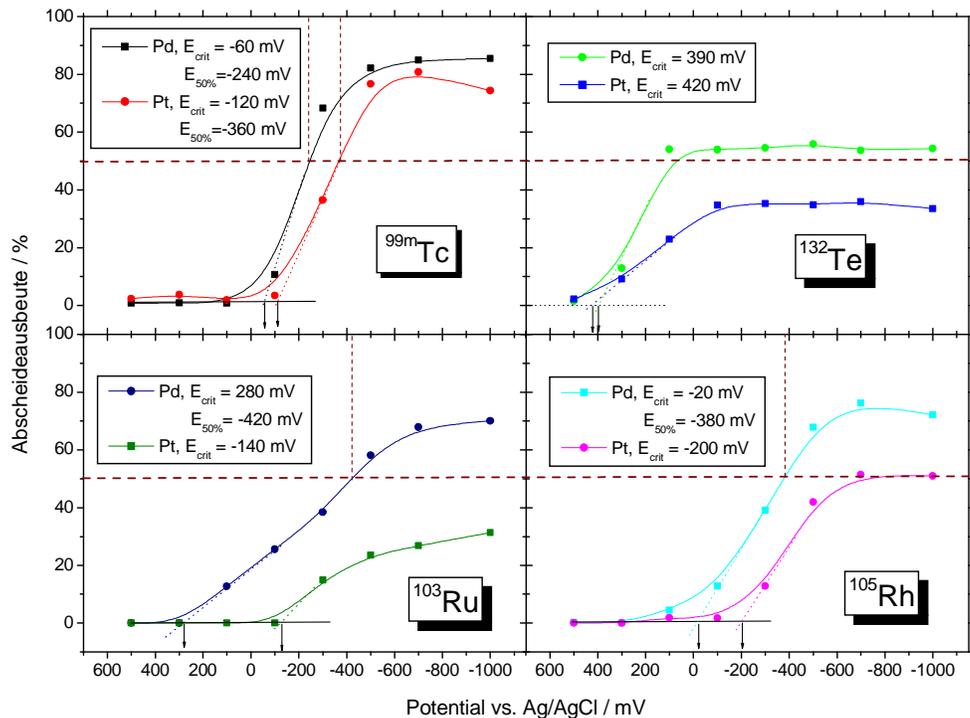


Abbildung 71: Abscheideausbeute als Funktion des Elektrodenpotentials für die Abscheidung von Spaltprodukten mit Halbwertszeiten im Bereich von Stunden und Tagen an Pd und Pt Elektroden aus 0,1 M HCl.

Abbildung 71 zeigt die Abscheideausbeute als Funktion des Potentials für elektrochemisch abgeschiedenen Spaltprodukte. Die Ergebnisse für  $^{99m}\text{Tc}$  aus dem Spaltproduktgemisch ähneln denen mit dem aus dem  $^{99}\text{Mo}$ -Generator gewonnenen Isotop. Die in beiden Versuchen ermittelten charakteristischen Potentiale für die Abscheidung an Pd aus 0,1 M HCl ( $E_{crit} = -60$  mV bzw.  $-25$  mV und  $E_{50\%} = -350$  mV bzw.  $-240$  mV) geben einem ein Gefühl für den Fehler der Methode (vgl. auch Abbildung 64). Die maximale Abscheidung an Pd ist etwas größer als die an Pt.

Die Abscheidung von  $^{132}\text{Te}$  setzt schon bei sehr positiven Potentialen im Bereich von 400 mV ein und damit früher als die von Se ( $E_{crit} = 180$  mV, Kapitel 5.2). Die maximale Abscheidung an Pd beträgt lediglich 55 % und an Pt 35 %. Bei Se wurde ebenfalls eine unvollständige Abscheidung beobachtet.  $\gamma$ -Messungen von Gegenelektrode und Elektrolytlösung nach der Elektrolyse zeigten, dass die restliche Aktivität nicht an der Gegenelektrode abgeschieden wurden, sondern in der Elektrolytlösung verblieben.

Die Abscheidung von  $^{103}\text{Ru}$  an Pd beginnt bei rund 400 mV positiveren Potentialen als an Pt. Die Abscheidung nimmt jedoch mit zunehmend negativerem Potential nur langsam zu. Bei Pd kann für ein Potential von  $-1000$  mV eine maximale Abscheidung von rund 70% erreicht werden. Der Rest der Aktivität verbleibt in der Elektrolytlösung.

Die Abscheidung von  $^{105}\text{Rh}$  an Pd setzt ebenfalls früher ein als die an Pt (ca. 200 mV). Die Anstiege der Abscheidekurven sind steiler als bei Ru, jedoch ist auch die maximale

Abscheidung von Rh nicht vollständig (rund 75 % an Pd). Auch hier ist die restliche Aktivität in der Elektrolytlösung zu finden.

Viele der in der Spaltproduktlösung enthaltenen Nuklide wurden selbst bei sehr negativen Potentialen überhaupt nicht abgeschieden. Die Nuklide  $^{143}\text{Ce}$  (zwischen 1 und 10 %) und  $^{97}\text{Zr}$  wurden jedoch nachgewiesen (1 bis 20 %). Diese Nuklide adsorbieren unabhängig vom Potential an die Elektroden und sind nicht abwaschbar. Dieses Verhalten wurde im Rahmen der Strahlzeitexperimente ebenfalls für das Element Sc beobachtet (Kapitel 5.7.2).

### 3.7 Elektrochemische Experimente mit $^{212}\text{Bi}$

Der  $E^0$ -Wert für  $\text{Bi}/\text{Bi}^{3+}$  ist 121 mV (vs. Ag/AgCl) [Holleman95]. In der Literatur sind eine Reihe von Verfahren zur Abscheidung von Tracermengen an Bi beschreiben, einen Überblick bis 1973 gibt [Bhtaki77]. Bi kann aus heißer Lösung über spontane Elektrodeposition an Ni abgetrennt werden [Helmkamp78, Ehinger85]. Kritische Potentialmessungen für Bi wurden durchgeführt, wobei die Werte für Au-Elektroden in verschiedenen Arbeiten zwischen -250 und -50 mV (vs. Ag/AgCl) liegen (Übersicht in [Eichler00b]).

#### Herstellung des Tracers

$^{212}\text{Bi}$  (Halbwertszeit 60,6 h) ist als Tochterprodukt in einer Lösung von  $^{212}\text{Pb}$  vorhanden und kann nach Abtrennung für Experimente eingesetzt werden. Es besitzt eine ausreichend intensive  $\gamma$ -Linie bei 727 keV. Bi und Pb können über eine Kationenaustauschersäule aus 0,5 M HCl von einander getrennt werden. Pb verbleibt auf der Säule, während Bi als Chlorokomplex eluiert wird.

Der Kationenaustauscher Dowex 50x8 (Korngröße 100-200 mesh) wurde in eine Kunststoffsäule (Durchmesser 8 mm, Füllhöhe 1,5 cm) gefüllt und mit 0,5 M HCl konditioniert. Eine nach Kapitel 3.1 gewonnene  $^{212}\text{Pb}$ -Lösung in 0,5 M HCl wurde aufgegeben, anschließend wurde mit 0,5 M HCl bei einer Tropfgeschwindigkeit von 1 Tropfen pro Sekunde eluiert. Abbildung 72 zeigt, dass die Elution schon nach wenigen ml vollständig ist. Im  $\gamma$ -Spektrum des Eluats ist kein  $^{212}\text{Pb}$  mehr nachweisbar. Neben  $^{212}\text{Bi}$  ist das Tochternuklid  $^{208}\text{Tl}$  mit seiner  $\gamma$ -Linie bei 584 keV ebenfalls vorhanden. Das Eluat wurde zur Trockene eingedampft und dann in 0,1 M HCl aufgenommen.

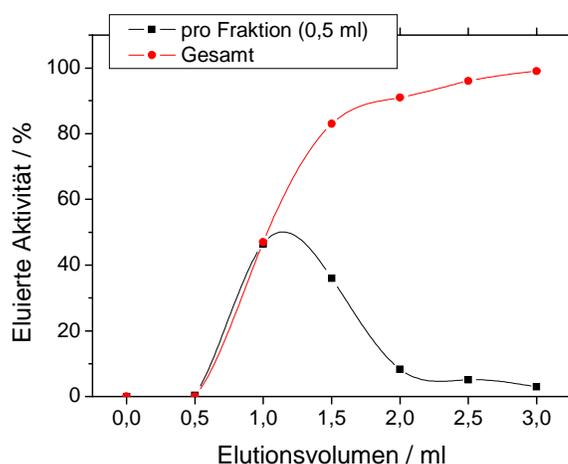


Abbildung 72: Elution von  $^{212}\text{Bi}$  von einem mit  $^{212}\text{Pb}$  beladenen Kationenaustauscher Dowex 50x8 mit 0,5 M HCl.

## Potentialkurven

Zur Messung der Potentialkurven wurde Elektrolysezelle Nr. 8 eingesetzt. Der Elektrolyt war 0,1 M HCl. Bei jedem Potential wurde für 10 min elektrolysiert, dann erfolgte die  $\gamma$ -Messung ohne ein Abspülen der Elektroden, danach wurde die Elektrolyse fortgesetzt. Da die Halbwertszeit von  $^{212}\text{Bi}$  relativ kurz im Vergleich zur Experimentdauer ist, wurde als Messzeit 60 s gewählt, um die erforderliche Zerfallskorrektur klein zu halten. Der große Fehler der auf Grund der niedrigen Zählraten zustande kam, wurde dafür in Kauf genommen.

Abbildung 73 zeigt die Potentialkurven für die Abscheidung von  $^{212}\text{Bi}$  an verschiedenen Elektrodenmaterialien. Man sieht, dass die Abscheidung an Ni wie erwartet spontan verläuft. Für die Abscheidung an Cu und Pd werden S-förmige Potentialkurven erhalten, das kritische Potential der Abscheidung an Pd ist um 470 mV größer als für die Abscheidung an Cu. Die versehentlich durchgeführte Abscheidung an Ag ist erwartungsgemäß unvollständig, da sich an den Elektrodenoberflächen ein Überzug von AgCl bildet. Für die Abscheidung an Au und Pt werden langsam ansteigende Potentialkurven erhalten, bei denen kein exaktes kritisches Potential ermittelt werden kann. Der grobe Wert für Au ist mit +250 mV im Vergleich zur Literatur sehr hoch, zieht man jedoch den  $E_{50\%}$ -Wert von -240 mV heran, ist die Übereinstimmung wieder gegeben. Für die Abscheidung von Bi sollte daher entweder Ni oder Pd bei ausreichend negativem Potential verwendet werden.

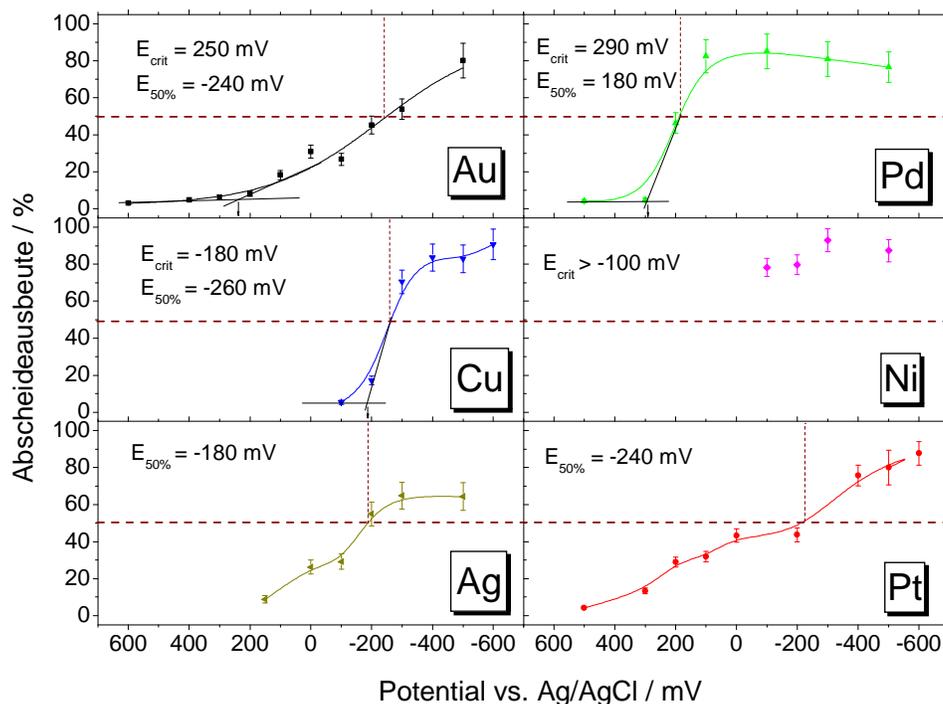


Abbildung 73: Potentialkurven für die Abscheidung von  $^{212}\text{Bi}$  aus 0,1 M HCl an verschiedenen Elektrodenmaterialien.

### Abscheidegeschwindigkeit

Für Experimente zur Abscheidegeschwindigkeit wurden Pd und Ni-Elektroden eingesetzt. Für die Abscheidung an Pd wurde ein Potential von -500 mV gewählt, die Abscheidung an Ni erfolgte stromlos, d.h. beim Ruhepotential. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und im Falle des Ni zusätzlich bei 75 °C. Bei den Experimenten bei Raumtemperatur wurde die Elektrolyse nach jeder Messung mit dem gleichen Satz Elektroden fortgeführt. Die Messzeit war in diesem Fall maximal 120 s. Bei dem bei erhöhter Temperatur durchgeführten Experiment wurden für jeden Messpunkt neue Ni-Elektroden eingesetzt. Diese wurden nach einer 10-minütigen Abklingzeit für 20 min gemessen. Nun war eine Auswertung über die intensivere 584 keV-Linie des Tochterkerns  $^{208}\text{Tl}$  möglich.

Abbildung 74 zeigt die Grafik zur Bestimmung der Abscheidegeschwindigkeit. Der Fit an die Messpunkte für die Abscheidung an Ni bei Raumtemperatur liefert einen  $t_{50\%}$ -Wert von  $35 \pm 2$  s. Die Messpunkte für die Abscheidung an Pd liegen ebenfalls nahe an dieser Geraden. Die Art des Elektrodenmaterials spielt offensichtlich keine große Rolle für die Größe der Abscheidegeschwindigkeit, solange das Potential ausreichend negativ ist. Durch Temperaturerhöhung kann der  $t_{50\%}$ -Wert auf etwa 11 s reduziert werden.

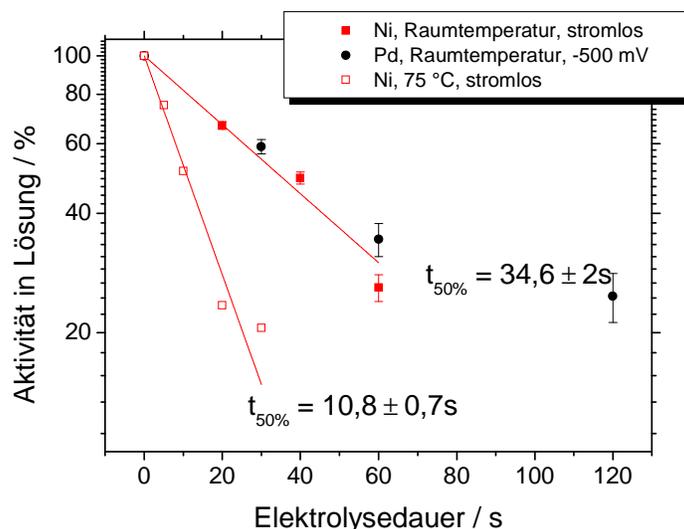


Abbildung 74: Ermittlung der Abscheidegeschwindigkeit für die Abscheidung von Bi an Pd (bei -500 mV) und Ni (stromlos) aus 0,1 M HCl bei Raumtemperatur (Ni und Pd) und bei 75 °C (Ni).

### 3.8 Elektrochemische Experimente mit $^{208}\text{Tl}$

Für  $\text{Tl}/\text{Tl}^+$  findet sich in der Literatur ein Standardelektrodenpotential von -530 mV, während der Wert für  $\text{Tl}/\text{Tl}^{3+}$  mit 524 mV (alle gegen Ag/AgCl) angegeben wird [Hollemann95]. Mit cyclovoltammetrischen Methoden wurde eine Unterpotentialabscheidung von  $\text{Tl}^+$  an Ag(111) aus 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei einem gegenüber dem Abscheidpotential der Bulkmenge um 240 mV positiveren Potential beobachtet. Das UPD-Potential betrug -470 mV (vs. Ag/AgCl) [Toney90]. Unter Verwendung polykristalliner Goldelektroden wurde eine Unterpotentialverschiebung von +680 mV (Elektrolyt 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH 3), bei Cu von +330 mV (1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) [Kolb74] beobachtet.

### Herstellung des Tracers

Das Isotop  $^{208}\text{Tl}$  mit einer Halbwertszeit von 3,05 min entsteht durch  $\alpha$ -Zerfall aus  $^{212}\text{Bi}$ . Man kann  $^{212}\text{Bi}$  und  $^{208}\text{Tl}$ -Lösung unter Verwendung von Anionenaustauschern voneinander trennen [Korkisch89]. Man nutzt hierbei aus, dass  $\text{Bi}^{3+}$  in HCl anionische Chlorokomplexe bildet, während Tl als einwertiges Kation vorliegt.

$^{212}\text{Bi}$  wurde von einer mit  $^{212}\text{Pb}$  beladenen Kationenaustauschersäule ähnlich wie in Kapitel 0 beschrieben, abgemolken. Da die elektrochemischen Experimente der Vergleichbarkeit halber in 0,1 M HCl ausgeführt werden sollten, wurde die Konzentration der zur Elution verwendeten HCl von 0,5 M auf 0,1 M reduziert. Die Trennung funktionierte mit diesem Elutionsmittel etwas schlechter, aber dennoch ausreichend gut. Da  $^{208}\text{Tl}$  sehr kurzlebig ist, mussten alle unnötigen Arbeitsschritte vermieden werden, um Zeit zu sparen. Die Verwendung von 0,1 M HCl erlaubte ein sofortiges Einsetzen der Tl-Lösung ohne weitere Eindampfschritte.

Das Eluat wurde auf eine mit 0,1 M HCl vorkonditionierte Anionenaustauschersäule (Durchmesser 8 mm, Füllhöhe 15 mm) aufgegeben. Als Austauscher wurde DOWEX 1x8, 100-200 mesh verwendet. Von dieser Säule konnte  $^{208}\text{Tl}$  mit 0,1 M HCl abgemolken werden. Wegen der kurzen Halbwertszeit wurde das Elutionsmittel mit einer Spritze in wenigen Sekunden über die Säule gedrückt. Mit nur einem ml Elutionsmittel konnte bereits eine ausreichend große  $^{208}\text{Tl}$ -Aktivität erhalten werden, die direkt für Experimente zur Verfügung stand. Da  $\text{Tl}^{3+}$  ebenfalls als Chlorokomplex auf der Säule zurückgehalten wird, war sicher, dass es sich bei der Tl-Spezies um  $\text{Tl}^+$  handelte.

### Potentialkurven

In den Versuchen mit längerlebigen Nukliden wurde jeweils eine Stammlösung hergestellt, aus der ein definiertes Volumen für die Herstellung eines Standardpräparates entnommen wurde. Die ermittelten Zählraten wurden dann alle auf den gleichen Zeitpunkt halbwertszeitkorrigiert. Diese Vorgehensweise war mit einem solch kurzlebigen Isotop nur bei sehr schnellen Versuchsreihen wie bei der Messung der Abscheidegeschwindigkeit möglich. Zur Messung der Potentialkurven musste anders vorgegangen werden. Für jedes Einzelexperiment (für jedes Potential) wurde eine frische  $^{208}\text{Tl}$ -Lösung hergestellt. Das Volumen der Lösung betrug etwas mehr als 1 ml. Diese Lösung wurde  $\gamma$ -spektrometrisch vermessen. Dann wurde das Abscheideexperiment in Zelle 8 durchgeführt, wobei diesmal als Abscheidedauer 5 min gewählt wurde. Anschließend wurden die Elektroden gemessen. Die Messzeiten betragen jeweils 60 s. Die Zählrate der Messung der Elektroden wurde auf den Zeitpunkt der Messung der Lösung halbwertszeitkorrigiert. Um aus den ermittelten Zählraten die prozentuale Abscheidung zu errechnen, musste noch ein Geometriefaktor eingerechnet werden. Hierfür wurde 1,1 ml Lösung in definierter Geometrie gemessen, dann ein Aliquot auf einen Glasfaserfilter pipettiert und erneut gemessen. Der Geometriefaktor errechnet sich nach Halbwertszeitkorrektur aus den Zählraten der beiden Messungen.

Auf diese Art wurde die in Abbildung 75 dargestellte Potentialkurve für die Abscheidung von  $^{208}\text{Tl}^+$  an Pd aus 0,1 M HCl ermittelt. Die Abscheidung beträgt schon bei 500 mV mehr als 10 %, es kann daher kein kritisches Potential ermittelt werden. Als  $E_{50\%}$  - Wert kann ein Potential von 250 mV abgeschätzt werden. Diese Ergebnisse sprechen für eine sehr starke Unterpotentialabscheidung von Tl an Pd.

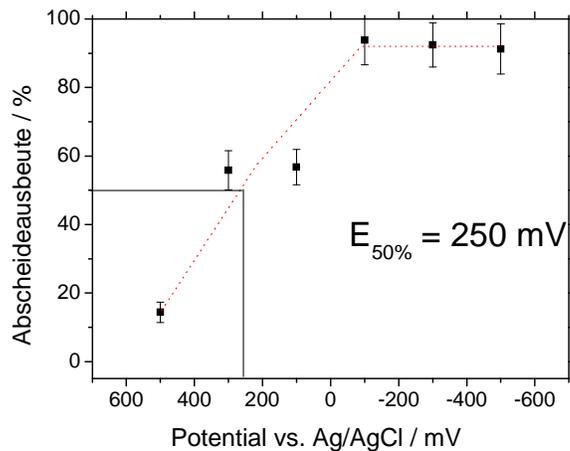


Abbildung 75: Potentialkurve für die Abscheidung von Tl an Pd aus 0,1 M HCl

### Abscheidengeschwindigkeit

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Abscheidung von Tl an Pd aus 0,1 M HCl wurde Zelle 8 eingesetzt. Die erste Versuchsreihe wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. 1 ml  $^{208}\text{Tl}$ -Lösung in 0,1 M HCl wurde wie oben beschrieben hergestellt und gemessen. Dann wurde die Lösung komplett in die Elektrolysezelle überführt und die Elektrolyse bei -500 mV gestartet. Die Elektroden wurden nach definierten Zeiten entnommen und gemessen, anschließend wurde weiter elektrolysiert. Die Zählraten wurden halbwertzeitkorrigiert. Für eine weitere Versuchsreihe bei 80°C wurde für jedes Einzelexperiment eine frische Tl-Lösung eingesetzt. Die Auswertung erfolgte wie soeben beschrieben. In Abbildung 76 ist die Aktivität in Lösung gegen die Elektrolysedauer aufgetragen. Die  $t_{50\%}$  - Werte liegen in der üblichen Größenordnung, das Erwärmen der Lösung verdreifacht die Abscheidengeschwindigkeit.

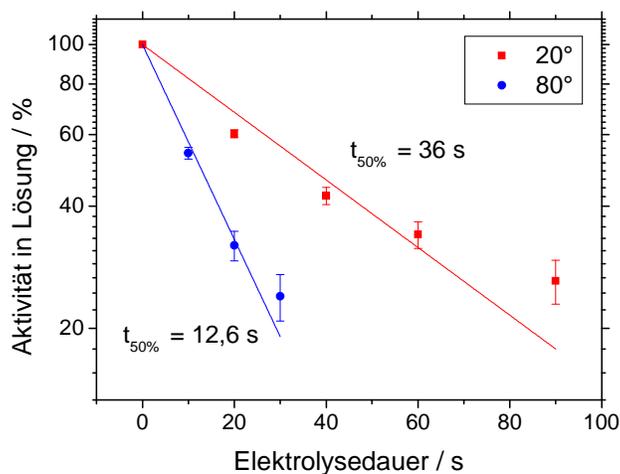


Abbildung 76: Ermittlung der Abscheidengeschwindigkeit für die Abscheidung von Tl an Pd aus 0,1 M HCl bei -500 mV.

### 3.9 Elektrochemische Experimente mit $^{197g}\text{Pt}$ und $^{199}\text{Au}$

Gold und Platin gehören zu den edelsten Metallen überhaupt. Die Standardelektrodenpotentiale für die in HCl vorliegenden Chlorokomplexe lauten für  $\text{PtCl}_4^{2-}/\text{PtCl}_6^{2-}$  530 mV und für  $\text{Pt}/\text{PtCl}_4^{2-}$  562 mV (vs. Ag/AgI), bei  $\text{AuCl}_2^-/\text{AuCl}_4^-$  730 mV und  $\text{Au}/\text{AuCl}_2^-$  958 mV [Hollemann95].

#### Herstellung der Tracer

Zur Herstellung von radioaktivem Pt wurden wenige mg metallisches Pt im Triga-Reaktor Mainz für 6 h im Karussell (Neutronenfluss:  $7 \cdot 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) bzw. im Zentralen Bestrahlungsrohr (Neutronenfluss:  $4,2 \cdot 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) bestrahlt. Es entstanden die beiden Pt-Isotope  $^{197g}\text{Pt}$  (Halbwertszeit 18,3 h) und  $^{199}\text{Pt}$  (Halbwertszeit 30,8 min), wobei das kurzlebige  $^{199}\text{Pt}$  während der Messung und in der Zeit nach Bestrahlungsende vollständig in das Isotop  $^{199}\text{Au}$  (Halbwertszeit 3,1 d) zerfiel.  $^{197g}\text{Pt}$  hat eine  $\gamma$ -Linie bei 77 keV,  $^{199}\text{Au}$  bei 158 keV. Mit der vorliegenden Lösung war es also möglich, die elektrochemischen Eigenschaften von Gold und Platin in einem Experiment zu untersuchen.

Das Pt-Metall wurde durch mehrstündiges Kochen in Königswasser gelöst. Pt bildet dabei den stabilen Hexachloroplatinat(IV)-Komplex, Au liegt als Tetrachloraurat(III) vor. Die Lösung wurde eingedampft, in HCl aufgenommen und verdünnt. Die Konzentration an inaktivem Pt in der resultierenden Stammlösung war 100 mg/l in 0,1 M HCl. Für die Versuche wurden pro Elektrolyse 10  $\mu\text{l}$  der Lösung zugesetzt, bei vollständiger Abscheidung auf Elektroden mit einer völlig glatten, benetzten Oberfläche von 2,6  $\text{cm}^2$  entspricht dies einer maximalen Bedeckung von 70 %. Durch Rauigkeit der Elektrodenoberfläche kann jedoch von einem deutlich kleineren Wert ausgegangen werden.

#### Potentialkurven

Es wurde die Abscheidung von Pt und Au für das System Ni/0,1M HCl untersucht. Abbildung 77 zeigt, dass die Abscheidung von Pt mit negativer werdendem Potential nur sehr langsam zunimmt, was sich in dem niedrigen  $E_{50\%}$ -Wert von -165 mV widerspiegelt. Die Abscheidung von Gold bleibt sogar unvollständig und erreicht kaum mehr als 50 %. Es scheint, dass die Zerstörung der Chlorokomplexe beider Elemente relativ schwierig ist.

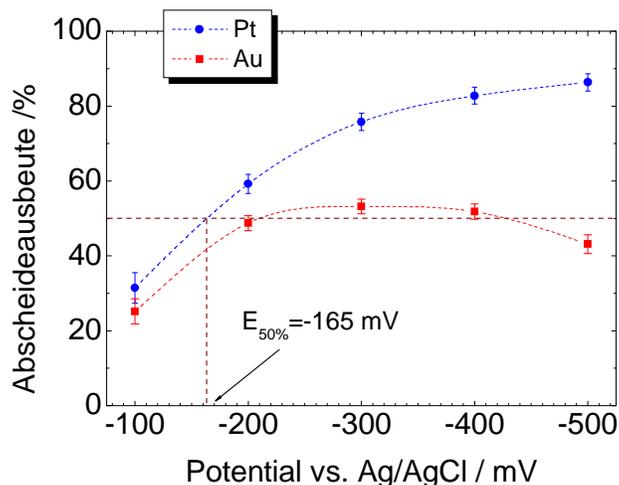


Abbildung 77: Auftragung der Abscheidung von  $^{197g}\text{Pt}$  und  $^{199}\text{Au}$  an Ni aus 0,1 M HCl gegen das angelegte Potential.

### Abscheidengeschwindigkeit

Es wurde die Abscheidung aus 0,1 M HCl an Ni bei Raumtemperatur und 70 °C untersucht. Das angelegte Potential war -500 mV. Da die Messzeiten mit 10 min recht lange sein mussten, wurde für jeden Messpunkt ein neuer Satz Elektroden verwendet. Da jede Elektrode minimal unterschiedlich ist (leichte Krümmungen etc.) kann die Abscheidengeschwindigkeit durch andere als die untersuchten Parameter beeinflusst werden (z.B. leicht unterschiedliche Nernst'sche Diffusionsschichtdicken). Das bedeutet, dass die Messwerte einer Messreihe im Vergleich mit den übrigen Messungen stärker streuen. Die Abscheidecharakteristik von  $^{199}\text{Au}$  zeigt Abbildung 78. Bei Raumtemperatur ist die Abscheidung unvollständig. Dieser Befund wurde bereits in der Potentialkurve (Abbildung 77) erhalten. Die maximal abgeschiedene Aktivität war hier 55 %. Bei einer Temperaturerhöhung auf 70° ist die Abscheidung mit maximal 65% etwas besser, auch wird das Maximum früher erreicht. Die Aussagekraft der numerisch aus den ersten Werten ermittelten  $t_{50\%}$  - Werte kann hier nur qualitativ sein.

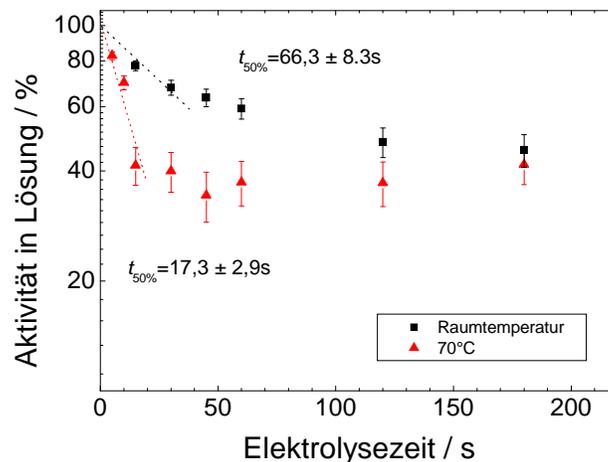


Abbildung 78: Geschwindigkeit der Abscheidung von  $^{199}\text{Au}$  an Ni-Elektroden aus 0,1 M HCl bei Raumtemperatur und 70 °C bei einem Potential von - 500 mV (vs. Ag/AgCl).

Betrachtet man die Abscheidung von Pt, erhält man ein etwas anderes Bild. Die Abscheidung ist stärker, die erreichten Werte für  $t_{50\%}$  sind mit 52 s (Raumtemperatur) und 14 s (70 °C) akzeptabel.

Zu Bestimmung des Haftverhaltens von Au und Pt wurde eine 5-minütige Elektrolyse durchgeführt. Die Elektroden wurden gemessen, dann gewaschen und erneut gemessen. Bei Au verblieben  $76 \pm 2$  % auf der Elektrode, bei Pt waren es  $72 \pm 3$  %. Es werden rund 25 % der anhaftenden Aktivität durch Waschen wieder entfernt.

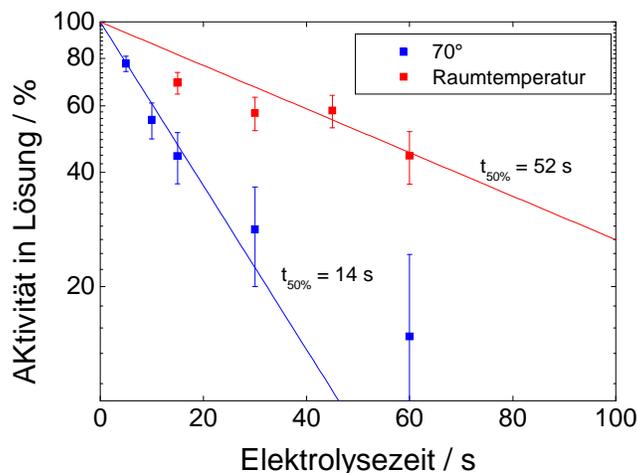


Abbildung 79: Geschwindigkeit der Abscheidung von  $^{197}\text{Pt}$  an Ni-Elektroden aus 0,1 M HCl bei Raumtemperatur und 70° bei einem Potential von - 500 mV (vs. Ag/AgCl).

### 3.10 Elektrochemische Experimente mit $^{210}\text{Po}$

Das Standardelektrodenpotential für das System  $\text{Po}/\text{Po}^{2+}$  beträgt 454 mV, für  $\text{Po}/\text{PoO}_2$  528 mV. Die Literatur zur Elektrodeposition von Po ist sehr umfangreich. Eine Übersicht findet sich in [Gmelin90]. Systematische Experimente zur spontanen Abscheidung wurden durchgeführt [Rieth04]. Es zeigte sich, dass Po auf einer Reihe von Metallen, darunter Ag, Cu und Ni spontan abgeschieden wird. Die Abscheidung auf Ni wurde als analytisches Verfahren zur Bestimmung von  $^{210}\text{Po}$  eingesetzt [Helmkamp.78]. Das kritische Potential für die Abscheidung von Po an Au aus 0,1 M  $\text{HNO}_3$  beträgt + 370 mV (vs. SCE) für die kathodische Abscheidung, für die anodische Abscheidung werden +1120 mV angegeben. Das kritische Potential variiert leicht mit Änderung des Elektrolyten, die Form der Abscheidungskurven stärker [Joliot30].

#### Herstellung des Tracers

Für die Herstellung eines trägerfreien Po-Tracers wurden 20 mg natürliches  $^{209}\text{Bi}$  im Karussell des Triga Mainz für 6 h bei einem Neutronenfluss von  $7 \cdot 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  bestrahlt. Hierbei wurden rund 20 kBq  $^{210}\text{Bi}$  erzeugt. Dieses zerfällt mit einer Halbwertszeit von 5 Tagen in den reinen  $\alpha$ -Strahler  $^{210}\text{Po}$  (Halbwertszeit 138 d) mit einer  $\alpha$ -Linie bei 5,30 MeV. Nach einer Wartezeit von 2 Monaten war die Bi-Aktivität vollständig zerfallen. Die zu diesem Zeitpunkt zur Verfügung stehende  $^{210}\text{Po}$ -Aktivität betrug rund 600 Bq.

