

Beiträge zur Chemie  
der schwersten Elemente  
in den Bereichen  
Elektrochemie und Chromatographie

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

**Ulrich Rieth**  
geboren in Traben-Trarbach

**Mainz 2005**



*„Der Geist des Menschen ist kein Behälter, der gefüllt,  
sondern ein Feuer, das entfacht werden will.“*  
**Plutarch**



*Für Yvonne*



## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente auf verschiedenen Gebieten der chemischen Charakterisierung der schwersten Elemente durchgeführt.

So wurden einerseits Vorarbeiten zu Elektrochemie der superschweren Elemente ( $Z=112-118$ ) geleistet. Hier konnte gezeigt werden, dass sich Polonium aus verdünnten Mineralsäuren auf verschiedenen Metallelektroden spontan, d.h. ohne Anlegen eines äußeren Potentials, abscheiden lässt. Als wichtigste Parameter, welche die Abscheidegeschwindigkeit bestimmen, wurden die Temperatur, die Konvektion und vor allem die Viskosität des Elektrolyten identifiziert. Unabhängig davon ist es für die Elektrodeposition von entscheidender Bedeutung, eine reproduzierbar saubere Elektrodenoberfläche einzusetzen. Auch hierzu konnten wichtige Erkenntnisse gewonnen werden.

Auf dem Gebiet der Identifikation neuer Nuklide bzw. der Charakterisierung ihres radioaktiven Zerfalls wurde der Elektroneneinfang im Nuklid Dubnium-263 ( $Z=105$ ), Halbwertszeit 27 s, untersucht. Aus diesem Zerfall geht das Nuklid Rutherfordium-263 ( $Z=104$ ) hervor, welches seinerseits mit einer Halbwertszeit von rund 15 min überwiegend durch Spontanspaltung zerfällt. Im Experiment wurde hierzu das Rf-263 in einer zweistufigen Trennung mittels Ionenaustausch und Flüssig-Flüssig-Extraktion von Aktiniden und Elementen der Gruppe 5 getrennt. Das erhaltene Präparat wurde auf Alpha-Zerfall und Spontanspaltung untersucht. Die Zahl der Zerfälle des Rf-263 lässt auf einen Zerfallszweig durch Elektroneneinfang in Db-263 von 3% schließen.

Ein Großteil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit einem Experiment zur Bestimmung des  $K_d$ -Wertes von Seaborgium ( $Z=106$ ) am Anionenaustauscher Aminex A27 in 0.1 M  $\text{HNO}_3/5 \cdot 10^{-3}$  M HF. Bei diesem mit dem ALOHA-System durchgeführten Experiment wurde mit der Mehrsäulentchnik erstmals ein kontinuierliches Verfahren für die wässrige Chemie von Element 106 genutzt. Aufgrund zahlreicher Probleme mit dem ALOHA-System und in der chemischen Aufarbeitung auf ein langlebiges Zerfallsprodukt des Sg-265 konnte letztlich kein  $K_d$ -Wert bestimmt werden. Stattdessen wurde das Experiment einer ausführlichen Fehleranalyse unterzogen. Hier zeigte sich eine starke Anfälligkeit der Mehrsäulentchnik auf in der Natur vorkommende Radionuklide. Weiterhin konnten Probleme des ALOHA-Systems aufgedeckt werden, die eine Wiederholung des Experiments zum jetzigen Zeitpunkt praktisch ausschließen. In der Folge wurde ein alternativer Anionenaustauscher charakterisiert, sowie die Elektrolysebedingungen, als wichtiger Schritt der chemischen Aufarbeitung bei der Mehrsäulentchnik, genauer spezifiziert.



## Abstract

In the course of this Ph.D. thesis a number of experiments have been performed on various fields of the chemical characterization of the heaviest elements.

First of all, electrochemical studies were done as preparatory work for possible experiments with the superheavy elements ( $Z=112-118$ ). Here it could be shown that Polonium deposits spontaneously from diluted mineral acids on different metal electrodes. The main parameters which govern the reaction have been identified. Those parameters are temperature, convection and above all viscosity of the electrolyte. Besides those factors, it is necessary to have a clean electrode surface to achieve reproducible results in electrodeposition experiments. Therefore, some new insights in electrode surface cleaning were also gained.

On the field of radionuclide identification and characterization of nuclear decay properties, the electron capture decay of Dubnium-263 ( $Z=105$ ) with a half life of 27 s has been studied. From this decay the nuclide Rutherfordium-263 ( $Z=104$ ) is emanated, which further decays by spontaneous fission with a half life of about 15 min. In the experiment, a two step chemical separation using ion-chromatography and liquid-liquid-extraction was performed to separate the Rf-263 from group 5 and actinide elements. The final product of the separation procedure was assayed for alpha-decay and spontaneous fission. From the number of decays of the Rf-263 an electron capture branch in the decay of Db-263 on the order of 3% was estimated.

A main part of this thesis deals with an experiment on the determination of a  $K_d$ -value of Seaborgium ( $Z=106$ ) on the anion-exchange resin Aminex A27 in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  /  $5 \cdot 10^{-3}$  M HF. This experiment, performed with the ALOHA-system, made use of the continuous multi-column-technique (MCT) in the aqueous chemistry of Seaborgium for the first time. Because a lot of problems occurred during the experiment with the ALOHA-system and in the offline sample preparation focused on Es-253, the long-lived daughter nuclide of Sg-265, no  $K_d$ -value could be determined. Instead of that, the whole experiment was subjected to an extensive fault-tree analysis. Here, a huge susceptibility of the multi-column technique on naturally occurring radionuclides could be shown. Furthermore, other problems with the ALOHA-system could be identified, which prevent a repetition of the experiment at this time. In the following an alternative for the used anion-exchange resin was characterized. Also the circumstance of the electrolysis, which is the main step during the MCT sample preparation, was specified for a better understanding of this process.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Elektrochemie . . . . .	7
2.1.1	Makroskopische Betrachtung nach Nernst . . . . .	7
2.1.2	Mikroskopische Betrachtung nach Eichler . . . . .	9
2.1.3	Die elektrochemische Doppelschicht . . . . .	13
2.1.4	Elektrochemische Abscheidungen . . . . .	15
2.1.5	Geschwindigkeit der elektrochemischen Abscheidung . . . . .	16
2.1.6	Beeinflussung der Abscheidegeschwindigkeit . . . . .	18
2.2	Ionenaustauschchromatographie . . . . .	20
2.3	Mehrsäulenteknik . . . . .	28
2.4	Transaktinidenchemie . . . . .	34
2.4.1	Produktion der schwersten Elemente . . . . .	34
2.4.2	Chemie mit einzelnen Atomen . . . . .	38
2.4.3	Theoretische Vorhersagen bei Transaktiniden . . . . .	40
2.4.4	Chemie der Gruppe 4 Elemente Zr, Hf, Rf . . . . .	41
2.4.5	Chemie der Gruppe 6 Elemente Mo, W und Sg . . . . .	45
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>53</b>
3.1	Experimentelle Grundlagen . . . . .	53
3.1.1	Gasjet-Technik an Reaktor und Beschleuniger . . . . .	53
3.1.2	ALOHA und die 3-Säulen-Technik (MCT) . . . . .	56
3.1.3	Elektrochemische Zellen . . . . .	64
3.1.4	Überblick über die verwendeten Nuklide . . . . .	67
3.1.4.1	Lutetium-177 . . . . .	67
3.1.4.2	Molybdän-99 . . . . .	68
3.1.4.3	Polonium-210 . . . . .	68
3.1.4.4	Wolfram-187 . . . . .	71

3.2	Spontane elektrochemische Abscheidung von Radiotracern . . . . .	72
3.2.1	Erste Abscheidung von Quecksilber auf Gold und Palladium . . . . .	72
3.2.2	Abscheidung von Bismuth . . . . .	74
3.2.3	Abscheidung von Polonium . . . . .	79
3.3	Elektroneneinfang im Nuklid Db-263 - Das neue Nuklid Rf-263 . . . . .	83
3.3.1	Durchführung des Experiments . . . . .	83
3.3.2	Dekontaminationsfaktor der Trennung . . . . .	84
3.3.3	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	85
3.4	Das Seaborgium MCT Experiment Februar/März 2004 . . . . .	89
3.4.1	Aufbau . . . . .	90
3.4.2	Durchführung . . . . .	96
3.4.2.1	Vorbereitung der Ionenaustauscher-Säulen . . . . .	96
3.4.2.2	Durchführung der Strahlzeit . . . . .	99
3.4.2.3	Probenaufarbeitung . . . . .	103
3.4.2.4	Messung der Proben . . . . .	105
3.4.3	Kontaminationsproblematik . . . . .	106
3.4.4	Ergebnis und Diskussion . . . . .	112
3.4.5	Diskussion der sonstiger Probleme . . . . .	114
3.4.5.1	Ausbeute des ALOHA-Systems . . . . .	115
3.4.5.2	Elektrolyseausbeute . . . . .	120
3.4.5.3	Ersatz für Aminex A27 . . . . .	121
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>125</b>
4.1	Elektrochemie . . . . .	125
4.2	Elektroneneinfang im Nuklid Dubnium-263 . . . . .	127
4.3	Mehrsäulenteknik und ALOHA . . . . .	128

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Das obere Ende der Nuklidkarte mit den im November 2004 bekannten bzw. untersuchten Nukliden (aus [Hofmann04]). . . . .	3
1.2	Verlauf des Elektrodenpotentials für die Abscheidung eines Metallions $A^+$ auf eine Elektrode $M_e$ (aus [Eichler00]). . . . .	4
2.1	Strom-Spannungskurve einer elektrolytischen Abscheidung. Ab dem Nernst-Potential beginnt die Abscheidung und wird bei negativeren Potentialen immer stärker. . . . .	10
2.2	Die starre elektrolytische Doppelschicht (Helmholtz-Modell): Das innere der Metallelektrode und die umgebende Lösung liegen auf unterschiedlichen Potentialen. . . . .	14
2.3	Modell eines idealen Chromatogramms mit den Kenngrößen Totzeit $t_0$ , Retentionszeit $t_R$ und wahre (Netto-) Retentionszeit $t'_R$ . . . . .	21
2.4	Gaußpeak mit charakteristischen Größen: $\sigma$ : Standardabweichung; $h$ : Peakhöhe im Maximum; $\omega_h$ : Halbwertsbreite; $\omega$ : Basislinienbreite. . . . .	24
2.5	Auftragung der Konzentration des Elektrolyten in der äußeren gegen die in der inneren Lösung für den Anionenaustauscher Dowex AG1x8 (links) und den Kationenaustauscher Dowex AG50Wx8 (rechts) jeweils für $HNO_3$ und $HCl$ Lösungen [Pfrepper85]. . . . .	26
2.6	Prinzipdarstellung der Mehrsäulenteknik anhand des Zerfalls eines Mutternuklids mit einer Halbwertszeit in der Größenordnung der Retentionszeit. . .	30
2.7	Schematische Darstellung der Mehrsäulenteknik mit Filtersäule (F), Chromatographiesäule (C), Tochtersäule (D) und Eluatfraktion (E). . . . .	30
2.8	Speziesdiagramm der schweren Elemente der Gruppe 6 des Periodensystems nach [Baes86, Pershina01]. . . . .	46
2.9	Protonierungsreaktionen bzw. Hydrolyseteilschritte für die Elemente der Gruppe 6 mit Molekülstrukturen nach [Tytko86]. . . . .	47
2.10	$K_d$ -Werte von Molybdän und Wolfram an Dowex AG1x8 in 0.1 M $HNO_3$ bzw. 0.1 M $HCl$ bei variabler $HF$ Konzentration nach [Kronenberg04a]. . . . .	50

3.1	Schematische Darstellung des He/KCl-Gasjetsystems am TRIGA-Reaktor Mainz. . . . .	53
3.2	Zusammenstellung der Ausbeutekurven für die Spaltung verschiedener Nuklide mit thermischen Neutronen. . . . .	54
3.3	Technische Zeichnung der am TRIGA Mainz eingesetzten Targetkammer mit Gasjeteingang (He), Gasjetausgang (Kapillare) und Kammerdruck-Kontrolle (Manometer). . . . .	55
3.4	Schematische Darstellung des Impaktionsprinzips, wie es im Sammelkopf von ALOHA realisiert ist. . . . .	58
3.5	Abhängigkeit der durch Impaktion gesammelten Aktivität von der Sammelzeit. Die Kurve stellt die erwartete Aktivität dar und berücksichtigt auch Aktivitätsverluste durch den radioaktiven Zerfall [Kronenberg01]. . . . .	59
3.6	Abhängigkeit der durch Impaktion gesammelten Aktivität vom Druck in der Impaktionskammer. Die Werte wurden auf den 100%-Wert bei 5 mbar normiert [Kronenberg01]. . . . .	60
3.7	Scheibe des ALOHA-Systems mit der Sammelposition (1), der Elutions- bzw. Auflösungsposition (2), der Reinigungsposition (3) und der Trocknungsposition (4). . . . .	60
3.8	Technische Zeichnung des ALOHA-Systems (oben: Seitenansicht; unten: Draufsicht). . . . .	61
3.9	Elutionsausbeute des ALOHA-Systems für einen Fluss von 2 ml/min 0.1 M HNO <sub>3</sub> /5·10 <sup>-3</sup> M HF bei verschiedenen Elutionszeiten. . . . .	63
3.10	Einfache Elektrochemische Zelle mit der Möglichkeit zum Anschluss einer Spannungsquelle und somit zur Durchführung einer Elektrolyse. . . . .	65
3.11	Optimierte Elektrochemische Zelle aus Kel-F und PEEK zur Durchführung spontaner elektrochemischer Abscheidungen. . . . .	65
3.12	Foto der optimierten elektrochemischen Zelle. . . . .	66
3.13	Errechner Verlauf der Nachbildung von Po-210 aus dem Zerfall von Bi-210 anhand einer Bestrahlung vom 24.Juli 2003. . . . .	68
3.14	Apparatur zur Trennung von Bi-210 und Po-210. . . . .	69
3.15	Alpha-Spektrum von Po-210. . . . .	70
3.16	Trennung von Bi-210 und Po-210 an Biorad AG MP-1 (100-200 mesh). . . .	70
3.17	Abscheideausbeute von Hg-203 auf Au und Pd-Elektroden. . . . .	73
3.18	Abscheideausbeute von Bi-207 auf Au und Pd-Elektroden bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und Elektrolyten. Links oben: 5min Abscheidung, 0.1 M HBr; Rechts oben: 15 min Abscheidung, 0.1 M HBr; Links unten: 1 min Abscheidung, 0.1 M HCl; Rechts unten: 15 min Abscheidung, 0.1 M HCl. . .	75

3.19 Foto des zum Ausglühen der Elektroden verwendeten Ofens mit eingesetztem Quarzrohr. . . . .	76
3.20 Abscheideausbeute von Bi-207 aus 0.1 M HBr auf Au und Pd-Elektroden bei 15 min Reaktionszeit. Links ohne Zusatz von Salzen und rechts unter Zusatz von 1 mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . . . . .	77
3.21 Abscheidungs- ausbeuten von Bi-207 auf verschiedenen Metallfolien bei variablen Reaktionszeiten. . . . .	78
3.22 Abscheidung von Po-210 auf unter Wasserstoff geglühten Ni-, Ag- und Cu-Elektroden aus 0.1 M HCl bei 1min und 5min Reaktionszeit. . . . .	79
3.23 Abscheidung von Po-210 auf geätzten Ag- und Cu-Elektroden aus 0.1 M HCl. . . . .	80
3.24 Abscheidung von Po-210 auf Ag und Cu aus 0.1 M $\text{HNO}_3$ . . . . .	81
3.25 Ausbeuten bei 1min Abscheidung von Po-210 auf Cu aus 0.1 M HCl unter Zusatz verschiedener organischer Lösungsmitteln. . . . .	82
3.26 Alphaspektrum eines DirectCatches beim Db/Rf-Experiments. . . . .	85
3.27 Summenspektrum aus den Alphaspektren von 225 Trennungen des Db/Rf-Experiments. . . . .	86
3.28 Verteilung der Spontanspaltungsereignisse auf ihre Lebensdauern. Die Kurve ist eine angepasste Wahrscheinlichkeitsfunktion (siehe Gleichung 3.4) für eine Halbwertszeit von 24 min. . . . .	87
3.29 Zerfallsschema von Db-263 und Rf-263 nach [Czerwinski91, Gregorich94, Kratz03]. . . . .	88
3.30 Zerfallskette von Sg-265. . . . .	89
3.31 Schematische Darstellung des Targetrades mit drei Targets. . . . .	90
3.32 Technische Zeichnung des rotierenden Targetsystems ARTESIA, wie es am Strahlplatz X1 des Beschleunigers UNILAC der GSI zur Anwendung kommt. . . . .	93
3.33 Mit SRIM simulierte Reichweitenverteilung von Wolframrückstoßkernen in Helium. . . . .	94
3.34 Auftragung der Gasjetausbeute gegen den Strahlstrom (links) und der resultierende relative Produktionsgewinn bei den unterschiedlichen Strahlströmen (rechts) [Kronenberg01]. . . . .	95
3.35 Auftragung des $K_d$ -Wertes von Americium an Dowex AG50Wx8 in $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -Lösung gegen die HF-Konzentration (aus: [Kronenberg04]). . . . .	97
3.36 Schematischer Aufbau der eingesetzten Chromatographiesäulen [Kronenberg01]. . . . .	98
3.37 Verlauf des stündlichen Strahlintegrals im Verlauf des zweiten Teils des Sg-MCT-Experiments. . . . .	101
3.38 Verlauf des $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -Flusses im ALOHA-System während des zweiten Teils des Sg-MCT-Experiments. . . . .	102

3.39	Verlauf der Effizienz des ALOHA-System während des zweiten Teils des Sg-MCT-Experiments. . . . .	102
3.40	Elektrolysezelle zur Abscheidung der Messpräparate des Seaborgium-MCT-Experiments. . . . .	104
3.41	Spektrum einer 185-tägigen Untergrundmessung des GSI-Alpha-Messsystems im Energiebereich von 5 bis 10 MeV. . . . .	106
3.42	Spektrum der Tochterfraktion des 1.Teilexperiments im Energiebereich von 5 bis 10 MeV. . . . .	107
3.43	Spektrum der Eluatfraktion des 1.Teilexperiments im Energiebereich von 5 bis 10 MeV. . . . .	107
3.44	Spektrum der Tochterfraktion des 2.Teilexperiments im Energiebereich von 5 bis 10 MeV. . . . .	108
3.45	Spektrum der Eluatfraktion des 2.Teilexperiments im Energiebereich von 5 bis 10 MeV. . . . .	108
3.46	Auftragung der gemessenen Ba-133 und Eu-152 Aktivität gegen die Fraktionsnummer aus der fraktionierten Elution der Proben des Sg-MCT-Experiments.	110
3.47	Spektrum des Eluats einer mit Am-241 kontaminierten HPLC-Pumpe im Energiebereich von 5 bis 10 MeV. . . . .	111
3.48	Mathematische Peakanalyse des Alphaspektrums der Tochterfraktion des zweiten Teilexperiments im Bereich 6.3 bis 7.5 MeV (Kanäle 560 bis 660). . .	113
3.49	Graphische Gegenüberstellung der Wertebereiche für tatsächlich gemessene und aus den Experimentbedingungen erwarteten Zerfallsereignisse von Es-253 im zweiten Teilexperiment der Sg-MCT-Strahlzeit. . . . .	115
3.50	Graphische Darstellung der Ergebnisse einer HIVAP-Rechnung für die Reaktion von C-12 auf Er-166. . . . .	116
3.51	Ausbeute des ALOHA-Systems während der C-12 Teststrahlzeit. . . . .	117
3.52	Ausbeute des ALOHA-Systems in Abhängigkeit der angekoppelten Säulen. .	118
3.53	Ausbeute des ALOHA-Systems in Abhängigkeit der Elutionsmitteltemperatur.	119
3.54	Alpha-Spektrum einer Testelektrolyse von Am, Eu und Lu aus dem NH <sub>4</sub> Cl-System. . . . .	121
3.55	Kinetik der Gleichgewichtseinstellung im Ionenaustauschprozess bei Batchversuchen (aus [Kronenberg01]). . . . .	122
3.56	Die ermittelten log $K_d$ -Werte von Molybdän und Wolfram an Dowex AG1x8 und Mitsubishi CA08Y im HNO <sub>3</sub> /HF-System. . . . .	123
4.1	Schema einer Bandapparatur zur elektrochemischen Abscheidung von Radionucliden nach H.Hummrich aus [TASCA04]. . . . .	127

# Tabellenverzeichnis

2.1	Berechnete $E_{50\%}$ -Werte (in V) für verschiedene Kombinationen Elektrode / Tracer nach [Eichler89, Eichler00] . . . . .	13
2.2	Elektronenkonfigurationen der Elemente der Gruppe 4 des Periodensystems.	41
2.3	Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildung von Zr, Hf und Th mit HF aus [NIST98]. . . . .	43
2.4	$K_d$ -Werte für Molybdän und Wolfram in $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -Lösungen an Dowex AG1x8 nach [Kronenberg04a]. . . . .	51
2.5	$K_d$ -Werte und Separationsfaktoren (W/Mo) für Molybdän und Wolfram in 0.1 M $\text{HNO}_3/0.27$ M $\text{HF}$ -Lösung an verschiedenen Anionenaustauscherharzen mit spezieller Funktionalisierung [Kronenberg04a]. . . . .	52
3.1	Tabelle der in dieser Arbeit verwendeten Radiotracer inkl. einiger charakteristischer Größen nach [Pfennig95]. . . . .	67
3.2	Massenbelegung der Targets des Sg-MCT-Experiments von 2004 gemäß [Lyczko04]. . . . .	91
3.3	Zusammenstellung der verwendeten Ionenaustauscher. . . . .	97
3.4	Zusammensetzung des verwendeten Californium-Standards. . . . .	108
3.5	Mitglieder der Ac-227 Zerfallskette mit charakteristischen Daten. . . . .	109
3.6	Wolfram-Isotope aus der Kernreaktion $^{nat}\text{Er}(^{12}\text{C}, \text{xn})\text{W}$ mit charakteristischen Daten. . . . .	117
3.7	Zusammenstellung der $\log K_d$ -Werte von Molybdän an Dowex AG1x8 (diese Arbeit und [Kronenberg01]) und an Mitsubishi CA08Y (diese Arbeit) im $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -System. Werte in Klammern wurden aus dem Kurvenverlauf extrapoliert. . . . .	123
3.8	Zusammenstellung der $\log K_d$ -Werte von Wolfram an Dowex AG1x8 (diese Arbeit und [Kronenberg01]) und an Mitsubishi CA08Y (diese Arbeit) im $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -System. Werte in Klammern wurden aus dem Kurvenverlauf extrapoliert. . . . .	124



# 1 Einleitung

Ein besonders interessanter Zweig der Chemie ist mittlerweile schon gut ein viertel Jahrhundert alt. Die Chemie der Transaktiniden wurde bereits kurz nach der Entdeckung des ersten Transaktinidenelements [Ghiorso69], des Rutherfordiums (Kernladungszahl 104) etabliert [Zvara69, Silva70]. Da alle Transaktiniden nur mit Hilfe von Schwerionenreaktionen an Teilchenbeschleunigern hergestellt werden können, standen die Kernchemiker bei ihren Untersuchungen dieser Elemente von Anfang an vor zahlreichen Problemen. So wurde sehr schnell klar, dass man es aufgrund der recht geringen Produktionsraten von Atomen pro Minute über Atome pro Stunde bis hin zu Atomen pro Woche oder sogar Monat, auf alle Fälle immer nur mit einzelnen Atomen zu tun bekommen würde. Diese "Atom-at-a-Time Chemistry" [Hoffman93] war ohne größere Automatisierungen auf Dauer nicht mehr durchführbar. Dies gilt vor allem auch deshalb, weil die meisten Isotope der Transaktiniden nur sehr kurze Lebensdauern maximal im Sekundenbereich besitzen und somit alle chemischen Verfahren sehr schnell und dabei noch möglichst reproduzierbar durchgeführt werden müssen. Ziel der Untersuchungen war und ist es, die künstlichen Nuklide ins Periodensystem der Elemente einzuordnen. Diese Idee klingt im ersten Moment recht einfach, denn schon in der Schule lernt man, dass das Periodensystem allgemeine Trends in den Eigenschaften der Elemente wiedergibt, und somit sollte auch bei den schwersten Elementen eine einfache Extrapolation der Eigenschaften möglich sein. Dies ist aber keinesfalls so einfach zu handhaben, wie theoretische Rechnungen [Pershina99b] und praktische Experimente zum Beispiel beim Element Dubnium ( $Z=105$ ) [Paulus99] mit einer Inversion der Trends des Periodensystems aufgezeigt haben. Aufgrund der hohen Kernladungszahl der schwersten Elemente müssen sich ihre Elektronen immer schneller um den Atomkern bewegen. Besonders die kernnahen Elektronen erreichen dabei Geschwindigkeiten, die nahe der Lichtgeschwindigkeit liegen. Die jeweiligen 1s-Elektronen erreichen zum Beispiel beim Element 104 (Rutherfordium) 76%, beim Element 106 (Seaborgium) 77% und beim Element 118 bereits 86% der Lichtgeschwindigkeit. Gleiches gilt nach P.Pyykkö auch für die s-Schalen mit höherer Hauptquantenzahl bis hin zur Valenzschale. Bei so hohen Geschwindigkeiten treten aber bereits so genannte relativistische Effekte auf [Pyykkoe79, Schwerdtfeger02]. Die Elektronen erfahren dabei eine relativistische Massenzunahme und werden aufgrund dessen vom Atomkern

stärker angezogen. Dadurch ändert sich gleichzeitig die gesamte räumliche Anordnung der Atomhülle und damit die energetische Lage der Elektronen. Dies hat dann wiederum direkten Einfluss auf die chemischen Eigenschaften. Letztlich ändert sich also mit zunehmender Kernladungszahl auch die Chemie des betreffenden Elements. Die Auswirkungen relativistischer Effekte können heute mit modernen Rechenmodellen wie der Dirac-Slater-Methode theoretisch vorhergesagt werden [Pershina96, Pershina99b]. Mit dem Zusammenspiel von Theorie und Experiment ist es somit möglich, zum Einen bereits im Vorfeld den Ausgang eines Experiments zu beschreiben, zum Anderen können die Rechenmodelle nach einem Experiment aber auch entsprechend angepasst werden und so die theoretischen Kenntnisse erweitert werden. In den letzten Jahren konnten in dieser Art und Weise von Seiten der praktisch wie theoretisch arbeitenden Chemiker die Transaktinidenelemente Rutherfordium (104), Dubnium (105), Seaborgium (106), Bohrium (107) und Hassium (108) ins Periodensystem der Elemente eingeordnet werden [Kratz99, Kratz03a, Schaedel03, Tuerler04]. Beim Hassium [Duellmann02, vonZweidorf04] schien auch bis vor wenigen Jahren vorerst ein Ende des Machbaren erreicht zu sein. Alle bis Ende des vergangenen Jahrhunderts bekannten Isotope der Elemente Meitnerium (109), Darmstadtium (110), Roentgenium (111) und von Element 112 hatten Halbwertszeiten im Bereich von Millisekunden und weniger. Erst durch systematische Studien von Schwerionenreaktionen mit Aktinidentargets und einem Ca-48 Strahl am U400 Cyclotron in Dubna (Russland) unter Verwendung des gasgefüllten Separators DGFRS sowie des Energiefilters VASSILISSA wurden neue, neutronenreiche Isotope der superschweren Elemente entdeckt, die für chemische Untersuchungen ausreichende Lebensdauern aufweisen [Morita04a, Morita04b]. In Abbildung 1.1 ist eine Übersicht der im November 2004 bekannten bzw. noch untersuchten Isotope am oberen Ende der Nuklidkarte zu sehen.

Mit einigen der neuen Isotope (z.B.  $^{289}114$  ( $T_{1/2}=2.7$  s) und  $^{290}114$  ( $T_{1/2}=21$  s)) erscheint es erstmals möglich, die chemische Charakterisierung von superschweren Elementen durchzuführen, bei denen die 7p-Schale mit Elektronen aufgefüllt wird (Elemente 113-118). Erste Arbeiten mit dem letzten Übergangselement, Element 112, wurden bereits von internationalen Arbeitsgruppen durchgeführt. Für dieses Element gibt es unterschiedliche theoretische Voraussagen, was seine Eigenschaften betrifft. Zum Einen wird ihm der Charakter von edlen Metallen zugeschrieben [Fricke75], also sollte es sich ähnlich verhalten wie sein Homologes Quecksilber, zum Anderen gibt es auch Aussagen, dass es sich aufgrund einer abgeschlossenen Valenzschale ( $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^2$ ) um ein edelgasähnliches Element handeln könnte [Pitzer75, Schwerdtfeger98], welches sich eher wie Radon verhält. Um diese Unterscheidung treffen zu können, wurden gaschemische Experimente durchgeführt, bei denen das Adsorptionsverhalten an Gold betrachtet wurde. Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass Element 112 eher die Eigenschaften eines Edelgases besitzt

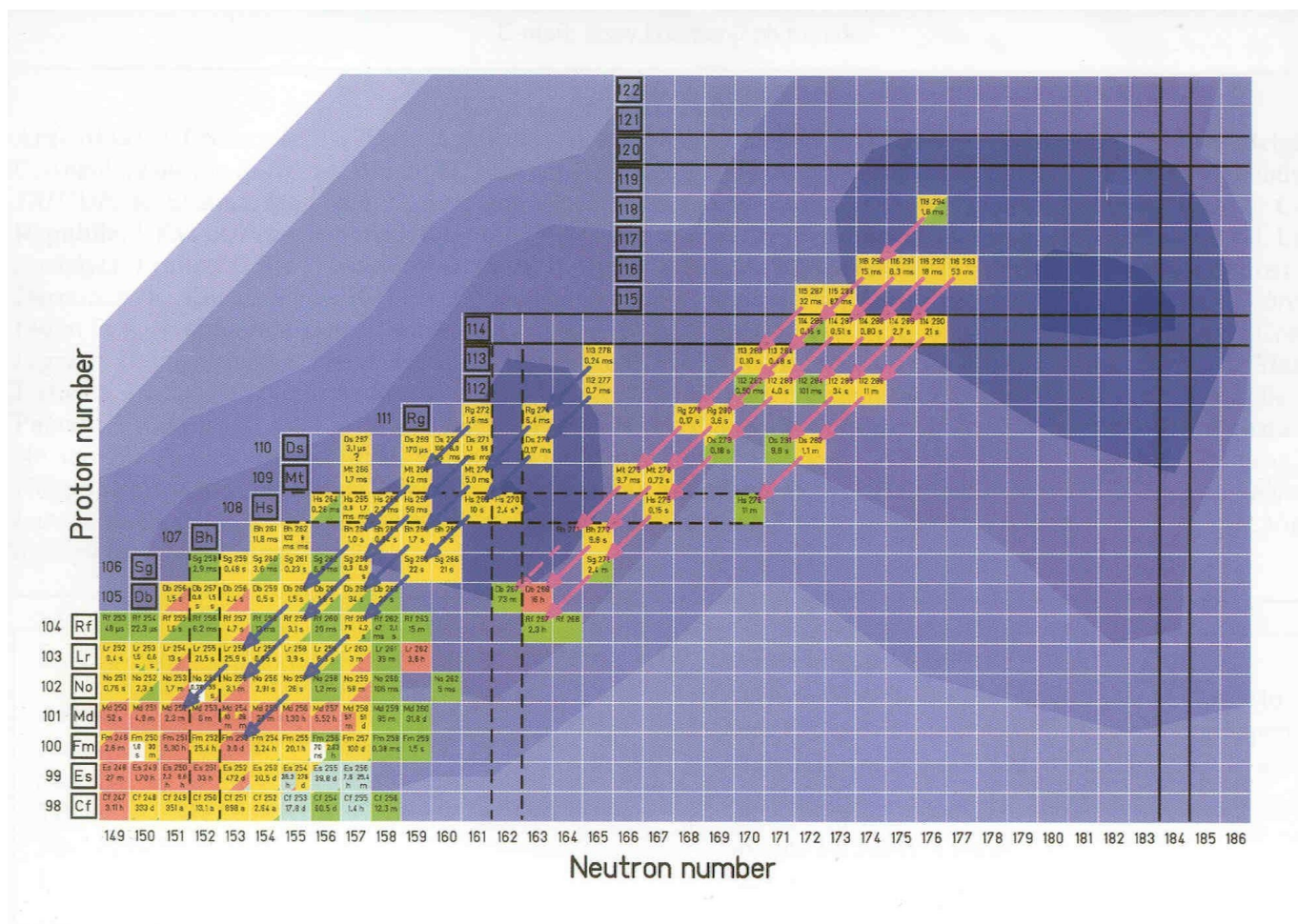
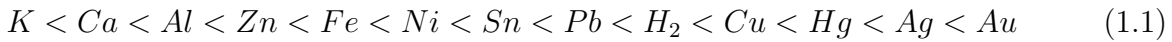


Abbildung 1.1: Das obere Ende der Nuklidkarte mit den im November 2004 bekannten bzw. untersuchten Nukliden (aus [Hofmann04]).