Zur Herstellung einer trägerfreien Po-Lösung musste das inaktive Bi abgetrennt werden. Hierzu wurde eine Vorschrift von Rieth [Rieth04] verwendet. Rieth trennte Po von Bi in Anlehnung an eine Vorschrift von Korkisch [Korkisch89] durch Anionenaustausch. Das bestrahlte Bi wurde in Königswasser gelöst, zweimal mit konzentrierter HCl abgeraucht und in konzentrierter HCl aufgenommen. Der stark basischen Anionenaustauscher Biorad AG MP-1 (100-200 mesh) wurde in eine Kunststoffsäule (Durchmesser 13 mm, Füllhöhe, 50 mm) gegeben und mit HCl vorkonditioniert. Die Lösung wurde aufgegeben und Bi mit 100 ml konzentrierter HCl als Chlorokomplex von der Säule eluiert. Po bleibt unter diesen Bedingungen auf der Säule. Anschließend wurde Po mit 200 ml halbkonzentrierter  $\text{HNO}_3$  eluiert. Über die Gelbfärbung mit Thioharnstoff konnte im Eluat noch Bi nachgewiesen

werden, vermutlich war die Elution zu schnell durchgeführt worden. Das Eluat wurde abgeraucht und erneut in konzentrierter HCl aufgenommen. Es erfolgte eine weitere Trennung, diesmal auf DOWEX 1x4 (100-200 mesh). Dieser Ionenaustauscher wurde ebenfalls in eine Kunststoffsäule (Durchmesser 8 mm, Füllhöhe 30 mm) gegeben und mit HCl konditioniert. Die Trennung wurde wie oben beschrieben durchgeführt, diesmal wurde auf eine langsame Tropfenfolge von ca. 1 Tropfen pro Sekunde geachtet. Das Eluat wurde zur Trockene eingedampft und in 0,1 M HCl aufgenommen. In der Lösung war kein Bi mehr nachweisbar.

Als Standard wurde 100 µl der Po-Lösung auf einem Ni-Blech eingedampft. Für die Messungen wurde jeweils 50-100 µl der Lösung eingesetzt. Die Elektrodeposition wurde in der Elektrolysezelle Version 2 aus 0,1 M HCl durchgeführt. Es wurden für jeden Teilversuch frische Elektroden eingesetzt. Die Elektroden wurden nach der Elektrolyse aus der Zelle entnommen, mit einem Wischtuch getrocknet und für 20 min im  $\alpha$ -Detektor gemessen.

Anders als in früheren Versuchen kam es leider zu einer teilweisen Abscheidung auf den Elektrodenrückseiten. Die in 9 Stichproben gemessene Aktivität auf den Elektrodenrückseiten betrug 21-34 % der insgesamt abgeschiedenen Menge. Eine Überprüfung der Zelle ergab, dass die Flachdichtungen nach dem Einsatz in der November-Strahlzeit 2005 nicht mehr ganz exakt saßen, so dass ein Eindringen des Elektrolyten hinter die Elektroden möglich wurde, außerdem hatte die Teflonfolie zwischen Elektrode und Heizung ein kleines Loch, durch das Elektrolyt aus dem System verloren ging. Als Konsequenz hiervon kann man aus der Auswertung der Messungen keine quantitativen Aussagen erhalten. Unter diesem Aspekt sind die folgenden Ausführungen zu sehen.

Für die spontane Abscheidung an Ni wurde das Abscheideverhalten als Funktion der Zeit untersucht (Abbildung 80). In heißer Lösung erfolgt die Abscheidung schneller. Beide Kurven sind auf Grund der oben beschriebenen Probleme viel zu flach.

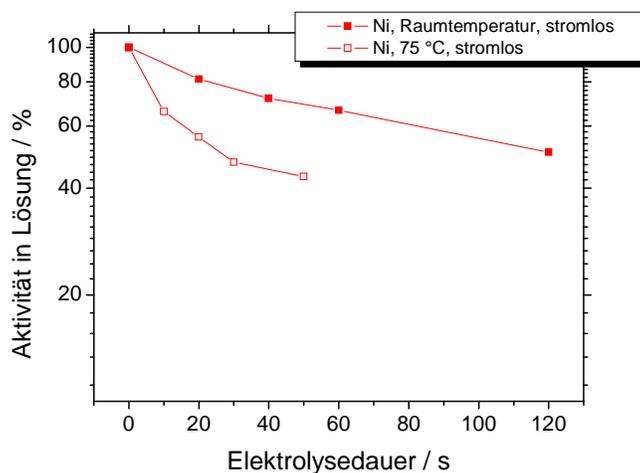


Abbildung 80: Elektrodeposition von Po an Ni aus 0,1 M HCl als Funktion der Zeit. Die Kurven sind auf Grund von Verlusten an Aktivität während des Experiments zu flach.

Es wurde die Abscheidung von Po an verschiedenen Elektrodenmaterialien untersucht. Die Elektroden wurden für 10 min bei dem entsprechenden Potential in der Zelle belassen. Für Cu und Ag wurde die Abscheidung beim Ruhepotential durchgeführt. Die Abscheidung

an Pd und Ni darüber hinaus noch bei negativer werdenden Potentialen untersucht. Abbildung 81 zeigt, dass Po bereits beim Ruhepotential an allen untersuchten Elektrodenmaterialien abgeschieden wird.

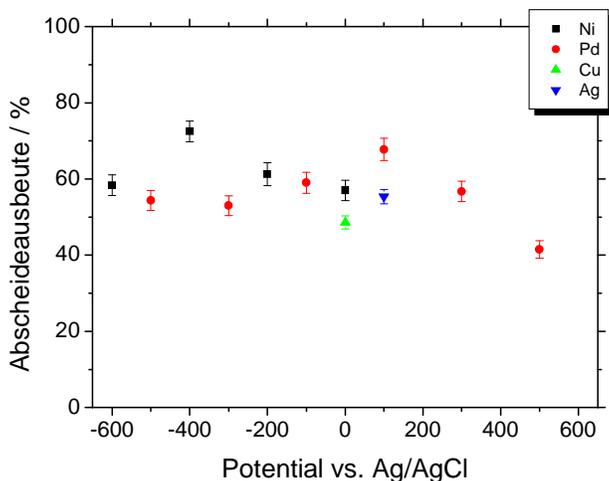


Abbildung 81: Abscheidung von Po an verschiedenen Elektrodenmaterialien aus 0,1 M HCl. Die Ausbeuten sind auf Grund von Verlusten zu niedrig.

Insgesamt konnte die bekannte Eigenschaft von Po, sich spontan an eine Reihe von Materialien abzuscheiden, bestätigt werden. Die Geschwindigkeit der Abscheidung liegt vermutlich in der gleichen Größenordnung wie z.B. bei Bi oder Pb. Das Verhalten von Po ist jedoch nicht nur als Homologes von Element 116 interessant. Einige Po-Isotope treten als Transferprodukt in Kernreaktionen mit Actinidentargets mit Pb-Verunreinigungen auf und führen durch ähnlich hohe  $\alpha$ -Energien wie die schwersten Elemente zu großen Störungen der Auswertung. Ein elektrochemisches Experiment würde Po-Isotope, die in Lösung gelangt sind, mit großer Wahrscheinlichkeit erfassen. Um Po aus dem Gasjet-Strom zu entfernen muss dann ein Separator wie z. B. TASCAs zum Einsatz kommen (mehr dazu in Kapitel 7).

## 4 Cyclovoltammetrische Experimente

In einem Cyclovoltammogramm ist die Unterpotentialabscheidung durch einen Strompeak sichtbar, der bei der Abscheidung bzw. Auflösung der ersten Monolage auf der Elektrode auftritt und gegenüber dem Peak der Abscheidung der Hauptmenge (Bulk) positiv verschoben ist. Die eingesetzte Metallkonzentration liegt dabei im mmol-Bereich. Die bei positiveren Potentialen stattfindende Abscheidung der ersten Monolage aus einer Lösung mit hohem Gehalt hat also ebenso wie die ab dem kritischen Potential einsetzende Abscheidung von Radiotraceren ihre Ursache in der Wechselwirkung des abzuschcheidenden Elementes mit dem Elektrodenmaterial (siehe Kapitel 2.1.3).

Tatsächlich ist die cylovoltammetrische Ermittlung von Unterpotentialverschiebungen sehr viel weiter verbreitet als die radiochemische Messung von kritischen Potentialen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen sind den in elektrochemischen Speziallabors durchgeführten um einiges unterlegen. Für exakte Messungen sind spezielle elektrolytische Zellen erforderlich, dazu eine sensitive und gut abgeschirmte Elektronik. Die Elektroden sind in der Regel hochglanzpoliert. Da der Verlauf der Strom-Spannungskurve von der

Kristallstruktur abhängig ist, werden in der Regel Elektroden mit definierte kristallinen Oberflächen eingesetzt. Die resultierenden Peaks sind dann normalerweise viel schärfer.

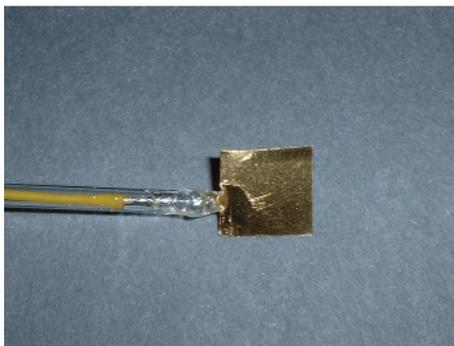


Abbildung 82: Polykristalline Goldelektrode mit einer Fläche von 2 cm<sup>2</sup> für den Einsatz in der Cyclovoltammetrie.

Bei den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit kamen polykristalline Elektroden mit einer Fläche von 2 cm<sup>2</sup> zum Einsatz. Die Elektroden wurden aus einer Folie des entsprechenden Metalls der Dicke 50 oder 100 µm zurechtgeschnitten. An die Elektrode wurde ein Draht gelötet, der durch ein Glasröhrchen geführt wurde. Die mit dem Draht verbundene Metallfolie wurde unter Verwendung von Epoxidharz in das Glasröhrchen eingegossen. Abbildung 82 zeigt eine solche Elektrode.

Als Potentiostat kam ein Gerät vom Typ M-Lab 100 der Firma Bank mit der Auswertesoftware MLabSCi Version 8 zur Anwendung. Als elektrolytische Zelle wurde eine einfache elektrochemische Standardzelle mit einem Fassungsvermögen von 50 ml eingesetzt. An der Oberseite hatte diese Zelle Normschliff-Eingänge für bis zu 5 Elektroden. Die verwendete Ag/AgCl-Referenzelektrode vom Typ DriRef5 mit einem 5 mm breiten Elektrodenschaft aus Isoplast wurde von der Firma World Precision Instruments beschafft. Auf die Verwendung einer Haber-Luggin-Kapillare wurde verzichtet. Als Gegenelektrode wurde ein Pt-Draht verwendet. Dieser wurde in ein separates Kompartiment eingebaut, das unten mit einer Glasfritte versehen war. Dies verhinderte eine Reaktion des zu untersuchenden Metallions an der Gegenelektrode und einen damit verbundenen Stromfluss. An einen weiteren Eingang wurde eine Stickstoffzufuhr angeschlossen, um die Lösung von Sauerstoff befreien zu können. Die Arbeitselektrode wurde mittig in das Gefäß eingeführt.

Die Arbeitselektroden wurden vor der Verwendung mit Säure gereinigt und dann durch einen schnellen (1000 mV/s) mehrmaligen Potentialsweep von negativen zu positiven Potentialen und zurück elektrochemisch poliert. Als Elektrolyt wurde 0,1 M HClO<sub>4</sub> verwendet, welcher in elektrochemischen Arbeiten weite Anwendung findet. Das eingesetzte Volumen betrug 25 ml. Die Befreiung der Lösung von Sauerstoff durch Einleiten von Stickstoff erwies sich zumindest für die hier durchgeführten Experimente von untergeordneter Bedeutung, da sich die Form der Cyclovoltammogramme nicht wesentlich änderte. Die Experimente wurden mit Pb durchgeführt.

Zunächst wurde ein Blindwert mit reiner Elektrolytlösung aufgenommen. Das Potential wurde mit 10 mV/s geändert. Die Potentialgrenzen wurden an das verwendete Elektrodenmaterial angepasst und reichten vom Ruhepotential bis etwa -700 mV. Nach der Messung des Blindwertes wurde der Lösung 50 µl einer Pb<sup>2+</sup>-Lösung zugegeben, was in einer

Konzentration von  $10^{-4}$  M resultierte. Die Lösung wurde gerührt, dann wurde erneut gemessen. In manchen Versuchen wurde die Konzentration an Pb weiter erhöht.

In Abbildung 83 ist das Cyclovoltammogramm der Abscheidung von Pb an Ag gezeigt. Der kathodische Potentialscan beginnt bei +100 mV. Zunächst kann die Abscheidung der Monolage beobachtet werden, dann erfolgt die Abscheidung der Bulk-Menge. Ein immer negativer werdender Strom ist durch die immer stärkere Bildung von Wasserstoff verursacht. In der Abbildung ist schön zu erkennen, dass sich die Peakhöhe der Auflösung der Monolage bei Erhöhung der Konzentration nicht ändert, während der Peak der Bulk-Auflösung größer wird. Das Potential der Monolagenauflösung beträgt -254 mV und ist damit um mehr als 100 mV positiver als das der Auflösung der Bulk-Menge.

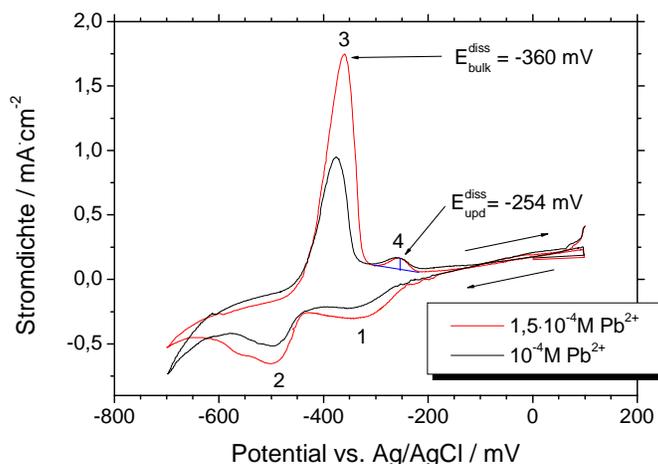


Abbildung 83: Cyclovoltammogramm der Pb-Abscheidung an Ag aus 0,1 M HClO<sub>4</sub>. Scan: 10 mV/s. Die Pfeile geben die Richtung des Scans an. 1: Abscheidung der Monolage, 2: Bulk-Abscheidung, 3: Bulk-Auflösung, 4: Auflösung der Monolage.

In Abbildung 84 ist das Cyclovoltammogramm der Abscheidung von Pb an Au dargestellt. Man sieht, dass im negativen Potentialbereich bei Abwesenheit von Pb aufgrund einer starken Wasserstoffentwicklung sehr negative Ströme auftreten. Wenn Pb im System zugegen ist, wird auf Grund der hohen Überspannung von Wasserstoff an Pb ein niedrigerer Strom beobachtet. Es ist ein anodischer upd-Peak bei -280 mV zu sehen. Der von [Kolb74] gefundene anodische Peak bei ca. 0 mV ist in diesem Cyclovoltammogramm nicht mehr zu erkennen.

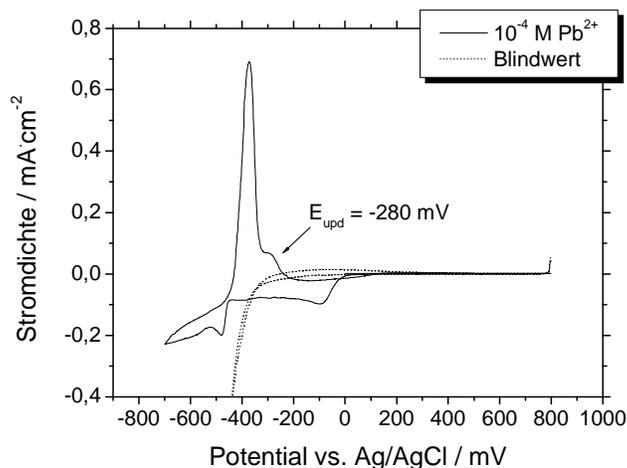


Abbildung 84: Cyclovoltammogramm der Pb-Abscheidung an Au aus 0,1 M HClO<sub>4</sub>. Scan: 10 mV/s.

Abbildung 85 zeigt das Cyclovoltammogramm des Systems Pb/Cu. Es ist ein anodischer upd-Peak bei -250 mV zu erkennen. Wegen der hohen Wasserstoffüberspannung an Pb und Cu ist der Kurvenverlauf sowohl bei Probe als auch Blindwert im negativen Potentialbereich recht flach.

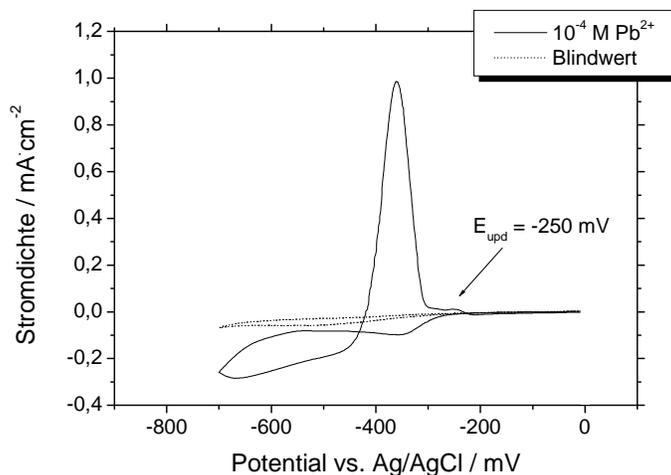


Abbildung 85: Cyclovoltammogramm der Pb-Abscheidung an Cu aus 0,1 M HClO<sub>4</sub>. Scan: 10 mV/s.

Die Untersuchung des Systems Pb/Pd war von besonderem Interesse, schließlich konnte über radiochemische Experimente Pd als ausgesprochen gut geeignetes Material für die Abscheidung von Pb identifiziert werden (Kapitel 3.2.3). Zumindest im Spurenbereich haftet Pb sogar so gut an Pd, dass es sogar durch Behandlung mit starken Säuren nicht wieder ablösbar ist. Abbildung 86 zeigt das aufgenommene Cyclovoltammogramm. Im anodischen Teil treten zwei Stromwellen auf, die auf Unterpotentialabscheidung hindeuten. Peaks im kathodischen Teil des Scans treten - wie häufig - nicht zu Tage.

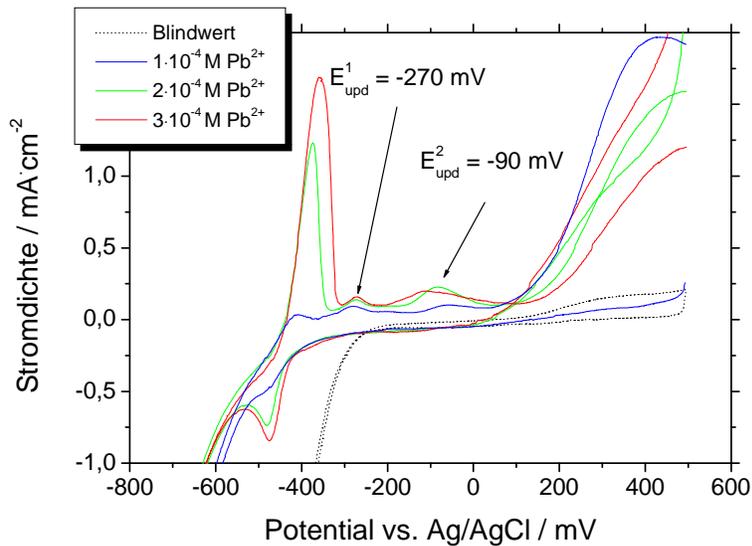


Abbildung 86: Cyclovoltammogramm der Pb-Abscheidung an Pd aus 0,1 M HClO<sub>4</sub>. Scan: 10 mV/s.

Auffällig ist das Verhältnis der Peakhöhen der anodischen Peaks: Das Verhältnis der Peakhöhen von der Bulk-Peaks von 3 und 2·10<sup>-4</sup> M ist mit 1,34 ähnlich dem der Konzentrationen. Die Peakhöhe für 1·10<sup>-4</sup> M ist jedoch viel kleiner und beträgt nur etwas mehr als ein Zehntel von der für 2·10<sup>-4</sup> M. Offensichtlich wird ein Großteil des Pb im Konzentrationsbereich von 1·10<sup>-4</sup> M durch Unterpotentialabscheidung an der Elektrode deponiert. Das Cyclovoltammogramm kann jedoch kein Beweis dafür liefern, dass diese Abscheidung irreversibel erfolgte.

Eine Gegenüberstellung der hier ermittelten UPD-Werte mit Literaturdaten und den radiochemisch gemessenen Werten sowie eine Bewertung der Ergebnisse ist in Kapitel 6 zu finden.

## 5 Experimente zur Kopplung von Gasjet und Elektrolysezelle

### 5.1 Der Experimentaufbau

#### 5.1.1 Das ALOHA System

Das ALOHA-System (Automated Liquid Online Heavy Element Apparatus) dient zur Überführung von mittels eines Aerosol-Gasjet angelieferter Aktivität in die wässrige Phase nach dem Impaktionsprinzip. Der Gasjet wird über eine Düse mit 0,3 mm Durchmesser in eine Kammer mit einem Druck von ca. 5 mbar expandiert. Die Aerosolpartikel fliegen auf Grund der Massenträgheit geradeaus weiter und werden in auf einer runden Sammelscheibe in eine Mulde mit einem Volumen von 4,3 µl (Durchmesser 3,5 mm, Tiefe 0,45 mm) impaktiert (Abbildung 87), während das Trägergas ins Vakuum abgezogen wird. Vier solcher Mulden sind auf einer solchen Scheibe im Abstand von 90° angeordnet.



Abbildung 87: ALOHA-Sammelscheibe (aus Tantal) für die quasi-kontinuierliche Überführung von Aktivität aus einem Aerosol-Gasjet in die wässrige Phase. Pos. 1: Sammeln, Pos. 2: Lösen, Pos. 3: Spülen mit Aceton, Pos. 4: Trocknen mit Stickstoff.

In der Mitte der Sammelmulde befindet sich eine Bohrung mit 0,3 mm Durchmesser durch die flüssige Phase und Trockengas austreten können. Nach einer festgelegten Zeit wird die Scheibe um 90° gedreht (Position 2). Die Mulde wird nun mit einer wässrigen Phase durchströmt, wobei die Aktivität gelöst und in die wässrige Phase überführt wird. Gleichzeitig wird in Position 1 erneut Aktivität gesammelt. Bei der nächsten Drehung wird die Mulde in Position 3 mit Aceton gespült und damit von wässriger Lösung befreit. In Position 4 erfolgt eine Trocknung mit Druckluft oder Stickstoff. Dann wird die gesäuberte und getrocknete Mulde wieder in die Sammelposition gedreht. Als Material für die Sammelscheibe kann je nach Experiment Ti, Ta oder Kel-F verwendet werden. Die Mulden sind von oben und unten mit FEP-ummantelten Silikon-O-Ringen abgedichtet. Diese O-Ringe haben auf Grund der Beschichtung mit FEP einen geringen Reibungswiderstand, so dass die Sammelscheibe mit relativ gut zwischen den O-Ringen gedreht werden kann. Der Silikonkern sorgt für eine gewisse Elastizität. Um die O-Ringe in Position zu halten, werden sie mit Kel-F Fittings handfest angeschraubt. Um das Lockern der Verschraubung während des Betriebs zu verhindern, sind die Fittings mit Muttern aus PEEK gekontert.

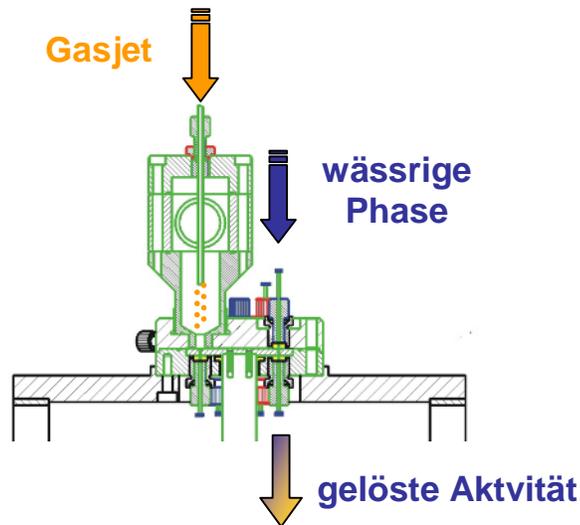


Abbildung 88: Seitenansicht des Kopfes des ALOHA Systems. Die im Gasjet enthaltene Aktivität wird in die Sammelmulde impaktiert und - nach Drehen der Scheibe - in die wässrige Phase überführt

Abbildung 88 zeigt eine Seitenansicht des ALOHA-Kopfes. In der ersten Position wird ständig Aktivität gesammelt, während in der nächsten Position ein kontinuierliches Lösen erfolgt. Da über den Wechselzyklus der Sammelscheibe eine gewisse Verzögerungszeit zwischen Impaktion und Überführen der Aktivität in die wässrige Phase gegeben ist, kann man von einem quasikontinuierlichen Prozess sprechen.

Über die PC-Steuerung von ALOHA kann ein definiertes Wechselintervall von 1 s und mehr eingestellt werden. Es gibt aber auch die Möglichkeit, die Sammelscheibe „auf Mausklick“ eine Position weiterzubewegen.

ALOHA wurde von der GSI in Zusammenarbeit mit dem Institut für Kernchemie Mainz im Rahmen von Experimenten zur Sg-Chemie entwickelt [Kronenberg01]. In dieser Arbeit sind weitere Details zum Betrieb von ALOHA zu finden, u.a. dass der Abstand von Düse zum Boden der Sammelmulde nicht größer als 1 mm sein sollte, um Sammelverluste zu minimieren.

### 5.1.2 Kopplung von Gasjet, ALOHA und Elektrolysezelle

Um kurzlebig Isotope von einer Targetkammer über die wässrige Phase in eine Elektrolysezelle zu transferieren und schließlich elektrochemisch abzuscheiden und zu detektieren, müssen einige Trenn- und Transferschritte gekoppelt werden.

Abbildung 89 zeigt den hierfür verwendeten Experimentaufbau. He (1) wird mit einem PE-Schlauch von 6 mm Innendurchmesser über im Röhrenofen auf ca. 640 °C erhitztes KCl (2) geleitet und dabei mit KCl-Clustern angereichert. In der Target- oder Emanierkammer (3) gebildete kurzlebigen Isotope werden in He abgestoppt und an die KCl-Cluster angelagert. Die Aktivität gelangt über Gasjet-Weichen entweder zum ALOHA-System (5) oder zu Filtereinheiten (6). Bei den Filtereinheiten kann zwischen dem „Waste“-Filter und dem „Direct Catch“-Filter umgeschaltet werden. Auf dem „Direct Catch“-Filter kann die gesamte Gasjet-Aktivität gesammelt werden, so dass man einen 100 % - Standard erhält. Im ALOHA

System wird die an die KCl-Cluster anhaftende Aktivität in eine Sammelmulde auf einer Ta- oder Kel-F-Scheibe implantiert, dann im nächsten Schritt gelöst. Der Elektrolyt wird mit Hilfe einer HPLC-Pumpe (8) kontinuierlich aus der elektrolytischen Zelle (7) über die Löseposition von ALOHA wieder zurück in die Zelle gepumpt. Dadurch wird die Aktivität - in Abhängigkeit von der eingestellten ALOHA Wechselzeit - quasi-kontinuierlich in die wässrige Phase überführt und in die der Elektrolysezelle transferiert. Mit Hilfe eines Potentiostats wird das gewünschte Potential an den Arbeitselektroden eingestellt. Nach dem Lösen der Aktivität wird Aceton über die Sammelmulde gepumpt (11), anschließend erfolgt die Trocknung mittels Stickstoff (10).

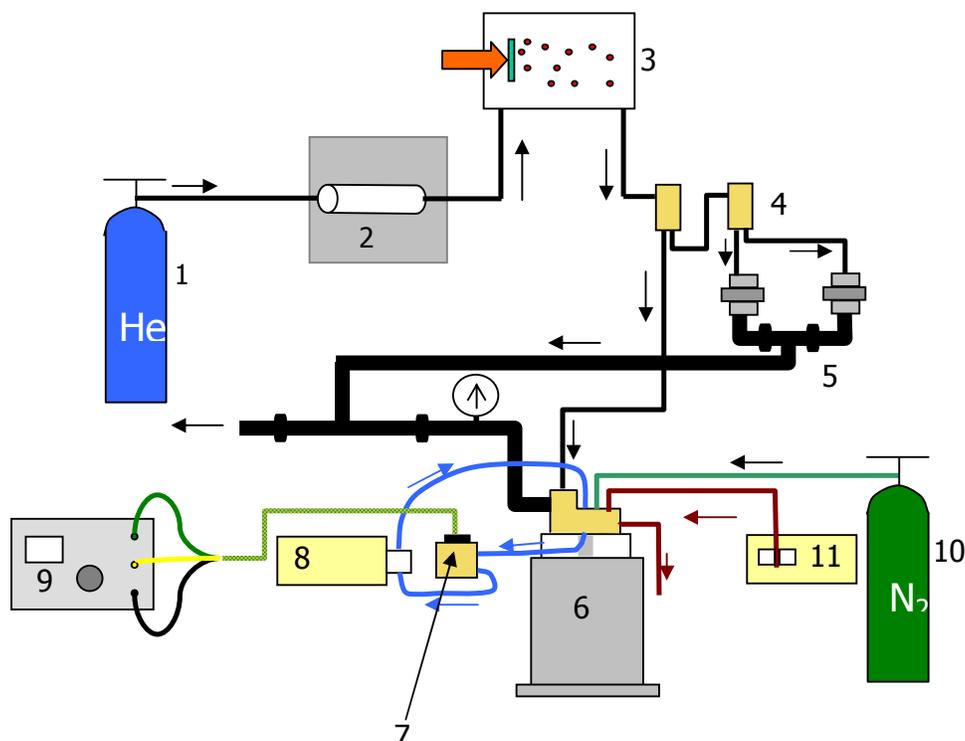


Abbildung 89: Experimentaufbau zur elektrochemischen Abscheidung kurzlebiger Isotope. 1 He-Versorgung, 2 KCl-Clusterofen, 3 Target- bzw. Emanierkammer, 4 Gasjet-Weichen, 5 Direct Catch- und Waste-Filtereinheit, 6 ALOHA, 7 Elektrolysezelle, 8 Elektrolytpumpe, 9 Potentiostat, 10 N<sub>2</sub>-Versorgung, 11 Acetonpumpe. Schwarze Linie: Gasjetfluss, grüne Linie: Stickstoff-Trocknung, braune Linie: Acetonfluss, blaue Linie: Elektrolytfluss, dicke schwarze Linie: Vakuumsystem.

Der He-Fluss betrug je nach Experiment zwischen 1,5 und 2 l/min. Der Transport der Aktivität aus der Targetkammer erfolgte mit PE- oder Teflonkapillaren mit einem Innendurchmesser von 1,8 bis 2 mm. Mit den hier verwendeten Betriebsparametern sind optimale Gasjetausbeuten zu erwarten. Weitere Details zum Betrieb eines He(KCl)-Gasjet-Systems sind in [Günther97] zu finden.

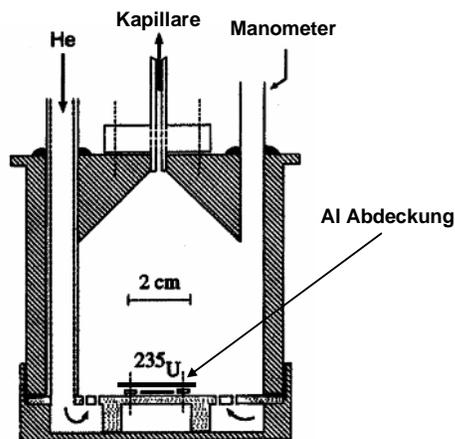
Für das Pumpen des Acetons wurde eine Zweikolben-HPLC Pumpe der Firma LATEK verwendet. Zum Umpumpen des Elektrolyten wurde eine Einkolben-HPLC-Pumpe vom Typ E100 der Firma BESTA verwendet. Diese Pumpe hat bei einem Kolbendurchmesser von 2,1 mm nur einen Kolbenhub von 3 mm was einem reinen Kolbenhubvolumen von 10 µl

entspricht. Zusammen mit dem Pumpenventilsystem, dem Tubing und ALOHA ergab sich jedoch ein Gesamttotvolumen von rund 200  $\mu\text{l}$ . Die Länge des Tubings wurde so klein wie möglich gehalten, hier waren jedoch durch die geometrischen Gegebenheiten des Experimentaufbaus Grenzen gesetzt. Im Experiment zeigte sich, dass der Tubingdurchmesser für die Verbindung von Elektrolysezelle und Pumpe 0,5 mm nicht unterschreiten durfte, da ansonsten die Pumpe nicht gut ansaugen konnte.

## 5.2 Gasjet-Experimente mit im Reaktor erzeugten Spaltprodukten

Zur Erzeugung der Spaltprodukte wurde ein  $^{235}\text{U}$ -Target bestehend aus 310  $\mu\text{g}$  angereichertem  $^{235}\text{U}$ , welches mit 15  $\mu\text{m}$  Al bedeckt ist, eingesetzt. In der Al Abdeckung werden die schwereren Spaltprodukte, die bei der Spaltung eine geringere kinetische Energie erhalten, absorbiert, die bei mehreren Metern lag.

Abbildung 90 zeigt eine Darstellung des Targets in der Targetkammer. Das Target wurde am TRIGA Reaktor des Instituts für Kernchemie der Universität Mainz im Strahlrohr A bei einem Neutronenfluss von  $7 \cdot 10^{10} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  bestrahlt. Die leichten Spaltprodukte werden in He gestoppt und mit einem He(KCl)-Cluster-Jet zum ALOHA-System transportiert. Um die Spaltprodukte vollständig in He zu stoppen und ein Implantieren in der Targetkammerwand zu verhindern, wurde ein Kammerdruck von ca. 2000 mbar eingestellt. Da an ALOHA ein Vakuum von ca. 5 mbar anliegt und der He-Fluss bei etwa 1,5 l/min liegen soll, muss die Kapillare einen entsprechenden Strömungswiderstand bereitstellen, um den



Targetkammerdruck zu ermöglichen. Dies kann bei gegebenem Kapillarendurchmesser nur über die Länge der Kapillare gelingen, die bei mehreren Metern lag.

Abbildung 90: Aufbau des  $^{235}\text{U}$ -Targets mit der Rückstoßkammer, die für die Spaltproduktherstellung verwendet wurde

In Abbildung 91 ist der Experimentaufbau skizziert. Nach Impaktion der KCl gebundenen Aktivität auf einer Ta-Sammelscheibe und Drehen in die Löseposition wurden die Spaltprodukte mit 0,1 M HClO<sub>4</sub> aufgelöst und durch cyclisches Umpumpen bei einer Flussrate von 1-2 ml/min zur elektrochemischen Zelle Nr. 8 transportiert.

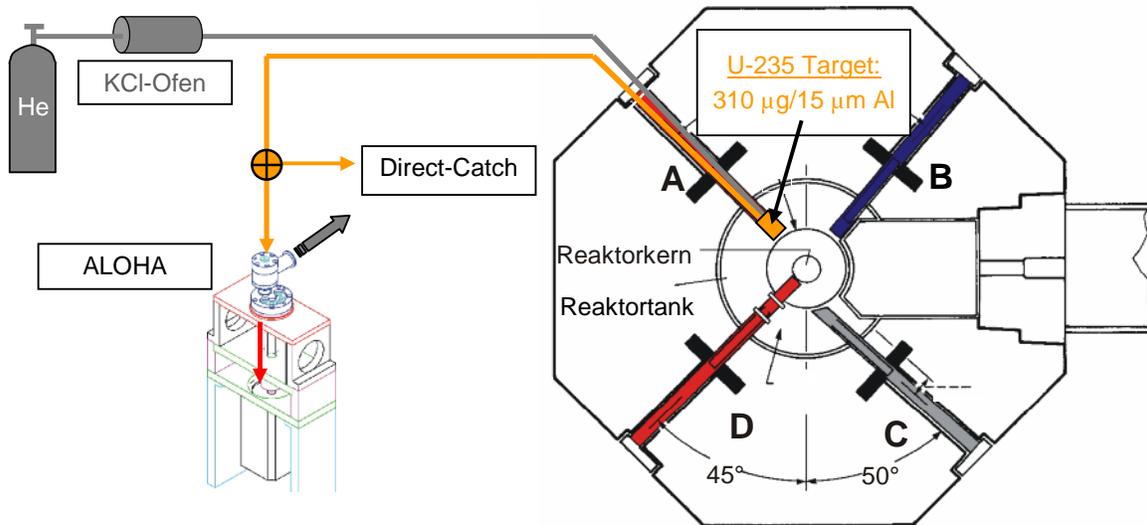


Abbildung 91: Darstellung des He / KCl Gasjetsystems mit dem <sup>235</sup>U-Target im Strahlrohr A des Triga-Reaktors Mainz.

Wenn man den KCl-Jet direkt auf einen Glasfaserfilter (Durchmesser 35 mm, Nr. 6, Schleicher & Schuell) leitet, so werden die Aerosole mit der anhaftenden Aktivität vollständig abgeschieden. Mit Hilfe dieses sogenannten Direct Catches, erhält man also einen 100 % - Wert. In Abbildung 92 ist ein typisches  $\gamma$ -Spektrum eines solchen Direct Catches mit den identifizierbaren Nukliden gezeigt. Man sieht, dass die schweren Spaltprodukte wie z.B. die Barium- und Iodisotope tatsächlich komplett zurückgehalten werden. Wichtig ist, dass in den Messungen sowohl Sammel- als auch Abkling- und Messzeit für jede Messreihe immer konstant gehalten werden. Grundsätzlich wurden mehrere Direct Catches über den Tag durchgeführt. Messwerte wurden dann auf zeitnah durchgeführte Direct Catches bezogen.

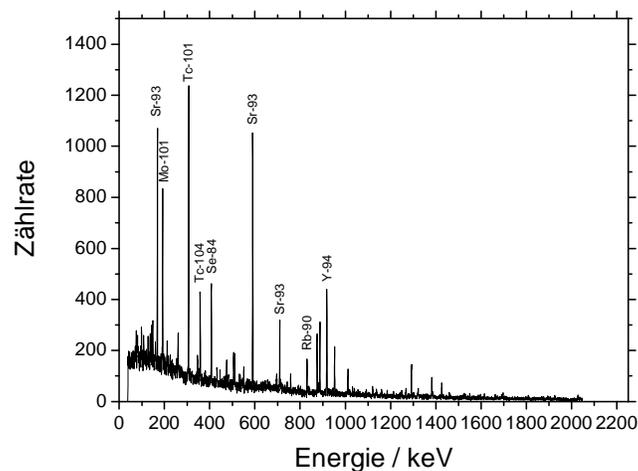


Abbildung 92:  $\gamma$ -Spektrum eines Direct-Catches der an die KCl-Cluster gebundene Spaltproduktaktivität auf einem Glasfaserfilter, Sammelzeit 5 min, Abklingzeit 7 min, Messzeit 1 min.

Für alle weiteren Messungen ist die Kenntnis der ALOHA Sammelausbeute wichtig, d.h. des Anteils an Aktivität der einerseits durch Impaktion in die Sammelmulde gelangt und andererseits von dort in die wässrige Phase überführt wird. Um diese zu bestimmen, wurde zunächst ein Direct Catch mit 5 min Sammelzeit durchgeführt. Der Glasfaserfilter wurde in ein Reagenzglas überführt, mit Wasser auf 10 ml versetzt, geschüttelt und nach einer Abklingzeit von 2 min in definierter Position vor dem  $\gamma$ -Detektor für 10 min gemessen. Anschließend wurde der Gasjet ebenfalls 5 min in die Sammelposition von ALOHA geleitet, wobei die Sammelscheibe mit einer definierten Wechselzeit gedreht und die Aktivität in der Löseposition mit einer Flussrate von 2,1 ml/min 0,1 M HClO<sub>4</sub> gelöst wurden. Die Lösung wurde in einem Reagenzglas gesammelt, nach erfolgtem Sammeln wurde auf 10 ml aufgefüllt und die Messung nach einer Abklingzeit von 1 min gestartet. Die Wechselzeit wurde zwischen 1 s und 5 min variiert. Mit dem bekannten Fluss und der Wechselzeit konnte das für die jeweils zur Verfügung stehende Volumen berechnet werden.

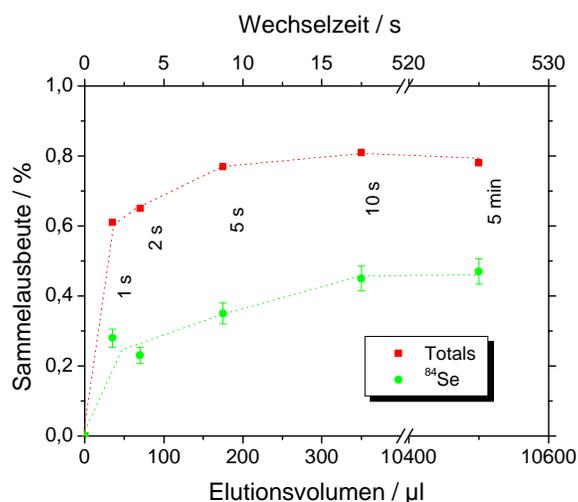


Abbildung 93: ALOHA Sammelausbeute für verschiedene Elutionsvolumina bzw. Wechselzeiten, Auswertung über die Gesamt- $\gamma$ -Zählrate (Totals) und für <sup>84</sup>Se.

In Abbildung 93 ist die Sammelausbeute in Abhängigkeit von der ALOHA Wechselzeit bzw. vom Elutionsvolumen dargestellt. Die Sammelausbeute beträgt bei 1 s 61 %, bei 2 s 65 % und erreicht ab einer Wechselzeit von 5 s ein Plateau von rund 80 %. Der Rückgang in der Sammelausbeute für kleine Volumina kann sicher zum Teil auf die begrenzte Geschwindigkeit der Auflösung der Aerosole zurückgeführt werden, im Wesentlichen jedoch auf das Totvolumen der Sammelmulde. Wenn das Elutionsvolumen vergleichsweise gering ist, wird ein Teil der Aktivität nicht aus der ALOHA Sammelscheibe gepumpt, sondern verbleibt auf dieser und wird im nächsten Wechselschritt dem Abfall zugeführt. Bei einer Wechselzeit von 1 s beträgt das Elutionsvolumen 35 µl. Die Sammelausbeute (bezogen auf den Maximalwert) beträgt 76 %, d.h. 24 % gehen verloren, das entspricht einem Totvolumen von rund 8 µl. Das Totvolumen ist im Vergleich zum geometrisch ermittelte Volumen der Mulde (4,3 µl, vgl. Kapitel 5.1) größer, weil ein zusätzlicher Beitrag durch den vom O-ring verursachten Abstand von Fitting zu Sammelscheibe hinzukommt. Das Totvolumen wird im laufenden ALOHA-Betrieb nach jedem Wechsel der Sammelscheibe durch eine Luftblase im Tubing zwischen Löseposition und Eingang der Elektrolysezelle sichtbar. Dies kann man sich zu Nutze machen, um zu kontrollieren, ob das ALOHA-System richtig funktioniert. Ein

langsames Wandern der Luftblase bzw. ihr komplettes Ausbleiben deutete in der Regel auf ein Problem mit der Elektrolytpumpe hin. Solche Probleme kamen am Anfang recht häufig vor. Als Ursache wurde ein zu geringer Innendurchmesser des Tubings auf der Saugseite ermittelt (0,3 mm), ein Vergrößern des Durchmessers auf 0,5 mm verbesserte das Pumpverhalten.

Da die nach der Kernspaltung gebildeten primären Spaltprodukte weitere  $\beta^-$ -Zerfälle erleiden, kann die Sammelausbeute für ein spezifisches Element nicht ohne Weiteres durch Messen einer bestimmten Spaltproduktaktivität erfolgen. Die Sammelausbeute für ein spezifisches Isotop kann nur dann abgeschätzt werden, wenn die fraktionale und die kumulative Spaltausbeute in der gleichen Größenordnung liegen. Dies ist z.B. für  $^{84}\text{Se}$  (fraktionale Spaltausbeute: 0,66%, kumulierte Spaltausbeute: 0,99%) der Fall. Hier konnten nur maximal  $47 \pm 4$  % der Aktivität aus dem Gasjet in die flüssige Phase überführt werden (Abbildung 93). Die Aktivität wird nur unvollständig impaktiert, da Se vergleichsweise schlecht an KCl Cluster gebunden wird. Dies ist in Übereinstimmung mit den von Zentel [Zentel78] gefundenen Eigenschaften von Spalt-Selen.

In qualitativen Versuchen zur Elektrolyse der Spaltprodukte aus 0,1 M  $\text{HClO}_4$  an Pd konnte bei einem Potential von -1000 mV nur die Abscheidung von  $^{101/104}\text{Tc}$  und  $^{84}\text{Se}$  nachgewiesen werden.  $^{101}\text{Mo}$ ,  $^{93}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Rb}$  und  $^{94}\text{Y}$  blieben wie erwartet in Lösung. Zur systematischen Messung der kritischen Potentiale von Tc und Se wurden die Spaltproduktaktivität für 5 min in ALOHA impaktiert. Während der Elektrolyt umgepumpt wurde und an den Pd-Elektroden das gewünschte Potential anlag, wurde die Aktivität zur Löseposition weitergestept und die Elektrolyse wurde für 5 min durchgeführt. Dann wurden die Elektroden aus der Zelle entfernt und abgespült. Nach 2 min Abklingzeit wurde die Messung gestartet. Verglichen wurden alle Messungen mit einem Direct Catch, bei dem die Aktivität 5 min gesammelt wurde und der nach einer Abklingzeit von 7 min (dies entsprach der Zeit zwischen Sammelende und Messbeginn bei den Elektroden) gemessen wurde.

$^{101}\text{Tc}$  hat mit  $^{101}\text{Mo}$  ( $t_{1/2} = 14,6$  min) eine mit sehr langlebige Mutter und wird während der Messung des Direct Catches ständig aus  $^{101}\text{Mo}$  nachgebildet. Bei der Messung der Elektroden ist das nicht der Fall, da hier eine Trennung der beiden Isotope erfolgt. Es ist daher nicht möglich, die  $^{101}\text{Tc}$  Zählraten auf den Direct Catch zu normieren.  $^{104}\text{Mo}$  als Mutter von  $^{104}\text{Tc}$  ist mit 60 s genauso wie  $^{84}\text{As}$  als Mutter von  $^{84}\text{Se}$  mit 4,5 s relativ kurzlebig, so dass hier keine Probleme durch Nachbildung zu erwarten sind. Daher wurden die Aktivitäten dieser beiden Isotope zur Bestimmung der kritischen Potentiale herangezogen.

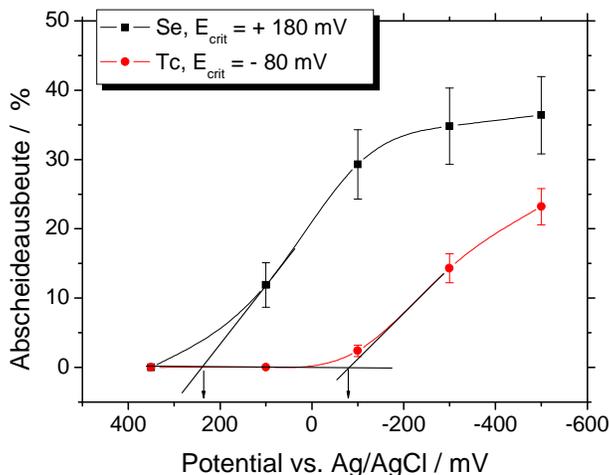


Abbildung 94: Kritische Potentiale für die elektrochemische Abscheidung der kurzlebigen Spaltprodukte  $^{104}\text{Tc}$  und  $^{84}\text{Se}$  aus 0,1 M  $\text{HClO}_4$  an Pd-Elektroden.

In Abbildung 94 ist die Abscheideausbeute gegen das Potential aufgetragen. In die Abscheideausbeute ist bereits die ALOHA-Sammelausbeute eingerechnet. Man sieht, dass Se bereits bei positiveren Potentialen abscheidbar ist als Tc. Ebenfalls fällt auf, dass die Abscheidung von Se nicht vollständig ist. Dies entspricht dem Verhalten des Homologen Te (Kapitel 3.6). Möglicherweise wird bei der Elektrolyse eine nicht kathodisch abscheidbare Spezies gebildet. Die Abscheidung von Tc ist ebenfalls unvollständig. Aus den (später durchgeführten) Experimenten mit  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , wurde jedoch klar, dass die Abscheidopotentiale negativer als -500 mV sein müssen, um eine vollständige Abscheidung zu erzielen (Kapitel 3.4).

### 5.3 Gasjetexperimente mit einer $^{211}\text{Pb}$ Emanierquelle

Gasjetexperimente mit einem Pb-Isotop sind unter Verwendung einer emanierenden Quelle möglich. Um zu lange Nachbildungszeiten zu vermeiden, ist für solche Experimente das Isotop  $^{211}\text{Pb}$  mit einer Halbwertszeit von 36,1 min günstiger als das vergleichsweise langlebige  $^{212}\text{Pb}$ . Eine Emanierquelle für  $^{219}\text{Rn}$  als Vorläufer von  $^{211}\text{Pb}$  kann aus dem Isotop  $^{227}\text{Ac}$  hergestellt werden (Zerfallskette siehe Abbildung 95). Die Halbwertszeit des  $^{227}\text{Ac}$  beträgt 21,8 a, so dass die Quelle über einen längeren Zeitraum verwendet werden kann.  $^{211}\text{Pb}$  hat eine  $\gamma$ -Linie bei 405 keV mit einer  $\gamma$ -Emissionswahrscheinlichkeit von 29 %. Eine Auswertung kann nach Gleichgewichtseinstellung auch über  $^{211}\text{Bi}$  erfolgen, das eine intensivere  $\gamma$ -Linie bei 351 keV besitzt. Da  $^{211}\text{Bi}$  ein  $\alpha$ -Strahler mit zwei  $\alpha$ -Linien bei 6,28 und 6,62 MeV ist, sind auch Experimente mit anschließender  $\alpha$ -Messung möglich.

Die Versuche zur Herstellung eines Emanierpräparates für  $^{220}\text{Rn}$  aus  $^{228}\text{Th}$  zeigten, dass auch unter Verwendung von Eisenhydroxid als Fällungsmittel ein hohes Emaniervermögen erzielt werden konnte (Kapitel 3.1.4). Aus diesem Grund wurde das Emanierpräparat durch Mitfällung von  $^{227}\text{Ac}$  an  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  hergestellt. Eine Aktivität von 100 kBq in 150  $\mu\text{l}$  2 M  $\text{HNO}_3$  wurde 500  $\mu\text{g}$  Fe-Träger versetzt, auf wenige ml mit deionisiertem Wasser aufgefüllt und mit 20 Tropfen  $\text{NH}_3$  ausgefällt. Der Niederschlag wurde über 0,45  $\mu\text{m}$  Membranfilter abfiltriert. Da Radium nicht mit ausgefällt wird, liefert die Emanierquelle bis zur Nachbildung

des  $^{223}\text{Ra}$  keine stabilen Aktivitäten. Sie kann aber dennoch direkt eingesetzt werden, wenn man diesen Umstand im Experiment berücksichtigt.

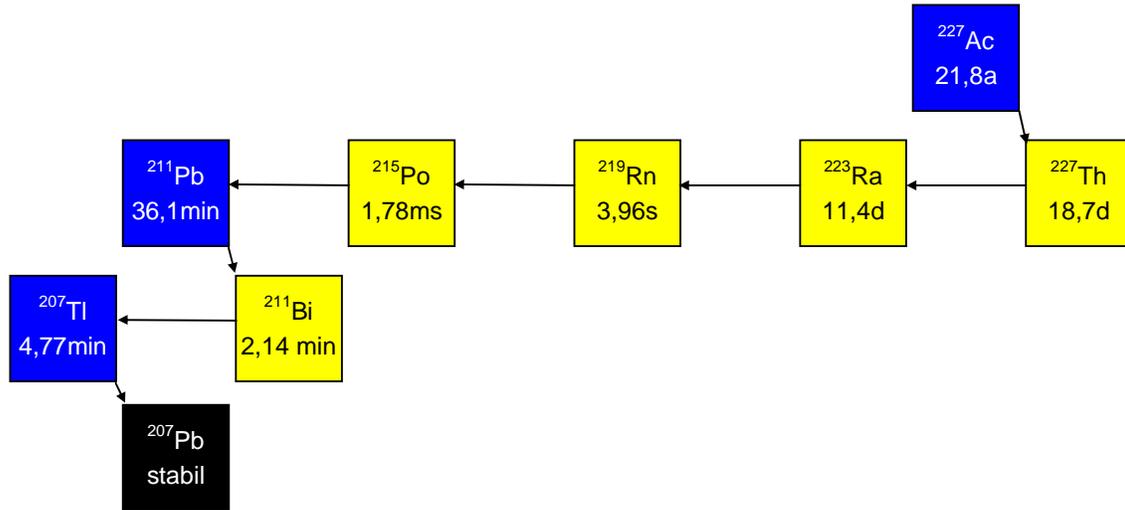


Abbildung 95: Zerfallskette von  $^{227}\text{Ac}$ .

Die Emanierquelle wurde in eine Glaskammer mit einem Volumen von 300 ml eingebracht. Das Volumen wurde so gewählt, dass das 3,96 s Isotop  $^{219}\text{Rn}$  zu großen Teilen in  $^{211}\text{Pb}$  und  $^{211}\text{Bi}$  weiterzerfallen kann, und nicht mit einem He-Strom aus der Emanierkammer ausgetrieben wird. Die Kammer wurde dann mit einem He/KCl-Gasjet durchströmt,  $^{211}\text{Pb}$  und  $^{211}\text{Bi}$  wurden an die KCl-Cluster adsorbiert und über eine mehrere Meter lange PE-Kapillare (Durchmesser 2 mm) bei einem He-Fluss von rund 1,5 l/min zum Experiment transportiert. Der Druck in der Emanierkammer wurde auf 1000 mbar eingestellt. Der Experimentaufbau entsprach bis auf den Ersatz des Uran-Targets durch die Emanierkammer dem, der in Abbildung 89 dargestellt ist. Ein Foto der Emanierkammer ist in Abbildung 96 gezeigt.



Abbildung 96: An Eisenhydroxid mitgefälltes  $^{227}\text{Ac}$  als  $^{219}\text{Rn}$ -Emanierquelle in einer Emanierkammer ( $V = 300\text{ ml}$ ) für KCl-He-Gasjetexperimente mit  $^{211}\text{Pb}$  und  $^{211}\text{Bi}$ . 1: He/KCl-Einlass, 2 Kapillare zur Chemieapparatur, 3 Manometeranschluss, 4 Emanierquelle.

Das Emaniervermögen der Quelle wurde arbeitstäglich vor dem Experimentbeginn bestimmt. Dazu wurde die Quelle in einen 100 ml Erlenmeyerkolben überführt und dort über Nacht oder mindestens 3 h belassen. In dieser Zeit regneten die Folgeprodukte der durch Emanation aus dem Präparat entwichenen Rn-Atome an den Gefäßwänden ab. Das Emaniervermögen wurde arbeitstäglich durch  $\gamma$ -Messung des Gefäßes mit dem Präparat und ohne Präparat nach Gleichung (38) ermittelt. Aus Abbildung 97 kann man entnehmen, dass das Emaniervermögen mit rund 50 % deutlich geringer als das des entsprechenden  $^{228}\text{Th}$ -Präparates ist. Da sich das Präparat am Experimenttag auf Grund der Gasjetexperimente in einer He-Atmosphäre befand, muss von einer Luftfeuchte von 0 % ausgegangen werden. Möglicherweise zerfällt das im Vergleich zu  $^{220}\text{Rn}$  ( $t_{1/2} = 56$  s) kurzlebiger  $^{219}\text{Rn}$  ( $t_{1/2} = 4$  s) im größeren Umfang während der langsamen Diffusion aus dem Niederschlag. Abbildung 14 zeigt den Verlauf des Emaniervermögens an aufeinanderfolgenden Tagen.

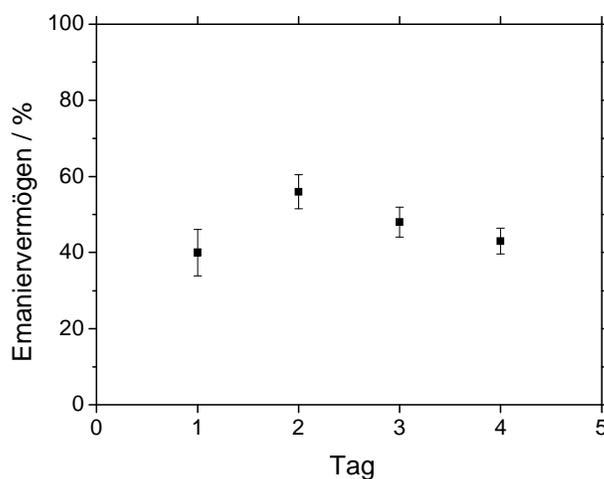


Abbildung 97: Emaniervermögen einer in einem He/KCl-Cluster-Gasjet eingesetzten  $^{227}\text{Ac}/^{211}\text{Pb}$ -Quelle an aufeinanderfolgenden Tagen.

Ein Rückgang in den Aktivitäten der Direct Catches auf Glasfaserfilter über den Tag deutete darauf hin, dass das Emaniervermögen auch hier stetig schlechter wurde. Dennoch konnten mit dieser Quelle gute und aussagekräftige Experimente durchgeführt werden.

Zunächst wurde die ALOHA-Sammelausbeute für  $^{211}\text{Pb}$  mit 0,1 M HCl bestimmt. Als Sammelscheibe wurde eine Ta-Scheibe verwendet. Aus Abbildung 98 ist ersichtlich, dass bei Sammelzeiten von 5s und mehr ca. 80 bis 90 % der Aktivität erfolgreich vom Gasjet in die wässrige Phase überführt werden. Bei 1 und 2 s geht die Ausbeute auf 50 - 60 % zurück.

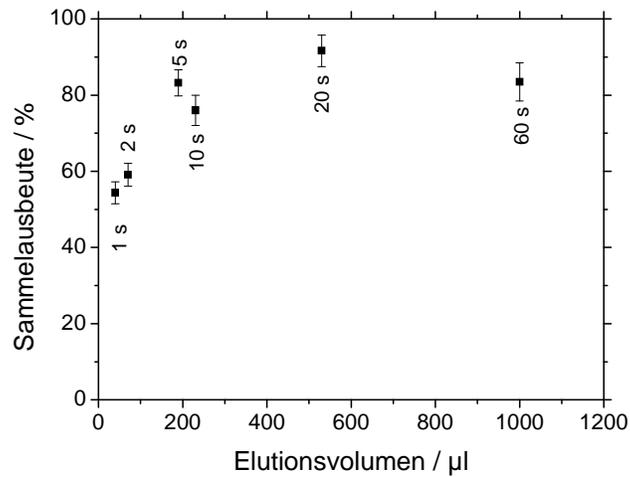


Abbildung 98: Sammelausbeute für  $^{211}\text{Pb}/^{211}\text{Bi}$  als Funktion des Lösevolumens bei verschiedenen ALOHA-Wechselzeiten, Lösemittel: 0.1M HCl.

Für die Elektrolyseexperimente mit  $^{211}\text{Pb}$  wurde die Elektrolysezelle Nr. 8 an ALOHA angeschlossen. Im Vordergrund des Interesses stand die Bestimmung der Abscheidegeschwindigkeit. Als Elektrodenmaterial wurde Pd, als Elektrolyt wurde 1 ml 0,1 M HCl bei 75 °C verwendet. Das Abscheidopotential betrug  $-500$  mV vs. Ag/AgCl. Die Aktivität wurde für 10 min gesammelt, zur Auflöseposition gestept und gelöst. Die Elektrolyse wurde für eine vorgegebene Zeit durchgeführt, dann wurden die Elektroden aus der Lösung entfernt. Nach einer Abklingzeit von insgesamt 10 min (ca. 5 Halbwertzeiten des  $^{211}\text{Bi}$ ) wurde die  $\gamma$ -Messung gestartet. Die Auswertung erfolgte über die deutlichere  $\gamma$ -Linie des  $^{211}\text{Bi}$ , bei einer Messzeit von 15 min. Alle Messungen wurden wegen der tageszeitlichen Schwankungen des Emaniervermögens jeweils auf zeitnah zur Elektrolyse durchgeführte Direct Catches (im gleichen Zeitschema) normiert.

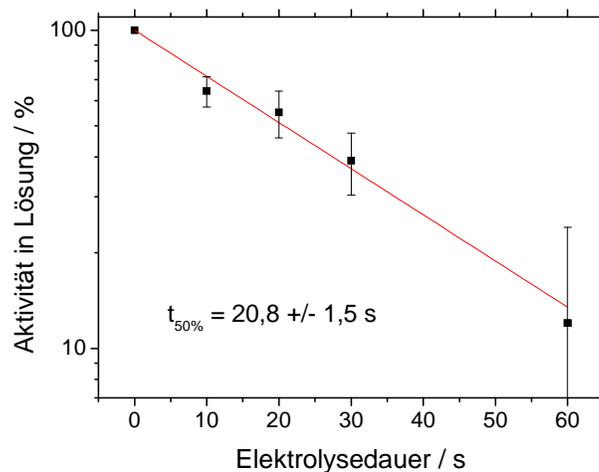


Abbildung 99: Abscheideausbeute für die elektrochemische Abscheidung von  $^{211}\text{Pb}$  an Pd-Elektroden aus 75 °C heißer 0,1M HCl gegen die Elektrolysedauer bei Kopplung an ALOHA.

Die nach Abbildung 99 ermittelte Abscheidegeschwindigkeit von 20,8 s ist größer als der bei fehlender Kopplung an ALOHA ermittelte Wert von 9 s (Abbildung 49). Die Ursache hierfür ist, dass sich durch das Umpumpen des Elektrolyten immer 200 µl Lösung außerhalb der Zelle befinden und die darin enthaltenen Ionen somit nicht am Elektrolyseprozess teilnehmen können.

Über vergleichende  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Messungen konnte gezeigt werden, dass Polycarbonat- (Whatman Nucleopore) und Cellulosenitratfilter (Whatman) der Porenweite 0,1 µm die Gasjetaktivität vollständig zurückhalten und somit für Direct Catches für die  $\alpha$ -Spektrometrie eingesetzt werden können. Die  $\alpha$ -Auflösung bei einem Direct Catch und bei einer beaufschlagten Elektrode wurde über die 6,6 MeV  $\alpha$ -Linie von  $^{211}\text{Bi}$  ermittelt. Der FWHM-Wert (Full Width at Half Maximum) betrug beim Direct Catch 59 keV und bei der Elektrode 50 keV (Abbildung 100), d.h. die Filter sind auch in Bezug auf die Auflösung geeignet.

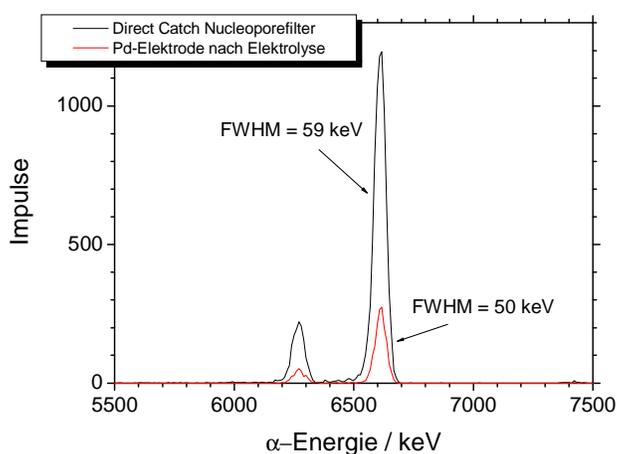


Abbildung 100: Vergleich der  $\alpha$ -Auflösung von einem Direct Catch auf 0,1 µm Nucleoporefilter und einer Pd-Elektrode über die 6,62 MeV Linie von  $^{211}\text{Bi}$ .

## 5.4 Elektrodeposition von den Spaltprodukten Tc und Se auf einem Nickelband

Um den in der ersten UNILAC-Strahlzeit im Februar 2005 (Kapitel 5.7) erforderlichen manuellen Transport der Elektroden zum Detektor zu umgehen, sollte die Abscheidung der kurzlebigen Nuklide auf ein Band erfolgen, welches durch die Zelle zum Detektor gezogen werden kann. Um dies zu erreichen, wurde Elektrolysezelle Nr. 8 umgebaut. An einer Seite der Elektrolysezelle wurde zwischen zwei Silikonflachdichtungen eine dünne, doppelt gefaltete Teflonfolie eingelegt, in die auf der zur Zelle gewandten einer Seite eine 1x1 cm große Aussparung eingeschnitten wurde. Ein zuvor einige Minuten in konzentrierter HCl angeätztes Nickelband (Länge 5 m, Breite 2 cm, Dicke 0,1 mm) wurde in die gefaltete Teflonfolie eingelegt. Da Teflon einen geringen Reibungswiderstand aufweist, kann das dazwischen eingeklemmte Band mit moderatem Kraftaufwand gezogen werden. Um eine gute Dichtigkeit der Zelle zu gewährleisten, wurden Band und Zelle während der Abscheidephase mit einer Schraubzwinge fest zusammengedrückt, zum Transport des Bandes wurde die Schraubzwinge dann etwas gelockert. Die praktische Handhabbarkeit dieser Technik erwies sich als gut, es gab keine größeren Verluste an Flüssigkeit.

Um den Aufbau zu testen, wurde im Juli 2005 erneut das  $^{235}\text{U}$ -Target am Triga-Reaktor Mainz zur Produktion von Spaltprodukten eingesetzt. Das Augenmerk wurde hierbei auf abscheidbare Se- und Tc-Nuklide mit Halbwertzeiten im Sekundenbereich gelegt. Der He/KCl-Volumenstrom betrug ca. 1,5 l/min. Als Elektrolyt diente 0,1 M HCl, die mit einer Flussrate von 2,5 ml/min über ALOHA umgepumpt wurde. Die Elektrolytlösung wurde über das Heizelement auf ca. 70 °C erwärmt. Um einen übermäßigen Wärmeverlust durch die ALOHA Sammelscheibe zu vermeiden, wurde die Ta-Sammelscheibe durch eine aus Kel-F gefertigte Scheibe ersetzt. Die Aktivität wurde der Elektrolysezelle kontinuierlich über ALOHA im Dauerbetrieb zugeführt, als Wechselzeit der Kel-F-Scheibe wurde 5 s eingestellt. Das Abscheidpotential betrug -1000 mV. Die dauernde Kontaktierung von Potentiostat und Ni-Band wurde mit zwei Krokodilklemmen, die wechselweise versetzt wurden, realisiert. Möglichst nahe an der Elektrolysezelle wurde ein  $\gamma$ -Detektor so platziert, dass das aus der Zelle herausgezogenen Band mit dem Abscheiddefleck schnell davor positioniert werden konnte. Abbildung 101 zeigt den Versuchsaufbau.

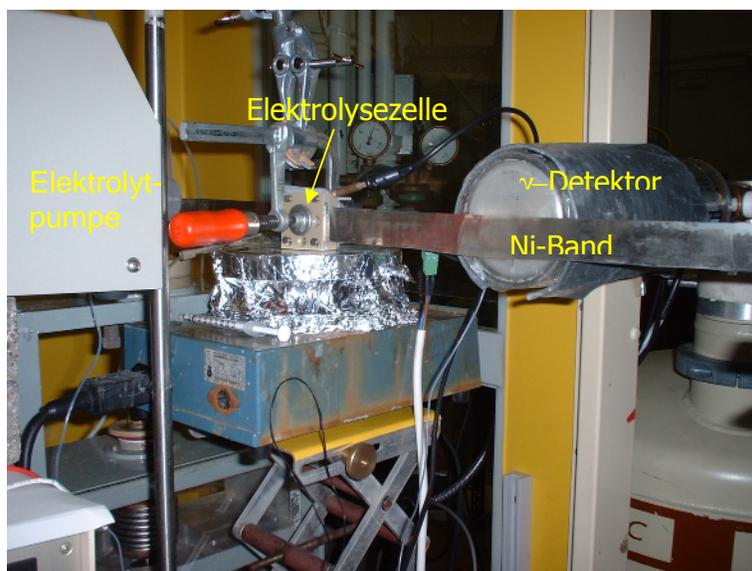


Abbildung 101: Versuchsaufbau zur elektrochemischen Abscheidung von kurzlebigen Se- und Tc-Isotopen auf eine Ni-Band mit anschließender  $\gamma$ -Messung

Das Ni-band wurde manuell durch die Zelle gezogen und auf einen Halter aufgewickelt. Das Experiment wurde drei mal durchgeführt, die Intervalle des Bandtransports waren 2 min, 1 min und 0,5 min. Für den Bandtransport waren 1-2 s nötig, der Abscheiddefleck wurde mittig vor dem Detektor gebracht. Die Versuche wurden jeweils so lange durchgeführt, bis das Band verbraucht war. Die Versuchsdauer betrug z.B. beim 2 min Stepversuch rund 35 min. Der während dieser Zeit verdunstete Elektrolyt wurde regelmäßig nachgefüllt.