[Yakushev01, Soverna03, Yakushev03]. Es muss aber angemerkt werden, dass diese Ergebnisse weiterhin als vorläufig zu betrachten sind. Einmal scheint nach den neusten Daten das untersuchte Nuklid  $^{283}112$  nicht wie angenommen durch Spontanspaltung mit einer Halbwertszeit von 3 min sondern durch Alphazerfall mit einer Halbwertszeit von 4 s zu zerfallen. Weiterhin konnte ein Wiederholungsexperiment durch eine Schweizer Arbeitsgruppe die Daten des ersten Experimentes [Soverna03] nicht reproduzieren [Eichler04]. Eine Einordnung von Element 112 ins Periodensystem ist daher zur Zeit noch nicht möglich. Um diese Unsicherheit beseitigen zu können, müssen auch Methoden etabliert werden, die sich den potentiellen Edelmetallcharakter von Element 112 und der weiteren superschweren Elemente zunutze machen. Hierbei greift man auf elektrochemische Methoden zurück, durch die edle Metalle aus Lösungen einfacher an Metallelektroden abzuschcheiden sind als unedle Metalle. Dies ergibt sich für makroskopische Stoffmengen bereits aus der elektrochemischen Spannungsreihe. So nimmt in der folgenden Reihe der edle Charakter der Elemente von Links

nach Rechts zu:



Quantitativ lässt sich diese Reihe anhand der Normalpotentiale ausdrücken, wie sie gegen die Normalwasserstoffelektrode für Aktivitäten von 1 mol/l bei Standardbedingungen gemessen werden können. Der Bezugspunkt der Potentiale (Wasserstoff) wurde dabei auf 0 V festgelegt. Die Potentiale bei anderen Bedingungen lassen sich dann sehr leicht über die Nernstgleichung berechnen. Generell spricht man bei allen Elementen, die ein negatives Potential als Wasserstoff besitzen von unedlen Elementen, bei denen mit positiverem Potential entsprechend von edlen Elementen. Für die Atom-at-a-Time Chemie mit Transaktiniden treten jedoch bei der Anwendung der Nernstgleichung Probleme auf. Kommt man zu immer geringeren Konzentrationen, so findet man Abweichungen vom berechneten Potentialverlauf, der einfach logarithmisch mit der Konzentration abnehmen sollte. Diese Abweichung ist in Abbildung 1.2 aufgezeigt.

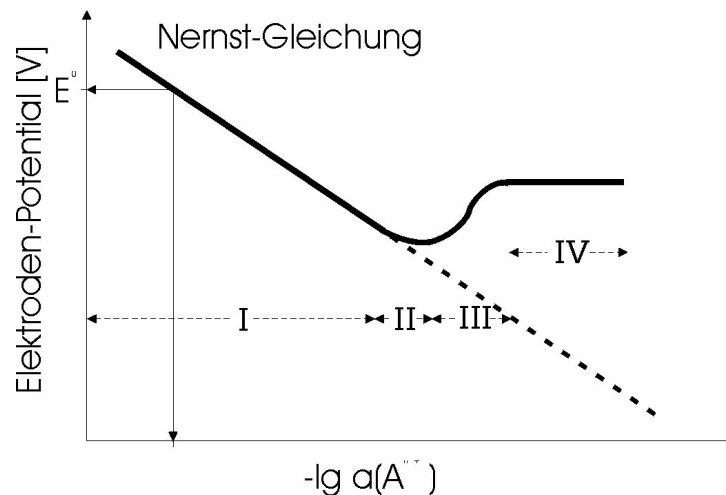


Abbildung 1.2: Verlauf des Elektrodenpotentials für die Abscheidung eines Metallions  $A^+$  auf eine Elektrode  $M_e$  (aus [Eichler00]).

B.Eichler hat zu diesem Thema eine theoretische Ausarbeitung verfasst [Eichler00], die in der vorliegenden Arbeit mit verschiedenen Radiotracer überprüft wurde. Neben diesen neuen Arbeiten zur Erweiterung des Periodensystems bzw. zur Einordnung neuer Elemente in dessen Systematik, gibt es aber auch bei den frühen Transaktiniden Rf, Db, Sg weiterhin ausreichenden Forschungsbedarf. So wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Experiment zur Bestätigung eines vorher schon beobachteten Elektroneneinfangs im Nuklid Dubnium-263 ( $Z=105$ ) durchgeführt. Hierbei konnte gleichzeitig noch einmal die bereits bekannte Chemie für das Element Rutherfordium ( $Z=104$ ) verifiziert werden. Schließlich beschäftigt sich

ein weiterer Teil der Arbeit mit einem Experiment zur Chemie des Elements Seaborgium ( $Z=106$ ), bei dem dessen Verhalten an einem Anionenaustauscher in  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -Lösung beobachtet werden sollte.



## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen zunächst einige Grundlagen zusammengefasst werden, die für die Arbeit wichtig sind. Es wird als Erstes ein genereller Überblick über die Grundlagen der Elektrochemie und der Chromatographie gegeben, bevor auf die Transaktinidenchemie eingegangen wird.

### 2.1 Elektrochemie

Obwohl zu Beginn der Forschung mit radioaktiven Stoffen, die Elektrochemie eine wichtige Rolle spielte, hat ihre Bedeutung für radiochemische Trennungen und Präparationen mit der Verbesserung der chromatographischen Trennmethoden stark nachgelassen. Erst in jüngerer Zeit wurde ihre Bedeutung besonders im Bereich der Oberflächenprozesse wiedererkannt.

Für die Kernchemie besteht das Interesse an elektrochemischen Vorgängen heute vor allem im Bereich der Targetherstellung, der Probenpräparation und in der jüngsten Fragestellung auf dem Gebiet der Chemie der Transaktiniden.

Hier sind es besonders die Elemente mit fast gefüllten d-Orbitalen (Element 109-112) und die neu entdeckten p-Elemente (Element 113-116), denen Edelmetalleigenschaften zugeschrieben werden und die damit für elektrochemische Charakterisierungen in Frage kommen.

Um zunächst eine generelle Einführung in die Thematik der Elektrochemie zu geben, wird der makroskopische Ansatz mit Hilfe der Nernstgleichung gewählt. Im zweiten Teil wird dann eine theoretische Ausarbeitung von Eichler et al. vorgestellt, die auf einer mikroskopischen Betrachtungsweise der elektrochemischen Vorgänge beruht.

#### 2.1.1 Makroskopische Betrachtung nach Nernst

Man definiert analog zum chemischen Potential  $\mu$  ein elektrochemisches Potential  $\bar{\mu}$  eines Mols einer bestimmten Substanz der Ladung  $n$ , die sich auf dem elektrischen Potential  $\phi$  befindet, als:

$$\bar{\mu} = \mu + n \cdot F \cdot \phi. \quad (2.1)$$

$F$  ist hier die Faraday-Konstante ( $F = 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und das elektrochemische Potential  $\bar{\mu}$  ist wie das chemische Potential  $\mu$  ein Energiewert mit der Einheit J/mol.

Für das chemische Potential  $\mu$  einer Spezies besteht weiterhin eine Abhängigkeit von seiner Aktivität  $a$ :

$$\mu = \mu^0 + R \cdot T \cdot \ln a, \quad (2.2)$$

wobei  $\mu^0$  das chemische Potential der Substanz im Standardzustand,  $R$  die allgemeine Gas-konstante ( $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und  $T$  die absolute Temperatur ist.

Für das elektrochemische Potential ergibt sich aus 2.1 und 2.2:

$$\bar{\mu} = \mu^0 + R \cdot T \cdot \ln a + n \cdot F \cdot \phi. \quad (2.3)$$

Die Abscheidung von Metallionen an einer Metallelektrode wird als Übergang einer oxidierten Spezies  $\text{Me}^{n+}$  aus einer Lösung in die reduzierte Spezies  $\text{Me}^{\pm 0}$  an der Metallelektrode betrachtet.



Die Freie Enthalpie dieser Reaktion, die der umgesetzten elektrischen Energie entspricht, ergibt sich zu:

$$\Delta G = \mu_{red} - \mu_{ox}. \quad (2.5)$$

Weiterhin gilt:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \phi, \quad (2.6)$$

wobei  $\phi$  die Differenz der Potentiale in der festen Elektrode  $\phi_{Me}$  und der Lösung  $\phi_L$ , also  $\phi_{Me} - \phi_L$ , darstellt. Weil für eine freiwillig ablaufende Reaktion die Freie Enthalpie  $\Delta G$  negativ sein muss, folgt automatisch, dass die so genannte Galvani-Spannung  $\phi$  in diesem Fall einen positiven Wert annehmen muss.

Im Gleichgewichtszustand, in dem kein Strom fließt, sind die beiden elektrochemischen Potentiale gleich:

$$\mu_{ox} = \mu_{red} \quad (2.7)$$

Setzt man für die elektrochemischen Potentiale die in Gleichung 2.3 erhaltene Beziehung ein und formt in eine Gleichung für die Galvani-Spannung  $\phi$  um, so erhält man:

$$\phi = \phi_{Me} - \phi_L = \frac{\mu_{Ox}^0 - \mu_{Red}^0}{n \cdot F} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (2.8)$$

Diese Beziehung lässt sich unter Verwendung der Gleichungen 2.5 und 2.6, die jeweils auch für die Freie Standardenthalpie  $\Delta G^0$  aufgestellt werden können, in die Nernstgleichung umformen:

$$\phi = \phi^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (2.9)$$

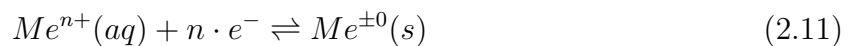
$\phi^0$  entspricht hier einer Standard-Galvani-Spannung. Einzelne Galvani-Spannungen von Metallionenelektroden sind messtechnisch nicht zugänglich. Stattdessen ist es nur möglich die Potentialdifferenz  $E$  zwischen zwei Elektroden zu messen. Wählt man als Bezugssystem die Normalwasserstoffelektrode und definiert deren Standard-Galvani-Spannung zu 0 Volt, so erhält man für die Nernstgleichung die Form:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (2.10)$$

$E^0$  ist hier das Standardelektrodenpotential der betrachteten Metallionenelektrode im Bezugssystem der Normalwasserstoffelektrode.

Mit Hilfe von Gleichung 2.10 lässt sich, bei bekannter Stöchiometrie (Ladungsübergang  $n$ ) und bekannter Aktivität der beteiligten Substanzen, das für den Ablauf der Reaktion erforderliche Elektrodenpotential berechnen.

Eine elektrochemische Abscheidung von Metallionen an einer Metallkathode läuft gemäß der Reaktionsgleichung



ab.

Ist das Elektrodenpotential positiver als das Nernst-Potential, so erfolgt keine makroskopische Abscheidung. Erst wenn das Potential entsprechend unter die Schwelle des Nernst-Potentials verringert wird, beginnt eine Abscheidung. Diese wird umso schneller, je negativer das anliegende Potential ist. Als Maß für eine elektrolytische Abscheidung zieht man die gemessene Stromstärke heran.

### 2.1.2 Mikroskopische Betrachtung nach Eichler

Für die Beschreibung der elektrochemischen Prozesse bei niedrigen Konzentrationen, wie sie zum Beispiel bei Arbeiten mit Radiotracer auftreten, wählte B. Eichler [Eichler00] einen thermodynamischen Ansatz, der speziell die Beziehung der abzuscheidenden Atome mit der

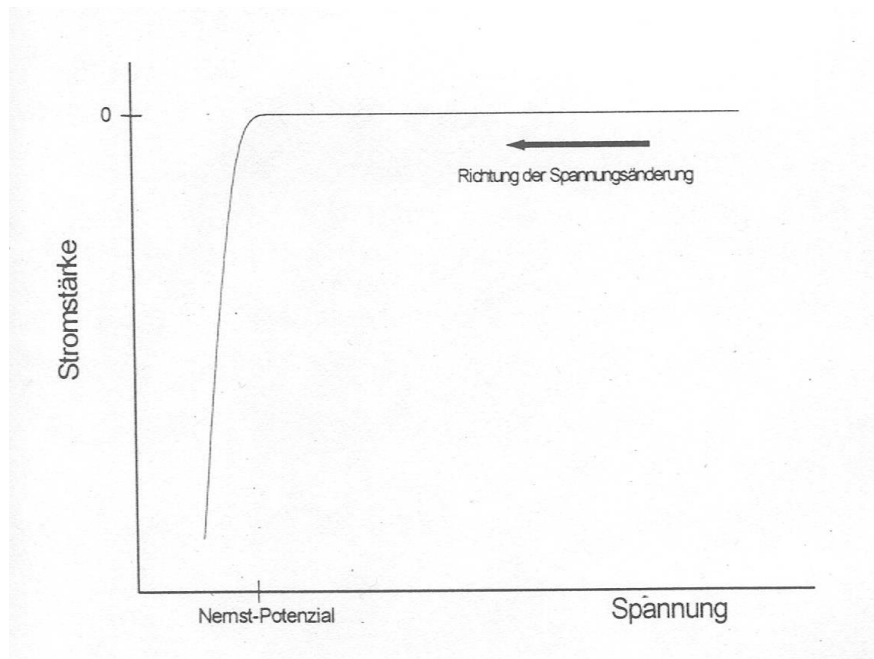


Abbildung 2.1: Strom-Spannungskurve einer elektrolytischen Abscheidung. Ab dem Nernst-Potential beginnt die Abscheidung und wird bei negativeren Potentialen immer stärker.

Elektrodenoberfläche beschreibt. Dieser Ansatz ist allerdings ausschließlich für einen Konzentrationsbereich gültig, in dem die Elektrode maximal mit einer Monolage der abzuschiedenden Substanz bedeckt wird.

Ausgangspunkt ist eine modifizierte Nernstgleichung nach Byrne und Rogers [Byrne51], die wiederum auf älteren Arbeiten beruht [Herzfeld13, Haissinsky33, Haissinsky46].

Im Gleichgewicht gilt für die chemischen Potentiale  $\mu_{ox}$  einer oxidierten Spezies von Ionen  $A^{n+}$  in Lösung und  $\mu_{red}$  der abgeschiedenen reduzierten Spezies  $A$  die Beziehung:

$$\mu_{ox} - \mu_{red} = n \cdot F \cdot E. \quad (2.12)$$

Für das chemische Potential der reduzierten Spezies gilt außerdem der folgende Zusammenhang mit thermodynamischen Größen:

$$\mu_{red} = \Delta \bar{H}_{red} - T \cdot \Delta \bar{S}_{red}, \quad (2.13)$$

wobei  $\Delta \bar{H}_{red}$  die partielle molare Enthalpie und  $\Delta \bar{S}_{red}$  die partielle molare Entropie ist. Weiterhin gilt für das chemische Potential der oxidierten Spezies (siehe auch 2.2):

$$\mu_{ox} = \mu^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{ox}. \quad (2.14)$$

Mit dem Standardelektrodenpotential  $E^0$  kann Gleichung 2.12 umgeschrieben werden zu:

$$\mu_{ox}^0 - \mu_{red}^0 = n \cdot F \cdot E^0. \quad (2.15)$$

Da bei Standardbedingungen  $\mu_{red}^0 = 0$  gilt, erhält man nach Einsetzen von Gleichung 2.13 und 2.14 in Gleichung 2.12:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a_{ox} - \frac{\Delta \bar{H}_{red}}{n \cdot F} + \frac{T \cdot \Delta \bar{S}_{red}}{n \cdot F}. \quad (2.16)$$

Diese modifizierte Nernstgleichung (2.16) beinhaltet die beiden Größen  $\Delta \bar{H}_{red}$  und  $\Delta \bar{S}_{red}$  die von Eichler und Kratz [Eichler00] mit mikroskopischen Prozessen an der Elektrode erklärt werden.

$\Delta \bar{H}_{red}$  wird als partielle molare Nettoadsorptionseenthalpie  $\Delta \bar{H}(A - B)$  aufgefasst, einer Enthalpie die erforderlich ist, um ein Mol des Metalles A in den Zustand der Nullbedeckung auf die Elektrode B zu überführen. In analoger Weise entspricht  $\Delta \bar{S}_{red}$  einer partiellen molaren Nettoadsorptionseentropie  $\Delta \bar{S}(A - B)$ . Diese Entropie lässt sich in einer Näherung als Summe der Schwingungsentropiedifferenz  $\Delta \bar{S}_{vib}$  zwischen dem metallischen und dem Zustand der Nullbedeckung und der Konfigurationsentropie  $\Delta \bar{S}_{conf}$  beschreiben:

$$\Delta \bar{S}_{red} = \Delta \bar{S}_{vib} + \Delta \bar{S}_{conf} \quad (2.17)$$

Die Konfigurationsentropie kann nach Einführen des Bedeckungsgrades  $X$  der Elektrode für sehr kleine Bedeckungen umgeschrieben werden zu:

$$\Delta \bar{S}_{conf} = -R \cdot \ln X. \quad (2.18)$$

Setzt man die Gleichungen 2.18 und 2.17 in Gleichung 2.16 ein, ergibt sich:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a_{ox} - \frac{\Delta \bar{H}(A - B)}{n \cdot F} + \frac{T \cdot \Delta \bar{S}_{vib}}{n \cdot F} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln X. \quad (2.19)$$

Mit dem Bedeckungsgrad  $X$  bezeichnet man den Quotienten aus der abgeschiedenen Stoffmenge  $n(A^{n+})$  und der Elektrodenfläche  $F_E$  (in  $\text{cm}^2$ ) multipliziert mit der Flächebelegung  $A_m$  (in  $\text{mol}/\text{cm}^2$ ) die ein Mol A als Monolage auf der Elektrode B einnimmt:

$$X = \frac{n(A^{n+}) \cdot A_m}{1000 \cdot F_E}. \quad (2.20)$$

Da nach Gleichung 2.19 das Potential  $E$  immer noch von der Aktivität bzw. Konzentration der abzuscheidenden Spezies  $A^{n+}$  abhängig ist, sind Vergleiche von verschiedenen Systemen nicht ohne weiteres möglich. Um einen solchen Vergleich zu ermöglichen führt man daher das Potential  $E_{50\%}$  ein, dass sich bei einer Abscheidung von 50% der Substanz  $A^{n+}$  ergibt. In diesem Fall gilt:

$$c(A^{n+}) = 0.5 \cdot c^0(A^{n+}). \quad (2.21)$$

Weiterhin ergibt sich für den Bedeckungsgrad  $X_{50\%}$  mit dem Elektrolytvolumen  $V$  in  $\text{cm}^3$ :

$$X_{50\%} = \frac{0.5 \cdot c^0(A^{n+}) \cdot V \cdot A_m}{1000 \cdot F_E}. \quad (2.22)$$

Mit der Näherung, dass man im hochverdünnten Spurenbereich die Aktivitäten durch einfache Konzentrationen ersetzen kann, folgt für  $E_{50\%}$ :

$$E_{50\%} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln(0.5 \cdot c^0(A^{n+})) - \frac{\Delta \bar{H}(A - B)}{n \cdot F} + \frac{T \cdot \Delta \bar{S}_{vib}}{n \cdot F} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{0.5 \cdot c^0(A^{n+}) \cdot V \cdot A_m}{1000 \cdot F_E}\right). \quad (2.23)$$

Aus Gleichung 2.23 kann man noch den Faktor  $0.5 \cdot c^0$  eliminieren und erhält schließlich die konzentrationsunabhängige Gleichung:

$$E_{50\%} = E^0 - \frac{\Delta \bar{H}(A - B) - T \cdot \Delta \bar{S}_{vib}}{n \cdot F} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{V \cdot A_m}{1000 \cdot F_E}\right). \quad (2.24)$$

Bei einem angenommenen festen Verhältnis  $V/F_E$  von 1cm, kann man Gleichung 2.24 weiter vereinfachen zu:

$$E_{50\%} = E^0 - \frac{\Delta \bar{H}(A - B) - T \cdot \Delta \bar{S}_{vib}}{n \cdot F} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{A_m}{1000}\right). \quad (2.25)$$

Die letztlich erhaltene Gleichung 2.25 beschreibt die elektrochemische Abscheidung von Metallionen  $A^{n+}$  auf einer Metallelektrode  $B$  einzig mit Hilfe von mikroskopischen, thermodynamischen Daten. Sie enthält keine Konzentrationen oder Aktivitäten von beteiligten Stoffen und auch, mit Ausnahme der absoluten Temperatur, keine experimentellen Parameter mehr. Nach der Gleichung wird der Abscheidungsprozess im Bereich der Nullbedeckung bis zu einer Monolage von der Wechselwirkung des Tracers  $A$  auf dem Metall  $B$  dominiert.

Mit Hilfe von Gleichung 2.25 sollte es somit möglich sein, verschiedene Systeme von Metallionen und Elektroden allein unter Verwendung von thermodynamischen Größen zu vergleichen. Dies ist in Tabelle 2.1.2 für verschiedenen Kombinationen aus Elektrode und Tracer getan. Es fällt auf, dass vor allem für die edlen Metallelektroden Platin (Pt) und Palladium (Pd) teilweise extrem positive  $E_{50\%}$ -Werte errechnet werden, die auch weit über dem Nernst-Potential liegen. Hier sollte folglich eine leichte Abscheidung bis zur ersten Monolage erreichbar sein. Durch die Verfügbarkeit von modellierten Daten, erscheint weiterhin auch eine Vorhersage von Abscheidungsprozessen bei schweren und superschweren Elementen im Rahmen dieses Modells möglich.

Elektrode/ Tracer	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au	$E^0$
<b>Hg</b> <sup>2+</sup>	0.522	0.542	1.556	0.599	1.185	0.765	0.790
<b>Hg</b> <sup>2+</sup>	0.713	0.723	1.230	0.752	1.045	0.835	0.851
<b>Tl</b> <sup>+</sup>	-0.649	-0.805	0.787	-0.639	0.270	-0.381	-0.336
<b>Tl</b> <sup>3+</sup>	0.637	0.585	1.116	0.640	0.943	0.726	0.741
<b>Pb</b> <sup>2+</sup>	-0.226	-0.322	0.512	-0.268	0.206	-0.203	-0.126
<b>Bi</b> <sup>+</sup>	0.611	0.251	2.146	0.312	1.518	0.446	0.500
<b>Bi</b> <sup>3+</sup>	0.345	0.225	0.857	0.245	0.647	0.290	0.308
<b>Po</b> <sup>2+</sup>	0.233	0.358	0.651	0.348	0.288	0.499	0.620
<b>Po</b> <sup>4+</sup>	0.566	0.629	0.776	0.624	0.594	0.699	0.760
<b>Am</b> <sup>3+</sup>	-1.72	-1.73	-1.06	-1.77	-1.09	-1.32	-2.32
<b>112</b> <sup>2+</sup>	0.73	0.96	1.01	0.80	0.80	0.64	0.90
<b>113</b> <sup>+</sup>	1.01	0.99	0.62	0.43	-0.07	0.34	0.18
<b>114</b> <sup>2+</sup>	1.22	1.24	0.86	0.94	1.34	0.84	0.93
<b>115</b> <sup>+</sup>	0.78	0.22	0.53	-1.75	-0.21	-1.57	-1.30

Tabelle 2.1: Berechnete  $E_{50\%}$ -Werte (in V) für verschiedene Kombinationen Elektrode / Tracer nach [Eichler89, Eichler00]

### 2.1.3 Die elektrochemische Doppelschicht

Taucht man eine Metallelektrode in eine Lösung ihrer Metallionen ein, so findet an der Elektrodenoberfläche eine Gleichgewichtsreaktion statt, bei der Ionen abgeschieden werden oder Metallatome in Lösung gehen:



Nach Erreichen des energetisch günstigsten Zustandes können zwei mögliche Fälle unterschieden werden. Einerseits können mehr Metallatome von der Elektrode unter Zurücklassen ihrer Elektronen in Lösung gegangen sein, andererseits können auch mehr Kationen abgeschieden worden sein. Im ersten Fall führen die überschüssigen Elektronen zu einer negativen Aufladung der Elektrode, im zweiten Fall liegt ein Elektronendefizit und somit eine positive Aufladung der Elektrode vor. Diese Aufladung der Elektrode führt gleichzeitig zum Aufbau einer Potentialdifferenz zwischen dem Inneren der Elektrode und der Lösung. Der Aufbau einer solchen Potentialdifferenz ist aber kein Phänomen, das auf Metallelektroden in Lösung beschränkt ist. Es tritt auch an vielen anderen Phasengrenzen auf.

Aufgrund der Aufladung der Elektrode (negativ oder positiv) sammeln sich an deren Oberfläche Ionen mit entgegengesetzter Ladung, um gerade die Ladung der Elektrode auszugleichen. Somit bildet sich an der Elektrodenoberfläche eine so genannte Doppelschicht aus. Nach dem einfachen Helmholtz-Modell einer starren Doppelschicht ist die Annäherung der Ionen

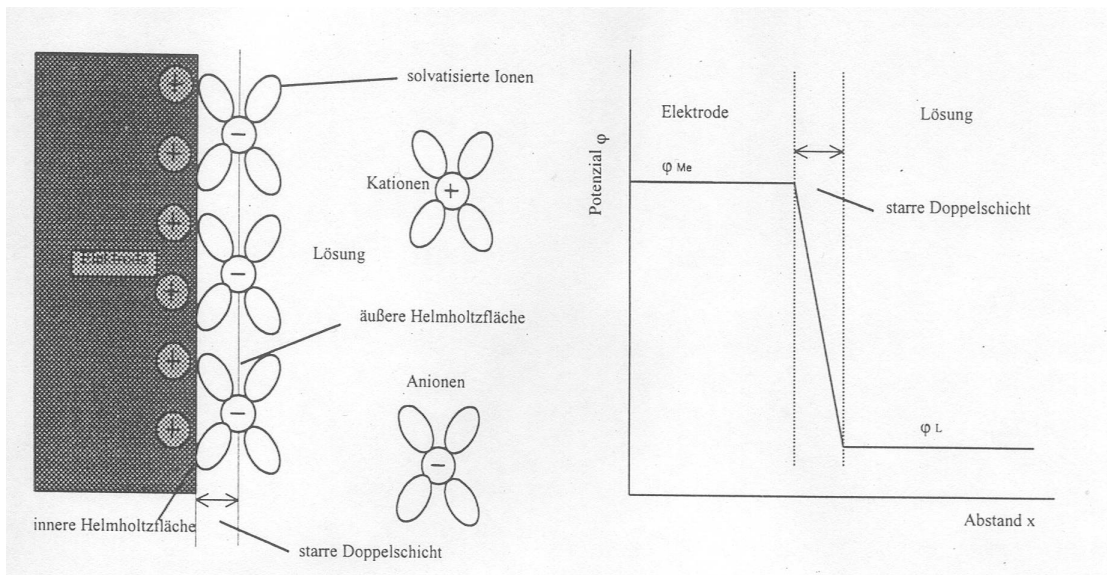


Abbildung 2.2: Die starre elektrolytische Doppelschicht (Helmholtz-Modell): Das innere der Metallelektrode und die umgebende Lösung liegen auf unterschiedlichen Potentialen.

an die Elektrodenoberfläche nur durch deren Solvathülle begrenzt. Im Helmholtz-Modell werden zwei Flächen unterschieden, eine innere und eine äußere Helmholtz-Fläche. Bei der inneren Helmholtz-Fläche handelt es sich um die unmittelbare Elektrodenoberfläche. Die äußere Helmholtz-Fläche wird dagegen von den Ladungsschwerpunkten der solvatisierten Ionen aufgespannt. Die Dicke dieser, von nur einer einzelnen Schicht an Ionen aufgebauten starren Doppelschicht liegt etwa im Bereich zwischen 0.2 bis 1nm und ist stark vom Lösungsmittel abhängig, dass die Solvathülle der Ionen aufbaut.

Im verfeinerten Stern-Modell schließt sich an die starre Doppelschicht, die in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche liegt, eine weitere diffuse Doppelschicht an. Innerhalb dieses Bereichs sammeln sich ebenfalls Ionen, die eine zur Elektrodenoberfläche entgegengesetzte Ladung aufweisen. Die Verteilungsdichte dieser Ionen nimmt aber mit wachsenden Abstand zur Elektrodenoberfläche kontinuierlich ab. Bei elektrochemischen Experimenten in Lösungen mit hoher Ionenstärke (ab ca. 0.1M) nimmt die Dicke der diffusen Doppelschicht schnell ab und kann vernachlässigt werden. Die reale Ausbildung der Doppelschicht wird auch noch von weiteren Parametern, wie der Absorption von teilweise desolvatisierten Ionen und der Absorption von Lösungsmittelmolekülen an der Elektrodenoberfläche beeinflusst. Diese Absorptionsprozesse beruhen auf Coulomb- und Van-der-Waals-Wechselwirkungen und lassen die reale Doppelschicht weitaus komplexer erscheinen, als sie die einfachen Modelle beschreiben können.

### 2.1.4 Elektrochemische Abscheidungen

Bei realen elektrochemischen Abscheidungen müssen, da es sich um einen dynamischen Prozess handelt, neben den Elektrodenpotentialen im Gleichgewicht noch weitere Faktoren berücksichtigt werden. Diese Faktoren üben einen hemmenden Einfluss auf die Abscheidung aus, da sie eine zusätzliche Aktivierungsenergie erforderlich machen, und verlangsamen somit den Prozess. Bezieht man die hemmenden Faktoren in das Potential mit ein, so ergibt sich ein Potential  $E'$ , das gegenüber dem Potential  $E$  erhöht ist. Dies führt bei Elektrolysen dazu, dass sie bei höheren Spannungen durchgeführt werden müssen, als rein rechnerisch aus dem Gleichgewichtspotential folgen würde. Der zusätzlich erforderliche Spannungsbetrag wird daher auch als Überspannung  $\eta$  bezeichnet:

$$E' = E + \eta \quad (2.27)$$

Betrachtet man die elektrolytische Abscheidung genauer, so kann man 3 Teilschritte erkennen, die nacheinander ablaufen müssen:

- Transport der abzuscheidenden Ionen aus dem Elektrolytinneren zu Doppelschicht,
- Passage der Doppelschicht zur Elektrodenoberfläche,
- Einbau der Atome in das Metallgitter der Elektrode.

Da der Stofftransport im Elektrolyten durch die Konvektion dominiert wird, muss die Lösung nach Möglichkeit gerührt und auch erwärmt werden, um die Prozesse zu beschleunigen. In der Nähe der Elektrode bildet sich zudem eine von Nernst und Brunner beschriebene "starre Diffusionsschicht  $\delta$ " in der ein Stofftransport nur noch durch Diffusion erfolgt. Die Dicke dieser Diffusionsschicht beträgt in ungerührten Lösungen, die nur durch thermische Konvektion bewegt werden, etwa  $25 - 50 \mu m$ . Durch Rühren kann die Dicke auf etwa  $10 \mu m$  reduziert werden. Ein dritter Teilaspekt, der sich auf den Stofftransport auswirkt, ist die Wanderung von Ionen im elektrischen Feld. Als Summe aller Effekte bzw. der Behinderung des Transports der Ionen ergibt sich eine Diffusionsüberspannung  $\eta_d$ .

Beim Durchtritt der Ionen durch die elektrolytische Doppelschicht müssen die Ionen zunächst ihre Hülle von Solvatmolekülen abgeben und anschließend den Potentialwall der Doppelschicht überwinden. Für beide Prozesse ist thermische oder elektrische Energie erforderlich. Die hemmenden Einflüsse bei diesem Durchtrittsprozess fasst man unter der Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$  zusammen.

Eine dritte Überspannung, die Kristallisationsüberspannung  $\eta_k$  tritt auf, wenn der Einbau der abzuscheidenden Atome in das Kristallgitter der Elektrode gehemmt ist.

Für den gesamten Prozess der elektrolytischen Abscheidung addieren sich die jeweiligen Teilüberspannungen zur Gesamtüberspannung  $\eta$ :

$$\eta_d + \eta_D + \eta_k = \eta. \quad (2.28)$$

Hierbei gibt es meist eine dominante Teilüberspannung, von der letztlich die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich abhängt und auf die dann im realen Experiment primär Einfluss genommen werden sollte.

Für spontane, also freiwillig ablaufende, elektrochemische Abscheidungen gelten im Prinzip die gleichen drei Teilprozesse, die zur Abscheidung nötig sind. Für den spontanen Prozess entfällt lediglich die anzulegende äußere Spannung, die dem Nernstpotential  $E$  entspricht, die Überspannungen bleiben jedoch erhalten, so dass auch hier durch Einflussnahme zum Beispiel auf den Stofftransport eine Beschleunigung der Reaktion erreichbar ist.

### 2.1.5 Geschwindigkeit der elektrochemischen Abscheidung

Betrachtet man eine elektrochemische Abscheidung als eine Reaktion von einigen Teilchen  $A$ , die sich mit einer großen Anzahl an Elektrodenteilchen  $B$  irreversibel zu einer Verbindung  $C$  vereinigen, so kann man folgende Reaktionsgleichung formulieren:



Für die so beschriebene Reaktion, lässt sich ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung für die Abnahme des Stoffes  $A$  formulieren:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A], \quad (2.30)$$

wobei  $[A]$  für die Konzentration des Stoffes  $A$  steht und  $k$  die Geschwindigkeitskonstante darstellt. Die verbliebene Konzentration von  $A$  lässt sich einfach aus der Differenz zwischen der ursprünglichen Konzentration von  $A$ , nämlich  $[A]^0$ , und der Konzentration des gebildeten Stoffes  $C$  berechnen:

$$[A] = [A]^0 - [C]. \quad (2.31)$$

Da sich bei einer Reaktion 1. Ordnung das Gesetz zur Bildung des Produktes, hier  $C$ , nur durch das Vorzeichen vom Gesetz zum Verbrauch von  $A$  (Gleichung 2.30) unterscheidet, kann man unter Einbeziehung von Gleichung 2.31 schreiben:

$$\frac{[C]}{dt} = k \cdot ([A]^0 - [C]). \quad (2.32)$$

Für die Betrachtung von elektrochemischen Reaktionen mit Radiotracer, kann man anstelle der Stoffmengenkonzentrationen  $[A]$  und  $[C]$  auch die Atomzahlen  $N$  angeben:

$$\frac{dN_{dep}}{dt} = k \cdot (N_{tot} - N_{dep}), \quad (2.33)$$

wobei  $N_{tot}$  für die anfänglich vorhandene Gesamtzahl der Atome steht und  $N_{dep}$  die Zahl der abgeschiedenen Atome beschreibt. Die idealisierte Gleichung 2.33 muss zur Beschreibung realer Vorgänge noch modifiziert werden, denn außer den an der Reaktion direkt beteiligten Stoffen, wirken zum Beispiel auch noch Komplexbildungseffekte im Elektrolyten oder Effekte an der Elektrodenoberfläche auf das Gesamtsystem ein und verändern somit die Reaktionsgeschwindigkeit. Weiterhin ist zu beachten, dass auch die Geschwindigkeitskonstante  $k$  nur jeweils für ein ganz bestimmtes System gültig ist und sich mit der Temperatur, der Elektrolytzusammensetzung und der Elektrodengröße verändert.