Tabelle 11: Durch Elektrolyse auf ein Ni-Band nachweisbare Se- und Tc-Isotope. Elektrolyt. 0,1 M HCl, Potential -1000 mV.

Isotop	Halbwertszeit
$^{83}\text{Se}$	22,3 min
$^{84}\text{Se}$	3,1 min
$^{85}\text{Se}$	31,7 s
$^{101}\text{Tc}$	14,2 min
$^{103}\text{Tc}$	54,2 s
$^{104}\text{Tc}$	18,3 min
$^{105}\text{Tc}$	7,6 min
$^{106}\text{Tc}$	35,6 s

Einen Überblick über die in den  $\gamma$ -Spektren nachgewiesenen Se und Tc-Isotope gibt Tabelle 11. Neben diesen Nukliden waren durch Verschleppung von kleinen Mengen Elektrolyt Spuren von  $^{101}\text{Mo}$ ,  $^{102}\text{Mo}$  und  $^{93}\text{Sr}$  nachweisbar. Der Detektor wurde so gut wie möglich mit einer Pb-Folie abgeschirmt. Durch Blindwertmessungen ohne Bandtransport konnte gezeigt werden, dass der vom  $\gamma$ -Detektor registrierte Untergrund durch Strahlung direkt aus der Zelle gering im Vergleich zu den Bandexperimenten war. Einen Ausschnitt aus den resultierenden  $\gamma$ -Spektren für diverse Bandzugintervalle zeigt Abbildung 102. Je länger das Intervall des Bandtransportes ist, desto mehr Zeit steht für die Elektrolyse zur Verfügung, daher sind die Peaks bei dem 2 min Step am größten. Deutlich nachweisbar waren auch die kurzlebigen Isotope  $^{85}\text{Se}$  und  $^{106}\text{Tc}$ .

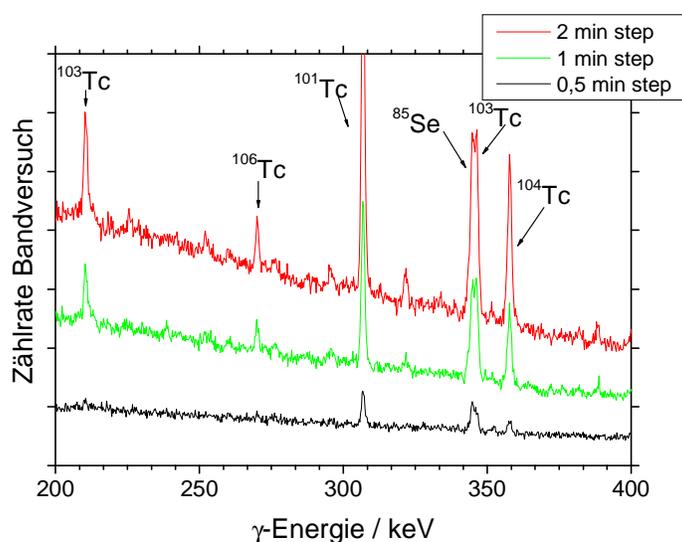


Abbildung 102:  $\gamma$ -Spektren der elektrochemisch auf ein Ni-Band abgeschiedenen Spaltprodukte bei verschiedenen Bandzug-Intervallen.

Abbildung 103 zeigt die Spektren des 2 min Bandzugversuchs und einer manuell durchgeführten Elektrolyse. Diese wurde 5 min lang bei laufender ALOHA durchgeführt und die Ni-Elektroden nach einer Abklingzeit von einer Minute für 5 min. gemessen.

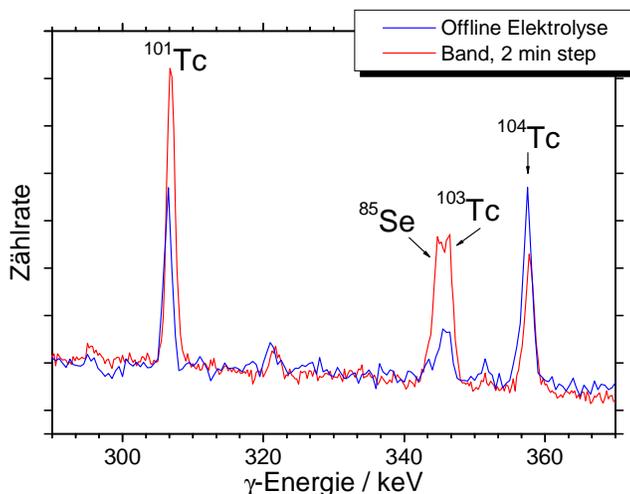


Abbildung 103:  $\gamma$ -Spektren der elektrochemisch auf ein Ni-Band abgeschiedenen Spaltprodukte im Vergleich zur einer Offline-Elektrolyse. Die Spektren wurden so verschoben, dass die Grundlinien übereinander liegen.

Die Peakfläche des langlebigen  $^{104}\text{Tc}$  bei 358 keV ist im Offline-Versuch noch deutlich größer als die Summe der Flächen der kurzlebigen Isotopen  $^{103}\text{Tc}$  und  $^{85}\text{Se}$  bei 346 keV (Flächenverhältnis 2,5). Durch die Anreicherung der kurzlebigen Isotope beim Bandzugversuch verschiebt sich das Peakflächenverhältnis von 1,2 beim 2 min Step über 0,9 beim 1 min Step bis hin zu 0,6 beim 0,5 min Intervall.

Dieser Versuch zeigte, dass die Anreicherung von in einer Kernreaktion gebildeten, kurzlebigen Radionuklide durch elektrochemische Abscheidung an einer bandförmigen Elektrode mit anschließendem Transport zu einem Detektionssystem prinzipiell möglich ist. Für einen Einsatz in Experimenten am UNILAC musste nun die Zelle technisch verbessert und an ein  $\alpha$ -Detektionssystem gekoppelt werden.

## 5.5 Experimente zur Kopplung von Gasjet und Elektrolysezelle am Beschleuniger

Die Durchführung der Experimente am UNILAC erforderten eine Reihe von Vorarbeiten und Überlegungen. Es musste zunächst geklärt werden, welche Projektile überhaupt für Strahlzeiten zur Verfügung standen. Dann war zu prüfen, ob für dieses Projektil passende Targets vorhanden oder herstellbar waren. In manchen Fällen konnte durch den Einsatz angereicherter Targets ein günstigeres Produktspektrum erzielt werden. Eine weitere Grundsatzentscheidung war, ob das rotierende Targetrad ARTESIA oder ein stationäres Target eingesetzt werden sollte. ARTESIA besteht aus drei bananenförmigen Targetsegmenten mit einer Fläche von 1,9 cm<sup>2</sup>, die auf einem drehbaren Rad angebracht sind. Die Strahlenergie wird auf einer größeren Fläche verteilt, was höhere Strahlströme erlaubt.

Einige der benötigten Targets ( $^{152}\text{Gd}$ ,  $^{148}\text{Sm}$ ) waren bereits vorhanden, andere mussten hergestellt werden. Viele der Targets wurden durch molecular plating einer geeigneten Verbindung aus Isopropanol oder Isobutanol auf ein geeignetes Backing bei Spannungen von mehreren 100 V hergestellt. Als Targetbacking wird gerne Be eingesetzt, aber auch Al und Ti

(mit Dicken zwischen 3 und 20  $\mu\text{m}$ ). Typische Targetdicken liegen zwischen 200 und 1000  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

Um eine optimale Einschussenergie zur Erzielung eines maximalen Wirkungsquerschnitts zu erhalten, wurde die Anregungsfunktion der Kernreaktion mit dem HIVAP Code [Reisdorf81] berechnet. Anhand der Isotopenzusammensetzung des Targets wurde dann eine Abschätzung der Anregungsfunktionen für die einzelnen Reaktionskanäle der Kernreaktion erstellt. So konnte eine optimale Einschussenergie für die Bildung des gewünschten Isotops mit maximalem Wirkungsquerschnitt erhalten werden.

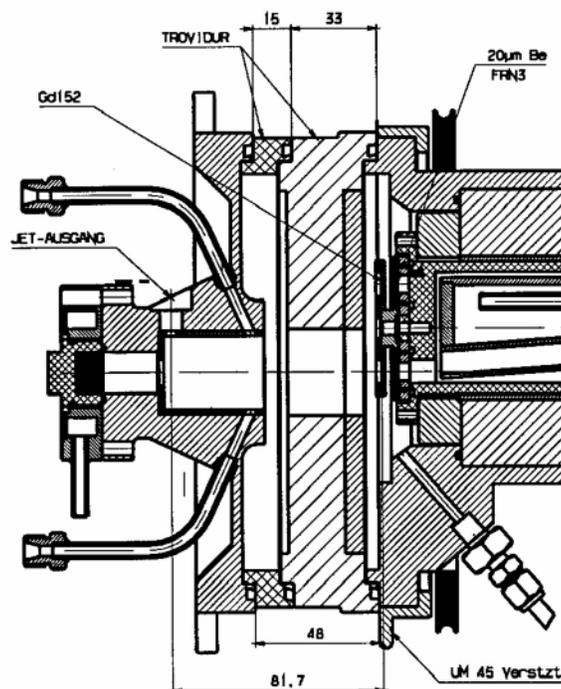


Abbildung 104: Zeichnung der am UNILAC verwendeten Targetkammer mit Target, Be-Fenster und Gasanschlüssen (Grafik: E. Schimpf).

Abbildung 104 zeigt eine technische Zeichnung der verwendeten Targetkammer einschließlich des Targets- und Fensterfolienaufbaus. In diesem Beispiel ist ein stationäres Target eingebaut. In der Strahlzeit vom Februar 2005 wurde zum erstenmal eine neue Kupplung zur Montage von stationären Targets am Mechanismus für rotierende Targeträder erfolgreich eingesetzt. Bevor das Projektil ins Target gelangt, durchdringt es die Be-Fensterfolie (ca. 20  $\mu\text{m}$ ), die Stickstoffkühlschicht (4 mm) und das Targetbacking. Dabei verliert das Projektil an Energie. Um mit der gewünschten Energie ins Target zu treffen, muss am Beschleuniger eine entsprechend höhere Projektilenergie vorgegeben werden. Die Energieabschwächung kann mit dem Programm „Lise++“ berechnet werden [Lise05].

Die Reichweiten der Rückstoßkerne in He wurden für die Dimensionierung der Rückstoßkammer und die Positionierung der Kapillare benötigt. Sie wurden mit dem Programm SRIM2003 berechnet [Srim03].

Die Chemieapparatur wurde direkt neben den Strahlplatz X1 an der GSI aufgebaut. Die Reaktionsprodukte konnten so über eine wenige Meter kurze Kapillare schnell zum Experiment transportiert werden.

Ein Steuerprogramm diene zur Kontrolle wichtiger Parameter wie Jetkammerdruck, Vakuum, Fenstertemperatur und Strahlstrom. Werden voreingestellte Grenzwerte, wie z.B. ein maximaler Jetkammerdruck, erreicht, wird ein Interlock ausgelöst, wodurch der Strahl abgeschaltet und das System in einen sicheren Zustand überführt wird.

Im Strahlengang gibt es mehrere Stellen, an denen der Strahlstrom gemessen werden kann. Eine gut abgeschirmte Faraday-Tasse mit der Bezeichnung „Tasse vorn“ kann vor dem Target in den Strahlengang gefahren werden. Die hier angezeigten Strahlströme sind zuverlässig. Auf seinem Weg zum Target wird der Strahl kollimiert. Idealerweise versucht man den Strahl so einzustellen, dass die Hälfte des Strahls auf den Kollimator trifft und die andere Hälfte bis zum Target gelangt. Sowohl am Kollimator erfolgt Strommessung, als auch am Beamdump („Endtasse“), der den Strahl nach Durchgang durch das Target aufnimmt. Die Kollimatorstrommessung ist auf Grund fehlender Abschirmung nicht exakt, der angezeigte Wert ist rund doppelt so hoch wie der wahre Wert. Beim Durchgang des Strahls durch He kommt es zu Umladungen, die eine Strahlmessung in der Endtasse unmöglich machten. In den Strahlzeiten wurde daraufhin wie folgt vorgegangen

- Messen des Strahlstroms in der „Tasse vorn“
- Messen des Strahlstroms im Kollimator
- Anpassen des Strahls bis in beiden Anzeigen gleichen Wertes erscheinen, was ungefähr dem gewünschten Stromverhältnis von 1:1 entspricht.

Die elektrischen gemessenen Strahlströme dividiert man durch die Ladung des verwendeten Projektils und erhält so den auf die Teilchenzahl normierten Strom in „particle  $\mu$ -Ampere“ [ $\mu\text{A}$ ].

Die Ausbeute der Kernreaktion steigt nicht linear mit dem Strahlstrom an [Kronenberg01], daher ist die Normierung von gemessenen Zählraten auf den Strahlstrom fehlerbehaftet und nur in engen Grenzen möglich. Da auch die Gasjetausbeute mit der Dauer des Experiments abnimmt [Guenther97], ist das regelmäßige Messen von Direct Catches als Bezugswert erforderlich. Glücklicherweise waren die Strahlströme während den Strahlzeiten sehr stabil, so dass das Problem der Normierung nur von untergeordneter Bedeutung war.

Als Detektionssysteme standen ein  $\gamma$ -Detektor und 4 PIPS Detektoren mit einem Durchmesser der aktiven Oberfläche von 25 mm zur Verfügung. Ein Steuerungsprogramm für diese Detektoren ermöglichte einen automatischen Start der Messung mit drei Sekunden Verzögerung beim Umlegen des Hebels für die Evakuierung der Kammer. In späteren Experimenten mit bandförmigen Elektroden wurde eine spezielle Detektorbank eingesetzt (Kapitel 5.8). Ausführungen zur Kalibration der Detektoren beinhaltet Kapitel 5.8.4.

## 5.6 Strahlzeit mit $^{80}\text{Kr}$ vom November 2004

In einer erste Teststrahlzeit stand  $^{80}\text{Kr}$  als Projektil zur Verfügung. Mit natürlichem Pd als Target sollten kurzlebige Pb-Isotope für elektrochemische Experimente hergestellt werden. Die Kernreaktion lautet:



Pd besteht zu 11,7 % aus dem Isotop  $^{110}\text{Pd}$ . Ziel war es, die im 2- bzw. 3n-Kanal gebildeten  $\alpha$ -strahlenden Isotope  $^{188}\text{Pb}$  ( $t_{1/2} = 24$  s) und  $^{187g}\text{Pb}$  bzw.  $^{187m}\text{Pb}$  ( $t_{1/2} = 15,2$  bzw. 18,3 s) herzustellen.

Da natürliches Pd neben  $^{110}\text{Pd}$  weitere Isotope enthält, wurde in der HIVAP-Rechnung auch das Isotop  $^{108}\text{Pd}$  (Isotopenhäufigkeit 26,5%) berücksichtigt. Die ermittelten Wirkungsquerschnitte wurden auf die Isotopenhäufigkeit bezogen. Die resultierenden Anregungsfunktionen zeigt Abbildung 105. Der maximale Wirkungsquerschnitt für  $^{188}\text{Pb}$  bei einer Laborenergie von 320 MeV ist mit 3 mbarn relativ klein.

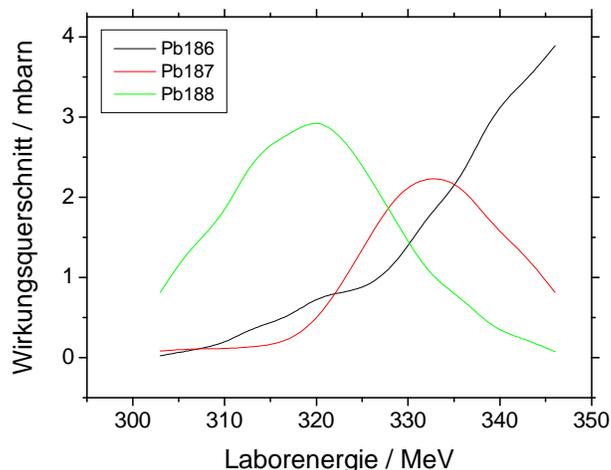


Abbildung 105: Berechnung der Wirkungsquerschnitte mit HIVAP für die Reaktion von  $^{80}\text{Kr}$  mit natürlichem Pd unter Berücksichtigung des Isotopenverhältnisses.

Die Pd-Folie für das Target wurde vom Targetlabor der GSI auf eine Massenbelegung von 2,5 mg/cm<sup>2</sup> gewalzt. Aus der Folie wurden drei bananenförmige Pd-Targets für das rotierende Targetrad geschnitten. Da es sich hier um ein Verhältnismäßig dickes Target handelt, wurde für die Energieverlustrechnung als Targetdicke 1 mg/cm<sup>2</sup> angenommen, während die ersten 1,5 mg/cm<sup>2</sup> als Abschirmung behandelt wurden. Tabelle 12 zeigt alle Strahlzeitparameter im Überblick.

Tabelle 12: Parameter der Strahlzeit  $^{80}\text{Kr}$  auf  $^{\text{nat}}\text{Pd}$  vom November 2004

Projektil	$^{80}\text{Kr}^{16+}$
Projektilenergie	6,593 MeV/u
Projektilenergie im Target	329 bis 305 MeV
Strahlstrom Target	max. 12 pA
Target	$^{\text{nat}}\text{Pd}$ , Targetrad, 2,5 mg/cm <sup>2</sup>
Backing	-
Fensterfolie	20 $\mu\text{m}$ Be
Kühlung	6,4 mm He
Länge Rückstoßkammer	129 mm

Leider stand während der Strahlzeit von der Beschleunigerseite nur eine Macropulslänge von 1,2 ms (statt 5 ms) und eine Macropulsfrequenz von 4,6 Hz (statt 50 Hz) zur Verfügung. Die Strahlzeit musste also statt mit vielen langen Pulsen mit wenigen kurzen Pulsen bestritten

werden. Um die Fensterfolien nicht zu zerstören, durfte der Strahlstrom auf dem Target nicht größer als 200 nA elektrisch sein.

Bei einer Ofentemperatur von 640 °C, einem He-Fluss von 2 l/min und einem Rückstoßkammerdruck von 1010 mbar wurden die ersten Direct-Catches auf Glasfaserfilter durchgeführt. In den  $\gamma$ -Messungen waren weder Pb-Isotope noch Folgeprodukte zu identifizieren, lediglich einige Transferprodukte ( $^{88}\text{Nb}$ ,  $^{85}\text{Zr}$ ,  $^{86\text{m}}\text{Y}$ ). Auch bei Direct-Catches auf Nucleoporefilter wurden keine oder nur vereinzelte  $\alpha$ -Signale detektiert. Falls die Länge der Rückstoßkammer auf Grund einer fehlerhaften Berechnung der Rückstoßkernreichweite zu klein dimensioniert war, würden die Rückstoßkerne in die Kammerwand implantiert werden. Um dies zu überprüfen wurde versucht, die Reichweite der Rückstoßkerne zu erniedrigen. Doch weder eine Erhöhung des Jetkammerdrucks auf 1200 mbar noch die Zumischung von 30 %  $\text{N}_2$  (in dem die Rückstoßkerne viel effektiver gestoppt werden) zum Jetgas, führte zu höheren Zählraten. Das Problem wurde also nicht durch eine zu kurze Rückstoßkammer verursacht.

Auf Grund des niedrigen Wirkungsquerschnitts in Kombination mit der geringen Strahlstromintensität konnten so gut wie keine Ereignisse detektiert werden. Die Strahlzeit wurde ergebnislos abgebrochen.

## 5.7 Strahlzeiten mit $^{40}\text{Ar}$ vom Februar und November 2005

Für zwei weitere Teststrahlzeiten im Februar (6 Schichten à 8 h) und November 2005 (12 Schichten à 8 h) stand als Projektil  $^{40}\text{Ar}$  zur Verfügung. In der ersten Strahlzeit wurden kurzlebige Pb und Hg Isotope erzeugt und die Kopplung von ALOHA und Elektrolysezelle Nr.8 getestet. Der Transport der Elektroden zum  $\alpha$ -Detektor wurde manuell durchgeführt. In der zweiten Strahlzeit wurden neben Hg und Pb auch Pt und Re Isotope hergestellt. Neben der Elektrolysezelle Nr. 8 mit manuellem Elektrodentransport wurde auch eine neuentwickelte Zelle (Zelle 10) für Metallbänder zusammen mit einem  $\alpha$ -Detektionssystem getestet.

Die Rückstoßkammer, die üblicherweise für KCl-Cluster-Gasjetexperimente eingesetzt wird, war aus vorangegangenen Experimenten mit Cm kontaminiert. Um sich die aufwändige Dekontamination zu sparen, wurde für dieses Experiment eine andere Rückstoßkammer eingesetzt. Diese Kammer war nicht für hohe Jetausbeuten optimiert, was jedoch für die geplanten Experimente von untergeordneter Bedeutung war.

Nachdem die Kopplung von Gas-Jet, ALOHA und Elektrolysezelle bei der Analyse von Spaltprodukten und von  $^{211}\text{Pb}$  erfolgreich durchgeführt wurde, sollte das System nun in einer Teststrahlzeit am UNILAC-Beschleuniger der GSI eingesetzt werden. Dabei sollten kurzlebige,  $\alpha$ -strahlende Pb und Hg-Isotope hergestellt. Folgende Fragestellungen sollten untersucht werden:

- Können die kurzlebige Pb- und Hg-Isotope in ausreichender Ausbeute hergestellt werden und sind die resultierenden  $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Spektren verwertbar?
- Gelingt die Überführung in die wässrige Phase mit der Kopplung an ALOHA und die Abscheidung in der Elektrolysezelle?
- Wie sind die Jetausbeuten für Pb und Hg? Wie gut ist Hg mit einem KCl-Cluster-Gasjet transportierbar?

Die Experimentreihenfolge im Februar war :

- Tag 1: Hg-Elektrochemie mit Zelle Nr. 8
- Tag 2: Pb-Elektrochemie mit Zelle Nr. 8

mit einer Energieumstellung zwischen den Versuchstagen.

Die Experimentreihenfolge im November war:

- Tag 1: Hg-Elektrochemie mit Zelle Nr. 10
- Tag 2: Pb-Elektrochemie mit Zelle Nr. 10
- Tag 3: Pt- und Re-Elektrochemie mit Zelle Nr. 8
- Tag 4: Pb-Elektrochemie mit Zelle Nr. 10 (erst rotierendes Targetrad, dann stationäres Target).

Für die Experimente mit Pt und Re mussten ein Nd- und ein La-Target gefertigt werden. Das Targetbacking wurde hinsichtlich der Energieabschwächung so gewählt, dass beide Targets zusammen mit dem Gd-Target für die Pb-Strahlzeit ohne zeitraubende Energieumstellung am Beschleuniger verwendet werden konnten. Eine Energieumstellung war daher nur zwischen Tag 1 und 2 erforderlich, sowie an Tag 4, an dem ein rotierendes Targetrad mit angereichertem  $^{152}\text{Gd}$ -Segmenten für die Produktion von Pb eingesetzt werden sollte. Leider waren die Ausbeuten bei der Verwendung des Targetrades sehr klein, so dass keine vernünftigen Experimente durchgeführt werden konnten. Aus Zeitgründen wurde keine weitere Ursachenforschung betrieben und wieder auf das stationäre Gd-Target umgebaut (bei gleichzeitiger Energieumstellung).

Die im Folgenden dargestellten Strahlzeitergebnisse sind nicht chronologisch geordnet, da teilweise in der späteren Strahlzeit ermittelte Ergebnisse zur Auswertung von vorher durchgeführten Experimenten verwendet wurden.

### 5.7.1 Hg-Elektrochemie

Hg-Isotope wurden gemäß der Kernreaktion



hergestellt. Die Abschätzung der Wirkungsquerschnitte mit HIVAP zeigt Abbildung 106. Das Isotop  $^{184}\text{Hg}$  hat zwar einen mehr als doppelt so großen Wirkungsquerschnitt wie  $^{185}\text{Hg}$ , dies wird jedoch durch die fast fünf mal so niedrige  $\alpha$ -Emissionswahrscheinlichkeit überkompensiert (Tabelle 13). Daher wurde die Laborenergie so gewählt, dass bevorzugt  $^{185}\text{Hg}$  gebildet wurde.

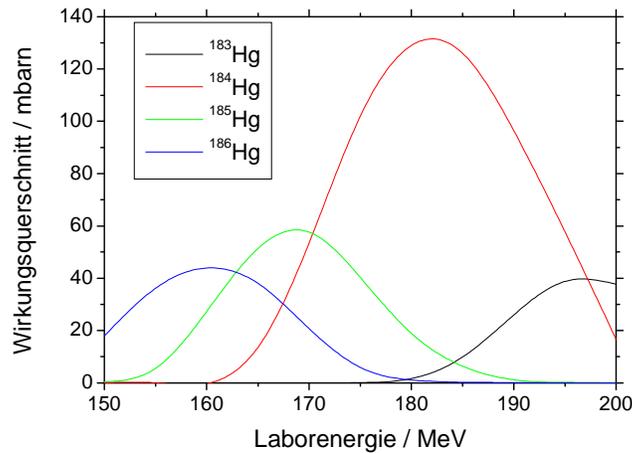


Abbildung 106: Berechnung der Wirkungsquerschnitte mit HIVAP für die Reaktion von  $^{40}\text{Ar}$  mit  $^{148}\text{Sm}$ .

Tabelle 13: Halbwertzeiten,  $\alpha$ -Energien und  $\alpha$ -Emissionswahrscheinlichkeiten kurzlebiger Hg-Isotope, die durch Beschuss von  $^{148}\text{Sm}$  mit  $^{40}\text{Ar}$  entstehen.

Isotop	$t_{1/2}$	$E_{\alpha}$ [MeV]	$H_{\alpha}$ [%]
$^{186}\text{Hg}$	1,38 m	5,09	0,02
$^{185}\text{Hg}$	49,1 s	5,65	5,74
		5,57	0,26
$^{184}\text{Hg}$	30,9 s	5,54	1,2

Als Target wurde in der Februar-Strahlzeit  $^{148}\text{Sm}$  auf 7  $\mu\text{m}$  Al eingesetzt. Dieses sollte auch in der November-Strahlzeit zum Einsatz kommen, es wurde jedoch versehentlich ein Target bestehend aus  $^{148}\text{Sm}$  auf 3  $\mu\text{m}$  Ti eingesetzt. Auf Grund des unterschiedlichen Backdings stimmte die Abschwächungsberechnung nicht mehr und es wurde mit einer um 13 MeV zu hohen Energie eingeschossen. Da dennoch ausreichend Hg-Aktivitäten vorhanden waren, konnte mit dieser Energie gearbeitet werden. Tabelle 14 zeigt die Strahlzeitparameter im Überblick.

Tabelle 14: Parameter der Strahlzeit  $^{40}\text{Ar}$  auf  $^{148}\text{Sm}$  vom Februar und November 2005.

Parameter	Februar 2005	November 2005
Projektilenergie	6,456 MeV/u	6,494 MeV/u
Projektilenergie im Target	166-168 MeV	178-180 MeV
Strahlstrom Target	35 pnA	50 pnA
Target	$^{148}\text{Sm}$ (95%), stationär	$^{148}\text{Sm}$ (95%), stationär
	250 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	250 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Backing	7 $\mu\text{m}$ Al	3 $\mu\text{m}$ Ti
Fensterfolie	21,9 $\mu\text{m}$ Be	21,9 $\mu\text{m}$ Be
Kühlung	4 mm $\text{N}_2$	4 mm $\text{N}_2$
Länge Rückstoßkammer	97 mm	97 mm
ALOHA Sammelscheibe	Ta	Kel-F

Die Reichweite der Rückstoßkerne mit einer Energie von 33-35 MeV beträgt laut Rechnung in He ca. 60 mm, d.h. die Rückstoßkammer sollte mit 97 mm ausreichend groß dimensioniert sein.

$\gamma$ -Messungen von Direct Catches auf Glasfaserfiltern zeigten wie erwartet keine Linien von Hg-Isotopen oder deren Folgeprodukten. Es wurden Transferprodukte aus der Kernreaktion gefunden insbesondere  $^{44}\text{Sc}$ ,  $^{43}\text{K}$  und  $^{49}\text{Cr}$ . Man kann diese Nuklide zur Bestimmung der ALOHA-Sammelausbeute verwenden. Ein weiteres Nuklid welches im Direct Catch identifiziert werden konnte, ist  $^{60\text{m}}\text{Cu}$ .

Um die Frage zu beantworten, ob und wie gut Hg an Cluster gebunden werden kann, sollte zunächst die Jetausbeute bestimmt werden. Hierbei wird die über einen Direct Catch auf einem Filter gesammelte Aktivität mit Gesamtaktivität, die über hinter dem Target angebrachte Catcherfolien ermittelt wird, verglichen.

Hinter dem Target wurde ein Zylinder in die Rückstoßkammer eingelegt, der mit einer frisch bei 600 °C in Ar/He ausgeglühten Cu-Folie ausgekleidet war. Die Hg-Atome sollten sich nach ihrer Bildung spontan an Cu abscheiden. Die zylindrische Ausführung der Catcherfolie sollte dem Primärstrahl freien Weg zum Beamdump erlauben und so den  $\gamma$ -Untergrund reduzieren. Es wurde für 5 min ohne KCl-Cluster bestrahlt, dann wurde die Folie aus dem Zylinder genommen, zusammengefaltet und nach insgesamt 1 min Abklingzeit gemessen. Da die  $\gamma$ -Aktivität immer noch sehr hoch war, musste auf Grund von Totzeiteffekten in einigem Abstand vom Detektor gemessen werden. Da weder Hg-Isotope noch Tochternuklide identifiziert werden konnten, war eine Bestimmung der Jetausbeute so nicht möglich.

Im nächsten Versuch wurde eine 7  $\mu\text{m}$  dicke Al-Folie mit dünnen Klebestreifen auf dem Zylinder befestigt und direkt hinter dem Target platziert. Die Reichweite der Hg-Rückstoßkerne in Al wurde zu 6  $\mu\text{m}$  berechnet. Die gebildeten Hg-Isotope sollten also vollständig zurückgehalten werden. Nach 5-minütiger Bestrahlung wurde die Rückstoßkammer geöffnet und die Folie mit der dem Target zugewandten Seite nach unten auf einen Präparatehalter geklebt. Dies war zulässig, da die Reaktionsprodukte die Folie fast bis zum Ende durchdrungen haben. Der Präparatehalter wurde zur  $\alpha$ -Messung unter einen PIPS Detektor gelegt. Wegen der Energieabschwächung der  $\alpha$ -Teilchen beim Weg durch die Folie wurde ein verbreitertes Spektrum erhalten, welches in Abbildung 107 gezeigt ist. Tests mit zwei hintereinander angebrachten Folien zeigten, dass 94 % der Aktivität in der ersten Folie gestoppt wird.

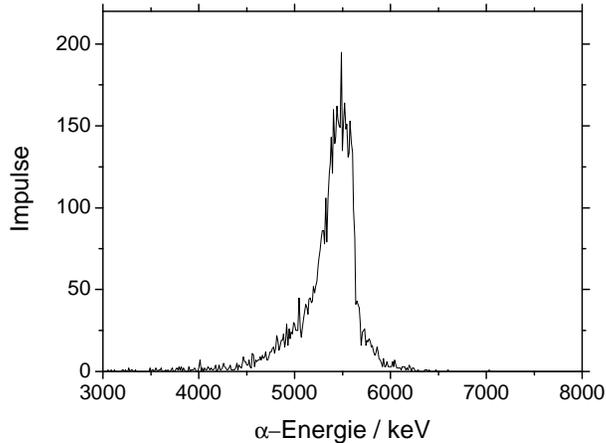


Abbildung 107:  $\alpha$ -Spektrum der in einer 7  $\mu\text{m}$  Al -Folie implantierten Hg-Kerne aus der Kernreaktion  $^{40}\text{Ar}$  auf  $^{148}\text{Sm}$  (Strahlzeit 11/2005)

Um von Direct Catches des Gasjets  $\alpha$ -Spektrern messen zu können, werden Polycarbonatfilter (Nucleoporefilter) der Porenweite 0,1  $\mu\text{m}$  eingesetzt. In der Februar-Strahlzeit standen solche Filter mit einem Durchmesser von 25 mm zur Verfügung, Dies war etwas kleiner als der Durchmesser der Direct Catch-Einheit von 35 mm, aber groß genug, um die Glasfritte am unteren Ende gerade zu bedecken. Des Weiteren wurden Cellulosenitrat-Membranfilter der Porenweite 0,1  $\mu\text{m}$  verwendet. Diese waren 45 mm im Durchmesser und mussten auf die Größe der Direct Catch-Einheit zurechtgeschnitten werden.

Test mit diesen Filtern zeigten, dass die Cellulosenitrat-Filter die Aktivität zwar recht gut zurückhielten, jedoch mechanisch nicht stabil genug waren. Beim Einsatz der Nucleoporefilter kam es zu unterschiedlich hohen Verlusten von bis zu 50 %. Offensichtlich waren die Filter zu klein und die Gasjetaktivität wurde teilweise durch kleine Lücken direkt durch die Glasfritte abgesaut. In der Folge wurde entweder mit den Cellulosenitrat-Filtern gearbeitet oder es wurde versucht, den bei den Nucleoporefiltern auftretenden Aktivitätsverlust zu quantifizieren. Auf Glasfaserfilter, die während des Direct Catches unter den Nucleoporefiltern lagen, wurde die nicht an den Nucleoporefiltern haftende Aktivität gesammelt. Es wurde eine  $\gamma$ -Messung im gleichen Zeitschema wie ein Direct Catch auf Glasfaserfilter durchgeführt. Über die Aktivitätsverhältnisse der Transferprodukte wurde der auf dem Nucleoporefilter gesammelte Aktivitätsanteil errechnet. In der Novemberstrahlzeit standen Nucleoporefilter mit dem Durchmesser 45 mm zur Verfügung. Diese konnten nach Zurechtschneiden passend eingesetzt werden. Es trat kein Aktivitätsverlust mehr auf.

Die Jetausbeute wurde im Februar zu rund 5 % bestimmt, bei den eben beschriebenen Unsicherheiten bezüglich der Filter. Der Versuch wurde daraufhin im November wiederholt. Bei 19,2 Impulsen im Direct Catch (Mittelwert einer Fünffachbestimmung) und 6278 Impulsen in der Al-Catcherfolie ergibt dies einen Wert von  $0,31 \pm 0,04$  %. Auch wenn die Werte nicht ganz konsistent sind, so ist doch zumindest klar, dass die Hg-Aktivität sehr schlecht an Cluster gebunden wird. Um zu prüfen, ob die Hg-Aktivität überhaupt zur Chemieapparatur gelangte, wurde anstelle des Nucleoporefilters ein Stück Au-Folie in die Direct Catch-Einrichtung gelegt, da bekannt ist, dass Hg sehr leicht aus der Gasphase an Au adsorbiert. Die gemessene Aktivität betrug 8,4 % von der des Al-Catchers. Damit war

gezeigt, dass die Aktivität zwar zur Apparatur geliefert wird, aber - da nicht an Cluster gebunden - dort nicht abgeschieden wird. Ein Versuch, durch O<sub>2</sub>-Zumischung zum Jetgas eine Oxidation von Hg zu erzielen und damit die Anlagerung an Cluster zu fördern, brachte keinen Erfolg.

In einem Abscheideexperiment mit Ni-Band und einem  $\alpha$ -Detektionssystem (Kapitel 5.8.5) wurden an der Elektrode 165 % der Aktivität des Direct Catch registriert, d.h. Hg wird in ALOHA besser zurückgehalten, als von Nucleoporefiltern. Auf Grund des radioaktiven Zerfalls und der durch die Elektrolyse zeitlich bedingten Verzögerung ist die insgesamt in ALOHA deponierte Menge schätzungsweise um den Faktor 2 größer als die auf den Elektroden. Dies würde jedoch immer noch nur 0,6 % der Gesamtaktivität entsprechen. Ein wichtiger Befund ist jedoch, dass die Hg-Atome, die in die Elektrolysezelle gelangen, dort auch abgeschieden werden. Abbildung 108 zeigt ein  $\alpha$ -Spektrum eines Direct Catches und einer Au-Elektrode nach der elektrochemischen Abscheidung von Hg.

Um Informationen über  $\gamma$ -strahlende Nuklide auf den Elektroden zu erhalten, wurde aus 0,1 M HCl bei laufender ALOHA für 5 min bei einem Potential von -500 mV an Pd elektrolysiert. Die Messung erfolgte leider in einigen cm Entfernung zum  $\gamma$ -Detektor, um eine Vergleichbarkeit mit dem zuvor durchgeführten Direct Catch zu gewährleisten. Dadurch wurde die Nachweisgrenze stark verschlechtert. Allerdings kann so die prozentuale Abscheidung des einzigen im Spektrum der Elektroden identifizierten Nuklids, <sup>60m</sup>Cu, berechnet über die Peakfläche bei 1332 keV zu  $72 \pm 11$  % angegeben werden.

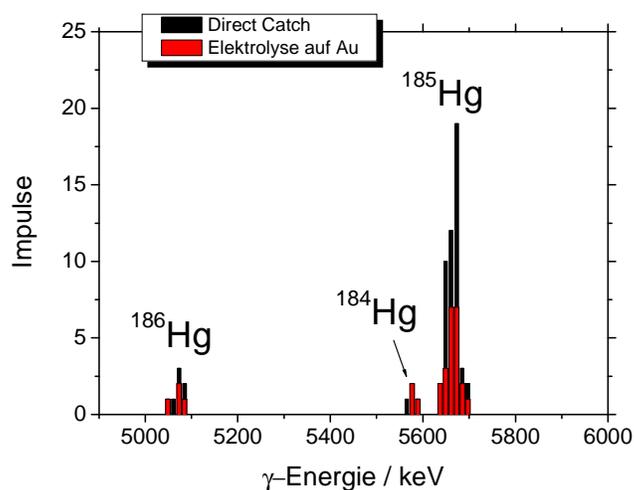


Abbildung 108:  $\alpha$ -Spektren von einer Au-Elektrode, auf der <sup>184-186</sup>Hg elektrochemisch abgeschieden wurde und eines Direct Catches auf 0,1  $\mu$ m Nucleoporefilter (Strahlzeit 02/2005).

Es wurde die Potentialkurve der Hg-Abscheidung an Au gemessen (Abbildung 109). Hierzu stand nur eine Au-Elektrode zur Verfügung, der für die zweite Elektrode vorgesehene Platz in der Elektrolyse Platz blieb leer. Als Elektrolyt wurde 0,1 M HCl bei Raumtemperatur verwendet. Die Elektrolyse wurde bei laufender ALOHA (Wechselzeit 10 s) für 3 min ausgeführt. Da die ermittelten Zählraten nicht auf einen Standard bezogen werden konnten, wurde in Abbildung 109 die Impulszahl gegen das Elektrodenpotential aufgetragen. Das kritische Potential von +420 mV ist etwas niedriger als der mit neutronenaktiviertem Hg

ermittelte Wert für die Abscheidung an Au aus 0,1 M HNO<sub>3</sub> (+600 mV). Bei Verwendung von Cu als Elektrodenmaterial kommt es wie erwartet zu der bekannten spontanen Abscheidung von Hg.

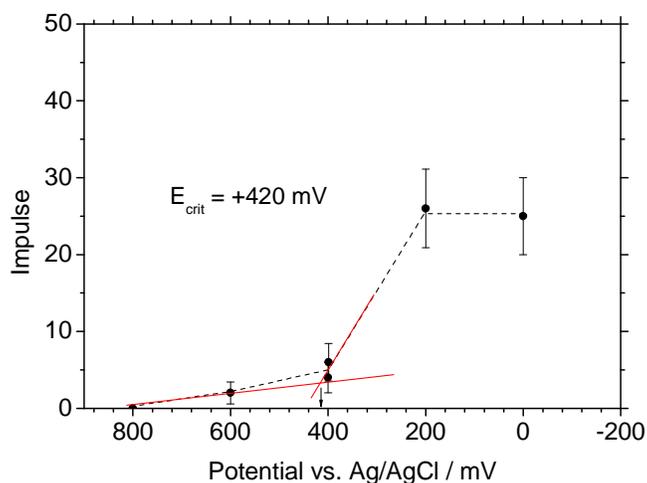


Abbildung 109: Bestimmung des kritisches Potential für die Abscheidung von <sup>184-186</sup>Hg an Au aus 0,1 M HCl (Strahlzeit 02/2005).

Die Abscheideausbeute als Funktion der Elektrolysezeit wurde für die Abscheidung von Hg an Pd bestimmt. Als Elektrolyt wurde auf 70 °C erwärmte 0,1 M HCl verwendet. Das Elektrodenpotential war -500 mV. Der Elektrolyt wurde mit 1,4 ml/min umgepumpt. Die Aktivität wurde für 3 min in ALOHA bei einer Wechselzeit von 10 s impaktiert, dann wurde auf die Löseposition geschaltet und gleichzeitig die Stoppuhr gestartet. Nach der vorgegebenen Elektrolysezeit wurden die Elektroden entnommen und mit einem Wischtuch getrocknet. Nach einer Abklingzeit von insgesamt 1 min nach Beginn der Aktivitätszufuhr wurden die  $\alpha$ -Messungen gestartet.

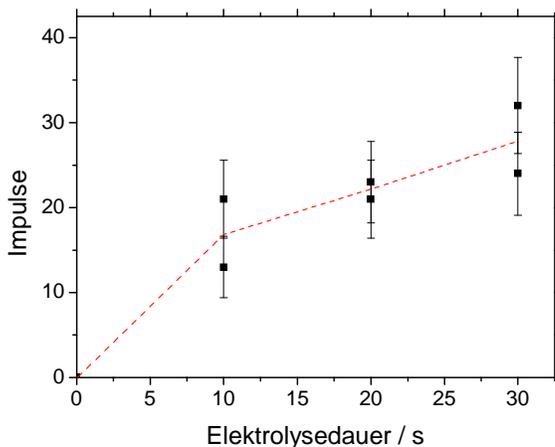


Abbildung 110: Abscheidung von <sup>184-186</sup>Hg an Pd-Elektroden aus 0,1 M HCl bei -500 mV vs. Ag/AgCl bei 70 °C (Strahlzeit 02/2005).

Die Abscheidekurve in Abbildung 110 hat den erwarteten Verlauf. Durch das Fehlen eines Bezugswertes bleibt dieser Befund leider qualitativ. Ein weiterer Versuch zur Charakteristik der Abscheidung von Hg an Ni-Band wurde im Rahmen der November-Strahlzeit durchgeführt und wird in Kapitel 5.8.5 beschrieben.

## 5.7.2 Pt-Elektrochemie

In der November-Strahlzeit wurden Pt-Isotope durch Beschuss von natürlichem Nd mit  $^{40}\text{Ar}$  hergestellt. Die Anregungsfunktionen in Abbildung 111 wurde aus den über die Isotopenzusammensetzung gewichteten Anregungsfunktionen für die Einzelisotope mit HIVAP berechnet. Das Nd-Target wurde im Institut für Kernchemie der Universität Mainz durch Elektroplating auf 10  $\mu\text{m}$  Al hergestellt.

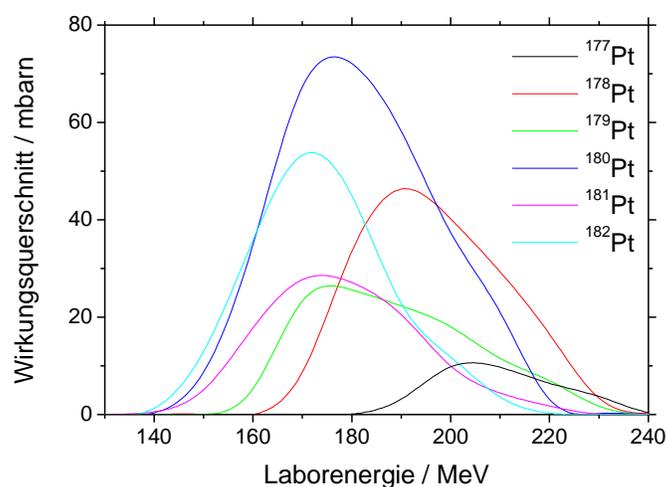


Abbildung 111: Berechnung der Wirkungsquerschnitte mit HIVAP für die Reaktion von  $^{40}\text{Ar}$  mit  $^{\text{nat}}\text{Nd}$  unter Berücksichtigung der Isotopenzusammensetzung.

Tabelle 15 zeigt die Zerfallseigenschaften der produzierten  $\alpha$ -strahlenden Pt-Isotope. Die Laborenergie wurde so gewählt, dass bevorzugt das Isotop  $^{178}\text{Pt}$  produziert wurde.

Tabelle 15: Halbwertszeiten,  $\alpha$ -Energien und  $\alpha$ -Emissionswahrscheinlichkeiten kurzlebiger Pt-Isotope, die durch Beschuss von  $^{\text{nat}}\text{Nd}$  mit  $^{40}\text{Ar}$  entstehen ( $H_{\alpha} > 0,1\%$ ).

Isotop	$t_{1/2}$	$E_{\alpha}$ [MeV]	$H_{\alpha}$ [%]
$^{177}\text{Pt}$	11 s	5,52	4,96
$^{178}\text{Pt}$	21,1 s	5,45	4,80
$^{179}\text{Pt}$	21 s	5,17	0,24
$^{180}\text{Pt}$	52 s	5,16	0,28

Tabelle 16 gibt einen Überblick über die Strahlzeitparameter. Zur Bestimmung der Jetausbeute wurde eine 7  $\mu\text{m}$  dicke Al Catcherfolie nach 5-minütiger Bestrahlung und nach 1-minütiger Abklingzeit  $\alpha$ -spektrometrisch gemessen. Hierbei wurden im Mittel 554 Impulse (Doppelbestimmung) registriert. Ein Direct Catch auf Nucleoporefilter ergab bei gleichem Zeitschema 120 Impulse (Dreifachbestimmung). Daraus ergibt sich eine Jetausbeute von  $21,6 \pm 2,2\%$ . Dies ist kein sehr hoher Wert, aber für die verwendete Rückstoßkammer akzeptabel.

Tabelle 16: Parameter der Strahlzeit  $^{40}\text{Ar}$  auf  $^{\text{nat}}\text{Nd}$  vom November 2005

Projektilenergie	7,218 MeV/u
Projektilenergie im Target	188-195 MeV
Strahlstrom Target	ca. 50 pA
Target	$^{\text{nat}}\text{Nd}$ , stationär, 800 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Backing	10 $\mu\text{m}$ Al
Fensterfolie	21,9 $\mu\text{m}$ Be
Kühlung	4 mm $\text{N}_2$
Länge Rückstoßkammer	97 mm
ALOHA Sammelscheibe	Kel-F

Es standen während der Strahlzeit keine direkten Angaben zum Strahlstrom auf dem Target zur Verfügung. Der Strahl war jedoch über Stunden konstant. Nur bei der über einen längeren Zeitraum andauernden Messung der Zusammenhang zwischen Abscheidung und Elektrolysedauer schwankte der Strahlstrom um bis zu 30 %. Hier wurde eine Normierung der gemessenen Zählraten auf den zum Strahlstrom auf dem Target proportionalen Kollimatorstrom durchgeführt.

Es wurde ein Elektrolyseversuch durchgeführt mit dem Ziel, die Geschwindigkeit der Abscheidung von Pt an Ni bei Verwendung der Elektrolysezelle Nr. 8 zu messen. Die Elektrolysen wurden aus 0,1 M HCl durchgeführt. Die Lösung wurde dazu auf 70 °C erwärmt. Das Potential betrug -400 mV vs. Ag/AgCl. Es wurde bei laufender ALOHA bei einer Wechselzeit von 5 s für 3 min gesammelt und gleichzeitig elektrolysiert. In dieser Zeit ist das radiochemische Gleichgewicht für  $^{180}\text{Pt}$  zu 91,8 % und für  $^{178}\text{Pt}$  zu 99,7% erreicht. Abbildung 112 zeigt das Summenspektrum der beiden Ni-Elektroden im Vergleich zu einem Direct Catch.  $^{179}\text{Pt}$  und  $^{180}\text{Pt}$  können auf Grund der ähnlichen  $\alpha$ -Energien nicht aufgelöst werden.

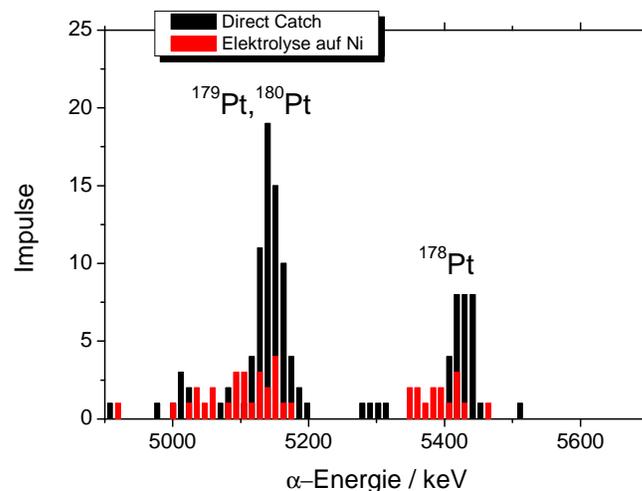


Abbildung 112:  $\alpha$ -Spektren von einer Ni-Elektrode nach der elektrochemischen Abscheidung von kurzlebigen Pt-Isotopen und einem Direct Catch auf 0,1  $\mu\text{m}$  Nucleoporefilter.

Aus den mit der Detektoreffizienz und der ALOHA-Sammelausbeute korrigierten Messwerten kann man einen Wert für die maximale Elektrolyseausbeute  $N_{\text{dep}}/N_{\text{tot}}$  erhalten. Dieser Wert hängt bei radiochemischem Gleichgewicht von der Geschwindigkeit der Abscheidung und der Halbwertszeit des abgeschiedenen Ions ab.

Für die Nettobildungsrate der Atome in Lösung  $dN_L/dt$  gilt:

$$\frac{dN_L}{dt} = A_{\text{tot}} - \lambda N_L - k N_L \quad (43)$$

hierbei ist  $A_{\text{tot}}$  die Sättigungsaktivität aus der Bestrahlung (die über die Messung des Direct Catches quantifizierbar ist),  $\lambda N_L$  ist die Zerfallsrate, und  $k N_L$  der Anteil, der durch elektrochemische Abscheidung aus der Lösung verloren geht. Der Faktor  $k$  ist hierbei die Geschwindigkeitskonstante der Abscheidung mit  $k = \ln 2/t_{50\%}$ . Nach Umstellen und Integration in den Grenzen von 0 bis  $t$  erhält man:

$$N_L(t) = \frac{A_{\text{tot}}}{\lambda + k} (1 - e^{-(\lambda+k)t}) \quad (44)$$

für lange Bestrahlungszeiten  $t$  ergibt sich:

$$N_L = \frac{A_{\text{tot}}}{\lambda + k} \quad (45)$$

Nach Multiplikation mit  $\lambda$  und Umstellen erhält man:

$$\frac{A_L}{A_{\text{tot}}} = \frac{\lambda}{\lambda + k} \quad (46)$$

Setzt man für die Aktivitäten das Produkt aus Atomzahl  $N$  und  $\lambda$ , kann man mit  $N_{\text{dep}} = N_{\text{tot}} - N_L$  schreiben:

$$\frac{N_{\text{dep}}}{N_{\text{tot}}} = 1 - \frac{\lambda}{\lambda + k} \quad (47)$$

Für  $t_{50\%}$  ergibt sich dann:

$$t_{50\%} = \frac{\ln 2}{\frac{\lambda}{1 - \frac{N_{\text{dep}}}{N_{\text{tot}}}} - \lambda} \quad (48)$$

Die Zählrate der Elektrodenmessung muss um die ALOHA-Sammelausbeute (hier 76 %) korrigiert werden, während der Wert für den Direct Catch mit einem Geometriefaktor (Umrechnung Flächengeometrie auf 1 cm<sup>2</sup> - Geometrie) zu multiplizieren ist. Dann kann daraus die maximale Elektrolyseausbeute berechnet werden. Diese betrug für <sup>178</sup>Pt 42 ± 8 %, was einen  $t_{50\%}$ -Wert von 29,1<sup>+12,4</sup><sub>-8,3</sub> s ergibt. Dies ist langsamer im Vergleich zum Offline-Versuch, in dem 14 s erreicht wurden (Kapitel 3.9). Der Grund hierfür ist wiederum das Totvolumen außerhalb der elektrolytischen Zelle.

Um die Form der Abscheidungskurve zu messen, wurde die Aktivität genau wie eben beschrieben für 3 min in ALOHA impaktiert. Dann wurde die Aktivität in die Löseposition gestept und die Elektrolyse gestartet. Nach einer definierten Zeit wurden die Elektroden entfernt, abgetrocknet und unter die  $\alpha$ -Detektoren gelegt. Es wurde so lange gewartet, bis insgesamt eine Minute seit der Aktivitätszufuhr verstrichen war, dann wurden die Messungen gestartet. Da die Einzelmessungen stark schwankten, wurden alle Versuche mehrfach durchgeführt und die Zählraten addiert. Wegen der geringen Zählraten für  $^{178}\text{Pt}$  alleine, wurde die Summe der Ereignisse im Energiefenster der Pt-Isotope gebildet.

Abbildung 113 zeigt die Abhängigkeit der Abscheidung der Pt-Isotope von der Elektrolysedauer. Auf der y-Achse ist die Impulszahl aufgetragen. Die maximale Elektrolyseausbeute ist die Summe der Ereignisse aus der Gleichgewichtselektrolyse. Der Verlauf der Messwerte folgt diesmal nicht einer Funktion der Form  $1-e^{-kt}$ , vielmehr gibt es einen Offset von einigen Sekunden am Anfang. Dies ist die Zeit, die für die Zufuhr der Aktivität durch ALOHA nötig ist. In diesem Versuch ist diese Verzögerungszeit relativ lang, verglichen mit dem Versuch zur Pb-Abscheidung (Kapitel 5.7.4).

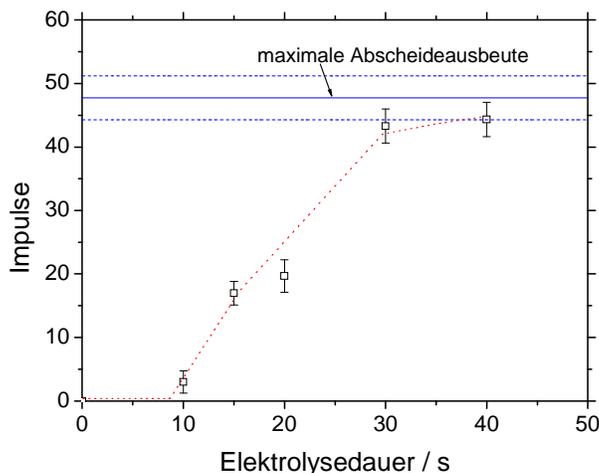


Abbildung 113: Abscheidung von  $^{178-180}\text{Pt}$  an Ni-Elektroden aus 0,1 M HCl bei -400 mV vs. Ag/AgCl bei 70 °C.

Zu erwähnen ist noch, dass bei der  $\gamma$ -Messung der Elektroden nach der Elektrolyse keine Pt-Isotope oder Folgeprodukte identifiziert werden konnten.

### 5.7.3 Re-Elektrochemie

Zur Überprüfung der Ergebnisse der Offline-Versuche mit nicht-trägerfreiem Re (Kapitel 3.5) sollten Experimente mit kurzlebigen Re-Isotopen am UNILAC durchgeführt werden. Das im November 2005 zur Verfügung stehende Projektil  $^{40}\text{Ar}$  machte es erforderlich, La als Targetmaterial einzusetzen. Das einzige stabile La-Isotop ist das relativ neutronenreiche  $^{139}\text{La}$ , d.h. in der Kernreaktion



entstehen lediglich  $\gamma$ -strahlende Re-Isotope, wie auch die HIVAP-Rechnung in Abbildung 114 zeigt. Das La-Target wurde im Institut für Kernchemie der Universität Mainz durch Elektroplating von La auf 20  $\mu\text{m}$  Be hergestellt. Leider war die chemische Ausbeute recht schlecht, so dass die Targetdicke nur 300  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  betrug.

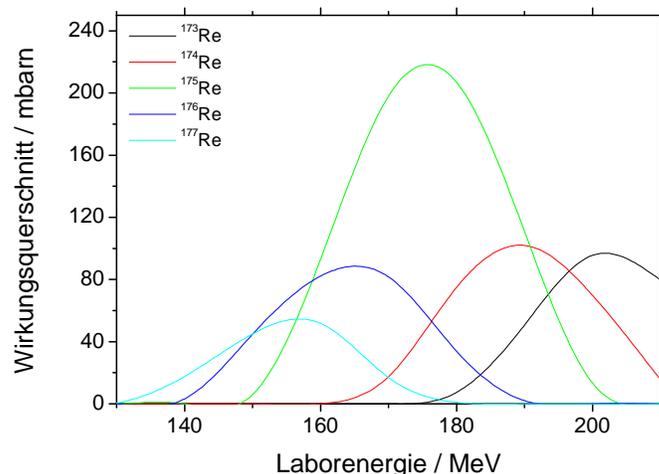


Abbildung 114: Berechnung der Wirkungsquerschnitte mit HIVAP für die Reaktion von  $^{40}\text{Ar}$  mit  $^{139}\text{La}$ .

Tabelle 17 zeigt die Zerfalleigenschaften der nach der HIVAP-Rechnung erwarteten Re-Isotope. Mit der festgelegten Laborenergie sollte bevorzugt das Isotop  $^{175}\text{Re}$  entstehen.

Tabelle 17: Halbwertzeiten und wichtigste  $\gamma$ -Energien von Re-Isotopen aus der Kernreaktion von  $^{139}\text{La}$  mit  $^{40}\text{Ar}$ .

Isotop	$t_{1/2}$	$E_\gamma$ [keV]
$^{173}\text{Re}$	1,98 min	182
$^{174}\text{Re}$	2,40 min	244
$^{175}\text{Re}$	5,89 min	185
$^{176}\text{Re}$	5,3 min	109 240
$^{177}\text{Re}$	14 min	197

Tabelle 18 gibt einen Überblick über die Strahlzeitparameter.

Tabelle 18: Parameter der Strahlzeit  $^{40}\text{Ar}$  auf  $^{139}\text{La}$  vom November 2005.

Projektilenergie	7,218 MeV/u
Projektilenergie im Target	168-171 MeV
Strahlstrom Target	ca. 50 pA
Target	$^{139}\text{La}$ , stationär, 300 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Backing	20 $\mu\text{m}$ Be
Fensterfolie	21,9 $\mu\text{m}$ Be
Kühlung	4 mm $\text{N}_2$
Länge Rückstoßkammer	97 mm
ALOHA Sammelscheibe	Kel-F

Ein Direct Catch (5 min Messzeit, 1min Abklingzeit, 5 min Messzeit) auf Glasfaserfilter sollte Aufschluss über die im  $\gamma$ -Spektrum nachweisbaren Re-Isotope geben. Durch den hohen  $\gamma$ -Untergrund, der hauptsächlich durch die Transferprodukte  $^{44}\text{Sc}$  und  $^{49}\text{Cr}$  verursacht wurde, waren nur sehr kleine Peaks von  $^{176}\text{Re}$  bei 109 und 240 keV nachweisbar. Für alle weiteren Experimente stand somit nur ein sehr ungenauer 100 %-Wert zur Verfügung.

Es wurde ein Abscheideexperiment unter Verwendung der Elektrolysezelle Nr. 8 an Ni aus 70° heißer, 0,1 M HCl durchgeführt. Das Potential für eine ca. 90 prozentige Abscheidung beträgt nach Abbildung 69 -2000 mV. Wenn man dieses Potential anlegte, wurde jedoch so viel Wasserstoffgas erzeugt, dass die HPLC-Pumpe nicht mehr in der Lage war, den Elektrolyten umzupumpen. Die Experimente mussten bei -1000 mV durchgeführt werden. Die maximale Abscheidung von Re im Offline-Versuch betrug hier 34 %.

Die Elektrolyse wurde bei laufender ALOHA für 5 min durchgeführt. Nach der Elektrolyse wurden die Elektroden abgespült und gemessen. Es wurde kein  $^{176}\text{Re}$  nachgewiesen. Der Versuch wurde wiederholt, wobei diesmal auf das Abspülen der Elektroden verzichtet wurde. Nun waren sehr kleine Peaks von  $^{176}\text{Re}$  vorhanden. Die Berechnung der maximalen Abscheidung ergab für die 109 keV Linie einen Wert von  $42 \pm 15$  % bzw. für die 240 keV Linie  $48 \pm 15$ %.

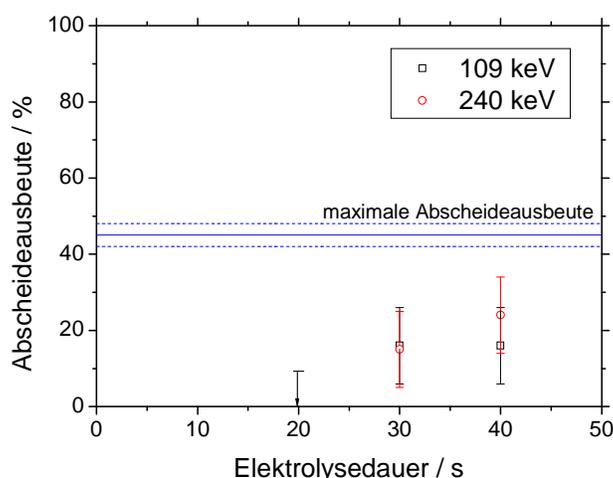


Abbildung 115: Abscheideausbeute als Funktion der Elektrolysezeit für die Abscheidung von  $^{176}\text{Re}$  an Ni aus 0,1 M HCl bei 70 °C und einem Potential von -1000 mV vs. Ag/AgCl.

Zur Messung der Abscheide-Zeit-Charakteristik wurde die Aktivität nach 5-minütiger Impaktion in ALOHA der Elektrolysezelle zugeführt, anschließend für die Zeiten 20, 30 und 40s elektrolysiert und insgesamt 60s nach Ende der Aktivitätszufuhr gemessen. Abbildung 115 zeigt die mit großen Fehlern behafteten Ergebnisse. Die Abscheidung ist langsam und unvollständig.

Interessant ist noch das Verhalten von  $^{49}\text{Cr}$  und  $^{44}\text{Sc}$  bei der Elektrolyse. An der nach der Elektrolyse gespülten Elektrode finden sich immer noch 1,6 %  $^{49}\text{Cr}$  und 16,4 %  $^{44}\text{Sc}$ . Unabhängig von der Elektrolysezeit sind bei den nicht gespülten Elektroden zwischen 4 und 15 % ( $^{49}\text{Cr}$ ) bzw. 10 und 38 % ( $^{44}\text{Sc}$ ) adsorbiert. Dieses Verhalten wurde bereits bei Experimenten zur Abscheidung von Pb beobachtet und wird dort diskutiert (Kapitel 5.7.4).

Die Re-Experimente wurden aus Zeitgründen und wegen der schlechten Zählstatistik abgebrochen. Ein mindestens dreimal so dickes Target wäre wünschenswert gewesen. Noch besser wäre die Verwendung einer andere Kernreaktion, die höhere Wirkungsquerschnitte für die Bildung von Re liefert. Bei der Reaktion  $^{12}\text{C}$  auf  $^{169}\text{Tm}$  beispielsweise, wird für die Bildung von  $^{176}\text{Re}$  mit HIVAP ein Wirkungsquerschnitt von 480 mbarn berechnet, für  $^{177}\text{Re}$  beträgt er sogar 750 mbarn.

Weitere Probleme waren die Abwaschbarkeit des abgeschiedenen Re, die eine Anwendung mit einem Metallband so nicht möglich erscheinen lässt. Das erforderliche Potential von -2000 mV konnte mit dem zur Verfügung stehenden Experimentaufbau nicht realisiert werden. Möglicherweise muss hier eine Zelle mit getrennten Kompartimenten zum Einsatz kommen, bei der an der Anode entstehendes  $\text{O}_2$  oder  $\text{Cl}_2$  vom Kathodenraum ferngehalten wird.

#### 5.7.4 Pb-Elektrochemie

Kurzlebige Pb-Isotope wurden durch Beschuss von Gd mit  $^{40}\text{Ar}$  produziert. Gd ist ein Element mit sieben stabilen Isotopen. Der Einsatz eines stationären Targets, in dem das leichteste Isotop  $^{152}\text{Gd}$  auf 30 % angereichert war, ermöglichte die Herstellung relativ neutronenarmer und  $\alpha$ -strahlender Isotope. Die Kernreaktion für  $^{152}\text{Gd}$  lautet



Die genaue Isotopenzusammensetzung des Targets kann Tabelle 19 entnommen werden.

Tabelle 19: Isotopenzusammensetzung des zur Produktion von Pb-Isotopen verwendeten stationären Gd-Targets im Vergleich zur natürlichen Isotopenzusammensetzung.

Isotop	Zusammensetzung (natürlich) [Atom-%]	Zusammensetzung (angereichert) [Atom-%]
$^{152}\text{Gd}$	0,2	30,6
$^{154}\text{Gd}$	2,2	9,3
$^{155}\text{Gd}$	14,8	18,1
$^{156}\text{Gd}$	20,5	14,8
$^{157}\text{Gd}$	15,6	8,6
$^{158}\text{Gd}$	24,8	11
$^{160}\text{Gd}$	21,8	7,6

Da neben  $^{152}\text{Gd}$  auch noch schwerere Isotope vorhanden sind, wird ein breites Produktspektrum erzeugt. Die in Abbildung 116 dargestellten Anregungsfunktionen wurden unter Berücksichtigung der Isotopenzusammensetzung des Targets mit HIVAP berechnet. Die kernphysikalischen Daten zum  $\alpha$ -Zerfall der erzeugten Pb Isotope zeigt Tabelle 20.

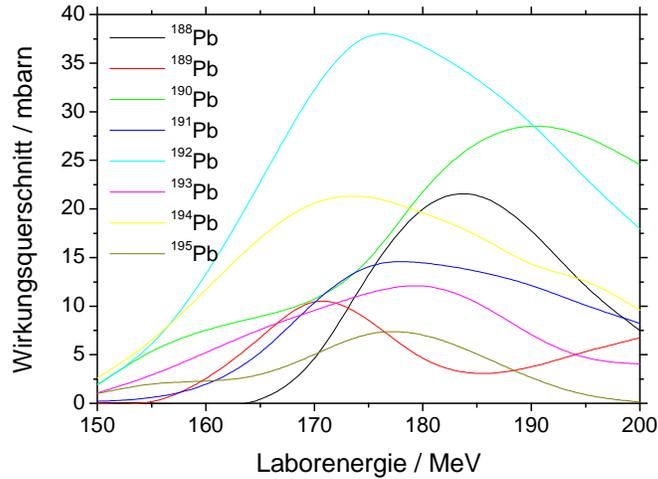


Abbildung 116: Mit HIVAP berechnete Anregungsfunktionen für die Reaktion von  $^{40}\text{Ar}$  mit Gd. Die Wirkungsquerschnitte sind auf die genaue Isotopenzusammensetzung des im  $^{152}\text{Gd}$ -Gehalt angereicherten Targets bezogen.

Tabelle 20: Halbwertzeiten,  $\alpha$ -Energien und  $\alpha$ -Emissionswahrscheinlichkeiten kurzlebiger Pb-Isotope, die durch Beschuss von Gd mit  $^{40}\text{Ar}$  entstehen.

Isotop	$t_{1/2}$	$E_{\alpha}$ [MeV]	$H_{\alpha}$ [%]
$^{187}\text{Pb}$	15,2 s	6,19	?
		5,99	?
$^{187\text{m}}\text{Pb}$	18,3 s	6,07	2
$^{188}\text{Pb}$	25,5 s	5,98	8,4
$^{189}\text{Pb}$	51 s	5,73	0,4
$^{190}\text{Pb}$	1,2 m	5,58	0,4

Sowohl in der Februar- als auch in der November-Strahlzeit wurde die Laborenergie so gewählt, dass bevorzugt  $^{188}\text{Pb}$  gebildet wird. Während in der ersten Strahlzeit grundlegende Experimente zur Gasjetkopplung an die schnelle Elektrolysezelle im Vordergrund standen, wurden die meisten Experimente im November zur Abscheidung auf Metallbänder durchgeführt. Diese Experimente werden in Kapitel 5.8.6 separat beschrieben. Bei der Novemberstrahlzeit wurde das Gd-Target an zwei verschiedenen Tagen verwendet. Am zweiten Tag wurde der Strahlstrom etwas erhöht, ohne dass das Target Schaden genommen hätte. Die Strahlzeitparameter der beiden Strahlzeiten fasst Tabelle 21 zusammen.

Tabelle 21: Parameter der Strahlzeit  $^{40}\text{Ar}$  auf  $^{152}\text{Gd}$  vom Februar und November 2005.