Bereits im ersten Drittel des 20. Jahrhunderts wurde daher eine modifizierte Version von Gleichung 2.33 aufgestellt [Tammann28]:

$$\frac{dN_{dep}}{dt} = k \cdot \frac{F_E}{V} \cdot (N_{tot} - N_{dep}), \quad (2.34)$$

die zusätzlich noch das Verhältnis von Elektrodenfläche  $F_E$  zu Elektrolytvolumen  $V$  enthält. Eine Vergrößerung dieses Verhältnis führt somit direkt zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  erhält man nach Integration:

$$k = \frac{V}{F_E} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{N_{tot}}{N_{tot} - N_{dep}} = -\frac{V}{F_E} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln \left( 1 - \frac{N_{dep}}{N_{tot}} \right). \quad (2.35)$$

Für den Anteil der abgeschiedenen Atome  $N_{dep}/N_{tot}$  ergibt sich aus Gleichung 2.35:

$$\frac{N_{dep}}{N_{tot}} = 1 - e^{-\frac{F_E}{V} \cdot k \cdot t}. \quad (2.36)$$

Eine andere Gesetzmäßigkeit für die elektrochemische Abscheidung von Tracern zog wenig später Joliot aus Experimenten mit Polonium an Goldelektroden [Joliot30]:

$$\frac{dN_{dep}}{dt} = a \cdot (N_{tot} - N_{dep}) - b \cdot N_{dep}. \quad (2.37)$$

Bei den Experimenten konnte eine Abhängigkeit der Konstanten  $a$  und  $b$  vom Elektrodenpotential, der Rührgeschwindigkeit, dem Volumen und der Zusammensetzung des Elektrolyten, sowie von der Elektrodenoberfläche gefunden werden. Weiterhin wurde gefunden, dass es für jedes System einen individuellen Wert für den maximal abscheidbaren Anteil  $N_{max}/N_{tot}$  gibt. Dieser Grenzwert mit einer Reaktionsgeschwindigkeit von Null ( $dN_{dep}/dt = 0$ ) wird erreicht, wenn der abgeschiedene Anteil  $N_{dep}/N_{tot} = a/(a + b)$  wird:

$$\frac{N_{max}}{N_{tot}} = \frac{a}{a + b}. \quad (2.38)$$

Aus den Gleichungen 2.37 und 2.38 erhält man nach Integration eine Aussage über die Summe der beiden Konstanten  $a+b$ :

$$a + b = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{N_{max}}{N_{max} - N_{dep}} = -\frac{1}{t} \cdot \ln \left( 1 - \frac{N_{dep}}{\frac{a}{a+b} \cdot N_{tot}} \right) \quad (2.39)$$

bzw. eine Aussage über den Prozessverlauf, d.h. den Anteil der bereits abgeschieden ist:

$$\frac{N_{dep}}{N_{tot}} = \frac{a}{a+b} - \frac{a}{a+b} \cdot e^{-(a+b) \cdot t}. \quad (2.40)$$

Aus der Beobachtung der auf die Konstanten  $a$  und  $b$  Einfluss nehmenden Parameter in Gleichung 2.37 und unter der Annahme, dass die Abscheidengeschwindigkeit maßgeblich durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen durch die Diffusionsschicht  $\delta$  bestimmt wird (siehe Kapitel 2.1.4), schloss Joliot auf eine modifizierte Form seiner Gleichung:

$$\frac{N_{dep}}{dt} = \frac{D \cdot F_E}{\delta \cdot V} \cdot (k \cdot N_{tot} - N_{dep}). \quad (2.41)$$

Hier ist  $D$  der Diffusionskoeffizient der abzuschcheidenden Ionen. Formt man die Gleichung 2.41 in analoger Weise, wie von Gleichung 2.37 zu Gleichung 2.40 geschehen, um, so ergibt sich unter Einführung der Konstante  $k$  für den nach Gleichung 2.38 definierten maximal abscheidbaren Anteil:

$$\frac{N_{dep}}{N_{tot}} = k - k \cdot e^{-\frac{D \cdot F_E}{\delta \cdot V} \cdot t}. \quad (2.42)$$

### 2.1.6 Beeinflussung der Abscheidengeschwindigkeit

Wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, setzt sich die elektrochemische Abscheidung aus den Teilprozessen Stofftransport zur Doppelschicht, Überwindung der Doppelschicht und Einbau in das Gitter der Elektrode zusammen. Will man die Abscheidengeschwindigkeit beeinflussen, im Idealfall erhöhen, so muss man an diesen Teilschritten angreifen.

Bei beschriebenen Experimenten zur spontanen elektrochemischen Abscheidung [Blanchard66, Helmkamp79, McKenzie79] wurde meist bei erhöhter Temperatur gearbeitet. Durch diese Temperaturerhöhung erreicht man eine Vergrößerung der Zahl der Metallionen, welche die zur Überwindung der Doppelschicht nötige Energie aufweisen. Beschreiben lässt sich dies mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung, die einen Zusammenhang zwischen Temperatur und Aktivierungsenergie herstellt:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}. \quad (2.43)$$

$A$  ist hier ein präexponentieller Faktor und  $E_A$  die Aktivierungsenergie der Reaktion. Die aus

Gleichung 2.25 nach einer Temperaturerhöhung folgende kleine Potentialerniedrigung, ist im Vergleich zum Gewinn bei der Aktivierungsenergie für die Gesamtreaktion vernachlässigbar. Ein weiterer positiver Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich durch Umrühren der Lösung. Hierbei wird der konvektive Stofftransport zur Elektrode beschleunigt. Für diese Konvektionserhöhung stehen drei Methoden zur Verfügung. Zunächst kann die Lösung durch einfaches mechanisches Rühren bewegt werden. Dann ist die Anwendung von Ultraschall [Birkin96, Alden00] möglich, bei der es zum Auftreten von sogenannten Mikroströmungen nach dem Zerplatzen kleinster Gasbläschen kommen kann. Schließlich wird bei der Verwendung einer rotierenden Elektrode eine Strömung in Richtung der Elektrode hervorgerufen und somit der Stofftransport erhöht.

Als dritte Einflussmöglichkeit auf die Abscheidegeschwindigkeit eignet sich die Erhöhung des Verhältnisses von Elektrodenfläche zu Elektrolytvolumen. Hierdurch verringert sich die zu überwindende Weglänge und somit erhöht sich wiederum der Stofftransport. Nach den Gleichungen 2.37 und 2.41 ist das genannte Verhältnis direkt proportional zur Abscheidegeschwindigkeit. Zusätzlich zum Einfluss auf den Stofftransport wird nach Gleichung 2.24 auch Einfluss auf den  $E_{50\%}$ -Wert genommen. Zum Beispiel erhöht sich das Potential bei  $T = 298K$  und  $n = 2$  um 0.03 V, wenn man das Verhältnis Oberfläche zu Volumen um den Faktor 10 vergrößert.

Eine weitere Beeinflussung ist durch Veränderungen im Elektrolyten möglich. Anionen in der Lösung sollten eine möglichst geringe Tendenz aufweisen, Komplexe mit den abzuschiedenden Metallionen zu bilden, da durch eine Komplexbildung die Konzentration der für die Abscheidung zur Verfügung stehenden Metallionen herabgesetzt wird, bzw. ein zusätzlicher Betrag zur Aufbrechung der Komplexe in die Aktivierungsenergie einfließt. Weiterhin kann durch Zusatz von Salzen und organischen Lösungsmitteln versucht werden, die Hydratation herabzusetzen und somit einen ungehinderteren Durchtritt durch die Doppelschicht zu ermöglichen. Der Zusatz von Lösungsmitteln kann weiterhin zur Verringerung der Viskosität der Lösung genutzt werden. Nach Gleichung 2.41 übt die Diffusion einen maßgeblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Betrachtet man die abzuschiedenden, hydratisierten Ionen als kugelförmige Objekte, so stellt das Stokes-Gesetz eine direkte Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der dynamischen Viskosität der Lösung  $\eta$  her:

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot a}. \quad (2.44)$$

$k$  ist hier die Boltzmannkonstante und  $a$  der hydrodynamische Radius der Ionen.

## 2.2 Ionenaustauschchromatographie

Untersuchungen der wässrigen Chemie von Transaktiniden wurden und werden mit der Säulenchromatographie betrieben. Diese Technik weist in der Regel eine hohe Anzahl an Trennstufen auf und kann somit in kurzer Zeit mit ausreichender Geschwindigkeit viele Austauschstufen durchlaufen. Die Trennung erfolgt dabei über das Verteilungsgleichgewicht zwischen stationärer Phase (Ionenaustauscher) und mobiler Phase (Lösungsmittel). In einem Transaktiniden-Experiment wird dabei das Verhalten des unbekanntes Transaktinids mit dem Verhalten seiner bekannten und vorher chemisch charakterisierten Homologen verglichen. Idealerweise wird in einem realen Experiment das homologe Element zur Überprüfung des gesamten chemischen Systems simultan produziert und ausgewertet.

Als Maß für die Affinität der in der mobilen Phase gebildeten Spezies zum Austauscher dient der Verteilungskoeffizient oder  $K_d$ -Wert. Aus diesem kann man Informationen über die im System vorherrschenden Ionensorten und sogar, unter Bedingungen bei denen der Austauscher nicht in das Gleichgewicht eingreift, über die Komplexbildungskonstanten erhalten [Dorfner91].

Die Ionenaustauschchromatographie bietet neben der Möglichkeit, Ionenspezies aufgrund ihrer unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten zu trennen und somit auch zu charakterisieren, die weitere Chance, die Ladung der Ionen durch Variation der Gegenionenkonzentration zu ermitteln [Adloff93] (siehe auch Kapitel 2.4.5).

Die Verteilungs- und Adsorptionsisothermen sind bei relativ geringen Ionenkonzentrationen linear von der Konzentration abhängig. Dies führt zu einer schnellen Einstellung des Verteilungsgleichgewichts. Der Verteilungskoeffizient  $K_d$  ist dann proportional zur Retentionszeit  $t_R$  bzw. zum Retentionsvolumen  $V_R$ .

$$K_d = k_1 \cdot (t_R - t_0) = k_2 \cdot (V_R - V_0). \quad (2.45)$$

Unter der Retentionszeit  $t_R$  versteht man die Zeit, die eine Substanz von ihrer Aufgabe auf die Säule bis zum Erscheinen des Schwerpunkts ihres Elutionspeaks am Säulende benötigt. Zur Eliminierung von variablen Adsorptionseffekten aufgrund unterschiedlicher Säulendimensionen und Harzeigenschaften, die mit den Ionenaustauschprozessen nichts zu tun haben, muss die Retentionszeit  $t_R$  um die Totzeit  $t_0$  der Säulen verringert werden. In Abbildung 2.3 sind die Kenngrößen eines idealen Chromatogrammes noch einmal graphisch zusammengestellt.

Bei der Totzeit handelt es sich um die Zeit, die das Lösungsmittel benötigt, um eine Chromatographiesäule ohne Ionenaustauschprozesse zu passieren. Zur Ermittlung der Totzeit kommen im realen System Harze zum Einsatz, die keine zum Ionenaustausch fähigen Funktionali-

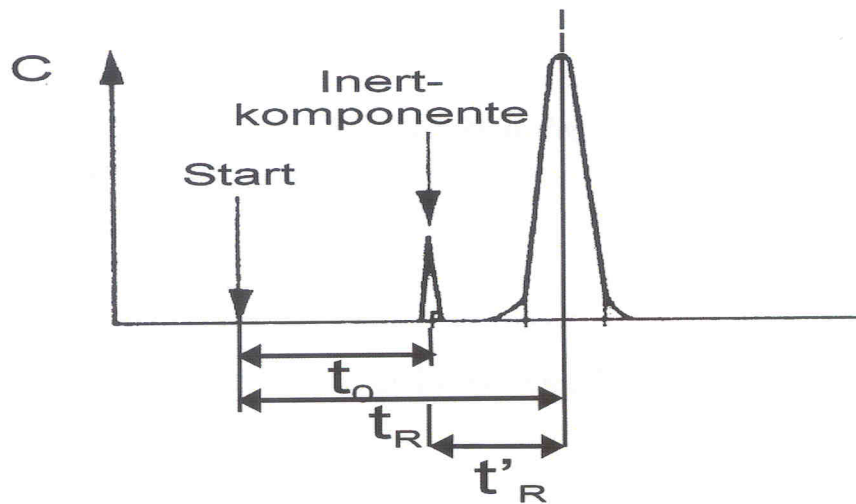


Abbildung 2.3: Modell eines idealen Chromatogramms mit den Kenngrößen Totzeit  $t_0$ , Retentionszeit  $t_R$  und wahre (Netto-) Retentionszeit  $t'_R$ .

sierungen besitzen. Alternativ kann dem Lösungsmittel ein inerte Marker zugesetzt werden, der keinerlei Wechselwirkung mit dem Austauscher zeigt. Erst nach Abzug der Totzeit von der experimentell ermittelten Retentionszeit erhält man die wahre (Netto-) Retentionszeit  $t'_R$ . Diese ist nur durch Adsorptionsprozesse am Austauscher, genauer durch Wechselwirkungen der untersuchten Ionen mit den funktionalisierten Ankergruppen des Harzes bedingt. Eine Beschreibung der Verteilung eines Stoffes im Gleichgewicht zwischen zwei nicht mischbaren Phasen gelingt mit dem Nernstschen Verteilungsgesetz:

$$K_d^c = \frac{c_1}{c_2}. \quad (2.46)$$

Hier sind  $c_1$  die Konzentration des Stoffes in der Phase 1 (feste Phase, Austauscherharz) und  $c_2$  die Konzentration des Stoffes in der Phase 2 (mobile Phase, Lösungsmittel).

Der in der englischen Literatur gebräuchliche Kapazitätsfaktor  $K_D$  macht eine Aussage über die Verteilung des gelösten Stoffes in der Austauschersäule:

$$K_D = \frac{\text{Menge an gelöstem Stoff in der stationären Phase}}{\text{Menge an gelöstem Stoff in der mobilen Phase}}. \quad (2.47)$$

Über die Volumina der stationären Phase  $V_s$  und der mobilen Phase  $V_m = V_0$  lässt sich eine Verknüpfung zwischen Verteilungskoeffizient  $K_d^c$  und Kapazitätsfaktor  $K_D$  herstellen:

$$K_D = \frac{V_s \cdot c_1}{V_0 \cdot c_2} = \frac{V_s}{V_0} \cdot K_d^c. \quad (2.48)$$

Der Kapazitätsfaktor  $K_D$  spiegelt das Verhältnis der Aufenthaltszeiten des gelösten Stoffes

in der stationären und der mobilen Phase wider [Martin41, Mayer47, Rosen54]:

$$K_D = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{t'_R}{t_0}. \quad (2.49)$$

Bezieht man die Flussrate des Systems in Gleichung 2.49 mit ein, so ergibt sich eine analoge Beziehung für die Retentionsvolumina:

$$K_D = \frac{V_R - V_0}{V_0} = \frac{V'_R}{V_0}. \quad (2.50)$$

Mit Gleichung 2.48 ergibt sich aus Gleichung 2.50 eine weitere Definition des Verteilungskoeffizienten über die Retentionsvolumina:

$$K_d^c = K_D \cdot \frac{V_0}{V_s} = \frac{V'_R}{V_s}. \quad (2.51)$$

Weiterhin ergibt sich durch Verknüpfung von Gleichung 2.48 und 2.49 der Zusammenhang:

$$t'_R = K_D \cdot t_0 = \frac{V_s \cdot c_1}{V_0 \cdot c_2} \cdot t_0 = K_d^c \cdot \frac{V_s}{V_0} \cdot t_0, \quad (2.52)$$

woraus schließlich eine einfache Beziehung zwischen Nettoretentionszeit  $t'_R = t_R - t_0$  in min, Lösungsmittelfluss  $v = V_0/t_0$  in ml/min und Austauschervolumen  $V_s$  folgt:

$$K_d^c = (t_R - t_0) \cdot \frac{v}{V_s} = t'_R \cdot \frac{v}{V_s}. \quad (2.53)$$

Diese Gleichung zeigt, dass es in recht einfachen Elutionsexperimenten möglich ist, Verteilungskoeffizienten zu bestimmen. Gleichzeitig eröffnet sich aber auch die Möglichkeit, durch geschickte Vorwahl von Lösungsmittelfluss und Masse an stationärer Phase eine bestimmte Retentionszeit vorzuwählen.

Für die folgenden Betrachtungen wird der Verteilungskoeffizient, wie in Gleichung 2.46 definiert, als Verhältnis der Stoffmengenkonzentrationen in wässriger und fester Phase betrachtet. Da in den praktischen Arbeiten Radionuklide zu Einsatz kamen, lässt sich über die spezifische Aktivität die Stoffmenge einfach durch die gemessene Aktivität in der jeweiligen Phase ersetzen:

$$K_d = \frac{A_F}{A_L} \cdot \frac{V}{m}. \quad (2.54)$$

Hier sind  $A_F$  und  $A_L$  die Aktivität am Austauscher bzw. in der Lösung,  $V$  das Volumen der Lösung in ml und  $m$  die Masse des Austauscherharzes in g. Der erhaltene Wert für  $K_d$  besitzt somit die Einheit ml/g.

In dieser Arbeit kamen zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten zwei experimentelle Techniken zum Einsatz:

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

Bei der Batch-Technik bringt man unter kräftigem Schütteln die feste und die mobile Phase für eine gewissen Zeit, in der sich ein Verteilungsgleichgewicht einstellen kann, in Kontakt. Anschließend trennt man beide Phase und bestimmt die Aktivität in beiden Phasen. Diese Methode ist als statisches System zwar für einzelne Bestimmungen sehr gut einsetzbar, aber für längere Versuchsreihen bietet sich eher ein kontinuierliches und dynamisches System an. Die Säulenchromatographie ist so ein dynamisches System, in dem nacheinander und kontinuierlich zahlreiche einzelne Trennstufen durchlaufen werden. Jede dieser Trennungen erfolgt analog der Verteilung in den statischen Batchversuchen. Bei der Säulenchromatographie fließt der zu untersuchende Analyt mit der Geschwindigkeit der mobilen Phase durch das stationäre Säulenmaterial. Bei diesem Durchlaufen treten die verschiedenen im Analyten enthaltenen Spezies mit der mobilen Phase in Wechselwirkung. Dieses dynamische Verteilungsgleichgewicht führt zu einer, für jede Spezies charakteristischen Verzögerung. Im weiteren Verlauf des Elutionsprozesses tritt die Spezies wiederholt aus der stationären in die mobile Phase über und umgekehrt, bis sie schließlich nach einer Vielzahl von Adsorptions- und Desorptionsschritten die Säule verlässt.

Als Maß für die Trenngüte einer Säule wird die Höhe eines theoretischen Bodens ( $H$ ) angesehen. Diese entspricht der Säulenlänge, die für eine Gleichgewichtseinstellung nötig ist. Aus der Trennstufenhöhe  $H$  ergibt sich mit der Säulenlänge  $L$  eine theoretischen Bodenzahl  $N = L/H$  für eine individuelle Säule. Die Größe  $N$  lässt sich auch aus einem Chromatogramm bestimmen zu:

$$N = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{\omega}\right)^2 = 8 \cdot \ln(2) \cdot \left(\frac{t_R}{\omega_h}\right)^2 \quad (2.55)$$

Hierbei sind  $\omega$  die Basislinienbreite des Elutionspeaks,  $\omega_h$  die Halbwertsbreite des Elutionspeaks und  $t_R$  die Retentionszeit. Die Basislinienbreite lässt sich aus den Schnittpunkten der Wendepunkt tangente mit der Nulllinie aus dem Elutionspeak ermitteln und entspricht im Idealfall der  $4\sigma$  Standardabweichung des Gaußpeaks. In Abbildung 2.4 ist ein idealer Gaußpeak mit den entsprechenden Größen abgebildet.

Eine theoretische Beschreibung der Säulenchromatographie unter Berücksichtigung von Diffusionseffekten gelingt mit der van-Deemter-Gleichung. Sie stellt einen Zusammenhang zwischen der theoretischen Trennstufenhöhe und den dynamischen Erscheinungen her und lautet in einer allgemeinen Form:

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u. \quad (2.56)$$

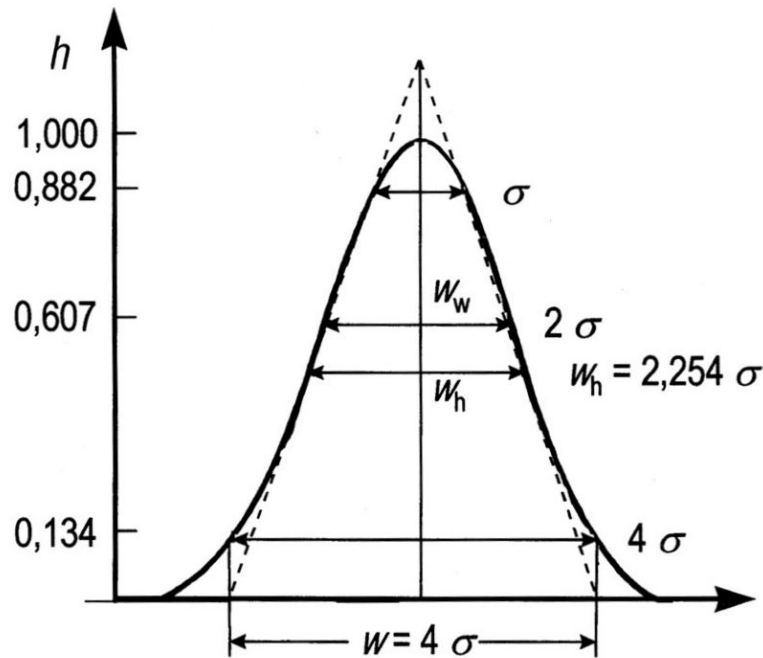


Abbildung 2.4: Gaußpeak mit charakteristischen Größen:  $\sigma$ : Standardabweichung;  $h$ : Peakhöhe im Maximum;  $\omega_h$ : Halbwertsbreite;  $\omega$ : Basislinienbreite.

Die einzelnen Variablen stellen die Abhängigkeit von  $H$  mit der linearen Strömungsgeschwindigkeit ( $u$ ) und den Säulenparametern Querschnitt und Länge dar. Die Säulenparameter sind dabei jeweils in den Einzeltermen  $A$ ,  $B$ ,  $C$  enthalten. Für ein gegebenes System können sie als konstant betrachtet werden.  $A$  und  $B$  berücksichtigen Diffusionseffekte,  $C$  betrachtet Ungleichgewichte. Weiterhin geht in die Terme  $A$  und  $C$  die Teilchengröße der Austauscherpartikel ein, in  $C$  sogar als quadratische Größe. Die Trennstufenhöhe liegt bei Ionenaustauschern häufig beim 10-fachen Wert der Korngröße, wobei sie bei langsamen Austauschprozessen an schwachen Austauschern auch deutlich höher liegen kann [Schwedt79].

Einen deutlichen Effekt auf die Trennung haben, bei verschiedenen Konzentrationen an Komplexmitteln und Säuren, die Ionenstärke und der pH-Wert der mobilen Phase. Diese Einflüsse sind für die Interpretation der Elutionskurven wichtig. Der pH-Wert beeinflusst das Gleichgewicht bei schwach ionogenen Spezies und die Ionenstärke bedingt die Lage des Gleichgewichts am Austauscher. Für hohe Ionenkonzentrationen findet man die auszutauschenden Ionen vermehrt in der mobilen Phase.

Im Allgemeinen ist der Austausch von Ionen ein diffusionskontrollierter Prozess, dessen Geschwindigkeit hauptsächlich von der Ionenmobilität abhängt. Dem Prozess des Austauschs zweier Ionen am eigentlich Austauschermaterial überlagern sich noch Adsorptionseffekte. Diese Effekte sind von der Raumauffüllung, der Polarisierbarkeit und der Struktur des Aus-

tauschers und auch der zu adsorbierenden Ionenspezies abhängig.

Um Sorptionsprozesse an Austauschern verstehen und interpretieren zu können, ist die Kenntnis der Zusammensetzung der Sorbensphase des Austauschers von entscheidender Bedeutung. Diese Phase ist bei modernen Austauschern aufgrund einer begrenzten Quellung vor allem durch eine hohe Festionendichte charakterisiert. Diese hat entscheidenden Einfluss auf Hydratations- und Komplexierungsvorgänge im Sorbens, was insbesondere für verdünnte Lösungen von Entscheidung ist. Betrachtet man sich die mikroskopischen Vorgänge beim Ionenaustausch, so stellt man für das Beispiel des Anionenaustausches folgendes fest. Die Konzentration der Analytione ist in der Austauschermatrix ( $Y^-$ ) größer als in der, als mobile Phase dienenden, verdünnten Elektrolytlösung ( $A^+Y^-$ ). Auf der anderen Seite ist die Konzentration der Coionen ( $A^+$ ) in der Elektrolytlösung größer als im Austauscher. Die Ionen haben aber das Bestreben, dieses Konzentrationsgefälle auszugleichen. Dem Bestreben entgegen wirkt allerdings die Elektroneutralitätsbedingung sowohl in der Lösung als auch im Austauscher. Somit bildet sich an der Grenze zwischen Austauscher und Lösung ein Potential, das wie eine Membran wirkt, das so genannte "Donnan-Potential".

Das so entstandene elektrische Feld, zieht Anionen aus der mobilen in die feste Phase und Kationen entsprechend aus der festen in die mobile Phase. Somit ist das Potential auf der Austauscherseite (feste Phase) positiv, was mit einer erhöhten Aktivität an Anionen in der Lösung (mobile Phase) korrespondiert.

Entsprechend umgekehrte Verhältnisse liegen bei Kationenaustauschern vor. Im Austauscher ist hier die Aktivität der Analytione größer und die Aktivität der Coionen kleiner, als in der Lösung. Dies führt zwangsläufig zu einer Umkehrung des elektrischen Feldes wie im Fall des Anionenaustauschers, was einem ebenfalls umgekehrten Ausschlussverfahren des Donnan-Potentials führt. Jetzt behindert es das Eindringen der Coionen, also des Elektrolyten, in die feste Phase, wobei sich der Effekt für schwache Elektrolyten und Nichtelektrolyten abschwächt. Höher geladene Ionen werden deshalb stärker am Eindringen in die feste Phase gehindert.

Da das Donnan-Potential mit einer zunehmenden Konzentrationsdifferenz zwischen Austauscher und Lösungsmittel steigt, führen hohe Kapazitäten des Austauschers im Zusammenspiel mit verdünnten Lösungen zu einem erhöhten Ausschluss des Elektrolyten am Austauscher [Harland94].

Nach den Betrachtungen hängt die Sorption und der Verteilungskoeffizient also neben den Austauschergruppen auch von der Konzentration der Lösung, sowie in geringerem Maße von den Eigenschaften der gelösten Stoffe und des Lösungsmittels ab. Bei kleiner Konzentration der Lösung im Vergleich zur Molalität der Festionenmoleküle, nimmt der Verteilungskoeffizient daher kleine Werte an. Starke Elektrolyte können aber aus verdünnten Lösungen kaum in den Austauscher eindringen. Erst bei steigender Konzentration der Lösung steigt auch der

Verteilungskoeffizient an, weil der Elektrolyt letztlich weniger stark ausgesperrt wird. Durch ein so genanntes Donnan-Gleichgewicht lässt sich der Zustand der Sorbensphase beschreiben. Hierbei wird mit dem Donnan-Koeffizienten  $\lambda$  das Verhältnis der Coionen der festen und mobilen Phase im Gleichgewicht beschrieben. Für einen 1:1 Elektrolyten des Typs HX ergibt sich  $\lambda$  zu:

$$\lambda = \frac{m_{HX}}{\sum (\bar{m}_{HX} + m_{RSO_3H})} \cdot \left( \frac{\chi_{\pm}}{\bar{\chi}_{\pm}} \right)_{HX}^2. \quad (2.57)$$

Die Gleichung beschreibt die Abhängigkeit von  $\lambda$  von der Konzentration von HX in der äußeren ( $m_{HX}$ ) und inneren Lösung ( $\bar{m}_{HX}$ ), der Konzentration der Festionen ( $m_{RSO_3H}$ ) und dem Verhältnis der mittleren Aktivitätskoeffizienten des äußeren Elektrolyten ( $\chi_{\pm}$ ) in beiden Phasen.

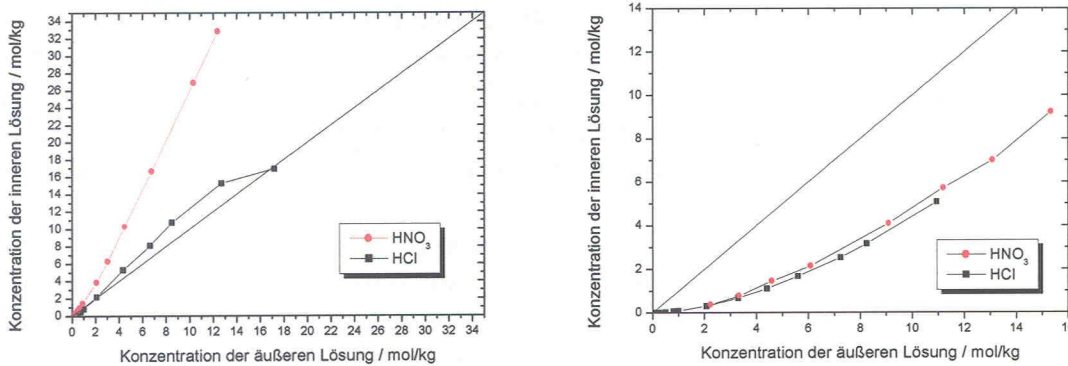


Abbildung 2.5: Auftragung der Konzentration des Elektrolyten in der äußeren gegen die in der inneren Lösung für den Anionenaustauscher Dowex AG1x8 (links) und den Kationenaustauscher Dowex AG50Wx8 (rechts) jeweils für HNO<sub>3</sub> und HCl Lösungen [Pfrepper85].

In Abbildung 2.5 ist graphisch dargestellt, wie sich die Donnan-Koeffizienten bei Kationen- und Anionenaustauscher bezüglich der Aufnahme der Elektrolyten HCl und HNO<sub>3</sub> verhalten. Der Kationenaustauscher Dowex AG50Wx8 (rechte Abbildung) zeigt einen starken Elektrolytausschluss mit Donnan-Koeffizienten  $<0.1$  für den Bereich geringer Elektrolytkonzentrationen. Im Sorbens sind bei diesen Bedingungen nur wenige Moleküle des äußeren Elektrolyten enthalten. Die Gesamtkonzentration der Sorbensphase beträgt aber 5 mol/kg, was für eine fast vollständige Dissoziation der festgebundenen, stark sauren RSO<sub>3</sub>H-Gruppen spricht. Aufgrund des starken Elektrolytkonzentrationsunterschiedes zwischen den beiden Phasen, kann es aber zu spezifischen Wechselwirkung von einzelnen Komponenten der Lösung kommen. Möglich sind hier die Beeinflussung der Aktivitätskoeffizienten bei schwachen Elektrolyten oder die Aufnahme von neutralen Spezies in die feste Phase durch Einsalzeffekte.

Im Falle des Anionenaustauschers Dowex AG1x8 (linke Abbildung) beobachtet man praktisch keinen Elektrolytausschluss. Dies ist auf eine bekannte Erniedrigung der Aktivitätskoeffizienten von HX in Lösungen von quaternären Ammoniumverbindungen zurückführbar. Diese Tatsache führt auch zur Erklärung der teilweise extremen Selektivität von Anionenaustauschern, die vor allem durch die funktionellen Gruppen charakterisiert wird. Der Einfluss dieser Selektivität auf unkomplexierte und wenig komplexierte Spezies ist meist sehr kompliziert. Insgesamt sind aber die Faktoren, von denen die Ionenaustauschgleichgewichte abhängen, wichtige Größen, die bei der Interpretation von  $K_d$ -Wert Experimenten zu Rate gezogen werden müssen.

## 2.3 Mehrsäulenteknik

Ein gravierender Nachteil bei den ersten Experimenten mit Transaktiniden im wässrigen Milieu mit ARCA (Automatic Rapid Chemistry Apparatus) [Schaedel89] waren die relativ langen Zeitspannen zwischen dem Beginn des Sammelns der Probe bis zum Start der Detektion nach erfolgter Chemie und Probenpräparation. Für dieses Prozesse wurden im Schnitt 45-60 s benötigt. In diesem Zeitraum zerfällt aber schon eine signifikante Anzahl der produzierten Atome und steht somit für die Untersuchung der chemischen Eigenschaften nicht mehr zur Verfügung. Weiterhin sind bei den angewandten diskontinuierlichen Verfahren und den mit steigender Kernladungszahl sinkenden Produktionsraten viele tausend Einzelexperimente erforderlich, um eine statistisch signifikante Aussage machen zu können.