Parameter	Februar 2005	November 2005
Projektilenergie	7,231 MeV/u	7,218 MeV/u
Projektilenergie im Target	184-186 MeV	184-186 MeV
Strahlstrom Target	ca. 50 pA	ca. 50 pA bzw. 110-150 pA
Target	$^{152}\text{Gd}$ (30%), stationär 300 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$^{152}\text{Gd}$ (30%), stationär 300 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Backing	15 $\mu\text{m}$ Be	15 $\mu\text{m}$ Be
Fensterfolie	21,9 $\mu\text{m}$ Be	21,9 $\mu\text{m}$ Be
Kühlung	4 mm $\text{N}_2$	4 mm $\text{N}_2$
Länge Rückstoßkammer	97 mm	97 mm
ALOHA Sammelscheibe	Ta	Kel-F

Die maximale Reichweite der Rückstoßkerne beträgt laut SRIM bei der gegebenen Energie im Target 55 mm, in Al 6  $\mu\text{m}$ . Die Jetausbeute wurde durch Vergleich eines Direct Catches mit der in einer Al-Catcher Folie implantierten Aktivität über  $\alpha$ -Messungen bestimmt. In der Februar-Strahlzeit gab es auf Grund von Schwierigkeiten mit den Nucleoporefiltern (siehe Kapitel 5.7.1) beim Direct Catch Verluste. Durch kontrollierende  $\gamma$ -Messung eines unter dem Nucleoporefilter liegenden Glasfaserfilters konnten die Verluste mit 50,1 % recht genau quantifiziert werden. Nach Korrektur der Zählrate des Direct Catches ergab sich eine Jetausbeute von  $26 \pm 3$  %. Bei der Wiederholung der Messung im November mit besseren Filtern wurde der gleiche Wert ermittelt.

Bei der  $\gamma$ -Messung eines Direct Catches auf Glasfaserfilter konnte ein sehr kleiner Peak von  $^{193}\text{Pb}$  nachgewiesen werden. Daneben war ein ebenfalls kleiner Peak bei 423 keV zu sehen, der zu  $^{192}\text{Tl}$  gehört. Dieses Nuklid entsteht durch  $\beta^+$ -Zerfall bzw. Elektroneneinfang aus  $^{192}\text{Pb}$ . Diese Messung wurde im Gegensatz zu den später folgenden Elektrodenmessungen wegen des hohen  $\gamma$ -Untergrundes in 11 cm Abstand zum Detektor durchgeführt, daher konnten keine quantitativen Auswertungen erfolgen.

Die Sammelausbeute wurde für die im 5 s Rhythmus laufende ALOHA über die Nebenprodukte  $^{44}\text{Sc}$  und  $^{49}\text{Cr}$  bestimmt. Im Unterschied zur Februar-Strahlzeit wurde im November eine Kel-F Sammelscheibe in ALOHA verwendet. Die Sammelausbeuten waren in beiden Fällen 76 %. Bei 3-minütigem Sammeln in ALOHA und einmaligem Lösen betrug die Sammelausbeute ebenfalls 76 %.

Zur Bestimmung der maximalen Elektrolyseausbeute wurde eine 3-minütige Elektrolyse an Pd-Elektroden durchgeführt. ALOHA wurde im 5 s Takt gesteppt, der Elektrolyt war 70 °C heiße, 0,1 M HCl, das Potential betrug - 500 mV vs. Ag/AgCl, die Abklingzeit nach der Elektrolyse war 30 s und die Dauer der  $\alpha$ -Messung 5 min. Zum Vergleich wurde ein Direct Catch mit der gleichen Zeitmimik gemessen. Die Spektren zeigt Abbildung 117. Der Peak bei 5,65 MeV kann  $^{185}\text{Hg}$ , das aus  $^{189}\text{Pb}$  durch  $\alpha$ -Zerfall entsteht, zugeordnet werden. Bei einer Abscheidung auf Cu-Elektroden ohne Anlegen eines äußeren Potentials konnte im  $\alpha$ -Spektrum  $^{185}\text{Hg}$  nachgewiesen werden, die Pb-Isotope fehlten. Mit Cu-Elektroden bei Ruhepotential ist also eine elektrochemische Trennung von Pb und Hg möglich.

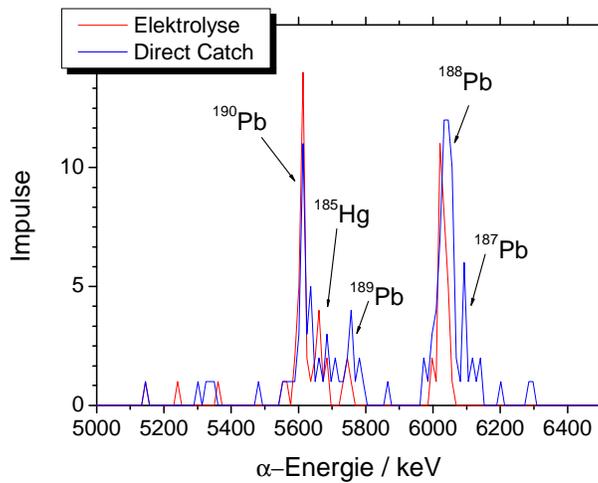


Abbildung 117:  $\alpha$ -Spektren von Pd-Elektroden nach der elektrochemischen Abscheidung von kurzlebigen Pb-Isotopen und einem Direct Catch auf 0,1  $\mu\text{m}$  Nucleoporefilter.

Da der Strahlstrom während des Experiments um ca. 15 % schwankte, wurde eine Normierung der Zählraten auf den Strahlstrom vorgenommen. Für  $^{188}\text{Pb}$  ergibt sich eine maximale Elektrolyseausbeute von  $55 \pm 5 \%$ . Das längerlebige  $^{190}\text{Pb}$  wird bereits fast vollständig abgeschieden. Setzt man den Wert für die maximale Elektrolyseausbeute von  $^{188}\text{Pb}$  in Gleichung (48) ein, ergibt sich für das vorliegende System ein  $t_{50\%}$  - Wert von  $21,2 \pm 4$  s. Dieser Wert stimmt gut mit dem bei der Kopplung von der  $^{211}\text{Pb}$ -Emanierquelle und ALOHA ermitteltem Wert von  $20,8 \pm 1,5$  s überein (siehe Abbildung 99), ist aber wegen des Totvolumens außerhalb der Zelle größer als der beim Versuch mit  $^{212}\text{Pb}$  ohne ALOHA ermittelte Wert von 9 s (Abbildung 50).

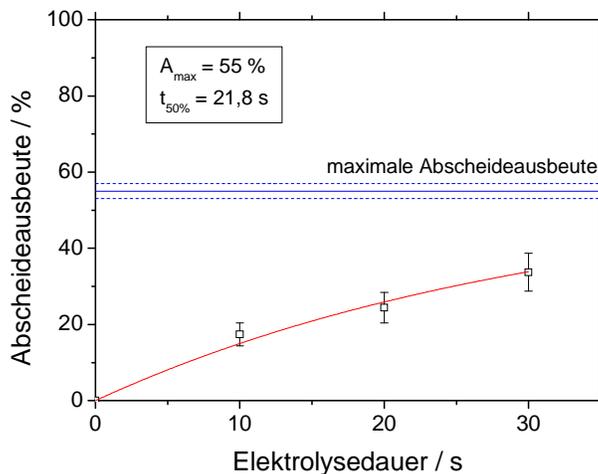


Abbildung 118: Abscheideausbeute für die Elektrolyse von  $^{188}\text{Pb}$  an Pd aus 70 °C heißer 0,1 M HCl als Funktion der Elektrolysedauer.

Es wurden Elektrolysen bei verschiedenen Zeiten durchgeführt. Die Abscheideausbeute als Funktion der Elektrolysedauer zeigt Abbildung 118. Wenn man an die Kurve eine Funktion nach

$$\frac{N_{\text{dep}}}{N_{\text{tot}}}(t) = \left( \frac{N_{\text{dep}}}{N_{\text{tot}}}_{\text{max}} \right) \cdot \left( 1 - e^{-\ln 2 \cdot t / t_{50\%}} \right) \quad (51)$$

anfittet und dabei die maximale Abscheideausbeute auf 55 % fest setzt, erhält man für  $t_{50\%}$  einen Wert von 21,8 s. Dies bestätigt den aus der maximalen Abscheideausbeute berechneten Wert.

Auf Pd wurde, ähnlich wie oben beschrieben, 5 min bei laufender ALOHA bei -500 mV abgeschieden. Da die Zahl der Pd-Elektroden knapp wurde, kam in diesem Versuch nur eine Elektrode zum Einsatz, die zweite Position blieb leer. Außerdem wurde die Elektrolyse bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Elektrode wurden nach der Elektrolyse abgespült und direkt vor dem Detektor gemessen. Im  $\gamma$ -Spektrum konnten folgende Nuklide identifiziert werden:  $^{192}\text{Pb}$ ,  $^{193\text{m}}\text{Pb}$ ,  $^{194}\text{Pb}$  und  $^{195}\text{Pb}$ , sowie  $^{190}\text{Tl}$ ,  $^{191}\text{Tl}$ ,  $^{192}\text{Tl}$  und  $^{194}\text{Tl}$ .  $^{44}\text{Sc}$  und  $^{49}\text{Cr}$  waren ebenfalls sichtbar. Die sehr starke Untergrundreduktion durch die Elektrolyse wird in einem Ausschnitt der  $\gamma$ -Spektren von Direct Catch und Elektroden in Abbildung 119 deutlich.

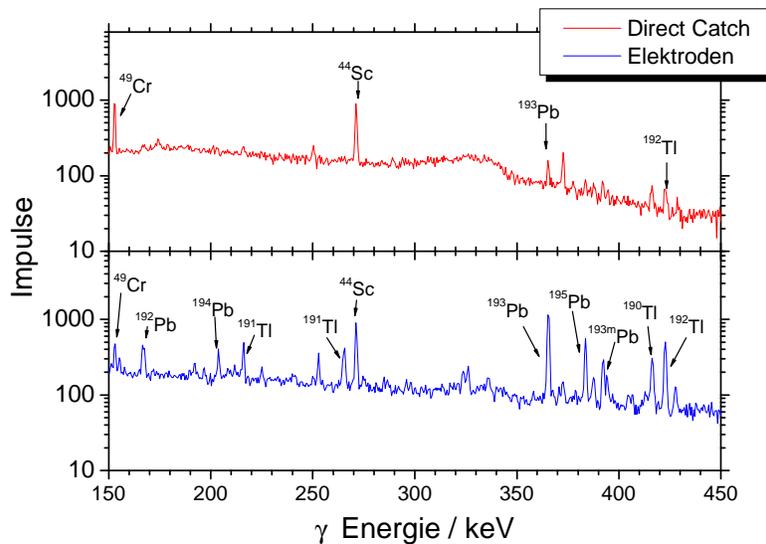


Abbildung 119: Ausschnitt aus den  $\gamma$ -Spektren von Direct Catch auf Glasfaserfilter im Abstand von 11 cm vom Detektor und von Pd-Elektroden nach der Elektrolyse bei -500 mV direkt vor dem Detektor.

Die Elektrode wurde nach der Elektrolyse gespült und im gleichen Abstand wie der Direct Catch gemessen, dadurch konnte die Größe der Untergrundreduktion für  $^{44}\text{Sc}$  zu 95 % quantifiziert werden. Anders ausgedrückt, verbleiben auch nach dem Waschen der Elektrode 5 % der Sc-Störaktivität auf den Elektroden.

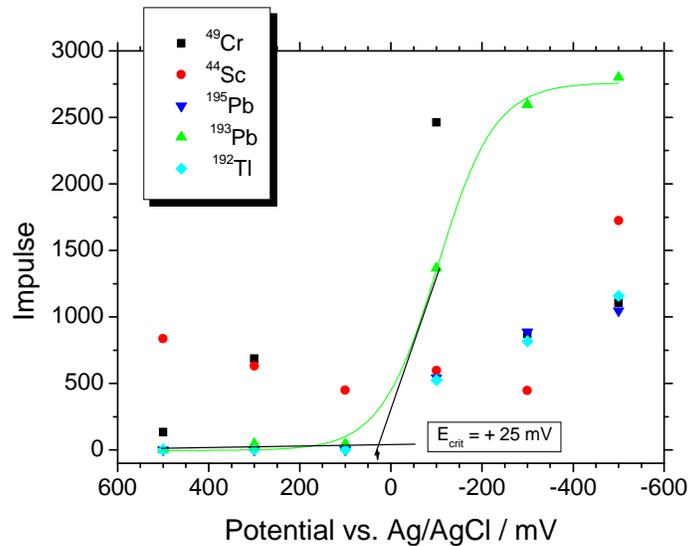


Abbildung 120: Potentialabhängigkeit der Elektrodeposition an Pd-Elektroden aus 0,1 M HCl. Auswertung über  $\gamma$ -Messung der Elektroden.

Es wurde die Potentialabhängigkeit der Abscheidung untersucht. Die Versuchsdurchführung war identisch zu der oben beschriebenen, d.h. Verwendung einer Elektrode und Abscheidung bei Raumtemperatur. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 120. Das hier in groben Schritten ermittelte kritische Potential der Abscheidung von Pb an Pd - gezeigt am Beispiel von  $^{193}\text{Pb}$  - liegt mit 25 mV nicht allzu fern von dem mit  $^{212}\text{Pb}$  ermittelten Wert von 125 mV (siehe Abbildung 36). Man sieht auch, dass unabhängig vom Potential auf jeder Elektrode Anteile von  $^{44}\text{Sc}$  und  $^{49}\text{Cr}$  zu finden sind. Übertragen auf Experimente mit schweren Elementen heißt das, dreiwertige Actiniden können möglicherweise analog Sc zu wenigen Prozent auf Elektroden adsorbieren und so nachfolgende  $\alpha$ -Messungen stören. Die Actinidenproblematik könnte durch Vorschalten eines Massenseparators, wie z.B. TASCA gelöst werden (dazu Kapitel 7).

Im November wurden viele Experimente zur Abscheidung auf palladiertem Band durchgeführt. Hierüber wird im folgenden Kapitel berichtet.

## 5.8 Elektrochemische Abscheidungen auf Metallbänder

Die  $^{40}\text{Ar}$ -Strahlzeit vom Februar 2005 brachte viele wichtige Erkenntnisse zur Kopplung von Gasjet und Elektrolysezelle. Es musste jedoch eine Alternative zum manuellen Elektrodentransport zum  $\alpha$ -Detektor gefunden werden. Es bietet sich an, die Abscheidung auf einer Art Band durchzuführen, welches dann durch Ziehen von der Zelle zum Detektor transportiert werden kann. Das solch ein Vorgehen prinzipiell machbar ist, konnte in Experimenten zur Abscheidung kurzlebiger Se- und Tc-Isotope auf ein Ni-Band am TRIGA-Reaktor gezeigt werden (siehe Kapitel 5.4).

Folgende Fragen waren zu beantworten:

- Was für eine Art von Band kann verwendet werden?
- Wie muss die Elektrolysezelle beschaffen sein?
- Wie muss die Detektoranordnung aussehen?
- Wie soll der Bandtransport geschehen?

Um ein entsprechendes System bis zur Strahlzeit im November fertig stellen zu können, wurde entschieden, einen möglichst einfachen Aufbau zu wählen. Die Frage des Bandtransports wurde zurückgestellt, das Band sollte zunächst von Hand gezogen werden. Für die Detektoranordnung sollte eine Phalanx von drei  $\alpha$ -Detektoren eingesetzt werden.

### 5.8.1 Herstellung geeigneter Metallbänder

Für die Abscheidung von Pb ist Pd das geeignete Elektrodenmaterial. Aus Kostengründen ist jedoch die Beschaffung eines Pd-Bandes von mehreren Metern unmöglich. Es wurde daher nach Alternativen gesucht.

Ein Ansatz war die Verwendung von mit Pd beschichtetem Kunststoff als Bandmaterial. Durch das Targetlabor der GSI wurde eine dünne Kaptonfolie mit Pd besputtert. In ersten Abscheideversuchen blätterte die Pd-Schicht jedoch sofort ab. Dieser Weg konnte also nicht beschrritten werden.

Industriell sind als Meterware vor allem Cu- und Nickelmetallbänder zu moderatem Preis erhältlich. Cu korrodiert jedoch in Gegenwart von heißen Säuren recht stark. Außerdem ist der festhaftende Anteil der Abscheidung von Pb an Cu sehr gering (siehe Abbildung 51), so dass dieses Material ebenfalls ausschied.

Ni ist in heißen, verdünnten Säuren relativ stabil. Ni ist darüber hinaus z.B. für die Abscheidung von Hg sehr gut geeignet (siehe Abbildung 56). Für Pb ist Ni jedoch schlecht geeignet, da sich das abgeschiedene Pb leicht auflösen lässt. In Versuchen mit palladinierten Ni-Elektroden konnte gezeigt werden, dass diese die Vorteile von Ni (korrosionsbeständig, billig) und Pd (gute Abscheidbarkeit von Pb, festhaftend) vereinigen (Kapitel 3.2.4). Dies führte zu der Idee, palladinierte Ni-Bänder herzustellen und einzusetzen.

Es konnte Ni-Band von der Firma Carl Schlenk, Roth, mit den folgenden Maßen bezogen werden: Länge 5 m, Breite 20 mm und Dicke 0,1 mm. Das Ni-Band war von der Qualität weich geüht, was für die mechanische Beanspruchung (auf- und abwickeln) günstig war.

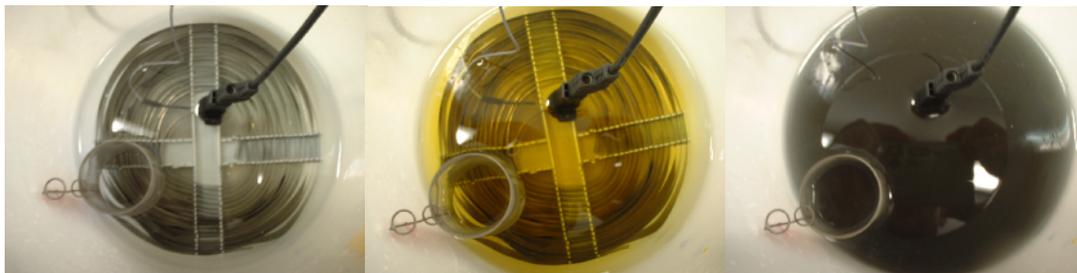


Abbildung 121: Palladinierung von 5 m langem Ni-Band zum Einsatz für die Abscheidung von am Beschleuniger produziertem Pb. Links: vor der Pd-Zugabe, in der Mitte: nach der Pd-Zugabe, rechts: nach Abschluss der Elektrolyse.

Für Experimente mit Hg wurde das Band nach Anätzen in HCl direkt eingesetzt. Für Experimente mit Pb wurden die Bänder palladiert. Das angeätzte Band wurde schneckenförmig auf einen speziell angefertigten Kunststoffhalter aufgewickelt. Die Abscheidung wurde in einem großen PE-Behälter durchgeführt, der 1,5 l einer Pd Lösung der Konzentration 50 mg/l in 0,1 M HCl enthielt. Die Abscheidung wurde bei -1000 mV vs. Ag/AgCl für 15 min durchgeführt. Als Gegenelektrode wurde eine Pt-Netzelektrode verwendet, die oberhalb der aufgewickelten Ni-Elektrode platziert wurde. Während der Abscheidung wurde die Lösung leicht gerührt. Die einzelnen Phasen der Palladinierung zeigt Abbildung 121. Das fertig beschichtete Ni-Band weist genau wie die kleineren palladierten Ni-Elektroden eine fleckigen, etwas unregelmäßigen Überzug von Pd-Schwarz auf. Die Abscheideeigenschaften waren jedoch gut.

### 5.8.2 Bau einer Abscheidenzelle für Elektroden in Form von Metallbändern

Aus Gründen der Einfachheit wurde bei der neuen Elektrolysezelle nur ein Band eingesetzt, das die Zelle auf einer Seite passierte. Der Verlust an Elektrodenfläche gegenüber der vorher verwendeten Elektrolysezelle Nr. 8 wurde in Kauf genommen.

Die zu bauende Zelle musste einen möglichst guten Bandtransport bei geringer Reibung gestatten und dabei völlig dicht sein. Um dies zu realisieren wurde das bei ALOHA erfolgreich verwandte Dichtungssystem übernommen. Die eingesetzten O-Ringen bestanden aus einem elastischen Vitonkern der mit FEP ummantelt war (Bezugsquelle: Fa, Angst + Pfister, Mörfelden). Dies erlaubt eine gute Gleitfähigkeit bei maximaler Dichtigkeit. Das Band wurde auf jeder Seite mit je einem dieser O-Ringe mit dem Innendurchmesser von 15,60 mm und einem Schlingendurchmesser von 1,78 mm abgedichtet. Die Öffnung der Elektrolysezelle zum Band hin hatte die Maße 1 x 1 cm. Zur Abdichtung wurden die O-Ringe mit einer großen PEEK-Schraube an das Band gedrückt. Ein handfestes Anziehen der Schraube reichte aus, um einen Bandtransport bei dichtem System zu gewährleisten. Eine Kontermutter verhinderte, dass sich die PEEK-Schraube während des Experiments löste.

Die Zuführung von Gegen- und Bezugselektrode erfolgte durch Bohrungen von oben. Hier befand sich auf eine Öffnung zum Nachfüllen von Elektrolyt. An der Seite waren die beiden Anschlüsse für das Umpumpen des Elektrolyten. Abbildung 122 zeigt die Elektrolysezelle.



Abbildung 122: Elektrolysezelle für bandförmige Metallelektroden (Zelle Nr. 10).

### 5.8.3 Bau einer Detektorphanalx

Für den Bau der Detektorphanalx wurden drei PIN Dioden Nr. S2744-08 der Firma Hamamatsu (Fläche 1 x 2 cm) verwendet. Sie wurden im Abstand von 5,1 cm in ein Al-Gehäuse eingebaut. Bei der Verwendung eines beweglichen Bandes würde eine Vakuumdichtigkeit schwierig zu erreichen sein. Die Detektorphanalx wurde daher für den Betrieb unter He konstruiert, wobei das Band möglichst dicht an den Detektoren vorbei gezogen werden soll. He hat gegenüber Luft den Vorteil, dass es  $\alpha$ -Teilchen weniger stark abbremst und so die Auflösungsver schlechterung gegenüber Vakuum nicht ganz so stark ist. Zwischen den Detektoren waren Plexiglas-Blöcke eingebracht, die als Bandführung dienten. Eine He-Zuführung wurde auf der Rückseite des Al-Gehäuses angebracht. Über je zwei Öffnungen an jeder Seite der Detektoren wurde das He zugeführt. Das Gas konnte über die Schlitze der Bandführung entweichen.

Die Breite dieser Schlitze betrug etwas mehr als 0,1 mm, so dass das Band noch gezogen werden konnte. PIN-Dioden sind lichtempfindlich. Daher war eine Frage, wie gut die Lichtdichtigkeit bei Betrieb des Detektors gewährleistet war. Messungen zeigten, dass Licht in das Gehäuse eindringen kann, wenn es direkt in die Bandführungsschlitze gelangt. Auf den ersten Blick schien dies im laufenden Betrieb nicht der Fall zu sein. Abbildung 123 zeigt das Detektorsystem.

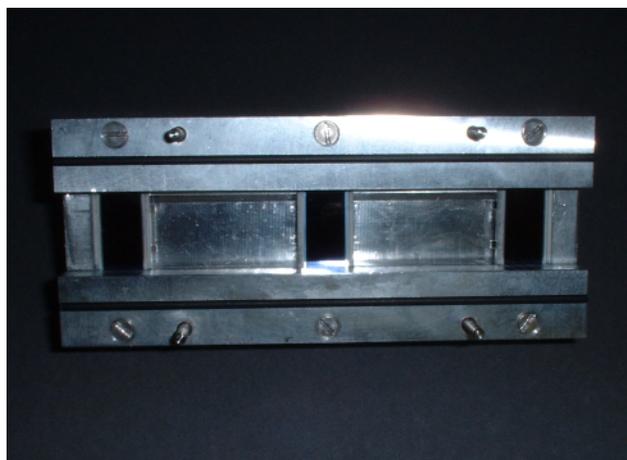


Abbildung 123: Geöffnete Detektorphanalx zum Einsatz mit bandförmigen Elektroden.

Details zum praktischen Betrieb des Detektors werden im Rahmen der Strahlzeitexperimente in Kapitel 5.8.5 und 5.8.6 besprochen.

### 5.8.4 Aufbau des Systems und vorbereitende Messungen

Beim Aufbau des Systems und später auch während des Experiments erwies es sich als Nachteil, dass alle Bauteile separat angeordnet waren. Sie mussten exakt gegeneinander justiert werden, um einen glatten Transport des Bandes zu gewährleisten. Im Einzelnen betraf dies die Abrollvorrichtung für das Band, die Elektrolysezelle, den Detektorblock und die Rolle für die Bandaufwicklung. Zwischen Elektrolysezelle und Detektorblock wurde ein Abstandhalter installiert. Dieser stellte sicher, dass der Abstand zwischen dem Abscheideplatz und dem ersten Detektor genauso groß war, wie der Abstand der Detektoren untereinander. Insgesamt war der Aufbau sehr eng. Die HPLC-Pumpe für das Umpumpen des Elektrolyten

musste nahe an der Elektrolysezelle stehen, um das Totvolumen des Tubings klein zu halten. Außerdem mussten sich alle Bauteile nahe am ALOHA-Kopf befinden, um auch hier kurze Tubings verwenden zu können. In Abbildung 124 ist eine Skizze der an die Detektorbank gekoppelten Zelle dargestellt.

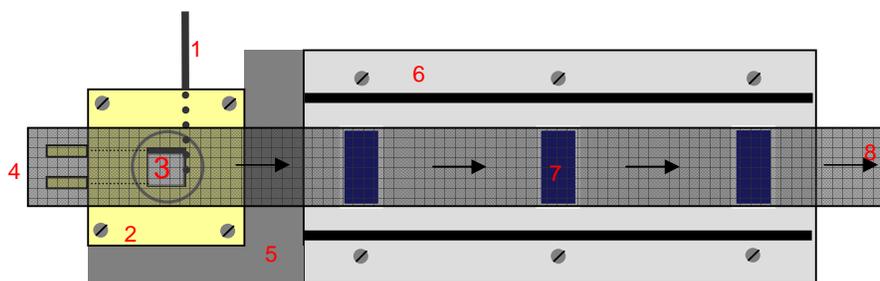


Abbildung 124: Skizze der Elektrolysezelle mit dem  $\alpha$ -Detektionssystem für die elektrolytische Abscheidung und Detektion von kurzlebigen, am Beschleuniger erzeugten Isotope (geöffnet). 1 Ag/AgCl Referenzelektrode, 2 Elektrolysezelle mit O-Ringen, 3 großvolumiger Magnetrührkern, 4 Ein- und Auslass für Elektrolyt, 5 Abstandhalter, 6 Al-Gehäuse für das Detektorsystem, 7 1 x 2 cm PIN-Dioden, 8 palladiertes oder reines Nickelband. Die Pfeile geben die Bewegungsrichtung des Bandes an.

Vor der Strahlzeit war die Bestimmung von Umrechnungsfaktoren für die in den verschiedenen Detektoren oder bei verschiedenen Geometrien ermittelten Zählraten erforderlich. Für diese Experimente wurde  $^{212}\text{Pb}$ -Lösung verwendet. Dies erlaubte  $\gamma$ -Messungen mit hohen Zählraten und gleichzeitig  $\alpha$ -Messungen über das Tochternuklid  $^{212}\text{Bi}$ . Die  $\alpha$ -Messungen ermöglichten zusätzlich noch die Bestimmung der Auflösung der unter He betriebenen Detektoren.

Bei der Durchführung von Direct Catches verteilt sich die Aktivität gleichmäßig über die gesamte kreisförmige Fläche mit Durchmesser 2,5 cm. Bei der Abscheidung auf Elektroden ist die Aktivität auf einer Fläche von 1 x 1 cm konzentriert.  $^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$  wurde auf eine palladierte Ni-Ronde, die ebenfalls den Durchmesser von 2,5 cm hatte, abgeschieden. Ein weiteres Aliquot wurde in der neuen Elektrolysezelle auf einen palladierten Bandabschnitt auf einer Fläche von 1 x 1 cm abgeschieden. Beide Proben wurden erst in allen runden  $\alpha$ -Detektoren gemessen, anschließend wurde eine  $\gamma$ -Messung durchgeführt. Nach der Halbwertzeitkorrektur wurden die  $\alpha$ -Zählraten auf die  $\gamma$ -Zählrate von  $^{212}\text{Pb}$  bei 239 keV normiert. Aus dem Quotienten der normierten Zählraten ergab sich, dass alle Zählraten der Direct Catches mit 1,23 multipliziert werden müssen, um sie mit den Zählraten der 1 x 1 cm Geometrie der Elektrodenmessung vergleichen zu können. Der Faktor war für alle verwendeten Detektoren gleich.

Der Bandabschnitt, auf dem  $^{212}\text{Pb}/^{212}\text{Bi}$  abgeschieden war, wurde neben den Oberflächensperrschichtdetektoren auch unter den PIN-Dioden der Detektorphalanx gemessen. Der analog zur oben beschriebenen Prozedur bestimmte Faktor betrug annähernd 1, es konnte also auf eine Korrektur verzichtet werden.

Nach erfolgreichem Aufbau des Systems wurde die Abscheidegeschwindigkeit für Pb gemessen, um die in den Online-Experimenten ermittelten Werte beurteilen zu können. Hierzu wurde  $^{212}\text{Pb}$  auf palladierte Bandabschnitte abgeschieden. Die Abscheidung erfolgte aus 0,1 M HCl bei einem Elektrolytvolumen von 0,7 ml. Der Elektrolyt wurde mit 1300 rpm gerührt und über ALOHA umgepumpt. Das Potential betrug -500 mV vs. Ag/AgCl. Die

Messung wurde durch Zugabe von Aktivität zur Elektrolytlösung gestartet. Nach der vorgegebenen Zeit wurde das Band schnell aus der Zelle gezogen und  $\gamma$ -spektrometrisch gemessen. Der Versuch wurde bei Raumtemperatur und bei ca. 75° durchgeführt.

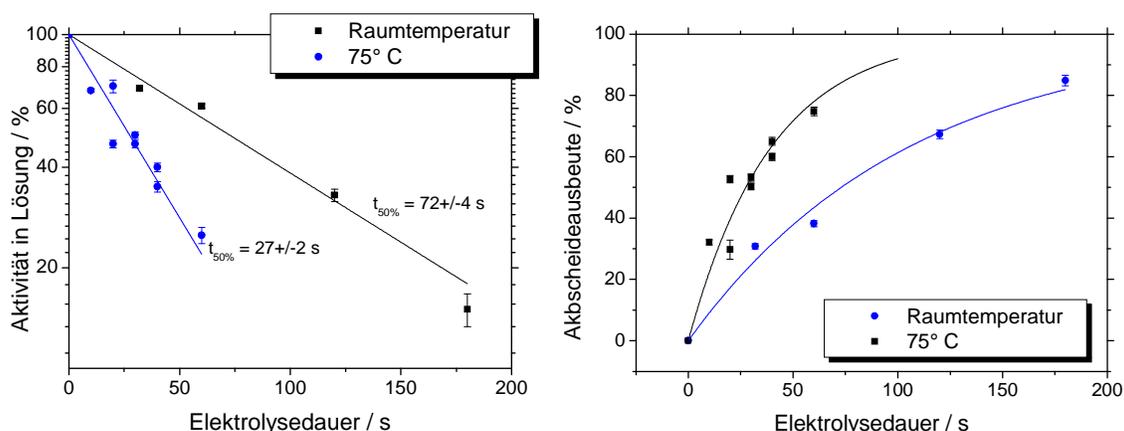


Abbildung 125: Bestimmung der Abscheidegeschwindigkeit für die Abscheidung von  $^{212}\text{Pb}$  an palladierten Ni aus 0,1 M HCl unter Verwendung der Elektrolysezelle für bandförmige Elektroden. Links: Auftragung der Aktivität in Lösung, rechts: Auftragung der abgeschiedenen Aktivität.

Die ermittelten  $t_{50\%}$ -Werte liegen mit  $72 \pm 4$  s bei Raumtemperatur und  $27 \pm 2$  s bei 75° wie erwartet höher als bei Verwendung der Elektrolysezelle Nr. 8 mit zwei Elektroden. Die Messwerte bei erhöhter Temperatur schwanken sehr stark. Dies hat folgende Gründe: Die Temperaturkontrolle war sehr schwierig, da der Temperaturfühler nur sehr wenig in die nur knapp über dem Magnetrührer stehende Flüssigkeit eintauchen konnte. Dann war die genaue Einstellung des Elektrolytvolumens schwierig, da die Zelle nicht einsehbar ist. Bereits eine geringe Überfüllung führt dazu, dass Flüssigkeit über dem eigentlichen Elektrodenraum steht und die darin enthaltenen Ionen nicht direkt zur Elektrode transportiert werden. Je kleiner das Verhältnis von Zellvolumen zu Totvolumen desto langsamer ist die Abscheidung.

### 5.8.5 Abscheidung von Hg an Nickelband

Der erste Test der Abscheidung auf Band erfolgte mit Hg. Die Strahlzeitparameter können Kapitel 5.7.1 entnommen werden. Das Ni-Band wurde vor der Verwendung einige Minuten in konz. HCl angeätzt. Das Elektrolytvolumen in der Zelle betrug rund 700  $\mu\text{l}$ , dazu kam noch das Totvolumen in der HPLC-Pumpe und dem Tubing von ca. 200  $\mu\text{l}$ . Die Abscheidung wurde mit Heizung durchgeführt. Die Temperatur konnte im Dauerbetrieb nur auf etwa 65 °C gebracht werden. Wärmeverluste wurden durch den Kontakt der ALOHA-Sammelscheibe mit dem heißen Elektrolyt und durch das durch die Lösung gezogene Metallband verursacht. Das Elektrolytvolumen verringerte sich im Laufe eines Dauerexperiments. Die Verluste entstanden durch Verdunstung, eventuell durch das Entfernen kleinster Flüssigkeitsmengen durch das Band und durch Verluste in ALOHA auf Grund von minimalen Undichtigkeiten und wegen des Totvolumens der Sammelmulde.

Zur Bestimmung der maximalen Elektrolyseausbeute wurde analog zu den Experimenten mit manuellem Elektroden transport zum Detektor vorgegangen. Der Elektrolysezelle wurde für 3 min bei laufender ALOHA mit einer Wechselzeit von 5 s Aktivität zugeführt. Während dieser Zeit wurde das Ni-Band auf einem Potential von -500 mV vs. Ag/AgCl gehalten. Nach der

Elektrolyse aus heißer 0,1M HCl wurde das Band unter den ersten Detektor gezogen. Die dafür nötige Zeit betrug wenige Sekunden. Wichtig dabei war, dass das Band möglichst exakt 5,1 cm gezogen wurde, damit der Abscheidefleck genau unter dem  $\alpha$ -Detektor positioniert wurde. Nach einer Abklingzeit von 1 min wurde eine 5-minütige Aktivitätsmessung gestartet. Da die Messwerte sehr schwankten, wurde der Versuch einige Male wiederholt. Durch das Fehlen eines Bezugswertes (vgl. dazu Kapitel 5.7.1) konnte der Wert nur als Impulszahl angegeben werden. Es wurden im Mittel  $64,1 \pm 3$  Impulse gemessen.