Für die methodischen Verbesserungen des diskontinuierlichen Verfahrens ist folgendes zu berücksichtigen:

1. Die Apparaturen sind so zu miniaturisieren, dass Kontaminationen aus Totvolumina zwischen zwei Telexperimenten ausgeschlossen werden können.
2. Der Experimentaufbau muss automatisiert werden, um hohe Reproduzierbarkeit bei den Einzelexperimenten zu erreichen. Dies gilt auch und vor allem für das Befüllen der Austauschersäulen.
3. Die Probenpräparation zur Alpha-Messung durch einfaches Eindampfen stellt den limitierenden und zeitaufwändigsten Prozess dar. In den durchgeführten Experimenten mit dem 7.4-s Isotop des Elements Seaborgium konnte deshalb nur die Tochter, das 78-s Isotop Rutherfordium  $\alpha$ -spektrometrisch erfasst werden.
4. Eine Messung der Aktivität im Ionenaustauscher (Sorbensphase) zur Messung von  $K_d$ -Werten ist ausgeschlossen. Stattdessen muss nach Erreichen des Gleichgewichts die an den Austauscher sorbierte Aktivität von der Säule eluiert werden.

Viele der zu beachtenden Probleme, insbesondere auch solche apparativer Art, können bei der Anwendung eines kontinuierlichen Chromatographieverfahrens zur Bestimmung von  $K_d$ -Werten ausgeräumt werden. Der entscheidende Ansatz ist die Übertragung einer Vorgehensweise aus der isothermen Gaschromatographie mit Transaktiniden [Gaeggeler85] auf die Chromatographie in wässrigen Lösungen. Hierbei kann die Elutions- bzw. Retentionszeit  $t_R$  relativ einfach über den radioaktiven Zerfall der zu untersuchenden Isotope bestimmt werden. Es gilt nämlich, dass die Menge des gebildeten Tochternuklids am Ende der Chromatographie eine direkte Aussage über die Verweildauer auf der Chromatographiesäule zulässt, sofern das entsprechende Tochternuklid vor dem Eintritt in die Säule vollständig abgetrennt wurde. Somit wirkt die nukleare Halbwertszeit des Transaktinids als innere Uhr der gesamten

Methode. Auch die Ermittlung des entsprechenden Elutionsvolumens ist einfach, da sich der Lösungsmittelfluss während des Experiments kontinuierlich messen und auch mit modernen Pumpen konstant halten lässt. Aus dem Produkt von Elutionszeit und Lösungsmittelfluss folgt somit automatisch das entsprechende Elutionsvolumen.

Am Anfang des Experiments beim Zeitpunkt  $t_0 = 0$  werden  $N_0$  Atome des zu untersuchenden Transaktinids auf die Chromatographiesäule aufgegeben. Es ist zu beachten, dass bereits zerfallene Atome in einer vorgeschalteten Säule abgetrennt wurden. Wie bei allen Zerfallsprozessen so gilt auch hier das radioaktive Zerfallsgesetz:

$$N(t) = N(t_0) \cdot e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot t}, \quad (2.58)$$

mit  $N(t)$  als Anzahl der nicht zerfallenen Kerne zur Zeit  $t$ ,  $N(t_0)$  als Zahl der Kerne am Anfang der Betrachtung (Zeit  $t_0 = 0$ ) und der Halbwertszeit  $T_{1/2}$  der Mutterkerne. Nach der Verweilzeit  $t$  in der Größenordnung der Retentionszeit  $t_R$  sind  $N_1$  Mutterkerne in die Tochter zerfallen,  $N_2$  Mutterkerne verbleiben aber weiter im System. Die Gesamtzahl der Kerne im System bleibt notwendigerweise konstant:

$$N_0 = N_1 + N_2 \quad (2.59)$$

Aus Gleichung 2.58 erhält man nach Einsetzen von  $t = t_R$  und unter Berücksichtigung von Gleichung 2.59 eine Beziehung zur Bestimmung der Retentionszeit:

$$t_R = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \left( \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right). \quad (2.60)$$

Mit der so aus zwei Teilchenzahlen respektive Aktivitäten ermittelten Retentionszeit lässt sich mit Hilfe von Gleichung 2.53 ein  $K_d$ -Wert ermitteln.

$$K_d = \left( \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \left( \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right) - t_0 \right) \cdot \frac{v}{m}. \quad (2.61)$$

Hierbei steht  $v$  für die Flussgeschwindigkeit des Eluenten in ml/min und  $m$  für die eingesetzte Masse an Ionenaustauscherharz in g. Abbildung 2.6 zeigt die Zusammenhänge nochmals graphisch auf.

Für den praktischen Einsatz der Mehrsäulentechnik bei online Experimenten am Beschleuniger für chemische Untersuchungen oder zur Messung von nuklearen Daten müssen zunächst, wie bereits erwähnt, alle während der Transportzeit (5-10 s) der Kernreaktionsprodukte von der Targetkammer zur Chemieapparatur gebildeten Tochternuklide abgetrennt werden. Außerdem müssen störende Transferreaktionsprodukte (schwere Aktiniden) sowie Reaktionsprodukte, die in Kernreaktionen mit geringsten Verunreinigungen des Targetmaterials

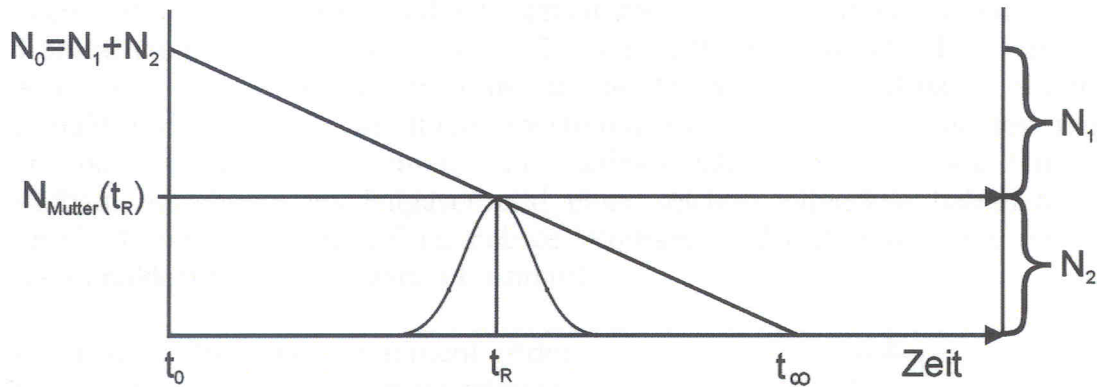


Abbildung 2.6: Prinzipdarstellung der Mehrsäulentechnik anhand des Zerfalls eines Mutternuklids mit einer Halbwertszeit in der Größenordnung der Retentionszeit.

entstehen, ebenfalls entfernt werden. Diese Reinigung bzw. Filterung des Reaktionsproduktgemisches geschieht mittels eines vorgeschalteten "Aktinidenfilters". Mit einem einfachen Filteraufbau konnten zum Beispiel die Halbwertszeiten von kurzlebigen Wolfram- und Hafniumisotopen ermittelt werden [Bruchertseifer89].

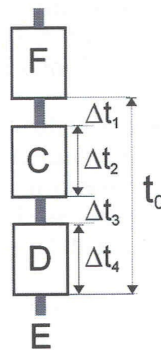


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Mehrsäulentechnik mit Filtersäule (F), Chromatographiesäule (C), Tochtersäule (D) und Eluatfraktion (E).

Für ein allgemeines Drei- oder Mehrsäulenexperiment, wie in Abbildung 2.7 gezeigt, wird die Lösung, welche die Kernreaktionsprodukte enthält, als Erstes über eine Filtersäule (F) geleitet. Auf diesem Filter werden alle Zerfallsprodukte (Töchter und Enkel) des zu untersuchenden Nuklids quantitativ zurückgehalten. Das Transaktinid selber, soll die Filtersäule aber möglichst ohne nennenswerte Verzögerung durchlaufen, da jeder Zeitverlust hier zu einem Zerfall der ohnehin wenigen Atome führen würde und somit für die eigentlich chemische Untersuchung noch weniger Atome zur Verfügung stehen würden.

Nach der Filtersäule folgt dann die eigentlich Chromatographiesäule (C). Auf dieser wird das untersuchte Nuklid entsprechend dem  $K_d$ -Wert seiner vorliegenden Spezies für eine bestimmte Zeit zurückgehalten. Während dieser Retentionszeit zerfällt ein Teil der Aktivität entsprechend dem Zerfallsgesetz (Gleichung 2.58).

Die auf die Chromatographiesäule folgende Tochtersäule (D) soll alle während der Chromatographie auf C zerfallenen Kerne, die Tochternuklide des Transaktinids, quantitativ zurückhalten. Gleichzeitig soll sie alle nicht zerfallenen Mutterkerne möglichst ohne Verzögerung passieren lassen. Diese verbliebenen Mutterkerne werden schließlich als gesammelte Eluate in einer Fraktion E vereinigt, wo sie schließlich zerfallen können.

Die wichtigsten anzupassenden Parameter für die Mehrsäulentechnik sind die Dimension der Chromatographiesäule (C) und die Flussgeschwindigkeit des Eluenten. Eine geeignete Kombination dieser beiden Parameter liegt vor, wenn die Retentionszeit des untersuchten Nuklides sich möglichst in der Nähe seiner Halbwertszeit  $T_{1/2}$  bewegt. Diese Einstellung der Säule C bewirkt, dass während der Chromatographie rund die Hälfte der Mutterkerne zerfallen und anschließend auf der Säule D festgehalten werden, während die andere Hälfte in Fraktion E wiedergefunden werden kann.

Aus den gesammelten Fraktionen D und E kann am Ende des Experimentes off-line jeweils ein Messpräparat hergestellt werden. Hierzu ist es nötig, dass ein Mitglied der Zerfallskette des untersuchten Nuklides langlebig genug ist, d.h. eine Halbwertszeit möglichst im Bereich der Experimentdauer oder darüber besitzt. Da bei der Aufarbeitung der Fraktionen weitere Säulen zum Beispiel zur Aufkonzentration der Eluate E zum Einsatz kommen, bietet es sich an, generell von einer Mehrsäulentechnik (Multi Column Technique, MCT) zu sprechen. Letztlich kann aus den für die gewonnenen Präparate gemessenen Aktivitäten  $A_D$  und  $A_E$  mittels Gleichung 2.60 die Retentionszeit ermittelt werden. Dies wird ermöglicht, weil die Fraktion D alle zerfallenen Kerne  $N_1$  und Fraktion E alle nicht zerfallenen Kerne  $N_2$  gemäß Gleichung 2.59 enthält.

Zur Ermittlung der Totzeit  $t_0$ , die für die Bestimmung des  $K_d$ -Wertes nach Gleichung 2.61 noch benötigt wird, kann man sowohl experimentelle als auch mathematische Verfahren wählen. Bei der experimentellen Bestimmung arbeitet man mit Säulen, die mit nichtfunktionalisierten Harzen (z.B. Amberlite XAD-4) gefüllt sind und die Dimensionen der Säulen besitzen, die im realen Experiment zum Einsatz kommen sollen [Kronenberg01]. Der mathematische Ansatz behandelt die Austauscherharze als dichte Kugelpackung von Harzkörnern mit entsprechenden Zwischenräumen als Totvolumina. Insgesamt tragen vier Teile im experimentellen Aufbau zur gesamten Totzeit  $t_0$  bei. Dies sind die Verbindungskapillaren der Säulen mit den partiellen Totzeiten  $\delta t_1$  und  $\delta t_3$  sowie die Säulen C ( $\delta t_2$ ) und D ( $\delta t_4$ ). Schematisch ist dies in Abbildung 2.7 gezeigt.

Zu einem ersten Einsatz kam die Mehrsäulentechnik in einem Transaktinidenexperiment

mit Rutherfordium [Szeplowski90]. Es konnte gezeigt werden, dass Rutherfordium mit 0.2 M HF anionische Komplexe bildet, die am Anionenaustauscher Dowex AG1x8 zurückgehalten werden. Weitere Experimente mit den leichten Homologen der Elemente 104 und 106 aber auch mit den Transaktiniden selber, wurden von Pfrepper et al. und Kronenberg et al. [Pfrepper94, Pfrepper97, Pfrepper98, Kronenberg01] beschrieben. Hierbei kamen jeweils vergleichbare technische Aufbauten (Verwendung peristaltischer Pumpen) wie bei Szeplowski et al. zum Einsatz.

Bei den Rutherfordium Experimenten von Pfrepper et al. [Pfrepper98] wurde die Chemie in Mischungen von 0.27 M HF / 0.2 M HNO<sub>3</sub> sowie 0.27 M HF / 0.1 M HNO<sub>3</sub> untersucht. Als Ergebnis wurde beschrieben, dass sich Rutherfordium wie sein Homologes Hafnium verhält und in den verwendeten Lösungen einen Komplex mit einer Ladung von -2 bildet. Spätere Experimente von Kronenberg et al. konnten jedoch aufzeigen, dass die Säulendimensionen und -standzeiten für die beschriebenen Experimentbedingungen nicht ideal gewählt waren und somit berechnete Zweifel am Ergebnis bestehen bleiben. Konkret gingen Pfrepper et al. für trivalente Seltenerdelemente in HNO<sub>3</sub>-Lösungen  $< 10^{-3}$  M von einem  $K_d$ -Wert von  $> 10^4$  ml/g aus. Dies entspricht einem Durchbruchvolumen von mehr als 500 ml Elutionsmittel. Daher wurden im durchgeführten Rutherfordium-Experiment [Pfrepper98] die Tochtersäulen nur alle 12 Stunden gewechselt, was einem Elutionsmittelvolumen von 260 ml entsprach. Kronenberg et al. zeigten aber, dass im System HF / HNO<sub>3</sub> die  $K_d$ -Werte am Kationenaustauscher Dowex AG50Wx8 für trivalente Lanthaniden und Aktiniden mit steigender HF-Konzentration abnehmen [Kronenberg99]. Nur bei HF-Konzentrationen unter  $10^{-2}$  M liegt der Wert bei  $> 10^4$  ml/g. Für das von Pfrepper et al. untersuchte System 0.27 M HF / 0.1 M HNO<sub>3</sub> kann ein  $K_d$ -Wert von 800 ml/g aus den Daten extrapoliert werden. Damit ergibt sich für das Rutherfordium-Experiment von Pfrepper et al. aber nur ein Durchbruchvolumen von  $< 40$  ml bzw. eine Standzeit der Tochtersäulen von weniger als 2 Stunden. Wie sich der zu erwartende Durchbruch der Rutherfordium-Zerfallsprodukte konkret auf die  $K_d$ -Wert-Bestimmung auswirkt, kann im Nachhinein nicht mehr ermittelt werden. Allerdings erscheinen die Zweifel am Ergebnis berechnete.

Ein weiteres <sup>261</sup>Rf-Experiment in 0.2 M HF von Trubert et al. mit der Chemieapparatur "RACHEL", bestehend aus einer Entgaser-Einheit und drei Säulen bestätigte die Aussage von Szeplowski et al., dass Rutherfordium unter diesen Bedingungen anionische Komplexe bildet, die auf einem entsprechenden Anionenaustauscher zurückgehalten werden [Trubert96]. Konkret wurden im Experiment von Trubert et al. im  $\alpha$ -Spektrum der Tochterfraktion  $A_D$  19 Ereignisse gefunden, die dem langlebigen Zerfallsprodukt <sup>253</sup>Es von <sup>261</sup>Rf zugeordnet werden konnten. Da die Eluatfraktion  $A_E$  keine Ereignisse enthielt, konnte aber kein  $K_d$ -Wert ermittelt werden.

Aufgrund ihrer Arbeiten mit kurzlebigen Wolfram- und Hafniumisotopen, bei denen Szeplow-

ski et al. Transport- und Prozesszeiten von weniger als 25 s realisieren konnten [Szeglowski94], halten sie auch Experimente mit Seaborgium für möglich. Die Charakterisierung von Isotopen mit Halbwertszeiten von 6s [Szeglowski96], die mit hohen Produktionsraten zur Verfügung standen, gelang hierbei durch direkte  $\gamma$ -Spektroskopie der Säulen im laufenden Betrieb des Systems. Zum Einsatz kamen wiederum drei Säulen unbekannter Dimension und peristaltische Pumpen mit Flussraten von 1.5 bis 4 ml/min.

In Experimenten mit  $^{261}\text{Rf}$  im System 0.1 M  $\text{HNO}_3$  / 0.5 M HF und im reinen 0.01 M HF System konnten Kronenberg et al. ebenfalls die Einsatzfähigkeit der Mehrsäulenteknik für Transaktinidenexperimente aufzeigen [Kronenberg04]. Hierbei kamen Filter- und Tochtersäulen mit dem Kationenaustauscher Dowex AG50Wx8 zum Einsatz, um zunächst die Transferreaktionsprodukte und bereits zerfallene Rutherfordiumkerne vor der Chromatographiesäule abzufangen bzw. die bei der Chromatographie entstandenen Tochterkerne des Rutherfordiums in der Fraktion D zurückzuhalten. Die eigentliche Chromatographiesäule war mit dem Anionenaustauscher Dowex AG1x8 gefüllt. Die Füllmenge der Chromatographiesäule war dabei auf die erwarteten  $K_d$ -Werte der jeweiligen Systeme bemessen. Die  $\alpha$ -Messung der gewonnenen Präparate ergab jeweils eine Fraktion, in der nach Abzug der Untergrundzählrate keine Zerfallsereignisse des langlebigen  $^{253}\text{Es}$  aus der  $^{261}\text{Rf}$ -Zerfallskette festgestellt werden konnten. Dieses Ergebnis macht eine direkte Bestimmung des  $K_d$ -Wertes aus den Experimentergebnissen unmöglich. Mit Hilfe von Monte-Carlo Simulationen [Bruechle03] konnten aus den Daten dennoch Grenzwerte für die  $K_d$ -Werte des Rutherfordiums in den untersuchten Systemen ermittelt werden.

## 2.4 Transaktinidenchemie

### 2.4.1 Produktion der schwersten Elemente

Zur Untersuchung der schwersten Elemente und hier der Transaktiniden müssen diese in Kernreaktionen an Teilchenbeschleunigern, wie zum Beispiel dem UNILAC der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt oder dem Phillips-Cyclotron des Paul Scherrer-Instituts (PSI) in Villigen (Schweiz), durch Fusion eines Projektilkerns mit einem Targetkern hergestellt werden. Eine Fusion findet statt, wenn sich die Oberflächen der beiden beteiligten Kerne in einem zentralen Stoß berühren. Ab diesem Kernkontakt führt die starke Wechselwirkung zu einer Bindung des Gesamtsystems. Aufgrund der positiven Kernladung ist der Kernkontakt jedoch nur durch Einbringung von Energie in das Gesamtsystem zu erreichen. Hiermit muss die Coulomb-Abstoßung überwunden werden, deren Energie nach dem entsprechenden Coulomb-Gesetz gegeben ist zu:

$$E_C = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{r}, \quad (2.62)$$

mit  $Z_1$  und  $Z_2$  als Ladung von Projektil und Target,  $e^2 = 1.44 \text{ MeV} \cdot \text{fm}$  und  $r$  dem Ladungsabstand in fm. Die erforderliche Energie zur Überwindung der Coulomb-Abstoßung wird in den angesprochenen Teilchenbeschleunigern in Form von kinetischer Energie dem Projektil mitgegeben. Dieses wird mit rund 10% der Lichtgeschwindigkeit auf ein Target geschossen. Die durch das Projektil in das Gesamtsystem eingebrachte Energie muss jedoch nach erfolgter Fusion wieder auf verschiedene Art und Weise verteilt und abgegeben werden.

1. Kinetische Energie des Reaktionsproduktes: Gemäß der Impulserhaltung

$$m_p \cdot v_p = (m_p + m_t) \cdot v \quad (2.63)$$

ergibt sich für die kinetische Energie:

$$E_{kin} = \frac{m_p + m_t}{2} \cdot v^2 \quad (2.64)$$

Hierbei ist  $m_p$  die Projektilmasse,  $v_p$  die Projektilgeschwindigkeit,  $(m_p + m_t)$  die Masse des fusionierten Systems und  $v$  die Geschwindigkeit des fusionierten Systems.

2. Drehimpuls des Reaktionsproduktes: Der Anteil des Drehimpulses richtet sich nach der Stoßorientierung der beiden Reaktionspartner beim Kernkontakt. Ein zentraler Stoß führt zu einem geringen Drehimpuls, ein streifender oder tangentialer Stoß zu einem großen Drehimpuls. Überschreitet der Drehimpuls einen kritischen Wert ( $l_{lim}$ ) wird eine Fusion aufgrund der Zentrifugalkraft unmöglich. Aufgrund der vielen möglichen

Stoßparameter tritt eine ganze Verteilung von Drehimpulsen von 0 bis  $l_{lim}$  auf.

3. Massendifferenz zwischen den Massen der Ausgangskerne und der Masse des Produktkerns: Dieser Energieanteil muss aus der kinetischen Energie des Projektils aufgebracht werden, falls der Produktkern weniger stark gebunden ist, wie die Ausgangskerne. Die Energie wird dann zum Aufbrechen von Bindungen in den ursprünglichen Kernen benötigt.
4. Anregungsenergie des Reaktionsproduktes: Alle Energie, die nicht in die vorgenannten Formen übertragen wird, verbleibt als Anregungsenergie im Produktkern.

Im Falle einer stattfindenden Fusion entsteht zunächst ein meist hochangeregter Produktkern, dessen Protonen- und Neutronenzahl gleich der Summe der Protonen- und Neutronenzahl des Projektils und des Targets ist. Im Falle einer zu hohen Anregungsenergie oder einer zu hohen Zentrifugalenergie findet anstelle der Fusion eine andere, konkurrierende Kernreaktion statt. Diese Konkurrenzprozesse sind die Quasispaltung und der tief-inelastische Stoß. Zur Erzeugung der schwersten Elemente nutzt man gewöhnlich sehr asymmetrische Kombinationen aus leichtem Projektil und schwerem Target. Diese Systeme benötigen nach Gleichung 2.62 eine geringere Energie zur Überwindung der Coulomb-Kraft als symmetrische Systeme. Bei der Reaktion von  $^{18}\text{O}$ -,  $^{22}\text{Ne}$ -,  $^{26}\text{Mg}$ -Projektilen mit Aktinidentargets erhält man recht hohe Anregungsenergien von 40-50 MeV, weshalb man auch von "heißer Fusion" spricht. Demgegenüber stehen Reaktionen mit den sehr stabilen "magischen" bzw. "doppeltmagischen" Targetkernen  $^{208}\text{Pb}$  oder  $^{209}\text{Bi}$ , die aufgrund von kühlenden Effekten durch ihre hohen Bindungsenergien eine "kalte Fusion" eingehen. Die vergleichsweise neutronenarmen Fusionsprodukte aus diesen kalten Reaktionen besitzen aber nur sehr kurze Halbwertszeiten ( $\mu\text{s}$  und  $\text{ms}$ ), da sie sich noch recht weit von der vermuteten "Insel der Stabilität" entfernt befinden. Da man für chemische Untersuchungen aber Nuklide mit längeren Halbwertszeiten (im höheren Sekundenbereich) benötigt, greift man für entsprechende Experimente auf die heißen Reaktionen zurück, die entsprechend etwas neutronenreichere Nuklide hervorbringen. Die beschriebenen, hoch angeregten Produktkerne sind zunächst eher Conglomerate von Nukleonen die viele quantenmechanische Zustände einnehmen können. Die sehr hohe Zustandsdichte ist dabei der stabilisierende Faktor gegen die hohe, für Spaltungen ausreichende Anregungsenergie. Dem "Compoundkern" wird sein Überleben dadurch ermöglicht, dass er von einem Zustand in einen der zahlreichen anderen übergehen kann. Die Lebensdauer ist dabei je nach Anregungsenergie mit  $10^{-14} - 10^{-18}$  s um Größenordnungen länger als eine typische Rotation des Kerns von  $10^{-20}$  s. Letztlich konzentriert sich die Anregungsenergie nur noch auf einzelne Partikel, vor allem auf Neutronen, die dann vom Kern abgedampft werden und diesen dadurch kühlen. Zum Abbau der typischen Anregungsenergien von 40-50 MeV sind 4-5 einzelne Abdampfschritte nötig, die aber jeweils nur eine Konkurrenzreaktion

zur Spaltung des Compoundkerns sind. Bei den Transaktiniden ist die Spaltung daher bei weitem häufiger als die Teilchenabdampfung.

Um die Häufigkeit charakterisieren zu können, mit der in einer Kernreaktion ein gewünschtes Produkt gebildet wird, zieht man den so genannten Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  heran. Er ist in gewisser Weise mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  einer chemischen Reaktion vergleichbar. Mit  $\sigma$  als Proportionalitätskonstante wird die Zahl der gebildeten Produkte  $A$  mit dem Projektilfluss  $\rho_p$ , der Anzahl der Targetatome  $N_t$  und der Bestrahlungsdauer  $t$  verknüpft:

$$A = \sigma \cdot \rho_p \cdot N_t \cdot t. \quad (2.65)$$

Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  wird in der Einheit barn ( $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ) angegeben, was etwa dem geometrischen Querschnitt eines Atomkerns entspricht.

Da es, wie oben ausgeführt, bei Kernreaktionen mehrere Möglichkeiten des Reaktionsablaufs und somit auch mehrere Produkte gibt, spricht man bei diesen unterschiedlichen Reaktionswegen auch von "Ausgangskanälen". Zu diesen verschiedenen Ausgangskanälen gehört im Allgemeinen aber nur eine bestimmte Target-Projektil-Kombination als "Eingangskanal".

Die Wahrscheinlichkeit, mit der sich aus einem Eingangskanal  $\alpha$  ein bestimmter Ausgangskanal  $\beta$  bildet, kann nach der Bohrschen Unabhängigkeitshypothese [Bohr63] aus dem Produkt der Bildungswahrscheinlichkeit des Compoundkerns und dessen Zerfallswahrscheinlichkeit ermittelt werden. Dies ist zulässig, da der Compoundkern in seiner vergleichsweise lange Lebensdauer seine "Herkunft vergisst". Es ist also praktisch egal über welchen Eingangskanal der Kern gebildet wurde. Generell gilt aber, dass die Wirkungsquerschnitte für immer schwerer werdende Projektile rapide abnehmen. Als Gleichung formuliert sich die Unabhängigkeitshypothese zu:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha c} \cdot W_{\beta}, \quad (2.66)$$

mit  $\sigma_{\alpha c}$  Bildungsquerschnitt des Compoundkerns und  $W_{\beta}$  Zerfallswahrscheinlichkeit des Compoundkerns. Diese Zerfallswahrscheinlichkeit kann man aus dem Verhältnis der Zustandsdichten der beiden beteiligten Systeme gewinnen, wobei die Zustandsdichten sich wiederum aus dem statistischen Modell des Atomkerns ergeben [Feshbach87]. Wie weiter oben erwähnt, konkurriert jeder einzelne Neutronenabampfschritt beim Abbau der Anregungsenergie mit der Spaltung des Compoundkerns. Dieser Konkurrenzprozess lässt sich über das Verhältnis der Zerfallsbreiten  $\Gamma_n/\Gamma_f$  beschreiben. Insgesamt lässt sich der Wirkungsquerschnitt für eine Fusionsreaktion mit der folgenden Gleichung beschreiben:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \pi \cdot \lambda^2 \cdot l_{im}^2 \cdot p(B_{Bass}) \cdot W\left(\prod_{i=1}^n \frac{\Gamma_n}{\Gamma_f}\right). \quad (2.67)$$

Dabei ist  $\pi \cdot \lambda^2 \cdot I_{im}^2$  der theoretische Wert für eine ungehinderte Fusion. In einem realen Kern mit seinen Vibrationen und Rotationen fluktuiert die Coulombbarriere derart, dass auch bei Einschussenergien unterhalb der statischen Coulombbarriere ein endlicher Wirkungsquerschnitt erreicht wird. Die meisten gebildeten Compoundkerne spalten aber sofort wieder, weil sie sich durch die hohe Anregungsenergie weit oberhalb des eigentlich stabilen Grundzustands befinden. Weiterhin wird bei schweren Systemen in der Mehrzahl der Fälle durch nicht zentrale Stöße ein so hoher Drehimpuls übertragen, dass durch die Zentrifugalkraft eine Fusion verhindert wird. In der Realität wird der theoretisch mögliche Wert für den Wirkungsquerschnitt jedoch durch die beiden Faktoren  $p(B_{Bass})$  und  $W(\prod_{i=1}^n \frac{\Gamma_n}{\Gamma_f})$  stark erniedrigt. Aus der extra-push-Theorie [Swiatecki72] ergibt sich eine Limitierung der Bildungswahrscheinlichkeit. Sie wird in Gleichung 2.67 als Fusionswahrscheinlichkeit an der Bass-Modell-Barriere  $p(B_{Bass})$  [Bass80] angegeben. Der zweite Faktor  $W(\prod_{i=1}^n \frac{\Gamma_n}{\Gamma_f})$  beschreibt die Überlebenswahrscheinlichkeit des Compoundkerns in der Abfolge mehrere Abdampfschritte. Sie setzt sich aus dem Produkt der Verhältnisse der Zerfallsbreiten für die Abdampfung von Neutronen und die Spaltung  $\Gamma_n/\Gamma_f$  zusammen. Wie bereits beschrieben, konkurriert jede Abdampfung zur Erniedrigung der Anregungsenergie mit der Spaltung des Compoundkerns. Dies führt vor allem bei heißen Systemen, wo viele Abdampfungen zur Stabilisierung nötig sind, zu einer Verringerung des Wirkungsquerschnitts. Bei niedrigen Anregungsenergien kommt es zu dem "Sink" in  $\Gamma_n/\Gamma_f$ .

In der am besten belegten Systematik für Wirkungsquerschnitte für die kalte Fusion sinkt der Wirkungsquerschnitt um den Faktor 4 bei Erhöhung der Ordnungszahl um eine Einheit. Die erreichbaren Produktionsraten liegen im Bereich von 1 bis 2 Atomen ( $\sigma = x \cdot 10^{-9}$  barn) pro Minute bis zu 1 bis 2 Atomen pro Woche ( $\sigma = x \cdot 10^{-12}$  barn) und weniger. Bei einem chemischen Experiment, dass sich an die Produktion anschließt, kommen dann weitere Faktoren hinzu, die welche die Ausbeute verringern (Zerfall während des Experiments, Transportverluste auf dem Weg zur Apparatur, Verluste in der Chemieapparatur, endliche Nachweiswahrscheinlichkeit im Detektor, Zählgeometrie von  $2\pi$  oder  $4\pi$ ).

Diesen zusätzlichen Verlusten kann man bei der rein physikalischen Charakterisierung neuer Elemente noch aus dem Weg gehen. Hierbei wird meist eine dünne Folie des Targetmaterials in einem Beschleuniger mit dem Strahl der Projektilkerne bestrahlt. Die entstehenden Produktkerne können aufgrund ihres Rückstoßes nach der Impulserhaltung das Target als so genannte Rückstoßkerne (recoils) verlassen. Die bei der Bestrahlung gebildeten, unerwünschten Nebenprodukte werden anschließend mit Hilfe von Geschwindigkeitsfiltern (SHIP [Muenzenberg74, Muenzenberg79], VASSILISA [Yeremin94]) oder gasgefüllten Separatoren (BGS [Ninov99], geplant TASCA [TASCA04]) von den zu untersuchenden Produktkernen abgetrennt. Die Produkte selbst werden wiederum aufgrund ihrer Rückstoßenergie in einer Anordnung von Detektoren (detector array) implantiert. In den Detektoren zerfällt der Kern

im Idealfall in einer ganzen Kette von  $\alpha$ -Zerfällen. Eine solche Zerfallskette lässt sich durch eine räumliche und zeitliche Koinzidenz von mehreren Zerfällen definieren. Aus dieser Kette ist über genetische Zusammenhänge mit bekannten Zerfallsprodukten eine Aussage zur Entstehung eines bestimmten Nuklids möglich. Außerdem ist eine Zerfallskette charakteristisch für ein bestimmtes Nuklid.

Möchte man nicht nur die physikalischen Eigenschaften des Kerns, also seine Halbwertszeit und die Zerfallsenergie bestimmen, sondern das Element auch chemisch charakterisieren, so trennt man die Kerne nicht aufgrund von Ladung und Masse, sondern vielmehr aufgrund der (vermuteten) chemischen Eigenschaften, welche man ausgehend von den leichten Homologen zunächst extrapoliert. Zur chemischen Charakterisierung werden die produzierten Kerne einer, meist automatisierten Chemieapparatur zugeführt. In dieser durchlaufen sie einen Trennprozess, der speziell auf die erwarteten Eigenschaften abgestimmt ist. Nach der Trennung wird schließlich ein Präparat hergestellt, das meist zur Detektion des  $\alpha$ - oder SF-Zerfalls in ein Messkammersystem eingebracht wird. Da man, aufgrund der geringen Produktionsraten ( $<1/\text{min}$ ) und der hohen Zerfallsrate ( $>1/\text{min}$ ) jeweils nur einzelne Atome für die Untersuchungen zur Verfügung hat, beruht der eigentliche Nachweis der erfolgreichen chemischen Operation jeweils auf dem Zerfall des untersuchten Kerns. Besonders geeignet zu einem wirkungsvollen und untergrundarmen Nachweis ist die Methode der  $\alpha\alpha$ -Korrelationsmessung. Hierbei nutzt man aus, dass die Transaktiniden meist in einer schnellen Folge von Zerfällen  $\alpha$ -Partikel aussenden. Man detektiert also im Idealfall sowohl den Zerfall des untersuchten Nuklids als auch den folgenden Zerfall seiner Tochter. Hierbei dienen dann die gemessenen Lebensdauern und die Zerfallsenergie der zweifelsfreien Identifikation des zerfallenen Elements. Ein Problem dieser Methode liegt jedoch vor, wenn es sich um Chemie in flüssigen Phasen handelt. Diese müssen vor der  $\alpha$ -Messung erst zur Trockne eingedampft werden, was ein vergleichsweise langsamer Prozess ist, der auch mit Ausbeuteverlusten einher geht. Als Alternative bietet sich hier die Verwendung der Flüssigszintillation als Detektionsmethode an, wie sie mit dem SISAK-System realisiert wurde [Persson89, Langrock02].

### 2.4.2 Chemie mit einzelnen Atomen

Wie bereits ausgeführt, hat man bei der chemischen Charakterisierung von Transaktiniden aufgrund der geringen Produktionsraten und kurzen Halbwertszeiten tatsächlich jeweils nur einzelne Atome für die Untersuchungen zur Verfügung. Diese Tatsache lässt für den Nachweis nur die Detektion des radioaktiven Zerfalls zu. Alle sonst üblichen spektroskopischen Methoden versagen oder scheitern aufgrund von Kontaminationen durch Nebenprodukte, die meist um Größenordnungen mehr vorliegen. Eine chemische Abtrennung dieser Nebenprodukte gelingt nur unzureichend. Um dies zu verbessern, müssten die Transaktiniden und die Nebenprodukte als Ionen im Vakuum vorliegen, wo sie mit physikalischen Methoden ge-

trennt werden könnten. Solche Experimente sind in Zukunft möglicherweise in so genannten Ionenfallen wie zum Beispiel SHIPTRAP möglich [Kluge97, Rieth99]. Hier könnten dann auch Methoden wie die Laserspektroskopie Verwendung finden.

Neben den praktischen Problemen beim Nachweis der untersuchten Spezies, eröffnen sich aber auch theoretische Probleme bei der Chemie mit einzelnen Atomen [Guillaumont89, Guillaumont91, Hoffman93]. Alle Begriffe aus der statistischen Thermodynamik, die normalerweise für eine makroskopische Menge an Teilchen definiert sind, wie zum Beispiel Phase, Phasenübergang, und Gleichgewicht, verlieren ihre Gültigkeit. Beim Übergang von statistisch erfassbaren Systemen mit vielen Teilchen zum System einzelner Atome muss daher das Massenwirkungsgesetz neu definiert werden. Die Massenwirkungskonstante  $K$  geht in diesem Fall über von einem Produkt aus Konzentrationen zu einem Produkt aus Wahrscheinlichkeiten:

$$K = \frac{[A]}{[B]} \Rightarrow K = \frac{P(A)}{P(B)}. \quad (2.68)$$

Für die Chromatographie bedeutet dies gleichzeitig, dass nicht mehr zwischen dem Anteil an Substanz in der festen und der flüssigen Phase unterschieden wird, sondern zwischen den Wahrscheinlichkeiten das einzelne Atom zu einem bestimmten Zeitpunkt adsorbiert an der festen Phase oder eben in Lösung vorzufinden. Für einfache Fälle konnten Guillaumont et al. zeigen, dass die "mikroskopische" Gleichgewichtskonstante mit der "makroskopischen" identisch ist [Guillaumont89, Guillaumont91].

Da bei Experimenten mit Transaktiniden die Einstellung des Gleichgewichts innerhalb der Halbwertszeit des entsprechenden Isotops geschehen muss, kommen nur ausgewählte chemische Prozeduren für die Experimente in Frage. Wichtiges Merkmal der Verfahren ist, dass sie eine niedrige Aktivierungsenergie für den Übergang vom einen in den anderen Zustand bzw. von der einen in die andere Phase haben müssen. Nur in diesem Fall sind die Wahrscheinlichkeiten in Gleichung 2.68 von Null verschieden und somit kann das Verhalten der Spezies als aussagekräftig für seine tatsächliche Stoffeigenschaft angesehen werden. Für eine mehrstufige Reaktion wie sie die Chromatographie darstellt, wird das Gleichgewicht in der Regel in kürzester Zeit erreicht. Die einzelnen Adsorptions- und Desorptionsschritte haben dabei sehr niedrige Aktivierungsenergien [Borg81]. Diese chromatographischen Verfahren, wie zum Beispiel die High Performance Liquid Chromatography (HPLC), sind daher für die Untersuchung der Transaktiniden sehr gut geeignet. Hier werden während einer einzigen Elution über eine vergleichsweise kurze Chromatographiesäule viele Adsorptions- und Desorptionsschritte durchlaufen. Das einzelne Atom, welches die Säule durchläuft ist somit zeitlich teilweise adsorbiert und teilweise in Lösung. Über die Verzögerung des Atoms beim Durchlaufen der Säule kann man eine direkte Aussage über die Adsorptionsenergie mit der stationären Phase machen. Diese Energie ist eine spezifische Eigenschaft des untersuchten Atoms und drückt seine Bindungsstärke mit dem verwendeten Säulenmaterial aus. Somit können also durch die

Verwendung chromatographischer Methoden tatsächlich Aussagen über das makroskopische Verhalten von Stoffen gewonnen werden, selbst wenn man jeweils nur ein einzelnes Atom für eine Untersuchung zur Verfügung hat.

### 2.4.3 Theoretische Vorhersagen bei Transaktiniden

Im Bereich der Chemie der schwersten Elemente ist eine Zusammenarbeit zwischen theoretisch und praktisch arbeitenden Chemikern unerlässlich. So können gewonnene Ergebnisse theoretisch überprüft werden, aber auch Theorien durch praktische Ergebnisse verifiziert werden. Die theoretische Betrachtung von schweren Atomen ist allerdings mit einigen Problemen behaftet. Zum Einen handelt es sich um Systeme mit mehr als 100 Elektronen, was zu einer extremen Zunahme der notwendigen Rechenzeit führt. Zum Anderen müssen so genannte relativistische Effekte berücksichtigt werden, weshalb die Rechnungen statt mit der Schrödinger-Gleichung nunmehr mit der Dirac-Gleichung durchgeführt werden müssen. Auf die verschiedenen, von den Theoretikern benutzten Modelle soll nicht näher eingegangen werden. Stattdessen erfolgt ein kurzer Abriss der zu beachtenden Probleme.

In den betrachteten Systemen liegt eine sehr starke Spin-Bahn-Kopplung vor. Die Quantenzahl  $l$  kann nicht mehr einzeln betrachtet werden, sondern es muss die Quantenzahl  $j = l \pm 1/2$  herangezogen werden. Dies wirkt sich in Form einer Aufspaltung der normalen p-Orbitale in zwei getrennte Gruppen, ein  $p_{1/2}$ -Orbital und zwei  $p_{3/2}$ -Orbitale, aus. Wie die s-Orbitale weisen die relativistischen  $p_{1/2}$ -Orbitale keine Knotenebenen auf, sie sind vielmehr rotationssymmetrisch zur z-Achse [Seaborg90].

Der klassischen Betrachtung des Atomkerns zufolge, umkreisen die Elektronen den Kern, damit sie die Coulombkräfte ausgleichen können. Bei den schwersten Elementen erreichen die kernnahen Elektronen, hier vor allem die innersten s-Elektronen, auf ihren Bahnen Geschwindigkeiten, die nahe an die Lichtgeschwindigkeit heranreichen. Bei diesen "relativistischen Geschwindigkeiten" erfolgt eine Massenzunahme der Elektronen, die wiederum eine Kontraktion der Orbitale zur Folge hat. Diese relativistische Kontraktion wirkt sich auf alle s- und  $p_{1/2}$ -Orbitale aus und ist dabei nicht zu verwechseln mit der bekannten Lanthanidenkontraktion, die ihrerseits auf eine reine Abschirmung des Kerns durch die beteiligten Elektronen zurückführbar ist. Durch diese räumliche Kontraktion der s- und  $p_{1/2}$ -Orbitale werden sie auch energetisch abgesenkt. Gleichzeitig werden im Gegenzug die nicht radialsymmetrischen d- und f-Orbitale energetisch angehoben. Diese Verschiebung der Energien führt zu teilweise drastischen Verschiebungen in den Energieniveaus und sogar in der energetischen Abfolge der Orbitale. Als Konsequenz ergibt sich auch eine Änderung in den chemischen Eigenschaften, die ja maßgeblich durch die energetische Lage und die Form der Valenzorbitale bestimmt werden. Die Veränderungen gehen so weit, dass die Edelgasregel aufgeweicht wird und zum Beispiel dem Element 112, als letztem Element

der 4.Übergangsreihe, einerseits Edelmetall- andererseits aber auch Edelgascharakter zugeschrieben wird [Fricke75].

Das relativistische Effekte aber auch in lange bekannten Elementen eine Rolle spielen, zeigt sich in der 3.Übergangsmetallreihe. So sind die Farbe von Gold, der flüssige Aggregatzustand von Quecksilber und die Existenz von  $\text{Au}^-$  und  $\text{Hg}_2^{2+}$  auf relativistische Effekte zurückführbar [Pyykkoe88].

Die unter Berücksichtigung relativistischer Effekte durchgeführten Rechnungen (Multikonfigurations-Dirac-Fock-Rechnungen) führten bereits zu einer selbst-konsistenten Aussage über die Abfolge von Atomorbitalen (AO) und damit zu einer Ermittlung von theoretischen Ionisationspotentialen [Desclaux80, Fricke99].

Um Aussagen über die chemischen Eigenschaften aus solchen Rechnungen zu erhalten, muss man relativistische Molekülorbital-Rechnungen (MO-Rechnungen) durchführen. Hierzu nutzt man unter anderem die selbst-konsistente "Dirac-Slater Discrete-Variational-Methode" (DS-DV). Unterzieht man die aus den DS-DV-Rechnungen erhaltenen Molekülorbitale und ihre Energien einer Mullikenanalyse [Mulliken55], so erhält man Informationen über ionische und kovalente Bindungsanteile in den jeweiligen Molekülen.

Als nächsten Schritt kann man mit diesen Informationen auch Wechselwirkungen des Moleküls mit seiner Umgebung, also zum Beispiel die Hydrolyse im wässrigen Millieu, die Komplexbildung oder einen Phasenübergang bei der Chromatographie berechnen [Pershina04]. Weiterhin ist es möglich unmittelbare elektronische Eigenschaften wie das Reduktionspotential oder die Elektronenaffinität zu bestimmen [Pershina99a] und letztlich ist es sogar möglich, Aussagen über die Flüchtigkeit von Molekülen zu erhalten [Pershina99b]. Im Zusammenspiel zwischen Experiment und Theorie ist es somit nicht einfach nur möglich, die chemischen Eigenschaften von künstlichen Elementen zu bestimmen, sondern auch zu einer Vertiefung des quantenchemischen Verständnisses der Natur beizutragen.

#### 2.4.4 Chemie der Gruppe 4 Elemente Zr, Hf, Rf

Die Elemente der Gruppe 4 des Periodensystems kommen ausschließlich in der Oxidationsstufe +4 vor und besitzen die in Tabelle 2.4.4 aufgelisteten Elektronenkonfigurationen.

Element	Elektronenkonfiguration
Ti	$[\text{Ar}]3d^24s^2$
Zr	$[\text{Kr}]4d^25s^2$
Hf	$[\text{Xe}]5d^26s^2$
Rf	$[\text{Rn}]6d^27s^2$

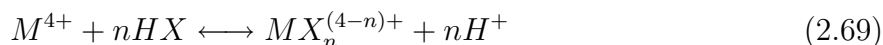
Tabelle 2.2: Elektronenkonfigurationen der Elemente der Gruppe 4 des Periodensystems.

Aufgrund seiner charakteristischen und einzig realisierten Oxidationsstufe +4 ist das Thorium den Gruppe 4 Elementen ähnlicher als den Actiniden und wird daher auch als Pseudo-Homologes bezeichnet.

Die  $M^{4+}$ -Ionen besitzen in wässriger Lösung eine sehr starke Tendenz zur Hydrolyse die innerhalb der Gruppe und bis zum Pseudo-Homologen aufgrund des wachsenden Ionenradius ( $r_{Ti}=0.68 \text{ \AA} \rightarrow r_{Th}=1.0 \text{ \AA}$ ) abnimmt [Pershina02]. Gemäß dem HSAB-Prinzip nach R.G.Pearson [Pearson63] sind alle Ionen der Gruppe 4 als "harte Ionen" zu bezeichnen. Diese treten bevorzugt mit ebenfalls harten Ionen wie dem Fluorid in Wechselwirkung und bilden damit stabile Komplexe. Weniger stabil sind die Komplexe mit großen, "weichen Ionen" wie den übrigen Halogeniden und dem Sulfat.

Zu den leichten Mitgliedern der Gruppe 4 sind zahlreiche Experimente von G.Pfrepfer in Dubna durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind von A.Kronenberg erweitert und zusammengefasst worden [Kronenberg01]. Danach zeigen Ti, Zr und Hf in  $HNO_3/HF$ - und  $HCl$ -Lösungen an Anionenaustauscher praktisch ein identisches Sorptionsverhalten. Die auftretende Ladung der sorbierten Komplexe ist in allen Fällen -2 was für Spezies des Typs  $MX_6^{2-}$  spricht.

Das praktisch identische Verhalten ist besonders für die beiden Elemente Zr und Hf charakteristisch. Sie sind selbst in ihren Ionenradien praktisch ununterscheidbar:  $Zr^{4+}$ : 86 pm;  $Hf^{4+}$ : 85 pm. Diese 4-fach positiv geladenen Ionen sind auch die dominierende Spezies in wässriger Lösung mit niedriger Säure- (bis zu 1 M) und Metallionenkonzentration ( $<10^{-4}$  M) [Richens97]. Bei der Komplexbildung dominieren die Fluoridkomplexe in ihrer Stabilität. Sulfatkomplexe sind weniger, Nitratkomplexe und Komplexe mit den schweren Halogeniden sind nur noch sehr wenig stabil. Andererseits wirken sich Chelatliganden positiv auf die Stabilität der Komplexe aus [Noren67, Korkisch89]. Die Komplexbildung läuft in allen Fällen gemäß folgender einfacher Reaktionsgleichung ab:



Die Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Teilschritte bis hin zur Spezies  $MF_6^{2-}$  (M=Zr, Hf, Th) sind in Tabelle 2.4.4 zusammengestellt. Man sieht wieder das bekannte, nahezu identische Verhalten von Zr und Hf, während das Pseudohomologe Th nur eine geringe Affinität zum Fluoridion zeigt und keine anionischen Spezies bildet.

Für die Chloridkomplexierung von Zr und Hf liegen ebenfalls Daten für die ersten vier Komplexierungsschritte bei 2 und 4 M  $HCl$  vor [Ryabchikov64, Marov62]. In noch höher konzentrierten Lösungen ( $>8$  M) findet man eine starke Sorption am Anionenaustauscher, was auch hier die Bildung der Spezies  $MCl_5^-$  und  $MCl_6^{2-}$  nahelegt.

Für das schwerste Mitglied der Gruppe 4, das erste Transaktinidenelement Rutherfordium liegen bereits zahlreiche Untersuchungen vor. So wurde es als erstes Transaktinid bereits

	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$	$\log K_6$
<b>Zr</b>	9.44	17.23	23.8	29.5	34.6	38.4
<b>Hf</b>	9.03	16.56	23.1	28.7	34.0	38.0
<b>Th</b>	8.21	14.72	18.6	23.2	-	-

Tabelle 2.3: Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildung von Zr, Hf und Th mit HF aus [NIST98].

1969 ins Periodensystem der Elemente eingeordnet. I.Zvara zeigte mittels Thermochromatographie, dass Rutherfordium genau wie Zirkonium und Hafnium leichtflüchtige Chloride bildet [Zvara69]. Dies steht im Gegensatz zu den nicht flüchtigen Chloriden der Aktiniden und konnte als Beweis dafür angesehen werden, dass es sich bei Rutherfordium um ein Übergangselement und nicht um ein Aktinidenelement handelt. Erste Experimente in wässrigen Lösungen konnten die Platzierung in der Gruppe 4 des Periodensystems bestätigen. So lässt sich Rutherfordium mit  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure ( $\alpha$ -HIB) von Kationenaustauschersäulen eluieren, während tri- und divalente Aktiniden daran sorbiert werden [Silva70]. In hochkonzentrierter HCl-Lösung (12 M) bildet Rf wie seine Homologen Zr und Hf anionische Chloridkomplexe, was von trivalenten Aktiniden wiederum nicht bekannt ist [Hulet80].

Neuere Ergebnisse zur Fluoridkomplexierung von Rf in verdünnten HF-Lösungen zeigen ein Verhalten, dass eher zwischen dem von Zr/Hf und dem von Th anzusiedeln ist. So beobachtet man im System von 0.1 M  $\text{HNO}_3$  und variabler HF-Konzentration am Kationenaustauscher Dowex AG50Wx8 ein Abfallen der Sorption für Zr und Hf ab etwa  $10^{-3}$  M HF während Rf noch bis  $10^{-2}$  M HF sorbiert bleibt [Strub00, Kronenberg04]. Entsprechende Experimente am Anionenaustauscher Dowex AG1x8 zeigten, dass hier die Konkurrenz der Gegenionen ( $\text{NO}_3^-$ ) um die Bindungsplätze am Anionenaustauscher, die Sorption von Rf stark behindert. Für Zr und Hf wird eine derart starke Behinderung nicht beobachtet, sondern ein zu den Beobachtungen am Kationenaustauscher konsistentes Verhalten. Bei sehr niedrigen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen und bei reinen HF-Lösungen werden jedoch auch anionische Fluoridkomplexe beobachtet [Kronenberg04].

Arbeiten von japanischen Gruppen um H.Haba und Y.Nagame zeigen am Anionenaustauscher Mitsubishi CA08Y in hochkonzentrierten HF-Lösungen (1.9-13.9 M), in denen das  $\text{HF}_2^-$ -Ion als dominierende Spezies vorliegt, ebenfalls eine starke Konkurrenz des Gegenions ( $\text{HF}_2^-$ ) um die Bindungsplätze am Austauscher. Qualitativ äußert sich dies in einer Abnahme der  $K_d$ -Werte der Zr-, Hf- und Rf-Spezies mit steigender HF-Konzentration. Weiterhin wurde auch bei diesen Experimenten ein Unterschied in den Eigenschaften von Zr und Hf auf der einen und Rf auf der anderen Seite beobachtet. Die Auftragung der  $K_d$ -Werte gegen die HF-Konzentration ergibt für Zr und Hf eine Gerade mit der Steigung -3, was für einen Komplex der Zusammensetzung  $\text{MF}_7^{3-}$  (M=Zr, Hf) und somit für eine starke Komplexbil-

ung spricht. Beim Rutherfordium ergibt die gleiche Auftragung nur eine Steigung von -2 und entsprechend eine schwächere Komplexbildung, die nur bis zum Komplex der Zusammensetzung  $\text{RfF}_6^{2-}$  führt [Haba04]. Weitere Arbeiten der japanischen Gruppe im HCl-System lieferten für Zr, Hf und Rf im Bereich 7.0 bis 9.5 M HCl eine starke Sorption am Anionenaustauscher CA08Y. In 9 M HCl wird dabei die Sorptionssequenz  $\text{Rf} > \text{Zr} > \text{Hf}$  gefunden, die gleichzeitig als Maß für die Stärke der Chlorid-Komplexbildung aufgefasst werden kann [Nagame02, Haba02]. Erste Experimente in reiner 8 M  $\text{HNO}_3$  führten zum Ergebnis, dass Rf wie seine leichten Homologen Zr und Hf bei diesen Bedingungen kationische oder neutrale Spezies bildet. Dadurch unterscheidet es sich von seinen Pseudo-Homologen Th und Pu, die unter diesen Bedingungen als anionische Komplexe vorliegen [Haba02].

Mit den Kenntnissen der chemischen Eigenschaften der Transaktiniden kann auch gezielt versucht werden, neue Isotope dieser Elemente zu suchen. So wurde 1991 von K.R.Czerwinski in der Reaktion  $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, 3n)$  bei einer Einschussenergie von 92.5 MeV nach dem Isotop Rf-263 gesucht. Hierbei wurde die bekannte Extraktion 4-wertiger Ionen aus 0.05 M HCl in 0.5 M TTA in Benzol verwendet. In 300 Einzelexperimenten wurde die Aktivität jeweils für 3min gesammelt und anschließend die Extraktion durchgeführt. Als Ergebnis fand K.R.Czerwinski 7 Spontanspaltungsereignisse, die eine Halbwertszeit von  $500^{+300}_{-200}$  s aufwiesen. Es konnten jedoch keine Alphazerfälle beobachtet werden, die dem Rf-263 zuzuordnen wären. Aus dieser Beobachtung errechnet sich ein Wirkungsquerschnitt für die Bildung des Rf-263 von  $140 \pm 50$  pb [Czerwinski91].

In einem weiteren Experiment 1993 wurde Rf-263 nicht direkt produziert, sondern in der Reaktion  $^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O}, 4n)$  bei einer Einschussenergie von 93 MeV zunächst das Isotop Dubnium-263, bei welchem ein Zerfall über Elektroneneinfang in Rf-263 nicht ausgeschlossen werden konnte. Von Db-263 war seit seiner Entdeckung im Jahr 1990 bekannt, dass es eine Halbwertszeit von 27 s besitzt und mit 57% durch Spontanspaltung, sowie mit 43% durch Emission eines Alphateilchens zerfällt. Der Wirkungsquerschnitt für die Bildung von Db-263 in der Reaktion von O-18 auf Bk-249 beträgt  $10 \pm 6$  nb [Kratz92]. Das produzierte Db-263 wurde mittels eines He/KCl-Gasjets zur Chemieapparatur ARCA [Schaedel89] transportiert. Die Aktivität wurde für 1 min gesammelt, anschließend mit ungepufferter 0.05 M  $\alpha$ -HIB gelöst und über eine Kationenaustauschersäule eluiert. Als Gruppe 5 Element passiert Dubnium in diesem chemischen System den Kationenaustauscher während das 4-wertige Rutherfordium sorbiert wird. Jede Kationenaustauschersäule wurde fünfmal für diese Db-Elutions benutzt bevor mit 0.1 M HF die sorbierten 4-wertigen Elemente, darunter das Rf, von der Säule eluiert wurden [Bruechle93]. In 144 gesammelten Rf-Fraktionen wurden bei diesem Experiment 22 Spontanspaltungsereignisse gefunden. Gleichzeitig enthielten die Proben auch eine Fm-256 Kontamination. Da Fm-256 zu 91.9% über Spontanspaltung zerfällt, mussten 8.8 der 22 Ereignisse dem Zerfall des Fermiums zugeordnet werden. Für die letztlich verbliebe-

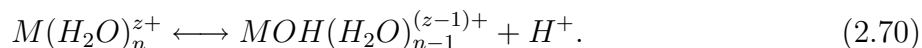
nen Ereignisse, die dem Rf-263 zugeschrieben werden können, wurde eine Halbwertszeit von  $600^{+300}_{-200}$  s ermittelt. Aus dem Ergebnis wurde unter Einbeziehung der Db-263 Produktionsrate von  $10 \pm 6$  nb ein Anteil für den Elektroneneinfang im Zerfall des Db-263 von 5% errechnet [Gregorich94]. Gleichzeitig wurde aus zwei im Experiment bei 7.9 MeV beobachteten Alphateilchen eine obere Grenze für den Anteil des Alphazerfalls beim Rf-263 von 30% ermittelt. Insgesamt ist der erhaltene Wirkungsquerschnitt zur Produktion von Rf-263 über den "Umweg" des Elektroneneinfangs im Db-263 etwa viermal größer als die direkte Produktion in der Reaktion  $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, 3n)$ .

Einen Weg über die direkte Produktion von Rf-263 in der Reaktion  $^{248}\text{Cm}(^{22}\text{Ne}, \alpha 3n)$  bei 122 MeV durch R.Dressler ergab zwei Alphateilchen bei 7.8 und 7.9 MeV sowie vier Spontanspaltungen mit Lebensdauern von über 4 Stunden. Von diesen Spaltungsereignissen mussten  $1 \pm 0.5$  wieder dem Zerfall von Fm-256 zugeschrieben werden. Die chemische Trennung bei diesen Versuchen geschah über leicht flüchtige Tetrachloride, wie sie bereits bei den ersten Experimenten mit Rutherfordium von I.Zvara untersucht wurden [Zvara69]. Als Wirkungsquerschnitt der direkten Rf-263 Produktion in der Reaktion von Ne-22 mit Cm-248 wurden  $0.9^{+0.9}_{-0.4}$  nb ermittelt [Dressler99]. Die selbe Reaktion aber eine wässrige Chemie mit Fluoridkomplexen wurde von D.Schumann studiert. In diesen Experimenten wurden zwei Alphateilchen bei 7.9 MeV mit sehr langen Lebensdauern beobachtet [Schumann99], die gemäß einer Systematik von Y.Hatsukawa [Hatsukawa90] nicht zu einer Alphaenergie von 7.9 MeV passen.

Insgesamt bestehen somit zahlreiche Hinweise, sowohl auf den Elektroneneinfang des Db-263, als auch auf die Zerfallswege des Rf-263 über Spontanspaltung und evtl. Alphazerfall.

### 2.4.5 Chemie der Gruppe 6 Elemente Mo, W und Sg

Die chemischen Eigenschaften innerhalb der Gruppe 6 des Periodensystems der Elemente werden von der Oxidationsstufe +6 maßgeblich bestimmt. In wässrigen Lösungen von Makromengen der Elemente dieser Gruppe die keine Komplexbildungsmittel enthalten, ist der 6+ Zustand die einzige stabile Stufe. Beim Arbeiten mit wässrigen Lösungen dieser Elemente, insbesondere im Tracermaßstab, ist die Hydrolyse, d.h. die sukzessive Abgabe von Protonen, ein entscheidender Faktor:



Für die drei schweren Elemente der Gruppe 6, Molybdän, Wolfram und Seaborgium wurde von C.F.Baes und V.Pershina ein Speziesdiagramm erstellt [Baes86, Pershina01], welches in Abbildung 2.8 wiedergegeben ist.

Das Diagramm zeigt die Dominanz der Hydrolyse beim Molybdän. Selbst bei stark sauren

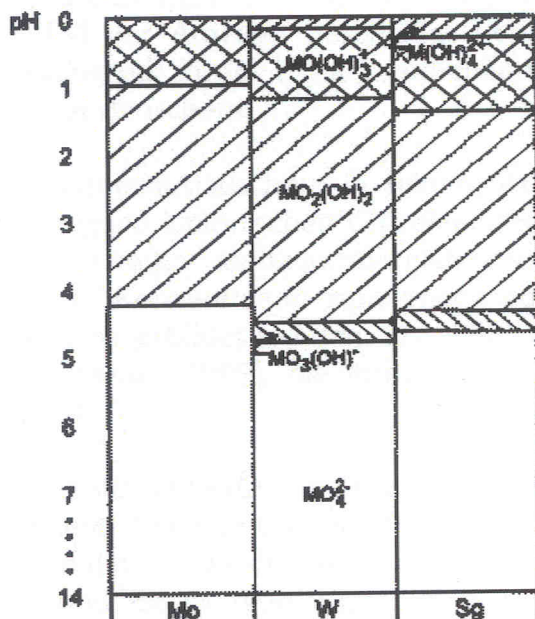


Abbildung 2.8: Speziesdiagramm der schweren Elemente der Gruppe 6 des Periodensystems nach [Baes86, Pershina01].

Lösungen liegt es nur als einfach positiv geladenes Ion vor. Etwas weniger hydrolysiert ist das Wolfram, weshalb es auch noch als 2+ Spezies existieren kann. Relativistischen quantenchemischen Rechnungen zufolge ist die Hydrolyse beim Seaborgium noch etwas geringer [Pershina01], weshalb es einen nochmals leicht stärker kationischen Charakter aufweisen sollte. Betrachtet man die vollständig hydrolysierte  $\text{MO}_4^{2-}$ -Spezies ( $M=\text{Mo}, \text{W}, \text{Sg}$ ), so nimmt der kovalente Bindungscharakter innerhalb der Gruppe zu, gleichzeitig nimmt die Stabilität dieser Spezies in Lösung ab. Beim Seaborgium erklärt sich dies zusätzlich in der fehlenden Stabilisierung des  $\text{SgO}_4^{2-}$ -Ions durch eine Hydrathülle, da der Ionenradius des Sg am größten ist [Pershina94]. Die einzelnen Teilschritte der Hydrolyse bzw. in ihrer Umkehrung der Protonierung sind in der folgenden Abbildung 2.9 aufgeführt, dabei ist die Spezies des Typs  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{6+}$  nur rein hypothetischer Natur.

In Arbeiten zum Ionenaustausch mit Mo und W wurden zunächst nur die Grundlagen der Trennverfahren in der Analytik und bei der Trennung und Reinigung der Metalle untersucht. Radiochemische Arbeiten befassten sich vor allem mit der Abtrennung der Komponenten aus bestrahlten Targets. Insgesamt wurden diese Arbeiten fast ausschließlich mit hochkonzentrierten Säurelösungen durchgeführt. Angaben mit Säurekonzentrationen  $<1 \text{ M}$  sowie im Tracerbereich sind in der frühen Literatur nicht vorhanden.

Untersuchungen mit reinen Säuren des Typs  $\text{HX}$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$ ) an Kationenaustauschern bestätigen die kationischen Eigenschaften von Mo und W bei sauren pH-Werten. In einem Konzentrationsbereich von  $<3 \text{ M}$  und bei abnehmender  $\text{H}^+$ -Ionen Konzentration

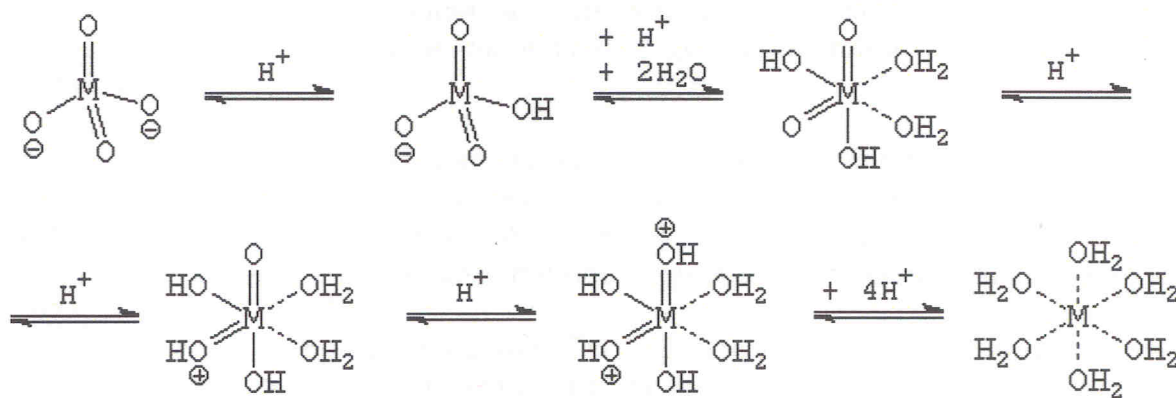


Abbildung 2.9: Protonierungsreaktionen bzw. Hydrolyseteilschritte für die Elemente der Gruppe 6 mit Molekülstrukturen nach [Tytko86].

treten aber zunehmend die für makroskopische Mengen der Gruppe 6 Elemente typischen polymeren Verbindungen auf. Diese können sowohl kationischen als auch neutralen Charakter besitzen. Die gewonnenen Sorptionsergebnisse sind dadurch aber uneinheitlich und hängen stark von der Metallionenkonzentration ab [Kronenberg01].

In  $\text{HNO}_3$ -Lösungen nehmen die  $K_d$ -Werte am Anionenaustauscher mit zunehmender Säurekonzentration von 0.1 bis 10 M  $\text{HNO}_3$  kontinuierlich ab [Bunney59]. Bei  $\text{HCl}$ -sauren Lösungen steigen die  $K_d$ -Werte bei hohen Säurekonzentrationen wieder an. Sie erreichen für Mo ein Maximum bei 2.7 M  $\text{HCl}$  mit 280 ml/g und für W bei 8 M  $\text{HCl}$  mit 80 ml/g. Hier werden Komplexe des Typs  $\text{MO}_2\text{Cl}_3^-$  sowie  $\text{MOC}_l_5^-$  gebildet [Huffman56, Korkisch89].

Für geringe Säurekonzentrationen im Bereich 0.1 bis 1 M findet man kaum reproduzierbar Daten. Diese sind zudem stark von der Metallionenkonzentration abhängig. So beobachtete K.A.Kraus bei einem Experiment mit neutronenaktiviertem Mo-99 in verdünnter  $\text{HCl}$  zwei Elutionspeaks, welche zudem ein starkes Tailing zeigten [Kraus55]. Dies weist auf zwei verschiedene Spezies hin, könnte aber gleichzeitig auch mit einer langsamen Gleichgewichtseinstellung am Austauscher in Zusammenhang stehen. Letzteres wäre ein Hinweis auf die Beteiligung von hydrolysierten oder polymeren Spezies.

Im Fluoridsystem ist bekannt, dass die Elemente der Gruppen 4 bis 6 anionische Fluoridkomplexe von guter Stabilität bilden [Korkisch89]. Die maximale Stabilität wird dabei im Oxidationszustand +5 erreicht, allerdings sind die Komplexe der 6+ Spezies nur unwesentlich weniger stabil. Diese Stabilität ist auf die Fähigkeit der Fluoridionen zurückzuführen,  $\text{OH}^-$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gruppen als Liganden zu verdrängen. Hierdurch kann auch bei niedrigeren Säurekonzentrationen eine Stabilisierung der Ionen gegen Hydrolyse erreicht werden.