Als nächstes wurde die Abscheide-Zeit-Charakteristik ermittelt. Die Aktivität wurde nun 3 min in ALOHA implantiert, dann wurde auf die Löseposition geschaltet und eine definierte Zeit elektrolysiert. Anschließend wurde das Band unter den Detektor gezogen und gewartet, bis die Zeit nach Beendigung der Aktivitätszufuhr 1 min betrug. Dann wurde die Messung gestartet. Abbildung 126 zeigt die ermittelten Impulsraten. Ähnlich wie bei der Abscheidung von Pt (Abbildung 113) kann hier eine Verzögerungszeit von einigen Sekunden beobachtet werden, bevor die Abscheidungskurve den üblichen Verlauf nimmt.

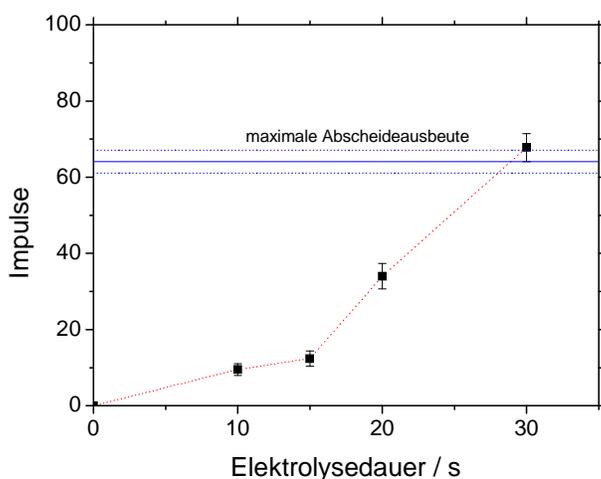


Abbildung 126: Abscheidung von  $^{184-186}\text{Hg}$  an Ni-Band aus 0,1 M HCl bei -500 mV mit Bandtransport zu einer  $\alpha$ -Detektorphalanx als Funktion der Elektrolysedauer.

Ein zweiter Versuch hatte das Ziel, das System im Dauerbetrieb zu testen. Über ALOHA wurde der Zelle kontinuierlich Aktivität zugeführt, die Elektrolyse wurde bei -500 mV durchgeführt. Das Band wurde in einem Intervall von 20 s um 5,1 cm weiter gezogen. Zu Beginn des Versuchs traten einige gravierende Probleme auf. Die Spektren waren sehr stark verrauscht, es kam in den verschiedenen Detektoren immer wieder zu regelrechten Ereignisschauern, die das komplette Spektrum zudeckten. Die Ursachenforschung ergab, dass ein Teil des Rauschens durch das Potentialkabel am Band verursacht wurde. Um diese Störung zu umgehen, wurde in der Folge stromlos gearbeitet. Das Ruhepotential des Ni-Bandes in der heißen 0,1 M HCl betrug ca. -250 bis -350 mV, was völlig ausreichend für die spontane Abscheidung von Hg ist.

Ein weiterer Grund für Störsignale war das Eintreten von Flüssigkeit in das Detektorsystem auf Grund von kleinen Undichtigkeiten der Zelle. Dieses Problem konnte durch stärkeren Anpressdruck der PEEK-Schraube weitgehend beseitigt werden. Das Hauptproblem war jedoch ein Anschlagen des Bandes an die Detektoren. Wenn das Band einen der Detektoren berührte, kam es zu den beschriebenen Ereignisschauern. Da es im Band immer wieder zu

leichten Wellen kam, war der Abstand zwischen Detektoren und Band mit 1 mm offensichtlich zu gering. Dieses Problem wurde jedoch erst in den Experimenten mit Pb (Kapitel 5.8.6) erkannt und gelöst.

In der Hg-Strahlzeit wurde weiterhin versucht, akzeptable  $\alpha$ -Spektren zu erhalten. Das Band wurde im Dauerbetrieb von einem Experimentator gezogen, während der andere die  $\alpha$ -Spektren in kuren Abständen zwischenspeicherte. So waren die Messungen bis zum Auftreten der Störungen nicht verloren. Abbildung 127 zeigt die erhaltenen  $\alpha$ -Spektren für ein Bandzugintervall von 25 s.

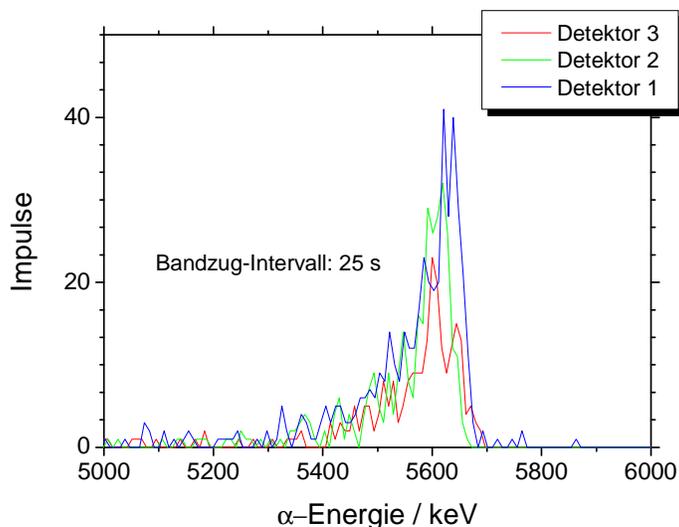


Abbildung 127:  $\alpha$ -Spektren der auf Ni-Band abgeschiedenen Hg-Isotope, die in den Detektorphanx aufgenommen wurde. Detektor 1 befindet sich am nächsten zur Elektrolysezelle, Detektor 3 am weitesten weg. Das Bandzug-Intervall war 25 s.

Die Zählrate sinkt mit dem Abstand zur Elektrolysezelle ab. Die Peaks weisen auf Grund der He-Atmosphäre ein Fronting auf. Das Peakmaximum liegt bei 5,60 bis 5,64 MeV bei leichten Unterschieden in der Energiekalibrierung der verwendeten Detektoren. Dies entspricht am ehesten dem Isotop  $^{185}\text{Hg}$  (5,65 MeV), es können aber auch Anteile des Isotops  $^{184}\text{Hg}$  (5,54 MeV) vorhanden sein. Leider sind die Peaks durch elektronische Störungen verrauscht.

Dennoch konnte man mit dem bisher in dieser Strahlzeit erreichten zufrieden sein: es konnte zum ersten mal gezeigt werden, dass eine Kopplung von Gasjet, ALOHA, Elektrolysezelle, Bandsystem und Detektorphanx zur Abscheidung und Detektion kurzlebiger, am Beschleuniger erzeugten Nuklide geeignet ist.

### 5.8.6 Elektrodeposition von Pb an palladiertem Nickelband

Die Erfahrungen aus der Hg-Strahlzeit zeigten, dass eine Abscheidung ohne das Anlegen von Potential das Detektorrauschen verringert. Daher wurde unter Ausnutzung der Tatsache, dass Pb an palladiertem Ni spontan abgeschieden wird, auf das Anlegen von Potential verzichtet. Im Laufe der Experimente wurde auch der Abstand von Band zu den Detektoren durch Einkleben eines Kunststoffapes auf die Detektorzwischenräume vergrößert. Alles in allem

konnte damit zwar nicht das Verrauschen der Peaks verhindert werden, die Ereignisschauer kamen nun jedoch nur noch selten vor.

Zunächst wurde die maximale Elektrolyseausbeute bestimmt, dazu wurde ganz analog zum Hg-Experiment vorgegangen. Die Einzelversuche wurden häufig wiederholt, um eine bessere Statistik zu erhalten. Im einzelnen wurden 7 Direct Catches und 11 Elektrolysen durchgeführt. Für die Direct Catches wurde drei Minuten gesammelt und nach 1 min Abklingzeit für 5 min gemessen. Für die Elektrolyse wurde die Aktivität der Zelle drei Minuten über ALOHA zugeführt und gleichzeitig elektrolysiert. Das Band wurde dann unter den ersten Detektorgezogen und nach einer Abklingzeit von 1 min gemessen. Wertet man nur die  $\alpha$ -Impulse des  $^{188}\text{Pb}$  bei 5,98 MeV aus, ergibt sich eine maximale Abscheideausbeute von  $40,2 \pm 5,3 \%$ . Wenn man die Impulse vom längerlebigen  $^{190}\text{Pb}$  bei 5,58 MeV auswertet, ergeben sich  $69,1 \pm 7,4 \%$ . Man sieht, dass die maximale Abscheideausbeute bei gleicher Abscheidegeschwindigkeit von der Halbwertszeit bestimmt ist. Um den für  $^{188}\text{Pb}$  ermittelten Wert zu überprüfen, wurde der gleiche Versuch erneut durchgeführt, nur wurde diesmal nur zwei Minuten gesammelt und die Abklingzeit wurde von einer Minute auf 30 s reduziert. Auf diese Art sollten durch die geringere Abklingzeit höhere Zählraten erreicht werden. Eine Reduktion der Abscheidezeit auf 2 min entspricht immer noch 4,7 Halbwertszeiten des  $^{188}\text{Pb}$ , so dass 96 % der Endaktivität erreicht werden. Die so ermittelte Abscheideausbeute passt mit  $34,6 \pm 5,8 \%$  im Rahmen der Fehler dem zuerst ermittelten Wert.

Ebenfalls analog zum Hg-Versuch wurde die Abscheide-Zeit-Charakteristik bestimmt. Hier wurde die Zeitskala wieder wie beim ersten Versuch gewählt, um nach einer vorgegebenen Elektrolysedauer wieder auf eine einheitliche Abklingzeit von 1 min kommen zu können. Der Versuch wurde für jede Elektrolysezeit drei mal durchgeführt. Wegen der insgesamt geringen Zählraten konnte hier nur die Summe aller Ereignisse im Energiebereich der Pb-Isotope herangezogen werden. In Abbildung 128 wurden die Zählraten gegen die Abscheidezeit aufgetragen.

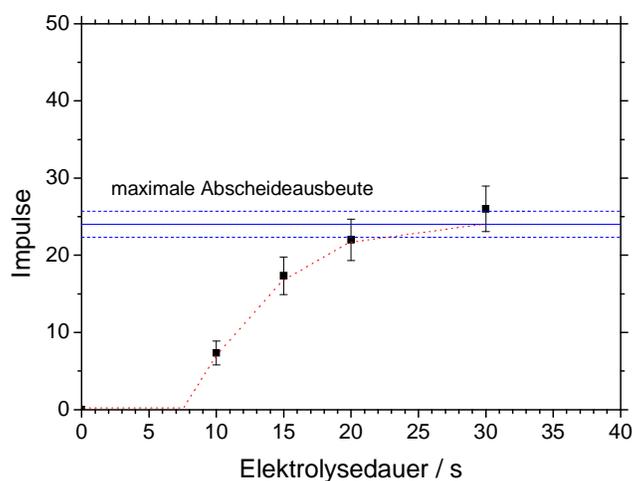


Abbildung 128: Spontane Abscheidung von  $^{188-190}\text{Pb}$  an palladiertem Ni-Band aus 0,1 M HCl mit Bandtransport zu einer  $\alpha$ -Detektorphanax als Funktion der Elektrolysedauer

Wieder ist der Kurvenverlauf erst nach einer Verzögerungszeit von einigen Sekunden mit der Funktion  $1-e^{-kt}$  zu beschreiben. Verwendet man dennoch Gleichung (48) als erste Näherung zur Abschätzung von  $k$  und damit des  $t_{50\%}$ -Wertes aus den maximalen Abscheideausbeuten

der Pb-Isotope, ergeben sich die Werte in Abbildung 129. Die Abschätzungen für die Abscheidezeit sind in einem ähnlichen Bereich wie der mit  $^{212}\text{Pb}$  ermittelte Wert (Kapitel 5.8.4).

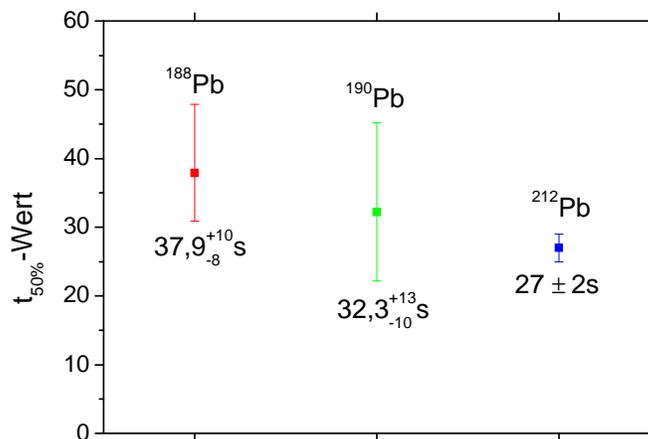


Abbildung 129:  $t_{50\%}$ -Werte für die Abscheidung von Pb-Isotopen an palladiertem Ni-Band aus 65-70 °C heißer 0,1 M HCl. Die Werte für  $^{188}\text{Pb}$  und  $^{190}\text{Pb}$  wurden aus der maximalen Abscheideausbeute mit Gleichung (48) errechnet, der Wert für  $^{212}\text{Pb}$  wurde direkt bestimmt (siehe Abbildung 125).

Auch mit Pb wurde ein Experiment im Dauerbetrieb durchgeführt. Es wurde auf das Anlegen eines externen Potentials verzichtet, das Ruhepotential des palladierten Ni-Bandes in heißer 0,1M HCl betrug rund -300 mV. Über ALOHA wurde laufend Aktivität zugeführt, das Wechselintervall der Sammelscheibe betrug 5 s. Das Band wurde in verschiedenen Intervallen in 5,1 cm-Schritten an den Detektoren vorbei gezogen, bis das komplette Band verbraucht war. Bei verschiedenen Zugzeiten kam es zu unterschiedlichen Zählratenverhältnissen der drei Detektoren untereinander. Die  $\alpha$ -Spektren der einzelnen Detektoren sind in Abbildung 130 für ein Zugintervall von 25 s und Abbildung 131 für ein Zugintervall von 60 s zu sehen. In den Spektren sind Peaks von  $^{188}\text{Pb}$  und  $^{190}\text{Pb}$  vorhanden, wobei beim Zugintervall von 25 s ein Großteil der  $^{190}\text{Pb}$ -Aktivität aus dem Detektorsystem gezogen wird und daher nur Andeutungen des Peaks zu sehen sind. Das durch die He-Atmosphäre bedingte Fronting tritt auch hier wieder auf.

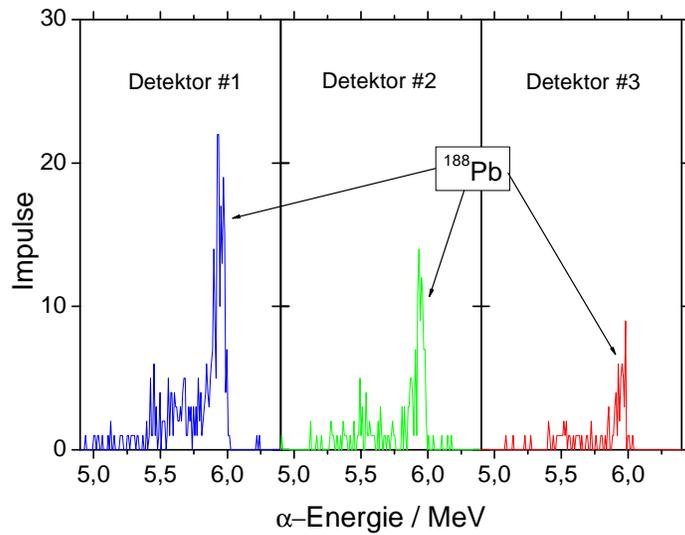


Abbildung 130:  $\alpha$ -Spektren der auf palladiniertem Ni-Band abgeschiedenen Pb-Isotope bei einem Bandzugintervall von 25 s.

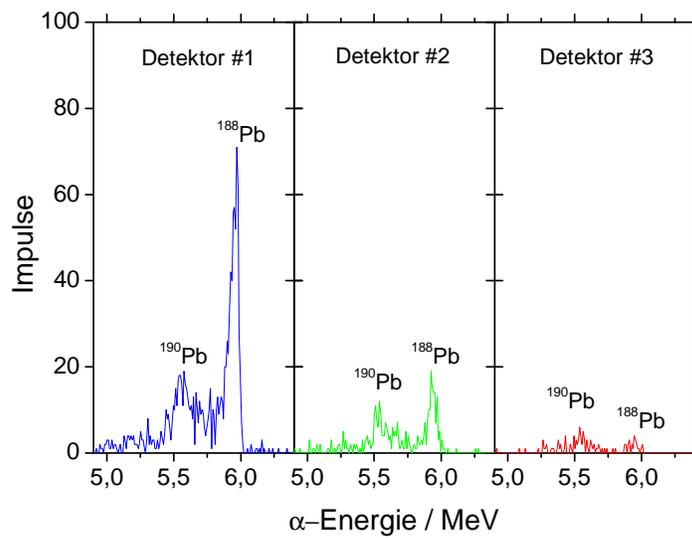


Abbildung 131:  $\alpha$ -Spektren der auf palladiniertem Ni-Band abgeschiedenen Pb-Isotope bei einem Bandzugintervall von 60 s.

In Abbildung 132 ist das Spektrum von Detektor #1 für das Bandzugintervall 60 s vergrößert dargestellt. Die Auflösung (FWHM) beträgt akzeptable 72 keV.

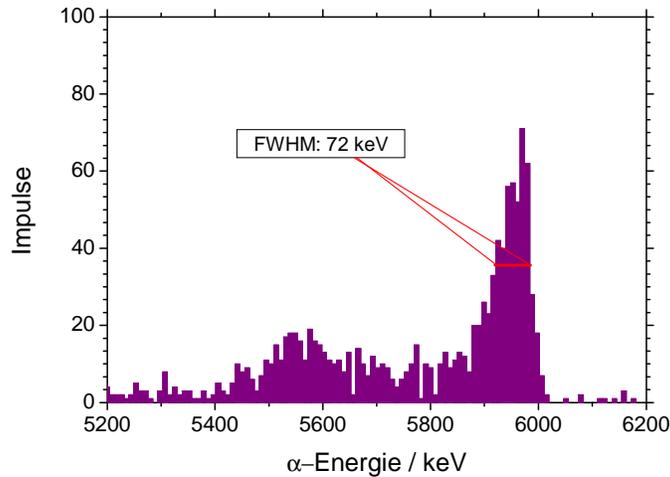


Abbildung 132: Auflösung (FWHM) des 5,98 MeV-Peaks von  $^{188}\text{Pb}$  für ein in der Detektorphalanx aufgenommenen  $\alpha$ -Spektrum auf palladiertem Ni-Band.

Eine sehr wichtige Information ist die Gesamtausbeute des Systems. Letztendlich muss für ein Experiment mit schwersten Elementen die Wahrscheinlichkeit abgeschätzt werden, mit der ein in der Rückstoßkammer erzeugtes Atom nachgewiesen wird. Wenn Jetausbeute und Nachweiswahrscheinlichkeit der Detektoren bekannt sind, ist nach der Wahrscheinlichkeit zu fragen, mit der ein zur Chemieapparatur transportiertes Atom durch alle Trennschritte hindurch bis zu einem Detektor der Detektorphalanx gelangt.

Um diese Wahrscheinlichkeit abzuschätzen musste ein Experiment durchgeführt werden, bei dem System einmalig eine definierte Aktivität  $A_0$  bzw. eine definierte Atomzahl  $N_0$  zugeführt wird. Die Zahl der Atome, die bis zur Detektorphalanx gelangt, sei  $N$ . Der Quotient  $N/N_0$  entspricht dann der gesuchten Wahrscheinlichkeit.

Die Aktivität  $A_0$  berechnet sich aus der Zählrate  $I_0$  und der Detektoreffizienz der PIPS-Detektoren  $\epsilon_{\text{PIPS}}$  über  $A_0 = I_0/\epsilon_{\text{PIPS}}$ . Der Zusammenhang zwischen Aktivität  $A_0$  und Atomzahl  $N_0$  ist durch  $A_0 = (\ln 2/t_{1/2})N_0$  gegeben. Einsetzen und Auflösen nach  $N_0$  liefert

$$N_0 = \frac{I_0 \cdot t_{1/2}}{\epsilon_{\text{PIPS}} \cdot \ln 2} \quad (52)$$

Nach der elektrochemischen Abscheidung und dem Transport durch das Detektorsystem wird in den Detektoren eine Impulszahl  $N'$  registriert. Die Atomzahl  $N$ , die nach allen Trennschritten zum Detektorsystem gelangt kann aus  $N'$  mit Hilfe der Detektoreffizienz der PIN-Dioden  $\epsilon_{\text{PIN}}$  und der ALOHA Sammelausbeute  $\epsilon_{\text{ALOHA}}$  über

$$N = \frac{N'}{\epsilon_{\text{PIN}} \cdot \epsilon_{\text{ALOHA}}} \quad (53)$$

erhalten werden. Der Wert für  $\epsilon_{\text{PIN}}/\epsilon_{\text{PIPS}}$  beträgt 1,24 und für  $\epsilon_{\text{ALOHA}}$  0,76.

Aus Gleichung (52) und (53) sich dann für  $N/N_0$ :

$$\frac{N}{N_0} = \frac{N \cdot \ln 2}{\frac{\epsilon_{\text{PIN}}}{\epsilon_{\text{PIPS}}} \cdot \epsilon_{\text{ALOHA}} \cdot t_{1/2} \cdot I_0} \quad (54)$$

Wenn die einmalige, definierte Aktivitätszugabe z.B. über drei Minuten erfolgt, so ist die Aktivität von  $^{188}\text{Pb}$  im radiochemischen Gleichgewicht und hat ihr Maximum erreicht. Als erstes muss diese Aktivität über die Messung von Direct Catches ermittelt werden. Wenn man Direct Catches in definierten Abständen misst, erhält man eine Abklingkurve aus der man die Impulsrate  $I_0$  zum Zeitpunkt  $t_0$  errechnen kann. Dies entspricht der dem System zugeführten Aktivität. Als Messwerte aus einem Elektrolyseexperiment erhält man die Anzahl der Impulse  $N'$  für jeden Detektor. Jetzt kann der Anteil  $N/N_0$  berechnet werden.

Zur Bestimmung von  $I_0$  wurden zwei Reihen von einmal fünf und einmal drei Direct Catches durchgeführt. Die Sammelzeit betrug 3 min, die Transferzeit bis zum  $\alpha$ -Detektor 30 s. Die Messung erfolgte in folgendem Messintervall: 3 x 10 s, 3 x 30 s und 3 x 60 s. Die gemessenen Ereignisse von  $^{188}\text{Pb}$  wurden für jeden Messpunkt einer Versuchsreihe gemittelt und durch die Messzeit dividiert, um Zählraten  $I$  zu erhalten. Die Zählraten wurden logarithmisch gegen die Zeit nach Ende der Aktivitätszufuhr aufgetragen, wobei die Intervallmitten zu nehmen waren, d.h. der erste Messzeitpunkt war 45 s. Zu beachten war ferner, dass die automatische Speicherung der Spektren eine Verzögerungszeit von 1 s bis zum Beginn der nächsten Messung verursachte, der zweite Messpunkt war daher 56 s. Um  $I_0$  zu erhalten, wurde an die Messpunkte das Zerfallsgesetz mit  $\lambda_{\text{Pb188}} = 0,0272 \text{ s}^{-1}$  angefitet.

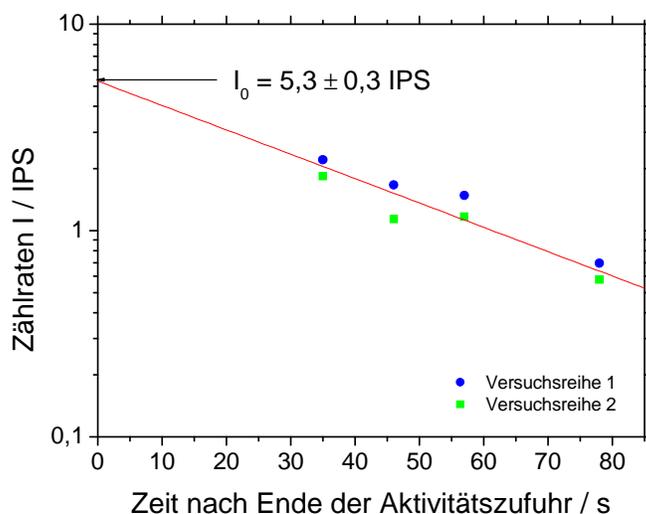


Abbildung 133: Ermittlung der dem System zum Zeitpunkt  $t_0$  zugeführten Aktivität (bzw. der dazu proportionalen Zählrate  $I_0$ ) an  $^{188}\text{Pb}$  aus der Abklingkurve des Direct Catches.

Die Aktivität wurde für 3 min in ALOHA impaktiert. Dann wurde die Aktivität in die Löseposition gesteppt wodurch die Aktivität der Elektrolysezelle durchgeführt wurde. Auch für 3-minütiges Sammeln und einmaliges Lösen beträgt die ALOHA-Sammelausbeute 0,76. Die Temperatur der 0,1 M HCl betrug ca. 65 °C, das Ruhepotential etwa -300 mV. Das Band wurde im vorgegebenen Rhythmus für einige Minuten an den Detektoren vorbeigezogen Es wurden zwischen vier und sieben Einzelversuche für jede Bandzugzeit durchgeführt. Für jede

Bandzugzeit wird in jedem Detektor eine Impulszahl registriert. In Abbildung 134 ist die nach Gleichung (54) berechnete Gesamtausbeute gegen die Anzahl der Detektoren aufgetragen, d.h. für  $x = 1$  ist nur die Impulszahl des ersten Detektors zur Berechnung verwendet worden, für  $x = 2$  die Summe der Impulszahlen von Detektor 1 und 2 etc. Die maximale Gesamtausbeute betrug  $20,8 \pm 1,9$  % bei einem Bandzugintervall von 20 s. Da in diesem Experimentaufbau nur drei Detektoren verwendet werden, wird insbesondere bei kurzen Bandzugintervallen ein großer Teil der Aktivität aus der Detektorphalanx herausgestept.

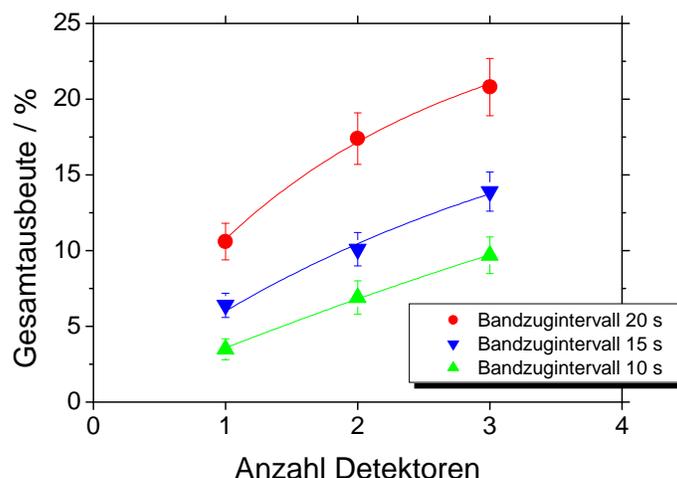


Abbildung 134: Auftragung der Gesamtabscheideausbeute von  $^{188}\text{Pb}$  gegen die Anzahl der verwendeten Detektoren für verschiedene Bandzugintervalle des palladinierten Ni-Bandes.

Die Gesamtausbeute  $N/N_0$  als Funktion der Detektoranzahl ist eine Sättigungskurve und kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{N}{N_0} = \left( \frac{N}{N_0} \right)_{\max} \cdot (1 - e^{-c \cdot t}) \quad (55)$$

Man kann diese Funktion an die Messdaten anfitzen und, mit großen Fehlern, eine Abschätzung für die Gesamtausbeute für z.B. 20 Detektoren vornehmen. Etwa eine solche Zahl an Detektoren würde in einem Experiment mit schwersten Elementen eingesetzt werden. Die berechneten Werte sind in Tabelle 22 aufgelistet.

Tabelle 22: Extrapolierte Gesamtabscheideausbeute für  $^{188}\text{Pb}$  an palladiniertem Ni-Band für eine Phalanx von 20  $\alpha$ -Detektoren für verschiedene Bandzugintervalle.

Bandzugintervall	Gesamtabscheideausbeute für 20 Detektoren [%]
10 s	$32 \pm 12$
15 s	$23 \pm 5$
20 s	$26 \pm 1$

Insgesamt ist es gelungen, kurzlebige Pb-Isotope vom Gasjet in die wässrige Phase zu überführen, durch Elektrodeposition an ein Metallband abzuscheiden und zur Registrierung des Zerfalls vor einen  $\alpha$ -Detektor zu ziehen. Die technische Ausführung ist noch zu verbessern und die erzielte Gesamtausbeute kann sicherlich gesteigert werden.

## 6 Vergleich der Abscheidepotentiale und -geschwindigkeiten

### 6.1 Abscheidepotentiale

#### 6.1.1 Blei

Tabelle 23 gibt eine Übersicht der auf radiochemischem Weg ermittelten kritischen Potentiale und  $E_{50\%}$ -Werte für Pb, der theoretisch vorhergesagten  $E_{50\%}$ -Werte und Literaturdaten. Die in der Literatur angegebenen Potentiale wurden auf die Ag/AgCl als Bezugs elektrode umgerechnet.

Tabelle 23: Kritische Potentiale und  $E_{50\%}$ -Werte für die Abscheidung von Pb an diversen Elektrodenmaterialien im Vergleich mit Literaturdaten und theoretischen Vorhersagen (alle Potentialangaben vs. Ag/AgCl).

Elektrode	$E_{50\%}$ (Theorie) [mV]	$E_{crit}$ [mV]	$E_{50\%}$ [mV]	Elektrolyt	Bemerkungen
Au	-305	+130	$\pm 0$	0,1 M HCl	Zelle 8
		-300	-410	0,1 M HNO <sub>3</sub>	Zelle 3
		+140	--	1 M HNO <sub>3</sub>	[Ziv66a]
		-615	--	0,1 M CH <sub>3</sub> COOH	[Coche47]
Ag	-378	-240	-360	0,1 M HNO <sub>3</sub>	Zelle 3
		-130	-230	0,1 M HClO <sub>4</sub>	Zelle 8
		-610	--	0,1 M CH <sub>3</sub> COOH	[Coche47]
Pd	+450	+125	-20	0,1 M HCl	Zelle 8
		+210	+50	0,1 M HCl	Zelle 3
		-75	-160	0,1 M HNO <sub>3</sub>	Zelle 3
Pt	+169	-80	-170	0,1 M HCl	Zelle 8
		+190	+100	0,1 M HCl	Zelle 1
		-10	-100	0,1 M HNO <sub>3</sub>	Zelle 3
		+250	--	1 M HNO <sub>3</sub>	[Ziv66a]
		-350	-460	0,1 M HCl	Zelle 8
Cu	-381	-375	-450	0,1 M HNO <sub>3</sub>	Zelle 3
		-620	--	0,1 M CH <sub>3</sub> COOH	[Coche47]
		-150	-250	0,1 M HCl	Zelle 8
Ni	-236	-180	-250	0,1 M HNO <sub>3</sub>	Zelle 3

Man kann der Tabelle u.a. Folgendes entnehmen:

- Auch wenn die Kombination Ion/Elektrolyt/Elektrode gleich ist, kann die radiochemische Messung von  $E_{crit}$  und  $E_{50\%}$  auf Grund von unterschiedlichen Versuchsbedingungen (Elektrolysezellengeometrie, Elektrodenfläche etc.) schwanken (siehe Werte für Pd und Pt).
- Der Elektrolyt hat einen Einfluss auf die Abscheidepotentiale (vgl. die Abscheidung von Pb aus an HNO<sub>3</sub> und HCl). Ein Einfluss des Elektrolyten wurde in [Eichler00b] nicht betrachtet.
- Die theoretisch vorhergesagten  $E_{50\%}$ -Werte sagen die starke Unterpotentialverschiebung an Pd und Pt qualitativ voraus. Der Wert für Au ist zu

niedrig, für Ni und Cu sind die Abweichungen zu den praktisch gemessenen  $E_{50\%}$  - Werte kleiner als 100 mV.

- Die in [Coche49] gemessenen Potentiale sind alle sehr niedrig. Dies könnte an einer Kontamination mit inaktivem Pb liegen, wodurch eine Nernst-Abscheidung erfolgen würde. Eine andere Erklärung ist der Einfluss des Elektrolyten.

In einer elektrochemischen Arbeit gibt Kolb eine Gleichung zur Abschätzung der UPD-Verschiebung  $\Delta E_p$  über die Unterschiede der Austrittsarbeiten,  $\Delta\Phi$  des abzuscheidenden und des Elektrodenmaterials an [Kolb74]:

$$\Delta E_p = \frac{1}{2} \Delta\Phi \quad (17)$$

Um die so ermittelten Potentialverschiebungen in Potentiale für die Auflösung der Monolage umzurechnen, wird das Potential der Auflösung der Bulk-Menge an Pb mit -360 mV angenommen und zu den Werten für die Verschiebung hinzuaddiert. In Tabelle 24 werden die auf diese Weise berechneten Werte mit in dieser Arbeit und in der Literatur gemessenen Daten verglichen. Die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Daten ist teilweise sehr gut, es kommt aber auch zu Abweichungen. Am Beispiel von Cu wird deutlich, wie sehr die Potentiallage vom Elektrolyten beeinflusst wird, ein Umstand der auch in den radiochemischen Experimenten zum Tragen kam. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen stimmen im Falle von Ag sehr gut mit der Literatur überein, in den anderen Fällen sind Abweichungen zu beobachten, wobei die Ursachen von der schlechteren Ausstattung bis hin zu abweichenden Elektrolyten und sonstigen Versuchsbedingungen reichen können.

Tabelle 24: Cyclovoltammetrisch gemessene Potentiale der Auflösung der Monolage im Vergleich mit über die Differenzen der Austrittsarbeiten berechneten Potentiale.

Elektrode	Austritts -arbeit <sup>1</sup> [eV]	Potential der Monolagen- Auflösung (berechnet) [mV]	Potential der Monolagen- Auflösung (gemessen) [mV]	Elektrolyt	Quelle
Au	5,1	65	65	0,1 M HClO <sub>4</sub>	[Lim96]
			45	1 M NaClO <sub>4</sub> (pH 3)	[Kolb74]
Ag	4,26	-355	(-280) <sup>2</sup>	0,1 M HClO <sub>4</sub>	diese Arbeit
			-255	1 M NaClO <sub>4</sub> (pH 3)	[Kolb74]
			-254	0,1 M HClO <sub>4</sub>	diese Arbeit
Pd	5,12	75	(-90) <sup>2</sup>	0,1 M HClO <sub>4</sub>	diese Arbeit
Pt	5,65	340	--	--	--
Cu	4,65	-160	-160 <sup>3</sup>	--0,02 M HClO <sub>4</sub> /	[Duisberg01]
			-15 <sup>3</sup>	5·10 <sup>-4</sup> M Cl <sup>-</sup>	
			-250	0,02 M HClO <sub>4</sub>	[Duisberg01]
Ni	5,15	90	--	0,1 M HClO <sub>4</sub>	diese Arbeit
			--	--	--

<sup>1</sup>Werte aus [Tipler99],  $\Phi_{Pb} = 4,25$  eV, <sup>2</sup>positivere Peaks evt. vorhanden, <sup>3</sup>Verwendung einer Cu(111)-Elektrode

Der cyclovoltammetrisch gemessenen Werte der Monolagen-Auflösung bei Ag passt gut zum gemessenen  $E_{50\%}$ -Wert (beide Messungen in 0,1 M HClO<sub>4</sub>). Wenn man die  $E_{50\%}$ -Werte für

die Abscheidung aus 0,1 M HCl zum Vergleich heranzieht (Au, Pd, Cu) so sind zumindest die Trends gleich.