Bei reinen  $\text{HF}$ -Lösungen sind die Sorptionsunterschiede der einzelnen anionischen Fluorokomplexe nur gering. Dagegen kann in gemischten  $\text{HCl}/\text{HF}$ - und  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -Lösungen durch Va-

riation der Konzentrationen der beiden Säuren eine teils starke Differenzierung in den Sorptionseigenschaften erreicht werden. Dadurch werden große Trenneffekte ermöglicht [Kim73]. Bei entsprechenden Experimenten wurde meist das  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -System gewählt, um eine Bildung von Chlorokomplexen ausschließen und somit eine eindeutige Aussage über die Spezies treffen zu können.

Bei Experimenten am Anionenaustauscher Dowex AG1x10 in 1-24 M HF zeigte sich eine abnehmende Sorption von Mo und W mit abnehmender HF-Konzentration. Bei diesen Versuchen wurde Wolfram immer stärker sorbiert als Molybdän [Faris60].

Bei geringeren HF-Konzentrationen im Bereich von 0.1-1 M wurden  $K_d$ -Werte für Molybdän von  $>10^4$  ml/g und für Wolfram von  $10^5$  ml/g gefunden [Caletka90, Trubert96]. In diesem niedrigen Konzentrationsbereich von  $<1$  M HF werden Komplexe des Typs  $\text{MO}_2\text{F}_3^-$  angenommen, während bei  $>1$  M HF eher Komplexe des Typs  $\text{MOF}_5^-$  postuliert werden.

Generell muss für die gemischten System aus  $\text{HCl}/\text{HF}$  und  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  die Selektivität des Austauschers beachtet werden. So liegt er im  $\text{HCl}/\text{HF}$ -System hauptsächlich in der  $\text{Cl}^-$ -Form vor, während er sich im  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -System vornehmlich in der  $\text{NO}_3^-$ -Form befindet. Besonders bei sehr niedrigen HF-Anteilen ist auch die Fluoridkonzentration in der Austauscherphase als entsprechend gering anzunehmen.

Im System von 1 M HF und variabler  $\text{HCl}$ -Konzentration an Dowex AG1x10 zeigt sich eine starke Abnahme der Sorption von Mo und W im Konzentrationsbereich der  $\text{HCl}$  von 0.1 bis 1 M. Dies ist ein Hinweis auf das Vorliegen von anionischen Fluorokomplexen. Insgesamt wird in diesem Konzentrationsbereich Wolfram noch besser sorbiert als Molybdän. Bei höheren  $\text{HCl}$ -Konzentrationen ( $>1$  M) wandeln sich die Fluorokomplexe in Chlorokomplexe um. Dabei steigt die Sorption wieder an, wobei jetzt Mo eine stärkere Sorption zeigt als W [Kraus55, Bunney59]. Hieraus ergibt sich für die Sorption der beteiligten Komplexe am Anionenaustauscher das folgende Bild:

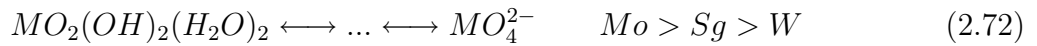
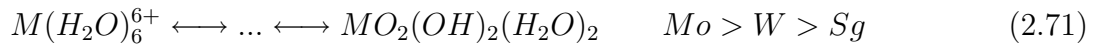
- $\text{MoO}_2\text{F}_3^- < \text{WO}_2\text{F}_3^-$
- $\text{MoO}_2\text{Cl}_3^- > \text{WO}_2\text{Cl}_3^-$

Bei einem ersten Mehrsäulenexperiment konnte A.Kronenberg die Sorption von Wolfram am Anionenaustauscher Wofatit HS36 im System 0.1 M HF bei variabler  $\text{HNO}_3$ -Konzentration untersuchen. Er fand eine Abnahme der Sorption des Wolframs mit zunehmender  $\text{HNO}_3$ -Konzentration. Dies weist auf die starke Konkurrenz des  $\text{NO}_3^-$ -Gegenions in der Sorption des Wolframs hin. Bei hohen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen verdrängen die "Gegenionen" die Wolframkomplexe von ihren Bindungsplätzen am Austauscher. Aus diesen Daten konnte eine Ladung der beteiligten Komplexe von -1 ermittelt werden, was für das Vorhandensein der anionischen Spezies  $\text{WOF}_5^-$  oder  $\text{WO}_2\text{F}_3^-$  spricht [Kronenberg01]. Vergleichbare Daten für eine HF-Konzentration von 0.27 M wurden von G.Pfrepper et al. bei Experimenten in Dubna

gewonnen [Pfrepper00].

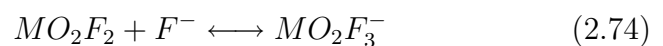
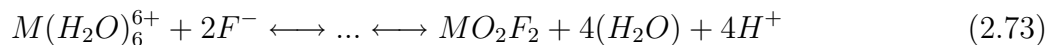
Erste Experimente mit Seaborgium zeigten, dass sich dieses Element wie die Homologen in der Gruppe 6 als anionischer Oxofluoro-Komplex in  $5 \cdot 10^{-4}$  M HF/0.1 M HNO<sub>3</sub> von einer Kationenaustauschersäule eluieren lässt [Schaedel97]. Damit war zugleich gezeigt, dass es nicht wie sein "Pseudohomologes" Uran verhält, welches unter diesen Bedingungen als UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> auf dem Kationenaustauscher sorbiert wird.

In einem Folgeexperiment, bei dem der Einfluss der Fluoridionen untersucht wurde, konnte in 0.1 M HNO<sub>3</sub> ohne HF bei 4500 durchgeführten Einzelexperimenten kein Seaborgium vom Kationenaustauscher eluiert werden, während gleichzeitig mitproduziertes Wolfram eluiert wurde [Schaedel98]. Dieses Ergebnis wurde durch quantenchemische Rechnungen verifiziert [Pershina01], die zum Schluss führten, dass Seaborgium eine geringere Tendenz zur Hydrolyse aufweist, als seine leichten Homologen:



Dieses Verhalten ist auch in der Gruppe 5 bekannt, wo die folgende Sequenz der Hydrolysetendenz gefunden wurde: Nb > Ta > Db > Pa.

Im ersten Experiment zur Fluoridkomplexierung, bei welchem mit ARCA [Schaedel89] rund 4000 Einzelexperimente durchgeführt wurden, konnten 3 korrelierte Ereignisse der Sg-265 Zerfallsprodukte Rf-261 und No-257 gefunden werden. Das Seaborgium selbst, wurde nicht detektiert, allerdings konnte nach Ausschluss eines Durchbruchs des Rf-261 durch die verwendete Kationenaustauschersäule, die Zuordnung der gefundenen Ereignisse zum Sg-265 mit großer Signifikanz gemacht werden [Schaedel97a]. Als vermutete Spezies, die bei den gewählten Bedingungen vom Kationenaustauscher nicht sorbiert wird, wurden SgO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> oder SgO<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup> angegeben. Diese Tendenz zur Bildung von Anionen und zur Zurückdrängung der Hydrolysedominanz beruht auf dem Effekt, dass das Fluoridion eine starke Tendenz aufweist OH<sup>-</sup>- oder H<sub>2</sub>O-Liganden zu verdrängen [Korkisch89]. Bereits bei den sehr niedrigen Fluoridkonzentration des beschriebenen Experiments ( $5 \cdot 10^{-4}$  M HF entsprechen  $1.35 \cdot 10^{-5} M F_{frei}^-$  [Kronenberg01]) werden somit neutrale und sogar anionische Spezies gebildet, die am Kationenaustauscher nicht mehr sorbiert werden:



Der Ligandenaustausch von OH<sup>-</sup> und H<sub>2</sub>O gegen F<sup>-</sup> führt in unterschiedlichen F<sup>-</sup>-

Konzentrationsbereichen und je nach vorliegendem pH-Wert zu verschiedenen Komplexgleichgewichten. Auch die beim jeweiligen pH-Wert gebildeten Hydrolysespezies haben einen entscheidenden Einfluss auf die gebildeten Komplexe. Diese komplizierte Vermischung von Parametern führt letztlich zu unterschiedlichen, theoretisch vorhergesagten Sorptionssequenzen und damit korrespondierenden  $K_d$ -Werten. V.Pershina gibt als Ergebnis ausgedehnter Rechnungen die folgenden  $K_d$ -Werten-Sequenzen an [Pershina04]:

$$HF - \text{Konzentration} < 10^{-5} M \quad W > Sg > Mo \quad (2.75)$$

$$HF - \text{Konzentration} 10^{-5} M - 10^{-1} M \quad Mo > Sg > W \quad (2.76)$$

$$HF - \text{Konzentration} \gg 10^{-1} M \quad Sg \gg W > Mo \quad (2.77)$$

Die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse unterstützen diese Vorhersagen sehr gut [Schaedel98, Kronenberg04a].

Die generelle Tendenz zur Bildung anionischer Komplexe in der Gruppe 6 kann in einem Mehrsäulenexperiment ausgenutzt werden, wobei Aktinidenelemente und die Seaborgiumtochter Rutherfordium als Mitglieder der Gruppe 4 des Periodensystems im  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -System als Kationen am Kationenaustauscher sorbiert werden, während Seaborgium als anionische oder neutrale Spezies wie bekannt eluiert wird.

Die Abbildung 2.10 zeigt das Verhalten von Molybdän und Wolfram am Anionenaustauscher Dowex AG1x8 in Lösungen von 0.1 M  $\text{HNO}_3$  bzw. 0.1 M  $\text{HCl}$  bei variabler HF Konzentration.

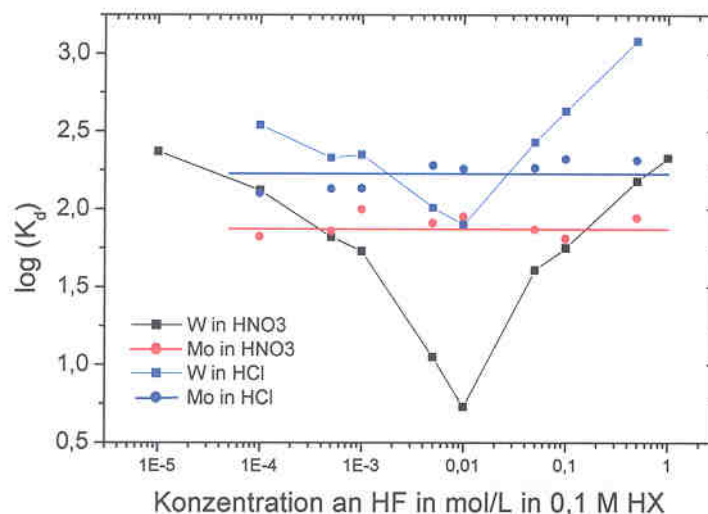


Abbildung 2.10:  $K_d$ -Werte von Molybdän und Wolfram an Dowex AG1x8 in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  bzw. 0.1 M  $\text{HCl}$  bei variabler HF Konzentration nach [Kronenberg04a].

Wie in der Abbildung zu sehen ist, zeigt Wolfram bei einer HF Konzentration von 0.01 M im System mit 0.1 M HNO<sub>3</sub> ein Minimum im Gang der  $K_d$ -Werte. Gleichzeitig ändern sich die  $K_d$ -Werte für Molybdän über den gesamten Konzentrationsbereich nicht. Für Wolfram kann hieraus bei niedrigen HF-Konzentrationen eine Spezies der Form WO<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup>, WO<sub>2</sub>(OH)F<sub>2</sub><sup>-</sup> oder WO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>F<sup>-</sup> angenommen werden. Für die hohen HF-Konzentrationen wird eine zweifach negativ geladene Spezies vom Typ WO<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>2-</sup> postuliert. Diese Ladungszustände ergeben sich durch doppeltlogarithmische Auftragung der  $K_d$ -Werte gegen die variierte HNO<sub>3</sub>-Konzentration für die jeweiligen HF-Konzentrationen. Die Steigung einer resultierenden Ausgleichsgeraden gibt direkt den Ladungszustand an [Adloff93]. Für Molybdän wird über den gesamten Konzentrationsbereich eine hydrolysierte Spezies der Form MoO<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>-</sup> erwartet.

Für ein Mehssäulenexperiment im HNO<sub>3</sub>/HF-System sollte eine Konzentration von 5·10<sup>-3</sup> M HF bei 0.1 M HNO<sub>3</sub> gewählt werden. Diese HF-Konzentration wäre um eine Größenordnung höher als beim ersten ARCA-Experiment, was potentielle kationische Spezies noch deutlicher verhindern sollte. Gleichzeitig ist bei diesem System gewährleistet, dass Rutherfordium und die Aktinidenelemente mit  $K_d$ -Werten von >10<sup>3</sup> ml/g am Kationenaustauscher (Filtersäule und Tochtersäule) sorbiert werden. Für ein Seaborgium-Mehssäulen-Experiment (Sg-MCT-Experiment) besteht eine relativ große Unsicherheit im zu erwartenden  $K_d$ -Wert. Daher wäre ein möglichst großer Unterschied im Verhalten der beiden leichten Homologen Molybdän und Wolfram wünschenswert. Dies würde eine Einordnung des Verhaltens von Seaborgium erleichtern. In Tabelle 2.4.5 sind für zwei mögliche Systeme, nämlich 0.1 M HNO<sub>3</sub>/5·10<sup>-3</sup> M HF und 0.1 M HNO<sub>3</sub>/1·10<sup>-2</sup> M HF, die  $K_d$ -Werte für die beiden Homologen angegeben [Kronenberg04a].

	<b>Mo</b>	<b>W</b>
0.1 M HNO <sub>3</sub> /5·10 <sup>-3</sup> M HF	82	12
0.1 M HNO <sub>3</sub> /1·10 <sup>-2</sup> M HF	89	5

Tabelle 2.4:  $K_d$ -Werte für Molybdän und Wolfram in HNO<sub>3</sub>/HF-Lösungen an Dowex AG1x8 nach [Kronenberg04a].

Auf den ersten Blick erscheint das System mit höherer HF-Konzentration die bessere Wahl zu sein, da die Sorption von Wolfram hier auch ihr Minimum erreicht. Allerdings wird hier ein Durchbrechen des Rutherfordiums durch den Kationenaustauscher deutlich wahrscheinlicher [Strub00, Kronenberg04], weshalb die Wahl auf das System 0.1 M HNO<sub>3</sub>/5·10<sup>-3</sup> M HF fiel. Auch hier sind die Unterschiede in den  $K_d$ -Werten zwischen Mo und W nur unwesentlich geringer als im System mit höherer HF-Konzentration.

Im Rahmen der Vorarbeiten zum Sg-MCT-Experiment wurde von A.Kronenberg auch die Verwendung von speziell funktionalisierten Anionenaustauscherharzen überprüft [Kronenberg04a]. Es sollte in diesen Arbeiten versucht werden, eine Maximierung der Unter-

schiede der  $K_d$ -Werte zwischen Mo und W im System  $>0.1$  M HF/ $0.1$  M HNO<sub>3</sub> zu erreichen. Gleichzeitig mussten aber auch Bedingungen gefunden werden, bei denen die Retentionszeit von Mo und W im Bereich der Halbwertszeit von Seaborgium liegen. Dies entspricht einem Intervall der  $K_d$ -Werte von 10-50 ml/g für eine Flussrate der mobilen Phase von 1 ml/min. Bei den Experimenten wurden sowohl Dowex AG1x8-analoge Austauscher mit aromatischer Matrix, wie auch Austauscher mit aliphatischer Matrix untersucht. Die funktionellen Gruppen der Austauscher umfassten sekundäre, tertiäre und quartäre Amine. Bei Versuchen mit Wolfram in HNO<sub>3</sub>/HF-Lösungen zeigte sich, dass dessen  $K_d$ -Werte mit steigender Nitratselektivität des Austauschers abnehmen. Im System  $0.27$  M HF/ $0.1$  M HNO<sub>3</sub> wurden für Mo und W bestenfalls Separationsfaktoren von 3 gefunden. Mit diesem Wert zeigen Monte-Carlo-Simulationen allerdings noch einen deutlichen Überlapp der beiden Elutionspeaks, was in der Anwendung bei einem Sg-MCT-Experiment die Unterscheidung zwischen Mo- und W-ähnlichem Verhalten unmöglich machen würde. Weiterhin erfüllte keines der Spezialharze gleichzeitig beide gestellten Bedingungen, also  $K_d$ -Werte im Bereich 10-50 ml/g und großer Separationsfaktor, was in Tabelle 2.4.5 nochmals zusammengefasst ist.

Bezeichnung	funktionelle Gruppe	$K_d(\text{Mo})$	$K_d(\text{W})$	W/Mo
FA 1	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	85.6	179	2.1
Dowex AG1x8	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	87.3	120	1.4
SNL 36	-N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	34.3	30	0.9
Kr 146/5	-N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	120	317	3.2
Kr 146/11	-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	111	284	2.6
Kr 146/12	-N( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )	17.9	14.4	0.86
Kr 146/17	-N( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	4.5	3.94	0.88
IDE II	-N(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	73.7	55.8	0.76
Y 66 ZP	-CO-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	136	393	2.9
KBA 249	-CO-Pentaethylenhexamin	454	809	1.8
Y 17	-CO-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	57.4	183	3.2
KBA 222	-CO-NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	55.6	93.9	1.7

Tabelle 2.5:  $K_d$ -Werte und Separationsfaktoren (W/Mo) für Molybdän und Wolfram in  $0.1$  M HNO<sub>3</sub>/ $0.27$  M HF-Lösung an verschiedenen Anionenaustauscherharzen mit spezieller Funktionalisierung [Kronenberg04a].

Letztlich führt A.Kronenberg noch die fallenden  $K_d$ -Werte der Aktiniden bei Verwendung hochkonzentrierter HF-Lösungen an, wodurch ein langer Dauerbetrieb eines MCT-Experiments schwierig wird. All diese Punkte führen schließlich zur bereits weiter oben beschriebenen Wahl des Systems  $0.1$  M HNO<sub>3</sub>/ $5 \cdot 10^{-3}$  M HF mit dem Anionenaustauscher Dowex AG1x8 für ein Sg-MCT-Experiment. Monte-Carlo-Simulationen dieses Systems zeigen eine eindeutige Trennung der Elutionspeaks von Mo und W, was letztlich eine eindeutige Aufstellung einer Sorptionssequenz der Gruppe 6 Elemente Mo, W und Sg ermöglichen sollte.

# 3 Experimenteller Teil

## 3.1 Experimentelle Grundlagen

### 3.1.1 Gasjet-Technik an Reaktor und Beschleuniger

Um Experimente mit Kernreaktionsprodukten durchführen zu können, müssen diese zunächst aus der Entstehungszone, der Targetkammer, zur Chemieapparatur transportiert werden. Dies geschah sowohl bei Vorexperimenten am TRIGA Reaktor Mainz als auch bei den Experimenten an den Beschleunigern bei GSI und am PSI mittels eines KCl/He-Gasjets. Einen schematischen Aufbau des Gasjetsystems am TRIGA Mainz, der im folgenden exemplarisch besprochen werden soll, zeigt Abbildung 3.1.

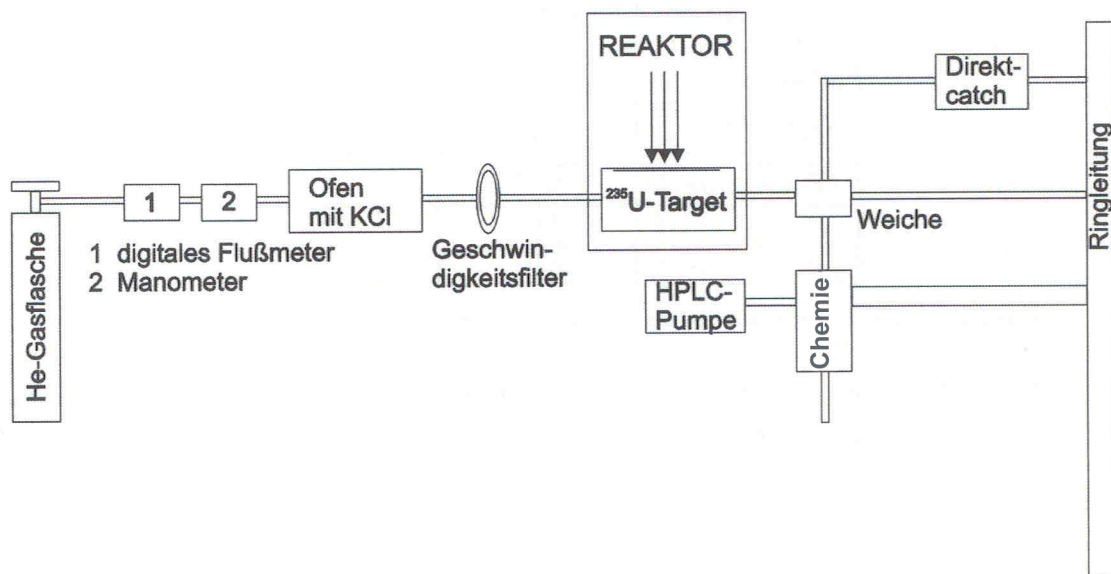


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des He/KCl-Gasjetsystems am TRIGA-Reaktor Mainz.

Der Gasfluss aus der Helium Vorratsflasche wird über ein Manometer eingestellt und mittels

eines Flussmessers bestimmt. In einem Röhrenofen (Heraeus ROK3/30) werden dem Gas KCl-Aerosole zugefügt. Diese entstehen beim Überströmen eines mit KCl gefüllten Quarzschiffchens (Länge 20 cm), welches in ein Quarzrohr (Länge 51 cm, Durchmesser 2.2 cm) eingebracht ist. Mittels eines Thermoelements wird die Temperatur oberhalb des KCl auf genau 640°C eingeregelt. Das Quarzrohr selbst steckt nochmals in einem mechanisch stabilen Edelstahlrohr, das mit Hilfe des "Swagelok"-Systems an die Schlauchteile des Gasjets angeschlossen werden kann.

Die den Ofen verlassenden Aerosole werden durch einen PE-Schlauch (6mm Innendurchmesser) in einer laminaren Strömung in die Targetkammer geführt. Zur Ausfilterung zu großer Aerosolteilchen ist der PE-Schlauch mit rund 10m Länge deutlich überdimensioniert. Der größte Teil des Schlauchs ist in mehreren Windungen als so genanntes Geschwindigkeitsfilter für die auszusondernden Partikel anzusehen.

Das Ausströmungsende des Schlauchs führt direkt in die Targetkammer, die im Falle der Experimente am TRIGA-Reaktor Mainz im Strahlrohr A montiert war. Dieses Strahlrohr endet vor dem Graphitreflektor des Reaktorkerns. Der Neutronenfluss am Target beträgt  $7 \cdot 10^{10}$  Neutronen/( $cm^2 \cdot s$ ) [Nett94].

Für die durchgeführten Testexperimente kam jeweils ein abgedecktes  $^{235}\text{U}$ -Target ( $310 \mu\text{g } ^{235}\text{U}$ ) zum Einsatz. Das durch Targetmaterial wurde auf einer  $15 \mu\text{m}$  dicken Aluminiumfolie mittels Elektrodeposition abgeschieden und mit einer zweiten Aluminiumfolie der gleichen Dicke abgedeckt. Diese Abdeckung bewirkt einen vollständigen Rückhalt der schweren Spaltprodukte (schwerer Spaltast, siehe Abbildung 3.2).

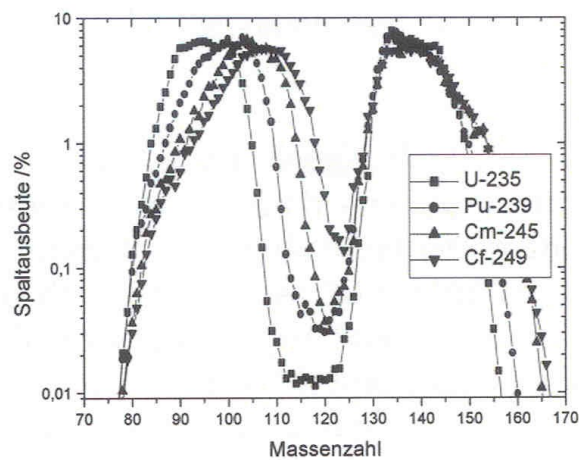


Abbildung 3.2: Zusammenstellung der Ausbeutekurven für die Spaltung verschiedener Nuklide mit thermischen Neutronen.

Diese Maßnahme vereinfacht das Spektrum der Spaltprodukte sehr drastisch, so dass letztlich eine eindeutige Identifizierung der meist in hoher Aktivität angelieferten Nuklide mittels  $\gamma$ -Spektroskopie möglich ist.

Die eigentliche Targetkammer muss es ermöglichen, dass die Spaltprodukte, die das Target verlassen, in einem Trägergas, dem Helium des He/KCl-Gasjets, abgebremst werden können. Die kinetischen Energien der Spaltprodukte von 100-110 MeV müssen dabei durch Kollisionen mit den Gasteilchen abgebremst werden. Gelingt dies nicht, so treten die Produkte in die Wand der Targetkammer ein und sind für die Experimente verloren [Buchert95]. Im vorliegenden Fall konnte Helium als Trägergas des KCl-Jets verwendet werden, da die Spaltprodukte vor der Abbremsung im Gas bereits den größten Teil ihrer kinetischen Energie in der das Target bedeckenden Aluminiumfolie abgeben konnten. Der Gasdruck in der Targetkammer wurde während der Experimente ständig mittels eines Manometers kontrolliert und bei Werten zwischen 0.7 und 1.1 bar Überdruck konstant gehalten. Die verbliebene maximale freie Weglänge bei diesen Parametern wurde auf 2.3 cm abgeschätzt. Am Ende des Abbremsungsprozesses lagern sich die Spaltprodukte schließlich an die KCl-Aerosole an und können aus der Targetkammer abtransportiert werden. Abbildung 3.3 zeigt eine technische Zeichnung der am TRIGA Mainz eingesetzten Targetkammer.

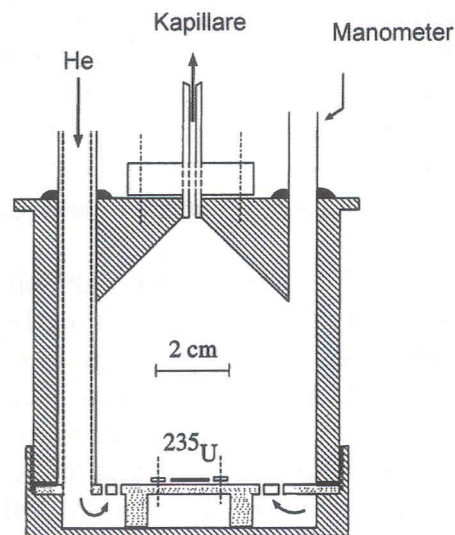


Abbildung 3.3: Technische Zeichnung der am TRIGA Mainz eingesetzten Targetkammer mit Gasjeteingang (He), Gasjetausgang (Kapillare) und Kammerdruck-Kontrolle (Manometer).

Der Transport der Aktivität von der Kammer zur Chemieapparatur erfolgt mittels einer 6-10 m langen Kapillare (Material PE, PP oder Teflon). Zur Vermeidung von Transportverlusten muss ständig eine laminare Strömung in der Kapillare gewährleistet sein. Daher dürfen ver-

wendete Weichen, mit denen der Gasjet zu verschiedenen Stationen der Apparatur geleitet werden kann, keine Verengungen bzw. Verbreiterungen im Querschnitt und keine Biegungen aufweisen. Im verwendeten System kamen zwei gasdichte, drehbare Weichen zum Einsatz. Mit ihrer Hilfe kann der Gasjet zunächst zwischen den Teilzweigen "Chemieapparatur" und "DirectCatch / Waste" umgeschaltet werden. Im "DirectCatch / Waste"-Zweig gibt es dann eine zweite Auftrennung, wobei sowohl "DirectCatch" als auch "Waste" über ein Vakuumsystem in die Ringleitung des Reaktors abgeführt werden, welche ebenfalls einen leichten Unterdruck liefert. Mit Hilfe der DirectCatch-Einheit werden über ein Glasfaserfilter die Aerosole vollständig aus dem Gasstrom entfernt und somit kann die anhaftende Aktivität als 100%-Wert für die Bestimmung der Ausbeute des Gesamtsystems herangezogen werden.

### 3.1.2 ALOHA und die 3-Säulen-Technik (MCT)

Die mittels des in Kapitel 3.1.1 beschriebenen He/KCl-Gasjets sehr schnell angelieferten Produkte der Kernreaktion sollen letztendlich in einer automatisierten Apparatur chemisch im wässrigen Milieu untersucht werden. Hierzu ist es notwendig, die KCl-Aerosole vom Transportgas zu befreien und in einer wässrigen Lösung aufzunehmen. Das Problem bei dieser Aufgabe besteht darin, die winzigen Aerosole (100-250 nm Durchmesser, bei rund  $10^7$  Teilchen pro  $\text{cm}^3$  [Guenther93]) aus einem Strom von 2-3 l/min Helium in eine Lösung zu überführen, die mit 1-2 ml/min gepumpt wird. Als Strategie für die Lösung dieses Problems bieten sich zwei Wege an:

1. Entgaserprinzip
2. Impaktionsprinzip

Beide Techniken wurden am TRIGA-Reaktor Mainz bereits getestet und erfolgreich eingesetzt [Kronenberg01].

Bei der Entgaser-Technik wird der ankommende Gasjet sowie das gewählte Lösungsmittel zusammen in ein Röhrchen versprüht, in welchem sich ein handelsüblicher Polyamidfaserstoff befinden. An dessen Oberfläche findet eine gute Vermischung mit ausreichend kurzen Kontaktzeiten ( $<2$  s) statt und es werden Ausbeuten des Transfers vom Jet in die Lösung von 80% erreicht. Der Nachteil des Entgasersystems liegt aber in der anschließenden Kopplung mittels Pumpen an die Chemieapparatur. Die gelösten Reaktionsprodukte sammeln sich in einem Sumpf des Entgasers und werden von dort kontinuierlich abgepumpt. A.Kronenberg konnte zeigen, dass es größenordnungsmäßig 60 s dauert, bis der größte Teil der aufgelösten Aktivität die Chemieapparatur erreicht hat [Kronenberg01]. Diese lange Verweildauer im Sumpf des Entgasers spricht eindeutig gegen die Verwendung eines solchen Systems bei einem Transaktinidenexperiment mit einem 7.4 s-Seaborgium Isotop.

Beim Impaktionsprinzip nutzt man die Abscheidung aufgrund der Massenträgheit der Aerosolpartikel bei der Expansion des Gasjets ins Vakuum aus. Hierzu wird das Jetgas durch eine Düse in eine Kammer geleitet, die auf 5mbar Restgasdruck evakuiert ist. Beim passieren der Düse erhöht sich die Fließgeschwindigkeit des Gases und somit auch der Aerosolpartikel. Die leichten Gasatome werden von der Vakuumpumpe sehr schnell abgezogen, während die schweren Aerosole der Trägheitsbewegung folgend an einer der Düse gegenüberliegenden Wand abgelagert werden.

Physikalisch lässt sich die Impaktion bzw. Trägheitsabscheidung mit zwei wichtigen Größen beschreiben, der Stokeszahl und der Reynoldszahl [Hinds82]. Diese sind jeweils für bestimmte Partikel und Gase bei unterschiedlichen Flüssen neu zu bestimmen. Die Reynoldszahl beschreibt ein Verhältnis zwischen den Trägheitskräften und den Reibungskräften, die auf ein bestimmtes Gaselement einwirken. In diese Zahl gehen Parameter des Gases wie Dichte, Geschwindigkeit und Viskosität und Parameter der Kapillare/Düse wie der Durchmesser ein. Die Stokeszahl ( $Stk$ ) eines Aerosolpartikels bestimmt sich über das Verhältnis aus der Stoppdistanz des Partikels am Ausgang der Düse zum Düsendurchmesser [Guenther97]:

$$Stk = \frac{\rho_p \cdot D_p \cdot U \cdot C}{9 \cdot \eta \cdot D_j}. \quad (3.1)$$

Hier sind  $\rho_p$  die Partikeldichte,  $D_p$  der Durchmesser der Partikel,  $U$  die Partikelgeschwindigkeit am Ausgang der Düse,  $C$  die Reibungskorrektur nach Cunningham,  $\eta$  die Viskosität des Gases und  $D_j$  der Durchmesser der Düse.

Unter speziellen Annahmen kann man aus der Stokeszahl eine Sammeleffizienz ( $E$ ) nach der folgenden Gleichung bestimmen [Hinds82]:

$$E = \frac{\pi}{2} \cdot Stk. \quad (3.2)$$

Da der Unterdruck in der Impaktionskammer einen wesentlichen Einfluss auf die freie Weglänge der Partikel hat und auch die "Konstanten" in Gleichung 3.1 noch weitere Abhängigkeiten aufweisen, ist die geschilderte Betrachtung nur als erster Ansatzpunkt zu werten. Die Gleichungen zeigen aber eindeutig eine starke Abhängigkeit der Effizienz des Systems von den gut einstellbaren Parametern Gasfluss und Düsendurchmesser. Für Partikelgrößen von 100 nm hat R. Günther bei einem Heliumfluss von 2 l/min und einem Düsendurchmesser von 0.3mm abgeschätzt, dass ein Druck von wenigen mbar für eine hohe Effizienz der Impaktion ausreichend ist [Guenther97]. Beim verwendeten System, das zuvor beschrieben wurde, kann mit dem Anlegen eines Jetgasdrucks von 1 bar mit maximal 3.7 l/min ein ausreichend hoher Heliumfluss erreicht werden.

Die für die Impaktion der Gasjetaerosole verwendete Kammer entspricht dem in Abbildung 3.4 dargestellten Schema. Die kleine Kammer mit einem Volumen von weniger als 50 cm<sup>3</sup>

kann bereits mit einer starken Öldiffusionspumpe, besser jedoch mit einer Rootspumpe im Gasjetbetrieb evakuiert werden. Ohne den Gasfluss des Jets werden Drücke von kleiner 1mbar erreicht, bei einem Fluss an Helium von 2-3 l/min sind immer noch Drücke bis zu 2mbar erreichbar. Der Gasjet wird hierbei senkrecht von oben in die Kammer geführt, so dass die Aerosole nach unten in eine Sammelmulde fliegen können. Nach einer vorgewählten Sammelzeit wird diese Mulde im laufenden Betrieb aus der Vakuumkammer herausrotiert und durch eine saubere und trockene Mulde ersetzt. Dies ermöglicht eine diskontinuierliche Arbeitsweise ohne jedoch die Vakuumkammer zwischen den einzelnen Sammelzeiten belüften und somit den Gasjet unterbrechen zu müssen. Als Düse kamen einfache 100  $\mu$ l Eppendorf-Pipettenspitzen mit einem Innendurchmesser der Düsenöffnung von 0.3 mm zum Einsatz. Diese Spitzen wurden auf eine konisch abgedrehte Stahlkapillare aufgeklebt, was zu einer äußerst stabilen und gut handhabbaren Konstruktion führte. A.Kronenberg konnte zeigen, dass die Form und Tiefe der Sammelmulde keinen Einfluss auf die Ausbeute der abgeschiedenen Aerosolpartikel hat. Es wurde jedoch gleichzeitig festgestellt, dass bei einem Vakuum von 5mbar der Abstand zwischen Düse und Sammelmuldenboden nicht größer als 1mm sein sollte, da anderenfalls die Sammelausbeute schlechter wurde [Kronenberg01].

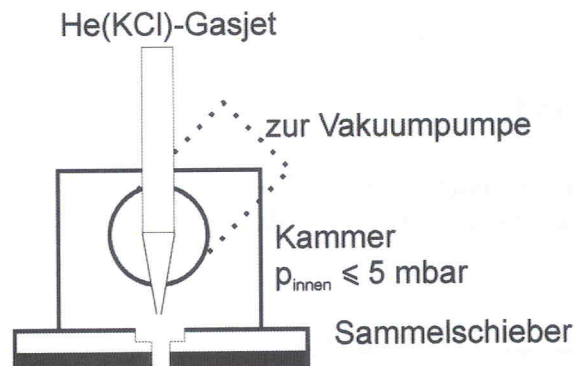


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Impaktionsprinzips, wie es im Sammelkopf von ALOHA realisiert ist.

Weitere Parameter, die einen Einfluss auf die Abscheideausbeute der Aerosolpartikel haben, sind die Sammelzeit und der Druck in der Impaktionskammer [Kronenberg01]. So erfolgt, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, bei Sammelzeiten von mehr als 10 min eine merkliche Abweichung der gesammelten Aktivität vom erwarteten Verlauf. Dies ist auf ein "Wegblasen" von Teilen des nach 10 min doch bereits deutlich sichtbaren KCl-Flecks zurückführbar. Da aber bei keinem der durchgeführten Experimente mit Sammelzeiten von mehr als 10min gearbeitet wurde, entstanden hierdurch keine Probleme.

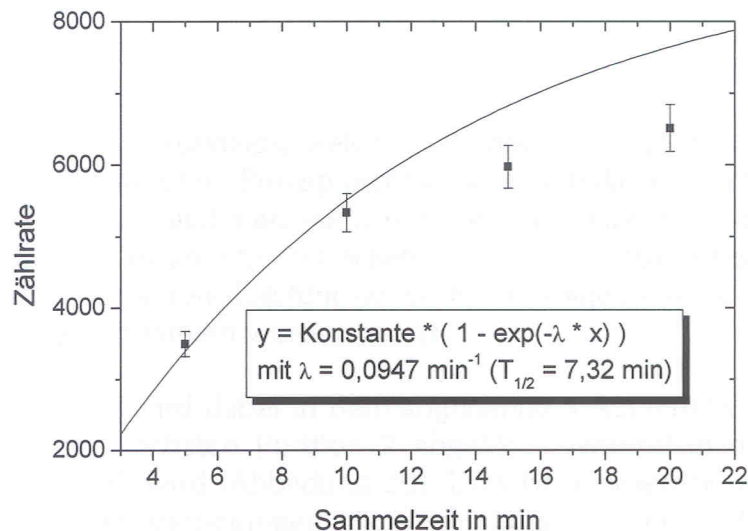


Abbildung 3.5: Abhängigkeit der durch Impaktion gesammelten Aktivität von der Sammelzeit. Die Kurve stellt die erwartete Aktivität dar und berücksichtigt auch Aktivitätsverluste durch den radioaktiven Zerfall [Kronenberg01].

Die Abhängigkeit der Sammelausbeute vom Druck in der Impaktionskammer ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Hierzu wurde die Ausbeute bei einem Druck von 5 mbar als 100%-Wert angenommen und die übrigen Messungen auf diesen Wert normiert. Es zeigt sich, dass im Druckbereich unter 10 mbar eine deutlich bessere Impaktionsausbeute erreicht wird, als bei höheren Drücken. Da aber in allen mit ALOHA (=Automated Liquid Online Heavy Element Apparatus) durchgeführten Experimenten immer Drücke von kleiner 5 mbar realisiert werden konnten, sind hierdurch ebenfalls keine Ausbeuteverluste aufgetreten.

In weiteren Untersuchungen zeigte A.Kronenberg auch, dass die Abscheidung in gewissem Rahmen vom Material abhängig ist, dass für die Sammelmulde verwendet wird. Hier ist harten Metallen (Titan, Edelstahl, Tantal) der Vorzug vor weicheren Kunststoffen (PCTFE, Kel-F) zu geben, da auf letzteren nur etwa 80-90% der angelieferten Aerosole abgeschieden werden [Kronenberg01]. Aufgrund der besonderen Beständigkeit gegenüber Lösungen mit Flußsäure wurde in dieser Arbeit daher auf Tantal als Material für die Abscheidung der Aerosole zurückgegriffen.

Die mit dem Gasjetsystem in der Impaktion vollständig abgeschiedene Aktivität muss zur Wiederauflösung aus dem Vakuum der Impaktionskammer herausgebracht werden. Somit ist mit dieser Methode kein kontinuierliches Verfahren möglich. Durch schnelle Sammel-/Auflösungsintervalle erreicht man aber eine Quasi-Kontinuität. Mit dem ALOHA-System wurde dies in Form einer rotierenden Scheibe realisiert, die in Abbildung 3.7 zu sehen ist.

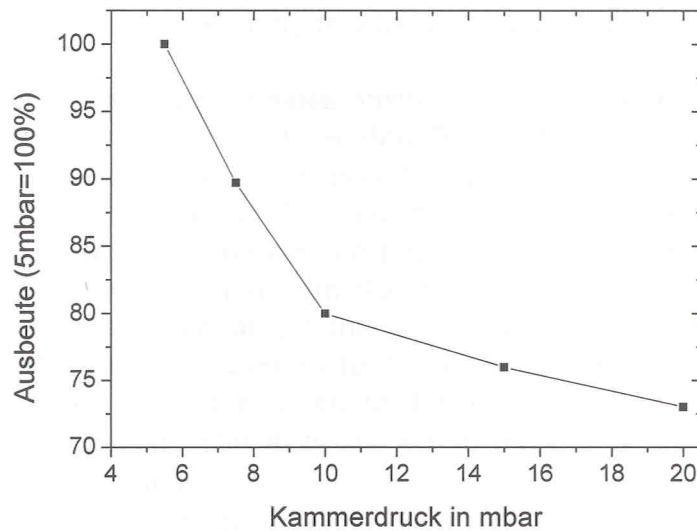


Abbildung 3.6: Abhängigkeit der durch Impaktion gesammelten Aktivität vom Druck in der Impaktionskammer. Die Werte wurden auf den 100%-Wert bei 5 mbar normiert [Kronenberg01].

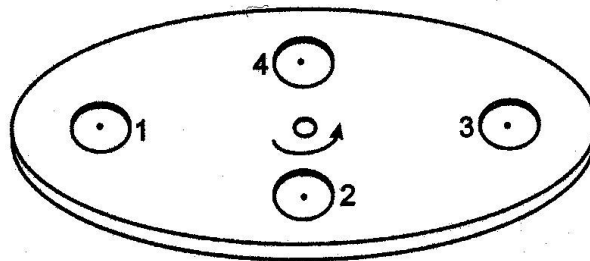


Abbildung 3.7: Scheibe des ALOHA-Systems mit der Sammelposition (1), der Elutions- bzw. Auflösungsposition (2), der Reinigungsposition (3) und der Trocknungsposition (4).

Hierbei wird die mit dem Gasjet angelieferte Aktivität in Position 1 durch Impaktion gesammelt. Nach einer vorgewählten Zeit wird die Scheibe um 90 Grad rotiert und die zuvor gesammelte Aktivität jetzt in Position 2 mit einem kontinuierlichen Strom des Elutionsmittel wieder aufgelöst. Gleichzeitig wird in einer sauberen Sammelmulde in Position 1 wieder neue Aktivität gesammelt. Nach einem weiteren Intervall wird die Scheibe wiederum rotiert. Die vorherige Position 2 wechselt dabei in Position 3 wo noch vorhandene Aktivität und vor allem Reste wässriger Lösung mit Hilfe von Aceton abgespült werden. Die nächste Rotation bringt die jetzt gespülte Sammelmulde in Position 4, wo mit einem Stickstoff- oder Pressluftstrom eine Trocknung der sauberen Sammelmulde erreicht wird. Diese Trocknung ist sehr wichtig, da jegliche Reste von wässriger Lösung bei der Überführung ins Vakuum

der Impaktionskammer spontan verdampfen und dabei gefrieren. Die gebildeten Eispartikel können sich an der Düse sammeln und diese dann sehr schnell verstopfen.

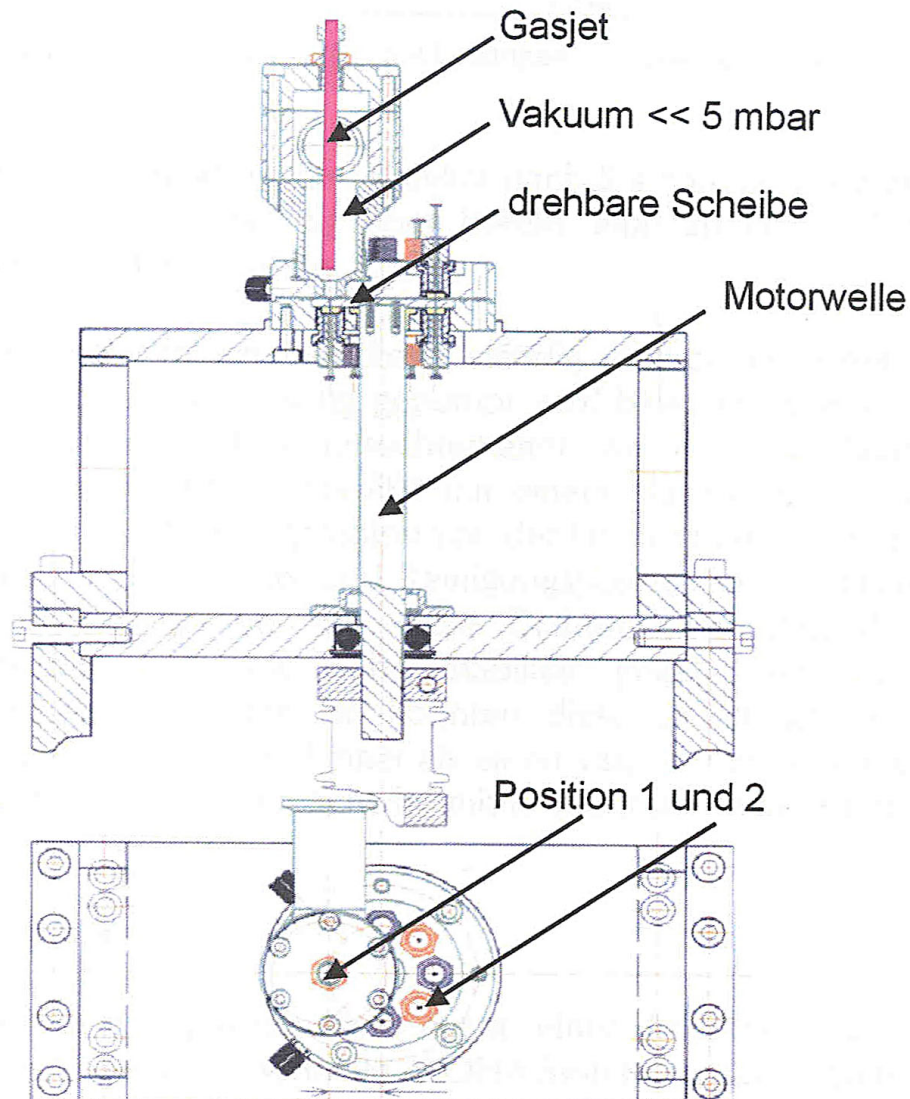


Abbildung 3.8: Technische Zeichnung des ALOHA-Systems (oben: Seitenansicht; unten: Draufsicht).

Das komplette ALOHA-System ist in Abbildung 3.8 in Form einer technischen Zeichnung zu sehen. Hierbei zeigt der obere Teil der Abbildung eine seitliche Ansicht auf der man den Antriebsmotor, die Welle und die Impaktionskammer des Gasjets gut erkennen kann. Der untere Teil der Abbildung zeigt dagegen die Sammelscheibe sehr gut, auf der die Aerosole zunächst gesammelt und später wieder aufgelöst werden. Diese Scheibe ist mit zwei

Haltebolzen und zwei Schrauben fest auf die Achse montiert. Wie bereits ausgeführt, wurde Tantal als Material für die Scheibe gewählt, da dieses eine sehr hohe Beständigkeit gegenüber den eingesetzten flusssäurehaltigen Lösungen aufweist. Die Scheibe wurde als Einzelanfertigung von der Firma COMETEC (Linsengericht) bezogen. Für den Antriebsmotor wurde ein kommerzielles Modell der Firma Bosch gewählt, welches über ein SPS-Modul sehr genau angesteuert werden kann. Mit dieser Kombination ist es möglich, die Sammelscheibe bis auf 0.1 mm genau zu positionieren. Über das Computerprogramm des SPS-Moduls lassen sich Parameter wie Positionierungswinkel, Pausenzeit, Positionierungsgeschwindigkeit und vieles weitere vorwählen und einstellen. Ein auf die SPS-Schnittstelle aufgesetztes Betriebsprogramm übernimmt im Routinebetrieb die Ansteuerung des ALOHA-Systems. Hierin können verschiedene Betriebsmodi vorgewählt werden:

- Wechsel nach vorwählbarer Pausenzeit
- Wechsel nach externem Triggersignal
- Wechsel auf nächste Position durch Mausklick.
- Wechsel auf ausgewählte Position durch Mausklick

Im normalen Experimentbetrieb wird gewöhnlich der Modus "Wechsel nach vorgewählter Pausenzeit" benutzt.

In Vorversuchen von A.Kronenberg, aber auch zur Vor- und Nachbereitung des Seaborgium-MCT Experiments (siehe Kapitel 3.4) im Rahmen dieser Arbeit, wurde das Sammel- und Auflöseverhalten von ALOHA getestet. Dazu wurden am TRIGA Mainz mit dem bereits beschriebenen U-235-Spalttarget Molybdänisotope erzeugt und mit Hilfe des KCl-Gasjets zur ALOHA transportiert. Dort wurden die Aerosole für 5min in der Sammelposition (1) gesammelt. Nach einer Rotation der Scheibe in die Elutionsposition (2) wurde für eine vorgewählte Zeit zwischen 2 und 32 s mit einem Fluss von 2 ml/min 0.1 M  $\text{HNO}_3/5 \cdot 10^{-3}$  M HF eluiert. Anschließend wurde die Scheibe nochmals weiterrotiert und für eine weitere Zeit durch eine saubere Sammelmulde eluiert. Insgesamt wurde mit einer Elutionszeit von 40 s gearbeitet, so dass eine vollständige Überführung der Aktivität aus der Kapillare unterhalb der Sammelposition in das zum Auffangen der Lösung verwendete Reagenzglas gewährleistet werden konnte. Die gesammelte Aktivität wurde anschließend mittels Gammaskopie bestimmt. Abbildung 3.9 zeigt die Elutionsausbeute in Abhängigkeit von der Elutionszeit durch die Sammelmulde, in welcher der KCl-Jet gesammelt wurde. Normiert wurden die Daten gegen einen DirectCatch mit entsprechender Geometrie.

Man erkennt, dass bei der kürzesten Sammelzeit von 2 s ca. 75% der Aktivität abgelöst werden. Bei einer Verdopplung der Zeit auf 4 s werden ca. 85% abgelöst und man erreicht

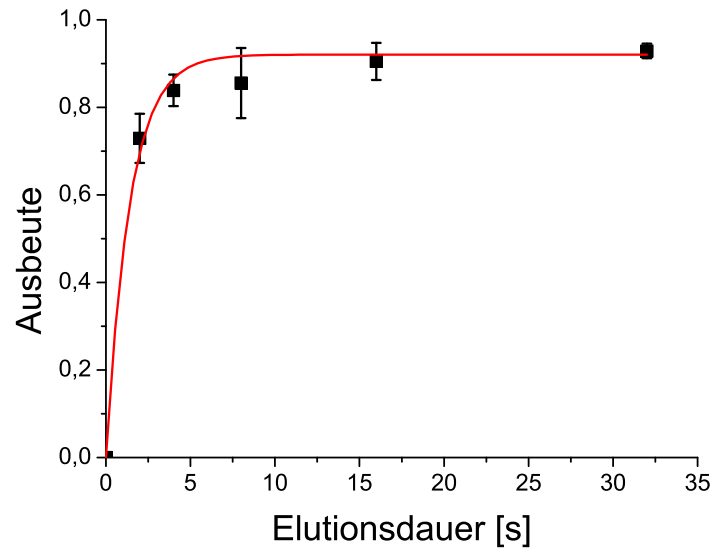


Abbildung 3.9: Elutionsausbeute des ALOHA-Systems für einen Fluss von 2 ml/min 0.1 M  $\text{HNO}_3/5 \cdot 10^{-3}$  M HF bei verschiedenen Elutionszeiten.

bereits annähernd die maximal mögliche Ausbeute. Diese ist spätestens bei einer Sammelzeit von 8 s mit ca.90-95% Auflösungsausbeute erreicht. Dies entspricht auch den Ergebnissen, die A.Kronenberg beschreibt [Kronenberg01]. Er fand Werte von 83% für 2 s und 95% für 5 s Elutionszeit bei einem Lösungsmittel unter Raumtemperatur. Bei einer sehr kurzen Elutionszeit von 1 s konnte er nur 59% auflösen, wobei dieser Wert durch ein heißes Elutionsmittel bei 85 °C auf 73% gesteigert werden konnte. Bei allen anderen Elutionszeiten führte das erwärmte Lösungsmittel kaum zu einem Gewinn an Elutionsausbeute. Insgesamt kann festgehalten werden, dass mit dem ALOHA-System eine Möglichkeit besteht, sehr effektiv die Aerosole eines KCl-Gasjets zu sammeln und wieder in Lösung zu bringen. Dabei ist aber zu beachten, dass die Sammel-/Elutionszyklen nicht zu kurz gewählt werden. Der für das Seaborgium-MCT Experiment verwendete 2 s-Zyklus stellt sicherlich die untere Grenze der sinnvollen, quasi-kontinuierlichen Anwendung dar.

Bei derart kurzen Sammel-/Elutionszyklen werden an die Abdichtung der Elutionsposition, aber auch der Sammel- und Reinigungsposition große Anforderungen gestellt. Es muss vermieden werden, dass Elutionsmittel in großem Maße aus der Elutionsposition im System, also auf der kompletten Scheibe, verteilt wird und so auch die Vakuumbereiche der Impaktionskammer erreichen kann. Die Abdichtung der verschiedenen Positionen gelang mit speziellen Dichtringen aus FEP mit einem elastischen Silikonkern. Diese wurden in der Größe 7.65x1.78 mm für die Sammelposition und 5x1.6 mm für die Elutions-, die Reinigungs- und die Trocknungsposition von der Firma Dichtungstechnik Bensheim bezogen. Das Silikon hält

die Ringe ausreichend geschmeidig, während die FEP Ummantelung eine sehr hohe Stabilität gegen den Abrieb der Ringe während der Rotation der Scheibe gibt. Trotz der nur relativ dünnen Ummantelung und einer Taktfrequenz der Scheibe von 2 s, können die Dichtringe teilweise länger als 24 Stunden eingesetzt werden, bevor die komplette FEP-Schicht abgetragen ist und ein Austausch unumgänglich wird. Aufgrund der ständigen leichten Erschütterungen des Gesamtsystems bei der Rotation, müssen die verwendeten Fittings, welche die Dichtringe gegen die Sammelscheibe drücken, mit Hilfe von Kontermuttern befestigt werden. Durch diese beiden Maßnahmen erreicht man ein weitgehend stabil laufendes System, dass teilweise über viele Stunden problemlosen Betrieb gewährleistet.

### 3.1.3 Elektrochemische Zellen

Für die Arbeiten auf dem Gebiet der Elektrochemie wurden zwei Elektrochemische Zelle angefertigt. Zunächst wurde mit einer am Institut für Kernchemie für Routinearbeiten zur Verfügung stehenden Zelle gearbeitet. Diese Zelle besteht aus einem Fußteil aus Edelstahl, in welches ein inertes Oberteil aus PEEK eingeschraubt wird. Durch das Einschrauben des Oberteils wird die zuvor eingelegte Elektrode fixiert. Der Elektrolyt kann anschließen eingefüllt werden. Optional lässt sich die Zelle auch zur Elektrolyse nutzen indem man den Fußteil mit einer Spannungsquelle verbindet. Den zweiten Kontakt stellt man über eine Platinelektrode her, die in den Elektrolyten getaucht wird.

In Abbildung 3.10 ist diese Zelle schematisch dargestellt. Die weiteren geschwindigkeitserhöhenden Maßnahmen wie Rühren oder Arbeiten bei erhöhter Temperatur können bei dieser Zelle recht einfach bewerkstelligt werden. Ein großer Nachteil der Konstruktion besteht allerdings in der Tatsache, dass nur eine Seite der Elektrode in Kontakt mit dem Elektrolyten kommt und somit für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung steht.

Spontane elektrochemische Reaktionen in dieser Zelle starten mit dem Einfüllen des Elektrolyten nachdem die Elektrode bereits beim Zusammenbau der Apparatur fixiert wurde. Ein Abbruch der Reaktion wird durch starke Verdünnung des Elektrolyten mit Wasser oder durch Ausschütten des Elektrolyten und anschließendes Spülen mit Wasser erreicht. Dies ist nötig, da kein unmittelbares Entfernen der Elektrode möglich ist.

Für die weiteren Arbeiten wurde daher eine neue Zelle konstruiert. Diese ermöglichte neben einfachem Einsetzen und Entfernen der Elektrode auch den Kontakt beider Elektrodenseiten mit dem Elektrolyten. Vor allem optimierte sie aber auch das in Kapitel 2.1.5 als sehr wichtig genannte Verhältnis von Elektrolytvolumen zu Elektrodenoberfläche. Die optimierte Zelle ist in den Abbildungen 3.11 und 3.12 gezeigt.

Diese Zelle besteht aus den elektrochemisch inertem Werkstoffen Kel-F (Grundkörper) und PEEK (Seitenwände). Der Grundkörper ist ein Sockel mit einem aufgesetzten Steg. In der Mitte des Stegs befindet sich eine Aussparung von 5 mm x 5 mm x 4 mm (Länge x Hö-

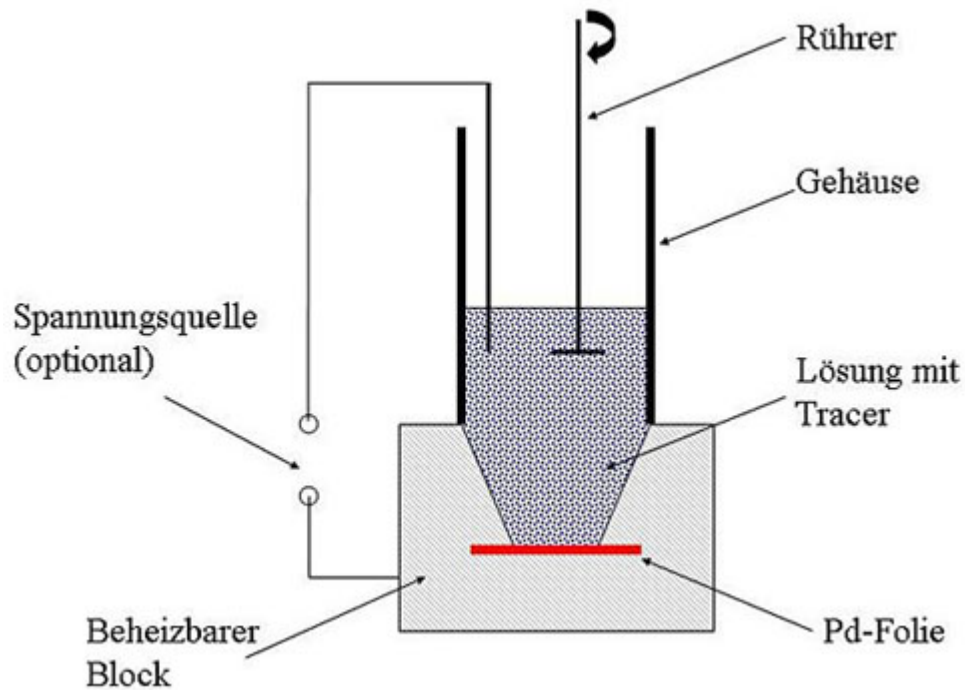


Abbildung 3.10: Einfache Elektrochemische Zelle mit der Möglichkeit zum Anschluss einer Spannungsquelle und somit zur Durchführung einer Elektrolyse.

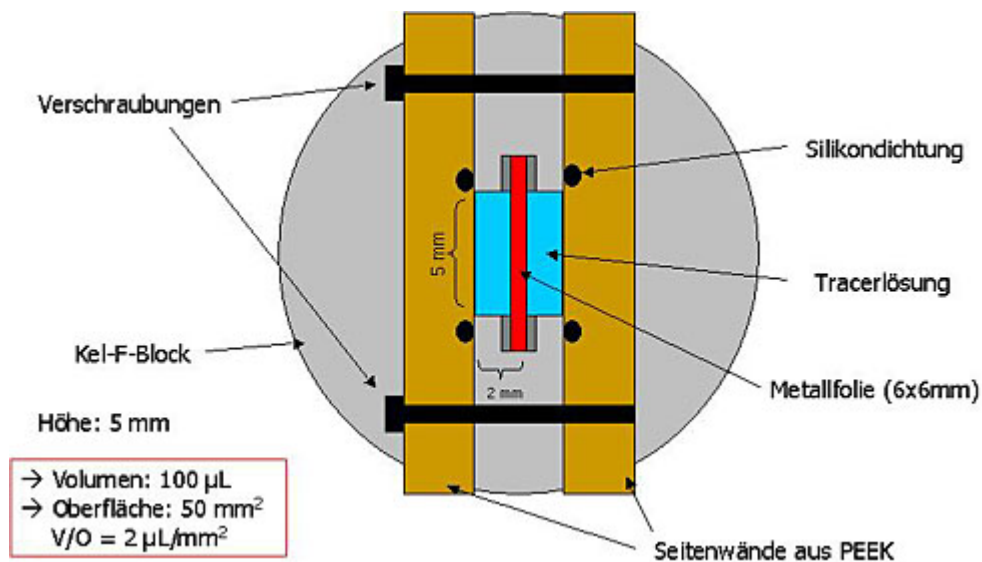


Abbildung 3.11: Optimierte Elektrochemische Zelle aus Kel-F und PEEK zur Durchführung spontaner elektrochemischer Abscheidungen.



Abbildung 3.12: Foto der optimierten elektrochemischen Zelle.

he x Breite), die den Reaktionsraum definiert. An den Enden des Reaktionsraumes sind die Stegwände nochmals mit 0.5 mm tiefen Einbuchtungen zur Aufnahme bzw. Halterung der Elektrodenplättchen versehen. Für den seitlichen Abschluss des Reaktionsraumes sorgen zwei Seitenwände, die mittels Schrauben links und rechts am Steg befestigt werden. Für die Abdichtung der Seitenwände sorgen Silikondichtungen. Durch die einfache Verschraubung kann der Aufbau leicht zerlegt und gereinigt werden.

Der gesamte Reaktionsraum hat ein Volumen von  $100 \mu\text{l}$  auf und wird durch die eingesetzte Elektrode in zwei Teile unterteilt. Somit wird die Elektrode auf jeder Seite mit dem eingefüllter Elektrolyten benetzt. Als reaktive Oberfläche für die Elektrode ergibt sich  $2 \times 25 \text{ mm}^2$  und mit besagtem Elektrolytvolumen von  $100 \mu\text{l}$  erhält man ein Volumen zu Oberflächen Verhältnis von  $2 \mu\text{l}/\text{mm}^2$ .

Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kann diese Zelle in einem Wasserbad erhitzt werden. Weiterhin kann die Zelle zur Erhöhung der Konvektion des Elektrolyten in ein Ultraschallbad gegeben werden.

Die Durchführung spontaner elektrochemischer Reaktion in dieser Zelle startet mit dem Einsetzen der Elektrode in den Reaktionsraum, nachdem zuvor bereits der Elektrolyt eingefüllt wurde. Ein Reaktionsabbruch ist durch herausziehen und anschließendes Abspülen der Elektrode zu erreichen. Alle vorgestellten Versuche zur spontanen Abscheidung von Polonium wurden mit dieser Zelle durchgeführt.

### 3.1.4 Überblick über die verwendeten Nuklide

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten kamen verschiedene Radiotracer zum Einsatz. Einige davon wurden aus kommerziellen Quellen bezogen, andere durch Kernreaktion am TRIGA Mainz und eventuell folgenden chemischen Aufarbeitungen selbst hergestellt. Die folgende Tabelle 3.1.4 gibt eine Übersicht der eingesetzten Tracer, ihrer Halbwertszeiten und wichtigsten Zerfallsenergien sowie ihrer Bezugsquellen. Die kommerziell bezogenen Tracer lagen immer in Lösung vor. Diese Lösungen wurden entweder ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. In einigen Fällen wurde durch Abrauchen mit einem anderen Lösungsmittel eine Überführung in ein neues Elektrolytsystem erreicht.

Isotop	Halbwertszeit	wichtigste Zerfallsenergie	Bezugsquelle/ Produktion
Am-241	432.2 a	$E_{\alpha}=5.486$ MeV	kommerziell, Isotopenmagazin IKCMz
Ba-133	10.5 a	$E_{\gamma}=356$ keV	kommerziell, Isotopenmagazin IKCMz
Bi-207	31.55 a	$E_{\gamma}=570$ keV	kommerziell, Isotopenmagazin IKCMz
Cf-249	350.6 a	$E_{\alpha}=5.812$ MeV	kommerziell, Isotopenmagazin IKCMz
Cf-250	13.08 a	$E_{\alpha}=6.030$ MeV	
Cf-251	898 a	$E_{\alpha}=5.679$ MeV	
Cf-252	2.645 a	$E_{\alpha}=6.118$ MeV	
Eu-152	13.33 a	$E_{\gamma}=122$ keV	kommerziell, Isotopenmagazin IKCMz
Hg-203	46.59 d	$E_{\beta}=0.2$ MeV	kommerziell, Isotopenmagazin IKCMz
Lu-177	6.71 d	$E_{\gamma}=208$ keV	$^{nat}\text{Lu}(n, \gamma)$ , TRIGA Mainz
Mo-99	66 h	$E_{\gamma}=740$ keV	$^{nat}\text{Mo}(n, \gamma)$ -Reaktion, TRIGA Mainz
Po-210	138.38 d	$E_{\alpha}=5.304$ MeV	$^{209}\text{Bi}(n, \gamma)^{210}\text{Bi}$ -Reaktion, TRIGA Mainz, $^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} + \beta^{-}$ , chem. Aufarbeitung
W-187	23.72 h	$E_{\gamma}=686$ keV	$^{nat}\text{W}(n, \gamma)$ -Reaktion, TRIGA Mainz

Tabelle 3.1: Tabelle der in dieser Arbeit verwendeten Radiotracer inkl. einiger charakteristischer Größen nach [Pfennig95].

Für die am TRIGA Mainz erzeugten Tracer wird in der Folge die jeweilige Probenpräparation und, falls erforderlich, die chemische Aufarbeitung beschrieben.

#### 3.1.4.1 Lutetium-177

Lutetium stand als Salz in Form von  $\text{LuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ( $M=389.42$  g/mol) zur Verfügung. Dieses wurde in 0.1 M HCl gelöst und im Bestrahlungskarussell des TRIGA Mainz für 12 Stunden bestrahlt. Das aus der HCl gebildete radioaktive Chlor störte bei den Versuchen nicht bzw. war im Falle des kurzlebigen Isotops Cl-38 ( $T_{1/2}=37.18$  min) nach einer Abklingzeit von 15 Stunden (über Nacht) bereits zerfallen. Die bestrahlte Lösung wurde mit 0.1 M HCl auf ein für die Versuche sinnvolles Maß verdünnt und ohne weitere Behandlung eingesetzt.