Man kann das Phänomen der Unterpotentialabscheidung also sowohl mit elektrochemischen als auch radiochemischen Methoden untersuchen. Die Parameter, von denen die Potentiale abhängen, sind jedoch mannigfaltig und erschweren einen direkten Vergleich.

### 6.1.2 Quecksilber

Tabelle 25 zeigt die kritischen Potentiale und  $E_{50\%}$ -Werte für Hg im Vergleich mit theoretisch vorhergesagten  $E_{50\%}$ -Werten.

Tabelle 25: Kritische Potentiale und gemessene  $E_{50\%}$ -Werte für die Abscheidung von Hg an diversen Metallelektroden im Vergleich mit theoretisch vorhergesagten  $E_{50\%}$ -Werten (alle Potentiale vs. Ag/AgCl).

Elektrode	$E_{\text{crit}}$ [mV]	$E_{50\%}$ [mV] (Messung)	$E_{50\%}$ [mV] (Theorie)
Au <sup>1</sup>	+ 600	+460	+710
Ni <sup>2</sup>	> +50	> +50	+658
Ag <sup>1</sup>	> +100	> +100	+622
Cu <sup>1,2</sup>	> -100	> -100	+633
Pt <sup>2</sup>	+ 570	+ 390	+967
Pd <sup>2</sup>	-	+30	+1144

<sup>1</sup>aus 0,1 M HNO<sub>3</sub>, <sup>2</sup>aus 0,1 M HCl - es wurde Zelle 8 verwendet

Die spontane Abscheidung beim Ruhepotential an Ni, Ag und Cu wird durch die Theorie richtig vorhergesagt. Für Au und Pt sind die gemessenen Potentiale niedriger als die Vorhersagen. Die vergleichsweise schlechte Abscheidung an Pd passt nicht zur Theorie. Es ist aber zu bedenken, dass die eingesetzte Hg-Lösung nicht trägerfrei war, was die theoretische Grundlegung der  $E_{50\%}$ -Werte voraussetzt.

### 6.1.3 Bismut und Thallium

Ein Vergleich der gemessenen Potentiale für die Abscheidung von Bi aus 0,1M HCl mit den theoretischen Werten zeigt Tabelle 26.

Tabelle 26: Kritische Potentiale und gemessene  $E_{50\%}$ -Werte für die Abscheidung von Bi an diversen Metallelektroden im Vergleich mit theoretisch vorhergesagten  $E_{50\%}$ -Werten (alle Potentiale vs. Ag/AgCl).

Elektrode	$E_{\text{crit}}$ [mV]	$E_{50\%}$ [mV] (Messung)	$E_{50\%}$ [mV] (Theorie)
Au	+250	-250	+175
Ni	> -100	> -100	+302
Ag	> +200	-180	+125
Cu	-180	-250	+144
Pt	--	-240	+584
Pd	+290	+180	+791

Das kritische Potential für die Abscheidung an Au ist zwar sehr positiv, da die Kurve aber eine ausgeprägt flache Form aufweist, ist der  $E_{50\%}$ -Wert vergleichsweise niedrig. Die übrigen Werte weichen mehr oder weniger stark von den Berechnungen ab.

Für die Abscheidung von  $Tl^+$  an Ni aus 0,1 M HCl wurde ein  $E_{50\%}$ -Wert von +250mV ermittelt (theoretischer  $E_{50\%}$ -Wert: 1914mV). Dies entspricht einer überaus starken Unterpotentialverschiebung: Das Standardelektrodenpotential von  $Tl^+$  beträgt -530 mV.

Es ist grundsätzlich schwierig, die theoretisch berechneten  $E_{50\%}$ -Werte mit praktisch gemessenen Werten zu vergleichen, da letztere stark von den speziellen Versuchsbedingungen abhängen.

### 6.1.4 Sonstige Elemente

Eine Übersicht der weiteren Potentialmessungen gibt Tabelle 27. Hier fällt der extreme Unterschied von den Gruppe-7-Elementen Tc und Re auf. Der  $E_{50\%}$ -Wert für Re ist um 1000 mV niedriger, was ein deutlicher Hinweis auf das beobachtete schlechte Abscheideverhalten ist. Se, Te und Po sind Elemente, die sich schon bei sehr positiven Potentialen abscheiden lassen. Die schleppende Abscheidung von Pt und vor allem von Au hat ihre Ursache wahrscheinlich in dem starken Chlorokomplex, der durch das Auflösen des bestrahlten Pt in Königswasser entstanden ist. Auch Rh und Ru können abgeschieden werden. Der große Unterschied im kritischen Potential und im  $E_{50\%}$ -Wert bei der Abscheidung von Ru auf Pd weist auf eine Behinderung der Abscheidung hin, evt. sind hier andere Elektrodenmaterial-/Elektrolytkombinationen günstiger.

Tabelle 27: Kritische Potentiale und gemessene  $E_{50\%}$ -Werte für die Abscheidung von verschiedenen Bi an diversen Metallelektroden im Vergleich mit theoretisch vorhergesagten  $E_{50\%}$ -Werten (alle Potentiale vs. Ag/AgCl).

Element	Elektrode	Elektrolyt	$E_{crit}$ -Wert [mV]	$E_{50\%}$ -Wert [mV]
Tc	Pd	0,1 M HCl	-25	-350
	Ni	0,1 M HCl	--	-165
Re	Ni	0,1 M HCl	--	-1260
Se	Pd	0,1 M HClO <sub>4</sub>	+180	--
Te	Pd	0,1 M HCl	+390	-- <sup>1</sup>
Po	Ni	0,1 M HCl	spontane Abscheidung	
Se	Pd	0,1 M HClO <sub>4</sub>	+180	--
Pt	Ni	0,1 M HCl	--	-165
Au	Ni	0,1 M HCl	--	-- <sup>2</sup>
Rh	Pd	0,1 M HCl	-20	-380
Ru	Pd	0,1 M HCl	+280	-420

<sup>1</sup>es wird ein Plateau bei etwa 55% Abscheidung erreicht

<sup>2</sup>die Abscheidung ist unvollständig (< 60 %)

## 6.2 Geschwindigkeit der Abscheidung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe von Messungen zur Abscheidegeschwindigkeit für verschiedene Elemente durchgeführt. Die Ergebnisse für Elektrolysezelle Nr. 8 sind in Tabelle 28 aufgelistet.

Die  $t_{50\%}$ -Werte für die Abscheidung aus heißer Lösung sind in der Regel um etwa den Faktor drei niedriger als für die Abscheidung bei Raumtemperatur. Lediglich beim Tc ist der Effekt etwas größer. Die  $t_{50\%}$ -Werte für Abscheidungen aus heißer Lösung liegen alle zwischen 8 und 14 s, bis auf Re, wo der  $t_{50\%}$ -Wert bei starken Messwert-Streuungen etwa 50 s beträgt.

Tabelle 28: Zusammenstellung der mit Elektrolysezelle Nr. 8 gemessenen  $t_{50\%}$ -Werte aus 0,1 M HCl bei Raumtemperatur und heißer Lösung.

Element	Elektrode	$t_{50\%}$ -Wert [s]	
		20-25 °C	70-80 °C
Pb	Pd	$31,6 \pm 3,6$	$9 \pm 0,3$
Hg	Ni	$27 \pm 1,5$	$7,8 \pm 0,6$
Bi	Ni	$34,6 \pm 2$	$10,8 \pm 0,7$
Tl	Ni	36	12,6
Pt	Ni	52	14
Au	Ni	-- <sup>1</sup>	-- <sup>1</sup>
Tc	Ni	ca. 62	11,4
Re	Ni	138	ca. 50
Po	Ni	-- <sup>2</sup>	-- <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kurven nicht linear - keine Auswertung möglich, <sup>2</sup>fehlerhaftes Experiment

Bei über ALOHA an einen Gasjet gekoppelte Elektrolysezellen sind die gemessenen  $t_{50\%}$ -Werte für Abscheidungen aus heißer Lösung mit 21-29 s rund doppelt so hoch, was auf das außerhalb der Zelle befindliche Totvolumen zurückzuführen ist (Tabelle 29). Verwendet man Zelle 10 werden die Werte erneut größer, da Elektrodenfläche in dieser Zelle nur halb so groß ist als bei Zelle 8. Die Erhöhung ist mit einem Faktor von 1,5 bis 2 jedoch noch moderat.

Tabelle 29:  $t_{50\%}$ -Werte für Abscheidungen in über ALOHA an einen Gasjet gekoppelte Elektrolysezellen (Zelle Nr. 8 und Nr. 10)

Isotop	Elektrode	Zelle	$t_{50\%}$ -Wert [s]
			70-80 °C
<sup>188</sup> Pb	Pd	Nr. 8	$21,8 \pm 4$
<sup>178</sup> Pt	Ni	Nr. 8	$29,1 (+12,4/-8,3)$
<sup>211</sup> Pb	Pd	Nr. 8	$20,8 \pm 1,5$
<sup>188</sup> Pb	Ni(Pd)	Nr. 10	$38 (+10/-8)$
<sup>211</sup> Pb	Ni(Pd)	Nr. 10	$27 \pm 2$

## 7 Ausblick

Zu einigen Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit begonnen wurden, sind noch eingehendere Experimente nötig. Hier wären z.B. die Untersuchung der Abscheidung aus acetonitrilhaltigen Systemen und die Abscheidung von Re in einer Elektrolysezelle mit getrenntem Anoden und Kathodenraum zu nennen. Zum Thema Unterpotentialabscheidung könnten weitere radiochemische und cyclovoltammetrische Messungen mit diversen Ion/Elektrolyt/Elektrodenmaterialkombinationen durchgeführt werden.

Um das hier vorgestellte System auf Experimente zur Chemie der schwersten Elemente zu übertragen, muss ein robuster Aufbau entwickelt werden, der einen viele Tage andauernden Dauerbetrieb ermöglicht und dabei eine ausreichende Nachweiswahrscheinlichkeit aufweist. Hierzu sind folgende Maßnahmen erforderlich:

- Die Zahl der Detektoren ist zu erhöhen.
- Die Nachweiswahrscheinlichkeit könnte durch die gleichzeitige Verwendung von zwei Bändern (eins auf jeder Seite) drastisch verbessert werden.
- Der Bandtransport muss automatisiert werden. Hierzu könnte eine Schrittmotorsteuerung ähnlich wie bei ALOHA verwendet werden. Es sollte möglich sein, dass Band in einem voreingestellten Zeitintervall sowie auf „Mausklick“ zu bewegen. Weiterhin sollte man die zu transportierende Bandlänge wählen können.
- Alle Bauteile sollten wegen der besseren mechanischen Stabilität „in einem Block“ angeordnet sein. Dies betrifft den Bandvorrat, die Elektrolysezelle (mit Magnetrührer), die Detektorphanax und die Bandaufwicklung.
- Die Elektrolysezelle sollte einen integrierten Temperaturfühler besitzen und eine Vorrichtung zur Füllstandskontrolle, damit weder zu viel Elektrolyt verloren geht oder - bei zuviel Elektrolyt - unnötig Totvolumen entsteht.
- Bei den Detektoren muss das Rauschen verringert werden. Das Gehäuse sollte aus einem nichtleitenden Material gefertigt werden, um Erdschleifen zu verhindern.
- Die Detektoren mit einer Fläche von 1 x 2 cm sind längs anzuordnen, wobei keine Lücke mehr zwischen den Detektoren vorhanden ist. Dies verhindert bei der Verwendung eines 2 cm breiten Bandes ein Anschlagen des Bandes am Detektor.
- Der Abstand von Elektrolyseraum der Zelle zum ersten Detektor sollte auf 1 cm verringert werden. Auf diese Weise kann Band gespart werden. Wenn das Band um jeweils 2 cm weiterbewegt wird, kommt auch die Fläche, die während des Bandtransportes nur für kurze Zeit in der Zelle ist, unter einem Detektor zu liegen, so dass Zählverluste vermieden werden.
- Das bisher verwendete kontinuierliche Pumpsystem verursacht ein ständiges Totvolumen von 200 µl, wodurch die Abscheidung stark verlangsamt wird. Hier wäre der Wechsel zu einem diskontinuierlichen System ratsam. Man könnte z.B. mit einer schnellen Spritzenpumpe nach jedem Wechsel der ALOHA-Sammelscheibe kurzzeitig Elektrolyt aus der Zelle entnehmen, um damit schnell die Aktivität aus der Sammelscheibe in die Elektrolysezelle zu spülen. Auf diese Weise wäre das Totvolumen nicht mehr dauernd, sondern nur noch für kurze Zeit vorhanden und die Abscheidegeschwindigkeit sollte deutlich größer werden.

Die in Experimenten mit Transactiniden gemessenen Zählraten sind wegen der kleinen Produktionsraten sehr klein. Ein großes Problem ist daher die Überlagerung der gesuchten Ereignisse durch Signale von anderen Isotopen. Hier ist vor allem das Polonium zu nennen, dessen Isotope als Transferprodukte bei der Synthese von Transactiniden auftreten. <sup>211m</sup>Po

( $t_{1/2} = 25$  s) und  $^{212m}\text{Po}$  ( $t_{1/2} = 25$  s) haben  $\alpha$ -Energien, die im interessierenden Energiebereich liegen. Da Polonium gut abscheidbar ist, würden diese Isotope in einem elektrochemischen Experiment stören. Zur Reduktion des Untergrundes plant die GSI, zukünftige Chemieexperimente hinter dem im Aufbau befindlichen, gasgefüllten Separator für Rückstoßkerne TASCA (Transactinide Separator and Chemistry Apparatus) zu errichten. Für He(KCl)-Gasjet-Experimente müssen die in TASCA separierten Rückstoßkerne in eine noch zu entwickelnde „Recoil Transfer Chamber (RTC)“ überführt werden, von wo aus sie der Chemieapparatur zugeführt werden können.

In optimierter Form kann das vorliegende System im Prinzip für die Elemente 108 bis 116 eingesetzt werden. Die unbefriedigenden Ergebnisse für Re sprechen derzeit gegen Experimente mit dem Homologen Bh (Element 107). Wenn sich Element 112 tatsächlich Hg-ähnlich verhält, wird eine Anhaftung an KCl-Cluster nicht möglich sein. Eine Elektrodeposition ist nur dann vorstellbar, wenn Element 112 direkt in der elektrolytischen Zelle z.B. durch  $\alpha$ -Zerfall des Elements 114 gebildet wird.

Für den praktischen Einsatz des Systems muss ein Isotop des zu untersuchenden Elements zur Verfügung stehen, welches eine ausreichend lange Halbwertszeit ( $\geq 10$ s) besitzt und mit einer akzeptablen Produktionsrate gebildet werden kann. Bei Element 114 wurde in der Literatur zunächst ein Isotop  $^{289}\text{114}$  mit einer Halbwertszeit von 30 s genannt [Oganessian99]. Für dieses Isotop wurde im Rahmen von Vorträgen später die Massenzahl auf 290 und die Halbwertszeit auf 21 s korrigiert, neueste Publikationen berichten derzeit nur noch von einem Isotop  $^{289}\text{114}$  mit einer Halbwertszeit von 2,7 s [Oganessian04c], so dass im Moment kein ausreichend langlebiges Isotop für elektrochemische Experimente zur Verfügung zu stehen scheint.

Der derzeit interessanteste Kandidat ist Hs. Türler [Türler05] fand Evidenz für die Existenz eines 30 s  $^{270}\text{Hs}$ , welches über  $\alpha$ -Zerfall in  $^{266}\text{Sg}$  zerfällt. Dieses wiederum spaltet mit einer sehr kurzen Halbwertszeit von 350 ms spontan. Da bei der Spontanspaltung zwei Spaltfragmente gebildet werden, ist die Wahrscheinlichkeit für eine Detektion doppelt so groß wie beim  $\alpha$ -Zerfall. Der Nachweis einer derartigen  $\alpha$ -SF-Korrelation wäre ein sehr signifikanter Hinweis auf das Vorhandensein dieses Isotops.

Vorbereitende Experimente könnten mit den Homologen Ru und Os durchgeführt werden. Für Offline-Experimente kann Ru trägerfrei aus der Spaltung von  $^{235}\text{U}$  erhalten werden,  $^{193}\text{Os}$  kann durch Neutronenaktivierung hergestellt werden. Am Beschleuniger können die  $\alpha$ -strahlenden Isotope  $^{172}\text{Os}$  ( $t_{1/2} = 19,2$  s) und  $^{173}\text{Os}$  ( $t_{1/2} = 16$  s) durch Beschuss von  $^{152}\text{Gd}$  mit  $^{26}\text{Mg}$  hergestellt werden [Zweidorf03]. Da Ru, Os und Hs leichtflüchtige Tetroxide bilden, müssen in einem entsprechenden Aerosol-Gasjetexperiment Sauerstoffspuren ausgeschlossen werden. Eine elektrochemische Abscheidung von Os könnte z.B. aus alkalischer Lösung erfolgen [Chakrabarty01].

In modifizierter Form kann man sich auch eine Anwendung des Systems ohne elektrochemischen Hintergrund vorstellen. Das Band muss lediglich derart beschaffen sein, dass ein zu untersuchendes Ion eine oberflächliche Physi- oder Chemisorption darauf eingeht, um analog zum elektrochemisch abgeschiedenen Atom zur Detektorphalanx transportiert werden zu können. Man könnte das Band auch als reines Transportband einsetzen. Lösung, die eine chemische Trennapparatur wie z.B. Mikro-Sisak verlässt, würde auf das Band aufgetropft und - ähnlich wie bei ARCA-Experimenten - dort eingedampft. Anschließend könnte der Transport zum Detektor erfolgen.

## 8 Literatur

- [Atkins96] P.W. Atkins, Physikalische Chemie, 2. Auflage, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo (1996)
- [Bard01] A. J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: fundamentals and applications, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, New York (2001)
- [Bhtaki77] K.S. Bhtaki, Radiochemistry of Bismuth, NAS-NS-3061, Oak Ridge (1977)
- [Bowles65] B.J. Bowles, Electrochim. Acta 10, 717 (1965)
- [Byrne51] J.T. Byrne, L.B. Rogers, J. Electrochem. Soc. 98, 457 (1951)
- [Chakrabarty01] S. Chakrabarty, B.S. Tomar, A. Goswami, V.A. Raman, S.B. Manohar, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 174, 212 (2002)
- [Coche47] A. Coche, Compt. Rend., 225, 936 (1947)
- [Denig67] R. Denig, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1967)
- [Duisberg01] M. Duisberg, Dissertation, Universität Bonn (2001), [http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss\\_online/math\\_nat\\_fak/2001/duisberg\\_matthias](http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online/math_nat_fak/2001/duisberg_matthias)
- [Düllmann02] C. Düllmann, W. Bröchle, R. Dressler, K. Eberhardt, B. Eichler, R. Eichler, H.W. Gäggeler, T. N. Ginter, F. Glaus, K. E. Gregorich, D. C. Hofmann, E. Jäger, D. T. Jost, U. W. Kirbach, D. M. Lee, H. Nitsche, J. B. Patin, V. Pershina, D. Piquet, Z. Qin, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, H.-J. Schött, S. Soverna, R. Sudowe, P. Thörle, S. N. Timokhin, N. Trautmann, A. Türler, A. Vahle, G. Wirth, A. B. Yakushev, P. Zielinski, Nature 418, 859 (2002)
- [Ehinger86] S.C. Ehinger, R.A. Pacer, F.L. Romines, J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 98, 39 (1986)
- [Eichler89] B. Eichler, H. Rossbach, GSI-tr-89-17 (1989)
- [Eichler00a] R. Eichler, W. Bröchle, R. Dressler, C. E. Düllmann, B. Eichler, H.W. Gäggeler, K. E. Gregorich, D. C. Hoffman, S. Hübener, D. T. Jost, U.W. Kirbach, C. A. Laue, V. M. Lavanchy, H. Nitsche, J. B. Patin, D. Piquet, M. Schädel, D. A. Shaughnessy, D. A. Strellis, S. Taut, L. Tobler, Y. S. Tsyganov, A. Türler, A. Vahle, P. A. Wilk, A. B. Yakushev, Nature 407, 63 (2000).
- [Eichler00b] B. Eichler, J.V. Kratz, Radiochimica Acta 88, 475 (2000)
- [Eichler03] B. Eichler, private Mitteilung
- [Eichler05] R. Eichler, W. Bröchle, R. Buda, S. Bürger, R. Dressler, C. E. Düllmann, J. Dvorak, K. Eberhardt, B. Eichler, C. M. Folden, H.W. Gäggeler, K. E. Gregorich, F. Haenssler, H. Hummrich, E. Jäger, J. V. Kratz, B. Kuczewski, D. Liebe, D. Nayak, H. Nitsche, D. Piquet, Z. Qin, U. Rieth, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, A. Semchenkov, S. Soverna, R. Sudowe, N. Trautmann, P. Thörle, A. Türler, B. Wierczinski, N. Wiehl, P. A. Wilk, G. Wirth, A. B. Yakushev, A. von Zweidorf, Radiochim. Acta (2005), zur Veröffentlichung angenommen.
- [Erbacher48] O. Erbacher, W. Herr, M. Wiedemann, Z. Naturforschung 3, 637 (1948)
- [Fahland60] J. Fahland, Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1960)
- [Finnefrock98] A.C. Finnefrock, Ph.D. Dissertation, Cornell University (1998)
- [Flügge39] S. Flügge, K. Ziemens, Z. physik. Chem. B42, 179 (1939)

- [Gäggeler04] H.W. Gäggeler, W. Brüchle, C. E. Düllmann, R. Dressler, K. Eberhardt, B. Eichler, R. Eichler, C. M. Folden, T. N. Ginter, F. Glaus, K. E. Gregorich, F. Haenssler, D. C. Hoffman, E. Jäger, D. T. Jost, U. W. Kirbach, J. V. Kratz, H. Nitsche, J. B. Patin, V. Pershina, D. Piguet, Z. Qin, U. Rieth, M. Schädel, E. Schimpf, B. Schausten, S. Soverna, R. Sudowe, P. Thörle, N. Trautmann, A. Türler, A. Vahle, P. A. Wilk, G. Wirth, A. B. Yakushev, A. von Zweidorf, Nucl. Phys. A 734, 433 (2004).
- [Gibson61] W.M Gibson, The Radiochemistry of Lead, (1961)
- [Gmelin72a] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Blei, Teil B1, Verlag Chemie, Weinheim (1972)
- [Gmelin72b] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Blei, Teil B2, Verlag Chemie, Weinheim (1972)
- [Gmelin90] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Polonium, Suppl. 1, Verlag Chemie, Weinheim (1990)
- [Graue31] G. Graue, Kolloidchem. Beihefte 32, 403 (1931)
- [Haba02] H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, S. Goto, A. Toyoshima, I. Nishinaka, K. Akiyama, M. Hirata, S. Ichikawa, Y. Nagame, Y. Shoji, M. Shigekawa, T. Koike, M. Iwasaki, A. Shinohara, T. Kaneko, T. Maruyama, S. Ono, H. Kudo, Y. Oura, K. Sueki, H. Nakahara, M. Sakama, A. Yokoyama, J. V. Kratz, M. Schädel, W. Brüchle, J. Nucl. Radiochem. Sci. 3, 143 (2002)
- [Hahn27] O. Hahn, M. Biltz, Z. physik. Chem. 126, 323 (1927)
- [Hahn36] O. Hahn, Applied Radiochemistry, Cornell University Press, New York (1936)
- [Haissinsky33] M. Haissinsky, J. chim. phys. 30, 27 (1933)
- [Haissinsky46] M. Haissinsky, Électrochimie des substances radioactives et des solutions extrêmement dilués (1946)
- [Hamann98] C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto (1998)
- [Helmkamp79] R.W: Helmkamp, W.F. Bale, V Hrynyszyn, Intern. J. Appl. Radiation Isotopes 30, 237 (1979)
- [Herforth92] L. Herforth, Praktikum der Radioaktivität und Radiochemie, 3. Auflage, Ed. Dt. Verl. der Wiss., Leipzig, Berlin, Heidelberg, Barth, Berlin (1992)
- [Herzfeld13] K.F. Herzfeld, Physik Z. 14, 29 (1913)
- [Hevesy15] G.v. Hevesy, F. Paneth, Monatshefte 36, 45 (1915)
- [Hofmann96] S. Hofmann, V. Ninov, F.P. Heßberger, P. Armbruster, H. Folger, G. Münzenberg, H.J. Schött, A.G. Popeko, A.V. Yeremin, S. Saro, R. Janik, M. Leino, Z. Phys. A354, 299 (1996)
- [Holleman95] A.F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage (1995)
- [Hummrich01] H. Hummrich, Spontane elektrochemische Abscheidung von Blei auf Metalloberflächen, Qualifikationsarbeit, Universität Mainz (2001)
- [Joliot30] F. Joliot, J. Chim. Phys. 27, 119 (1930)
- [Kolb74] D.M Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer, J. Electroanal. Chem. 54, 25 (1974)
- [Kratz99] J.V. Kratz, Chemical Properties of the Transactinide Elements in W. Geiner, R.K. Gupta (Hrsg.), Heavy Elements and Related New Phenomena, Vol. I, World Scientific, Singapore, 129-262 (1999).
- [Kratz03] J.V. Kratz, in A. Vértes, S. Nagy, Z. Klencsár (Hrsg.), Handbook of Nuclear Chemistry - Vol. 2, Kluwer Academic Publishers (2003), S.323
- [Kronenberg01] A. Kronenberg, Dissertation, Universität Mainz (2001)

- [Leddicotte81] G.W. Leddicotte, *The Radiochemistry of Rhenium*, NAS-NS 3028, Oak Ridge (1981)
- [Lide97] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78<sup>th</sup> edition (1997)
- [Lim96] Y. Lim, E. Hwang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 17 No. 12 (1996)
- [Lise05] Lise++ Version 7.5 von <http://dnr080.jinr.ru/lise/lise.html>
- [Lucas97] C.A. Lucas, N.M. Markovic, P.N. Ross, *SSRL Activity Report* (1997)
- [Maslennikov99] A. Maslennikov, M. Masson, V. Peretroukhine, M. Lecomte, *Radiochim. Acta* 84, 53 (1999)
- [Mendez02] E. Méndez, M.F. Cerdá, C.F. Zinola, A.M.C. Luna, M.E. Martins, *React. Kinet. Catal. Lett.* 77, No. 2, 371 (2002)
- [Morimoto59] E.M. Morimoto, M. Kahn, *J. Chem. Educ.*, 36, 296 (1959)
- [Morin01] S. Morin, A. Lachenwitzer, O.M. Magnussen, R.J. Behm, entnommen von [www.chem.yorku.ca/profs/morin/PAPERS/webversion.htm](http://www.chem.yorku.ca/profs/morin/PAPERS/webversion.htm)
- [Nilsson68] S.G. Nilsson et al., *Nucl. Phys. A* 115, 545 (1968)
- [Omtvedt02] J.P. Omtvedt, J. Alstad, H. Breivik, J.E. Dyve, K. Eberhardt, C.M. Folden III, T. Ginter, K.E. Gregorich, E.A. Hulte, M. Johansson, U.W. Kirbach, D.M. Lee, M. Mendel, A. Nähler, B. Wierczinski, P.A. Wilk, P.M. Zielinski, J.V. Kratz, N. Trautmann, H. Nitsche, D.C. Hofman, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* 3, 121 (2002)
- [Oganessian99] Yu. Ts. Oganessian, V. K. Utyonkov, Yu. V. Lobanov, F. Sh. Abdullin, A. N. Polyakov, I. V. Shirokovsky, Yu. S. Tsyganov, G. G. Gulbekian, S. L. Bogomolov, B. N. Gikal, A. N. Mezentsev, S. Iliev, V. G. Subbotin, A. M. Sukhov, G. V. Buklanov, K. Subotic, and M. G. Itkis, K. J. Moody, J. F. Wild, N. J. Stoyer, M. A. Stoyer, and R. W. Loughheed, *Phys. Rev. Lett.* 83, 3154–3157 (1999)
- [Oganessian04a] Yu. Ts. Oganessian, V. K. Utyonkov, Yu. V. Lobanov, F. Sh. Abdullin, A. N. Polyakov, I. V. Shirokovsky, Yu. Ts. Tsyganov, G. G. Gulbekian, S. L. Bogomolov, A. N. Metsentsev, S. Iliev, V. G. Subbotin, A. M. Sukhov, A. A. Voinov, G. V. Buklanov, K. Subotic, V. I. Zagrebaev, M. G. Itkis, J. J. Patin, K. J. Moody, J. F. Wild, M. A. Stoyer, N. J. Stoyer, D. A. Shaughnessy, J. M. Kenneally, R.W. Loughheed, *Phys. Rev. C*, 69, 021601 (2004)
- [Oganessian04b] Yu. Ts. Oganessian, V. K. Utyonkov, Yu. V. Lobanov, F. Sh. Abdullin, A. N. Polyakov, I. V. Shirokovsky, Yu. Ts. Tsyganov, G. G. Gulbekian, S. L. Bogomolov, B. N. Gikal, A. N. Metsentsev, S. Iliev, V. G. Subbotin, A. M. Sukhov, A. A. Voinov, G. V. Buklanov, K. Subotic, V. I. Zagrebaev, M. G. Itkis, J. J. Patin, K. J. Moody, J. F. Wild, M. A. Stoyer, N. J. Stoyer, D. A. Shaughnessy, J. M. Kenneally, R.W. Loughheed, *Nucl. Phys. A*, 734, 109 (2004)
- [Oganessian04c] Yu. Ts. Oganessian, V. K. Utyonkov, Yu. V. Lobanov, F. Sh. Abdullin, A. N. Polyakov, I. V. Shirokovsky, Yu. Ts. Tsyganov, G. G. Gulbekian, S. L. Bogomolov, B. N. Gikal, A. N. Metsentsev, S. Iliev, V. G. Subbotin, A. M. Sukhov, A. A. Voinov, G. V. Buklanov, K. Subotic, V. I. Zagrebaev, M. G. Itkis, J. J. Patin, K. J. Moody, J. F. Wild, M. A. Stoyer, N. J. Stoyer, D. A. Shaughnessy, J. M. Kenneally, P. A. Wilk, R.W. Loughheed, R. I. IIZkaev, S. P. Vesnovskii, *Phys. Rev. C*, 70, 064609 (2004)
- [Ozawa02] M. Ozawa, T. Ikegami, *Seventh Information Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, Jeju, Korea (2002), *Electrochemical Separation of Rare Metal Fission Products from High-Level Liquid Waste of Spent Nuclear Fuel*, aus [www.nea.fr/html/pt/docs/iem/jeju02/session2/SessionII-14.pdf](http://www.nea.fr/html/pt/docs/iem/jeju02/session2/SessionII-14.pdf)

- [Patzelt60] P. Patzelt, Diplomarbeit, Universität Mainz (1960)
- [Pershina03] V. Pershina in M.Schädel (Hrsg.), *The Chemistry of Superheavy Elements*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (2003), S. 31 – 94.
- [Pitzer75] K.S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 63, 1032 (1975)
- [Reisdorf81] W. Reisdorf, *Zeitschrift für Physik A300*, 227 (1981)
- [Rieth05] U. Rieth, Dissertation, Universität Mainz (2005)
- [Sanchez98] C. Sanchez, E. Leiva, *J. Electroanal. Chem* 485, 183 (1998)
- [Sanchez99a] C.G. Sanchez, M.G. Del Pópolo, E.P.M. Leiva, *Surf. Sci.* 421, 59 (1999)
- [Sanchez99b] C. Sanchez, E.P.M. Leiva, *Electrochim. Acta* 45, 691 (1999)
- [Sanchez01] C.G. Sanchez, E.P.M. Leiva, J.Kohanoff, *Langmuir* 17, 2219 (2001)
- [Schädel03] M. Schädel (Hrsg.), *The Chemistry of Superheavy Elements*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2003)
- [Schädel06] M. Schädel, *Angew. Chem.* 118, 278 (2006)
- [Soverna03] S. Soverna et al, GSI, *Scientific Report* 2003, p. 187
- [Srim03] Srim 2003, von <http://www.srim.org/SRIM/SRIM2003.htm>
- [Strassmann34] F. Strassmann, *Z. physik. Chem.* B26, 362 (1934)
- [Szabo04] S. Szabó, I. Bakos, *J. Solid State Electrochem.* 8, 190 (2004)
- [Tammann28] G. Tammann, C. Wilson, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 173, 137 (1928)
- [Tipler99] P.A. Tipler, R.A. Llewellyn, *Modern Physics*, 3rd Ed. W.H. Freeman (1999)
- [Toney90] M.F. Toney, J.G. Gordon, M.G. Samant, G.L. Borges, O.R. Melroy, L.-S. Kau, D.G. Wiesler, D. Yee, L.B. Sorensen, *Phys. Rev. B* 42, No. 9, 5594 (1990)
- [Türler04] A. Türler, A.B. Yakushev, *Nuclear Physics News* 14/4, 14 (2004)
- [Türler05] A. Türler, Vortrag Pacificchem 2005, 15.-20.12.2005, Honolulu, Hawaii, USA
- [Vebersik60] V. Vebersik, *Z. Anal. Chem.* 175, 405 (1960)
- [Vetter61] K.J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1961)
- [vonZweidorf03] A. von Zweidorf, Dissertation, Universität Mainz (2003)
- [Wahl51] A.C. Wahl, N.A. Bonner, *Radioactivity Applied to Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (1951),
- [Wahl58] A. C. Wahl, W.R. Daniels, *J. inorg. Nucl. Chem.* 6, 278 (1958)
- [Nagame04] Y. Nagame, H. Haba, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima, S. Goto, K. Akiyama, T. Kaneko, M. Sakama, M. Hirata, T. Yaita, I. Nishinaka, S. Ichikawa, H. Nakahara, *Nucl. Phys. A* 734, 124 (2004)
- [Zentel78] M. Zentel, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1978)
- [Ziv66a] D.M. Ziv, G.M. Sukhodolov, V.F. Fateev, L.I. Lastochin, *Radiochemistry* 8, 182 (1966)
- [Ziv66b] D.M. Ziv, G.M. Sukhodolov, V.F. Fateev, L.I. Lastochin, *Radiochemistry* 8, 206 (1966)