### 3.1.4.2 Molybdän-99

Zur Herstellung des Mo-99 Tracers wurde das Ammoniummolybdat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ( $M=1235.86 \text{ g/mol}$ ) in  $0.1 \text{ M HNO}_3$  gelöst und im Bestrahlungskarussell des TRIGA Mainz für 12 Stunden bestrahlt. Aktivierungsprodukte aus dem Lösungsmittel störten nicht, da diese recht kurzlebig sind und bereits bei Entnahme der Bestrahlungskapsel nach einer Abklingzeit von 15 Stunden (über Nacht) aus dem Reaktor zerfallen waren. Nach einer Verdünnung der Bestrahlungslösung mit  $0.1 \text{ M HNO}_3$  konnte der Tracer ohne weitere Behandlung eingesetzt werden.

### 3.1.4.3 Polonium-210

Nach Vorschriften von L.Herforth [Herforth86] und J.Korkisch [Korkisch89] kann trägerfreies Polonium-210 mittels Ionenaustauschchromatographie aus am Reaktor bestrahltem, natürlichem Bismuth hergestellt werden. Hierzu müssen die in der Literatur verwendeten Anionenaustauscher Amberlit XE98 oder Wofatit SbU durch entsprechend vorhandene Austauscher ersetzt werden. Bei diesen Versuchen kam der Austauscher Biorad AG MP-1 (100-200 mesh) zum Einsatz. Da sowohl die in der Literatur verwendeten, als auch der Ionenaustauscher von Biorad stark basische Eigenschaften aufweisen, wurde die sonstige Vorschrift beibehalten.

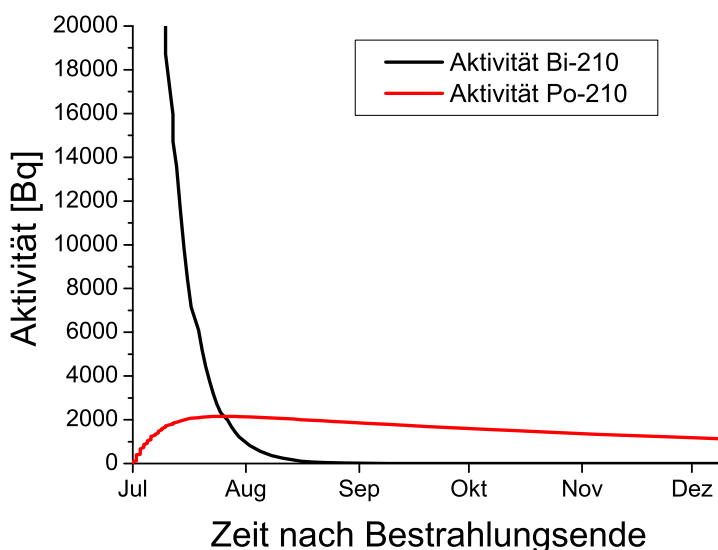


Abbildung 3.13: Errechneter Verlauf der Nachbildung von Po-210 aus dem Zerfall von Bi-210 anhand einer Bestrahlung vom 24.Juli 2003.

Zuerst wurde eine Probe natürliches Bismuth (Bi-209) im TRIGA Mainz bestrahlt. Das gebildete Bi-210 zerfällt durch  $\beta^-$ -Zerfall mit einer Halbwertszeit von 5 Tagen in das ebenfalls radioaktive Po-210. Nach etwa 10 Halbwertszeiten ist die Sättigungsaktivität des Po-210 erreicht (siehe Abbildung 3.13) und die Aufarbeitung kann durchgeführt werden. Hierzu wird die Probe in halbkonzentrierter  $\text{HNO}_3$  gelöst und anschließend mehrfach mit konzentrierter  $\text{HCl}$  (12 mol/l) abgeraucht. Die erhaltene  $\text{HCl}$ -saure Lösung aus Bismuth und Polonium wird auf die mit konzentrierter  $\text{HCl}$  vorkonditionierte Anionenaustauschersäule (d=13 mm, h=50 mm) aufgebracht. Zur Vereinfachung der Durchführung wurde eine am Institut für Kernchemie eingeführte Apparatur verwendet, wie sie in Abbildung 3.14 gezeigt ist.



Abbildung 3.14: Apparatur zur Trennung von Bi-210 und Po-210.

In einem ersten Elutionsschritt wird mittels konzentrierter  $\text{HCl}$  (100 ml, Flussrate 1.5 ml/min) die Bismuthfraktion eluiert ( $K_d=30$  ml/g) während das Polonium vom Austauscher zurückgehalten wird ( $K_d >103$  ml/g). Im zweiten Schritt wird dann das Polonium mittels halbkonzentrierter  $\text{HNO}_3$  (300 ml, Flussrate 1.5 ml/min) von der Säule eluiert. Zur Überprüfung der Trennleistung werden jeweils Fraktionen von 5ml gesammelt und mittels Flüssigszintillation untersucht. Abbildung 3.16 zeigt den Verlauf der Aktivität von Bismuth und Polonium in den einzelnen Fraktionen. Man sieht sehr gut, dass eine vollständige Trennung der beiden Elemente erreicht wird. Dies wird auch durch das in Abbildung 3.15 darge-

stellte Alpha-Spektrum deutlich, welches neben einer Kontamination auf dem Detektor nur die Linie des Po-210 bei  $E_\alpha=5.304$  MeV zeigt.

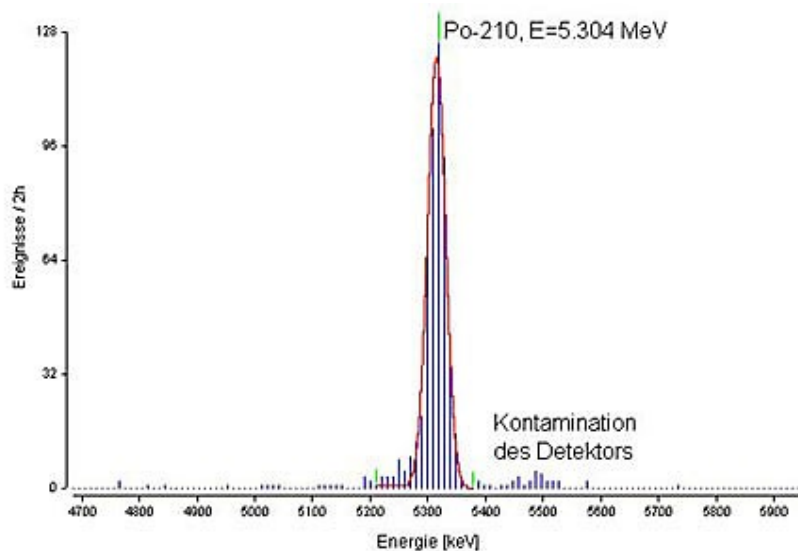


Abbildung 3.15: Alpha-Spektrum von Po-210.

Zur Verwendung des Poloniums in den elektrochemischen Untersuchungen, werden die entsprechenden Fraktionen vereinigt, eingedampft und im gewünschten Lösungsmittel aufgenommen.

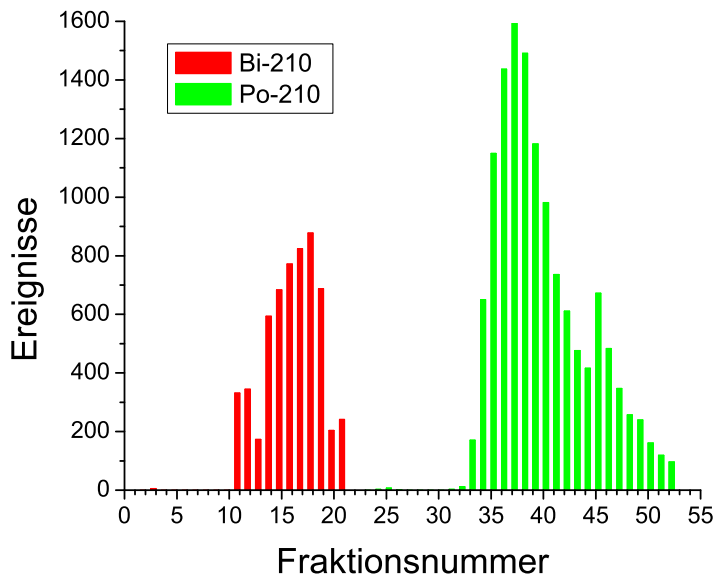


Abbildung 3.16: Trennung von Bi-210 und Po-210 an Biorad AG MP-1 (100-200 mesh).

#### 3.1.4.4 Wolfram-187

Das wasserunlösliche Ammoniumpolywolframat  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot x \text{H}_2\text{O}$  ( $M=3060.59$  g/mol) wurde zunächst in 1 M LiOH Lösung aufgelöst und anschließend mit Wasser verdünnt. Diese Lösung wurde für 6 Stunden im Bestrahlungskarussell des TRIGA Mainz bestrahlt und über Nacht (15 Stunden) abklingen gelassen. Die erhaltene Bestrahlungslösung konnte, nach entsprechender Verdünnung ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt werden. Das in der Kernreaktion  ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$  aus dem Lithium gebildete Tritium störte bei den Experimenten nicht.

## 3.2 Spontane elektrochemische Abscheidung von Radionucliden

Die elektrochemische Abscheidung von Radionucliden wird im Hinblick auf die chemische Untersuchung der superschweren Elemente zunehmend interessant. So sollen nach einer theoretischen Arbeit von Fricke et al. [Fricke75] die Elemente 112-115 den Charakter von Edelmetallen aufweisen. Da edle Metalle im allgemeinen sehr gut für elektrochemische Prozesse zugänglich sind und leicht an Metallelektroden abgeschieden werden können, erscheint dies ein Weg zu ihrer chemischen Charakterisierung zu sein. Wie schon im Kapitel 2.4.2 beschrieben, liegen bei Experimenten mit Transaktiniden und superschweren Elementen jeweils nur einzelne Atome zur Untersuchung der Eigenschaften vor. Dieser Tatsache muss auch in der theoretischen Beschreibung der beteiligten Prozesse Rechnung getragen werden. B.Eichler hat dies in einer Arbeit zur mikroskopischen Beschreibung der elektrochemischen Abscheidung getan, die in Kapitel 2.1.2 bereits vorgestellt wurde.

Die im Rahmen dieser Arbeit zur Thematik der spontanen elektrochemischen Abscheidung von Radionucliden auf Metallelektroden durchgeführten Arbeiten hatten daher zum Ziel, eine Verifizierung der theoretischen Ausarbeitung zu erreichen und eine gewisse Datengrundlage für spätere Arbeiten zu erstellen. Dabei wurde zunächst die Abscheidung von Quecksilber als dem Homologen von Element 112 untersucht. Anschließend wurde Bismuth (homolog zu Element 115) näher betrachtet bevor eine größere Reihe von Versuchen mit Polonium als dem Homologen von Element 116 durchgeführt wurde.

### 3.2.1 Erste Abscheidung von Quecksilber auf Gold und Palladium

Die Versuche zur Abscheidung von Quecksilber wurden mit kommerziell bezogenem Hg-203 durchgeführt. Zum Einsatz kam die in Abbildung 3.10 gezeigte Standardelektrolysezelle, wie sie auch für andere Zwecke am Institut für Kernchemie Verwendung findet. Die Bohrung am Boden des Oberteils, welche die Größe des Abscheideflecks vorgibt, hatte einen Durchmesser von 8mm. Demzufolge wurden Elektroden aus Gold- und Palladiumfolie mit einem Durchmesser von 9mm ausgestanzt, damit sie durch das Oberteil im Fußteil der Zelle fixiert werden können. Vor den jeweiligen Versuchen wurden die Elektroden zur Entfernung von anhaftenden Verunreinigungen für 30 min bei 80°C im Ultraschallbad mit 1 M Salzsäure behandelt. Anschließend wurden die Plättchen mit Millipore-Wasser abgespült und zur Entfernung von anhaftenden organischen Verunreinigungen für 60min mit Aceton behandelt. Die Lagerung der gereinigten Elektroden erfolgte in einem evakuierten Exsikkator.

Vor den Versuchen wurde das in HNO<sub>3</sub> vorliegende Quecksilber (Hg-203) durch mehrmaliges Abrauchen mit 0.1 M HBr in den entsprechenden Elektrolyten überführt. Aus der 10<sup>-9</sup> M

Hg-Stammlösung wurde eine Verdünnungsreihe bis  $10^{-12}$  M erstellt. Pro Versuch wurden jeweils  $500 \mu\text{l}$  Tracerlösung eingesetzt.

Bei den einzelnen Experimenten wurde zunächst die Elektrode eingesetzt, bevor das Elektrolysegefäß bei  $80^\circ\text{C}$  im Ultraschallbad vortemperiert wurde. Zum Reaktionsbeginn wurde die Tracerlösung in den Reaktionsraum einpipettiert und eine Stoppuhr gestartet. Als Reaktionszeit wurde für die ersten Versuche 15min gewählt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Lösung mit Millipore-Wasser verdünnt und anschließend ausgeschüttet. Die aus der Apparatur ausgebauten Elektroden wurden nochmals getrocknet und in einfache Gefäße für die Flüssigszintillationsspektroskopie (LSC) überführt. Nach Zugabe des LSC Cocktails wurde die abgeschiedene Menge des Hg-203 über dessen Beta-Zerfall bestimmt. Hierbei wurde berücksichtigt, dass die niederenergetischen Beta-Teilchen ( $200 \text{ keV}$ ) aus dem Zerfall des Hg-203 die Metallelektrode nicht durchdringen konnten und somit die Zähleffizienz nur bei 50% lag. Aus den Stammlösungen der Verdünnungsreihe wurden ebenfalls Aliquote entnommen und deren Gehalt mittels LSC bestimmt.

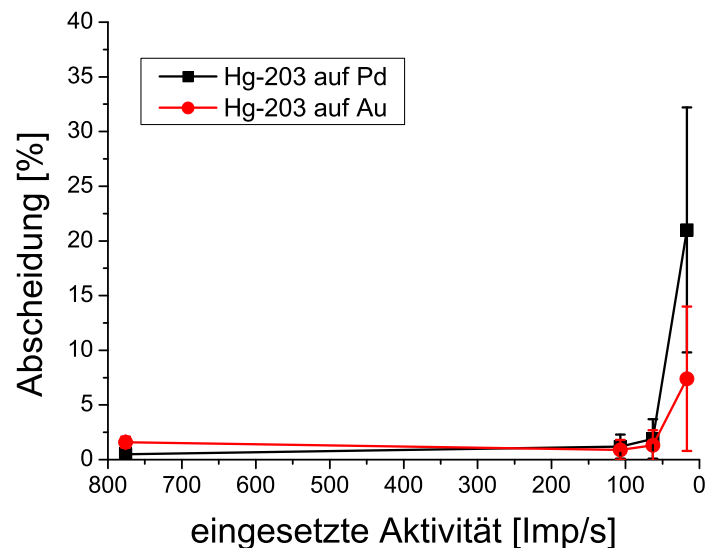


Abbildung 3.17: Abscheideausbeute von Hg-203 auf Au und Pd-Elektroden.

Abbildung 3.17 zeigt die Abscheideausbeute der Reaktion von Hg-203 mit Au und Pd-Elektroden (Au und Pd, Reinheit 99.9%, Firma Chempur). Bei einer Konzentration vom  $10^{-12}$  M oder 17 Imp/s war bereits die Nachweisgrenze der verwendeten LSC erreicht. Störend wirkte sich hierbei vor allem der Zerfall des natürlichen K-40 aus, so dass das Signal der Beta-Strahlung des Hg-203 nur noch schlecht vom Untergrund unterschieden werden konnte. Wie die Abbildung zeigt, findet eine spontane Abscheidung von Quecksilber auf den

beiden Elektrodenmaterialien Au und Pd praktisch nicht statt. Aufgrund von recht hohen  $E_{50\%}$ -Werten nach Eichler (0.835 V  $\text{Hg}^{2+}/\text{Au}$  und 1.23 V  $\text{Hg}^{2+}/\text{Pd}$ ) [Eichler00] hätte eine spontane Abscheidung durchaus erwartet werden können. Aufgrund der schwierigen Messung der niederenergetischen Beta-Strahlung des Hg-203 wurden weitere Versuche mit Quecksilber nicht unternommen. Stattdessen wurden die nächsten Versuche mit Bi-207 durchgeführt.

### 3.2.2 Abscheidung von Bismuth

Für die Abscheidung von Bismuth auf Au und Pd-Elektroden wurde zunächst ebenfalls die Elektrolysezelle mit 8 mm Bohrung eingesetzt. Als Elektrolytvolumen kamen wieder 500  $\mu\text{l}$  zum Einsatz. Die Elektroden dieser ersten Versuchsreihe wurden wiederum mit Salzsäure und Aceton vorbehandelt. Die variablen Parameter der Reihe waren neben der unterschiedlichen eingesetzten Aktivität an Bi-207, die Reaktionszeit, die bei 1 min, 5 min und 15 min lag. Weiterhin wurden HBr und HCl als Elektrolyte verwendet.

Vor den Versuchen wurde das in  $\text{HNO}_3$  vorliegende Bismuth (Bi-207) durch mehrmaliges Abrauchen mit 0.1 M HBr bzw. 0.1 M HCl in den entsprechenden Elektrolyten überführt. Die Stammlösung wurde ohne weitere Verdünnung eingesetzt. Unterschiedliche Konzentrationen wurden dadurch erreicht, dass in das Elektrolysegefäß jeweils ein Volumen des reinen Elektrolyten vorgelegt wurde und der Rest mit dem Bismuth-Tracer zupipettiert wurde. Gleichzeitig wurde die Stoppuhr zur Kontrolle der Reaktionszeit gestartet. Der Reaktionsabbruch geschah wiederum durch Verdünnen mit Millipore-Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen der Elektrode. Zur Bestimmung der Abscheideausbeute wurden die Metallelektroden mittels Gammaskopmetrie vermessen. Zur Auswertung wurde die 570 keV Linie des Bi-207 herangezogen.

Abbildung 3.18 zeigt vier Datensätze der durchgeführten Versuchsreihe. Links oben eine 5 min Abscheidung aus 0.1 M HBr, rechts oben eine 15 min Abscheidung aus 0.1 M HBr, links unten eine 1min Abscheidung aus 0.1 M HCl und rechts unten eine 15 min Abscheidung aus 0.1 M HCl. Aus keinem der Versuche kann ein eindeutiger Trend für besonders gute Abscheidebedingung abgeleitet werden. So scheint bei der Abscheidung aus HBr zwar eine Erhöhung der Ausbeute mit längeren Reaktionszeiten zu erreichen zu sein. Wie aber die beiden 15 min Abscheidungen bei der geringsten Aktivität (Peakfläche ca. 4000) zeigen, ist eine Reproduktion der Ausbeute von 40% in einem weiteren Versuch nicht mehr gelungen. Ein ähnliches Bild zeigt sich auch bei der langen (15 min) Abscheidung aus HCl. Hier treten ebenfalls Abscheideausbeuten zwischen 0 und 50% unter absolut identischen Versuchsbedingungen auf. Weitere Unklarheiten blieben auch bei der Variation der eingesetzten Aktivität bestehen, wie der Fall der 1min Abscheidung aus HCl mit einer erhöhten Ausbeute bei der mittleren Aktivität zeigt. Insgesamt lässt sich aus den in dieser Reihe gewonnenen Daten

### 3.2. SPONTANE ELEKTROCHEMISCHE ABSCHIEDUNG VON RADIOTRACERN 75

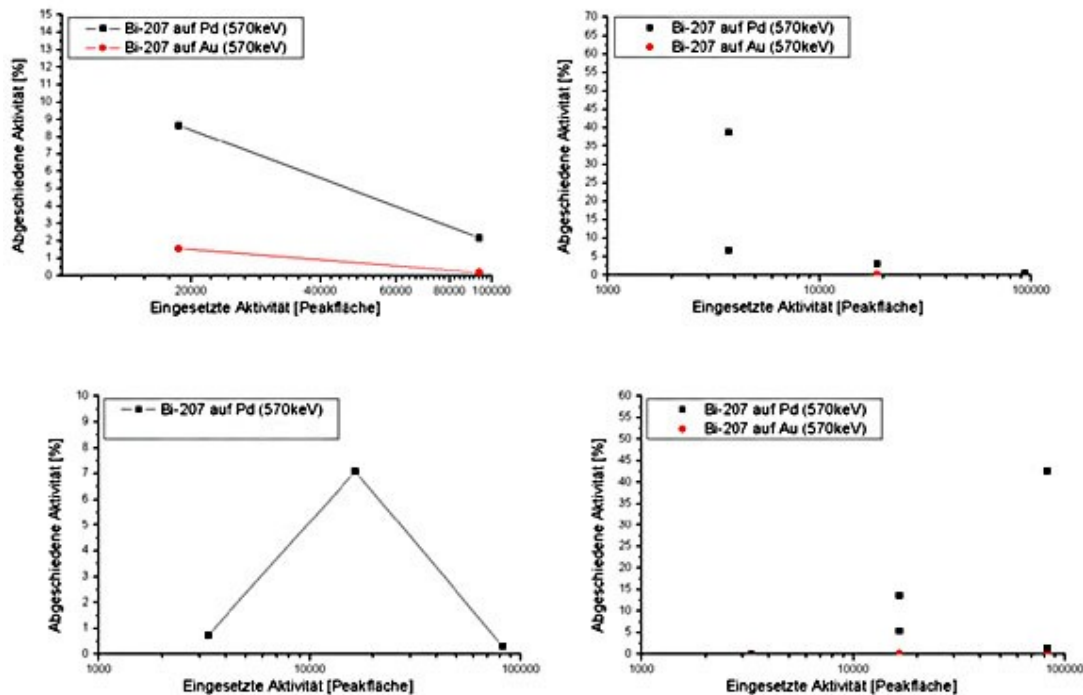


Abbildung 3.18: Abscheideausbeute von Bi-207 auf Au und Pd-Elektroden bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und Elektrolyten. Links oben: 5min Abscheidung, 0.1 M HBr; Rechts oben: 15 min Abscheidung, 0.1 M HBr; Links unten: 1 min Abscheidung, 0.1 M HCl; Rechts unten: 15 min Abscheidung, 0.1 M HCl.

keine Aussage zur spontanen Abscheidung von Bismuth ableiten. Es kann lediglich festgestellt werden, dass mit dieser Versuchsführung keine reproduzierbaren Ergebnisse gewonnen werden können.

Nach einer Diskussion mit B.Eichler wurde die extrem schlechte Reproduzierbarkeit der Abscheidungen auf eine Verunreinigung der Elektrodenoberfläche zurückgeführt [Eichler00a, Eichler01]. Diese müsste sich durch eine alternative Art der Elektrodenvorbereitung verbessern lassen. Zu diesem Zweck wurden für die folgenden Versuchsreihen die Elektroden auf zwei Arten vorbereitet:

- Ausglühen unter Inertgasatmosphäre (Helium)
- Ausglühen im Argon/Wasserstoffstrom
- Abätzen der Oberfläche in verdünnter Salpetersäure

Ein erster Versuch mit in Helium ausgeglühten Au und Pd-Elektroden wurde mit der Untersuchung des Einflusses von Salzzusätzen zum Elektrolyten kombiniert. Diese Zusätze sollen,

wie in Kapitel 2.1.6 ausgeführt, zu einer Verringerung der Hydratation führen und somit einen verbesserten Durchtritt der abzuscheidenden Metallionen durch die Doppelschicht ermöglichen.

Zum Ausglühen der Elektroden wurde ein Röhrenofen verwendet in den ein Quarzrohr eingesetzt werden kann. Der Ofen erlaubt eine Erwärmung des Quarzrohres auf über  $1000^{\circ}\text{C}$ , was für die Zwecke der Elektrodenpräparation ausreicht. Das Quarzrohr wurde mit einem Keramikschißchen, welches die Elektrodenplättchen enthielt, beschickt. Am einen Ende des Quarzrohres wurde anschließend über einen entsprechenden Druckminderer eine Heliumgasflasche angeschlossen, das andere Ende wurde mit der Abluftleitung verbunden. Somit war ein kontinuierlicher Gasstrom gewährleistet. Abbildung 3.19 zeigt ein Foto des geöffneten Ofens mit eingesetztem Quarzrohr.



Abbildung 3.19: Foto des zum Ausglühen der Elektroden verwendeten Ofens mit eingesetztem Quarzrohr.

Für die Durchführung der Abscheideversuche wurde zunächst eine Bi-207 Tracerlösung hergestellt, die in  $0.1\text{ M HBr}$  vorlag. Dieser wurde eine entsprechende Menge  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zugegeben, so dass die Lösung eine Salzkonzentration von  $1\text{ mol/l}$  aufwies. Mit der erhaltenen salzhaltigen Tracerlösung wurden jeweils  $15\text{ min}$  Abscheidungen mit  $500\ \mu\text{l}$  Tracer durchgeführt. Anschließend wurden die gleichen Abscheidungen mit einer salzfreien Tracerlösung wiederholt. Abbildung 3.20 zeigt auf der linken Seite die Ergebnisse ohne Salzzusatz und auf der rechten Seite die entsprechenden Daten mit Zusatz von  $1\text{ mol/l}$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Es ist zu erkennen, dass die Abscheidung von Bismuth auf Palladium mit einer deutlichen Ausbeute spontan abläuft, wohingegen sich auf Gold praktisch kein Bismuth wiederfinden

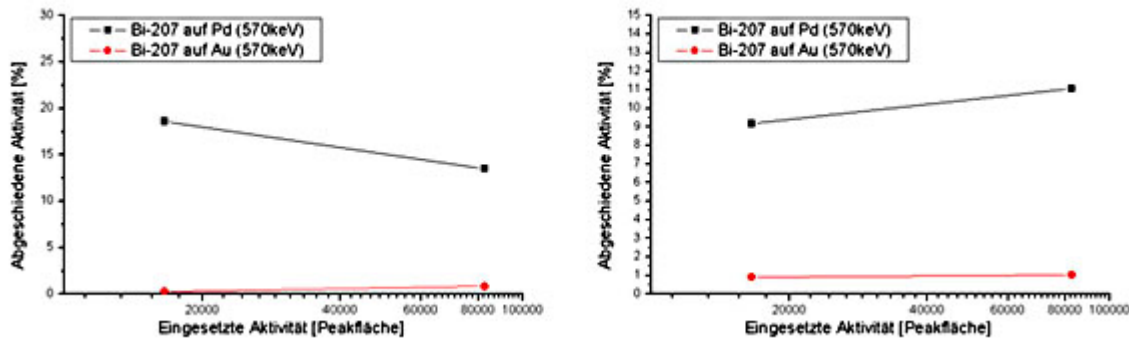


Abbildung 3.20: Abscheideausbeute von Bi-207 aus 0.1 M HBr auf Au und Pd-Elektroden bei 15 min Reaktionszeit. Links ohne Zusatz von Salzen und rechts unter Zusatz von 1 mol/l  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

lässt. Dies entspricht sehr gut den Vorhersagen von B.Eichler wonach die  $E_{50\%}$ -Werte für Bismuth auf Palladium bei 2.146 V und auf Gold nur bei 0.446 V liegen [Eichler00]. Bei dem sehr hohen Potential für Bi auf Pd scheint somit eine spontane Abscheidung möglich zu sein. Weiterhin zeigen die Daten in Abbildung 3.20 auch, dass mit der Vorbehandlung der Elektroden durch Ausglühen in einer Inertatmosphäre bereits eine deutlich bessere Reproduzierbarkeit erreicht wurde. Versuche von H.Hummrich zur Abscheidung von Blei auf verschiedenen Elektrodenmaterialien [Hummrich01] zeigten aber weiterhin keine befriedigende Reproduzierbarkeit in diesem Bereich. Daher wurden für die folgenden Experimente mit Bismuth die Elektroden im Argon/Wasserstoff-Strom (Ar 95%, H<sub>2</sub> 5%) ausgeglüht, was bereits im Falle der Blei-Experimente zu einem Erfolg geführt hatte [Hummrich01a].

Für den Einfluss von Salzzusätzen, im vorliegenden Fall von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , kann keine eindeutige Aussage getroffen werden. Es erscheint jedoch, dass der Zusatz im Falle der Abscheidung von Bi auf Pd eher zu einer Reduktion der Abscheideausbeute geführt hat. Wurden ohne Salzzusatz noch rund 20% der eingesetzten Aktivität auf den Elektroden gefunden, so waren es mit einem Salzzusatz nur noch 10 bis 15%. Weitere Versuche von H.Hummrich zu dieser potentiell geschwindigkeitserhöhenden Methode lieferten auch keine eindeutig positiven Ergebnisse. Vielmehr zeigte der Zusatz von NaCl und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  meist kaum einen Einfluss, während der Zusatz von Ascorbinsäure sogar zu einem deutlichen Verlust an Ausbeute führte [Hummrich01].

Mit einer Versuchsreihe zur spontanen Elektrodeposition von Bi-207 auf verschiedenen Elektrodenmaterialien wurden diese Experimente schließlich zu einem Abschluss gebracht. Diese Experimente sollten nochmals der Verifikation einer theoretischen Vorhersage von B.Eichler [Eichler00] dienen. Die im Rahmen dieser Serie benutzten Elektrodenmetalle Platin, Kupfer,

Silber, Titan, Palladium und Nickel wurden in Form von 6x6 mm großen Folien zunächst für 2 Stunden bei 400°C in einem Ar/H<sub>2</sub>-Gasstrom gegläht. Zur Entfernung von adsorbiertem Wasserstoff wurde während der Abkühlzeit von 60 Minuten Argon über die Elektroden geleitet. Für die Experimente wurde eine spezielle Elektrochemiezelle angefertigt wie sie in Kapitel 3.1.3 vorgestellt wurde (siehe Abbildung 3.11). Bei den Einzelversuchen wurde die Lösung von Bi-207 in 0.1 M HCl in der Zelle vorgelegt. Die Reaktionszeit startete mit Einbringen der Metallfolie in die Lösung. Am Ende der Reaktion wurde das Folienstück aus der Zelle entnommen und mit destilliertem Wasser abgespült. Alle Experimente wurden wiederum bei 80°C in einem Ultraschallbad durchgeführt, um die Oberflächenreaktionen während der Elektrodeposition zu beschleunigen. Nach Abtrocknen der Folien wurde diese zur Bestimmung der abgeschiedenen Bi-207 Aktivität mittels Gammaskopie vermessen. Die bei verschiedenen Reaktionszeiten (15 min, 10 min und 5 min) für die Metalle Pt, Cu, Ag, Ti, Pd und Ni ermittelten Abscheidungsrate sind in Abbildung 3.21 dargestellt.

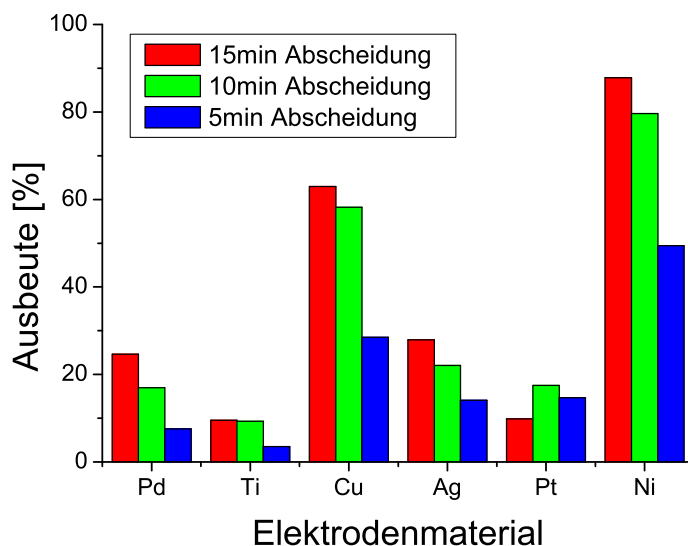


Abbildung 3.21: Abscheidungsausbeuten von Bi-207 auf verschiedenen Metallfolien bei variablen Reaktionszeiten.

Die Abbildung zeigt die zu erwartende Zunahme der Abscheidungsrate mit wachsender Reaktionszeit. Außerdem wird die bekannt gute Abscheidung von Bismuth auf Nickel deutlich [Helmkamp79, Ehinger86]. Eine herausragende Stellung von Pd und Pt als Elektrodenmaterial, wie sie aus der theoretischen Vorhersage erwartet wurde ( $E_{50\%}$ : Pd>Pt>Ni>Ag>Cu), konnte bei diesen Versuchen nicht gefunden werden. Diese Tatsache kann aber auf das ubiquitäre Vorkommen von Bismuth in der Natur zurückführbar sein [Kuczewski04]. Dieses inaktive Bismuth trägt zu einer zusätzlichen massiven Belegung der Elektrodenoberfläche

bei. Letztlich wird damit das wichtige Limit der Theorie, die Nullbedeckung, überschritten. Aus diesem Grund wurde im Folgenden eine weitere Experimentserie mit dem in der Natur nur in geringsten Mengen vorkommenden Element Polonium durchgeführt. Das Isotop Po-210 wurde dabei über den Beta-Zerfall des Bi-210 gewonnen, welches am Reaktor in der Reaktion  $^{209}\text{Bi}(n, \gamma)^{210}\text{Bi}$  zugänglich ist.

### 3.2.3 Abscheidung von Polonium

Erste Versuche mit den am Institut für Kernchemie verfügbaren Elektrodenmaterialien Ni, Ag und Cu zur Abscheidung von Po-210 aus 0.1 M HCl zeigten sehr schnell eine immer noch unbefriedigende Reproduzierbarkeit der Abscheideausbeuten selbst mit unter Wasserstoff ausgeglühten Elektroden. Wie in Abbildung 3.22 zu sehen ist, ist bei 5 min Reaktionszeit zwar eine deutliche spontane Abscheidung von Polonium erreichbar, diese qualitativ bessere Abscheidung an Kupfer kann allerdings bei 1min Reaktionszeit nicht bestätigt werden.

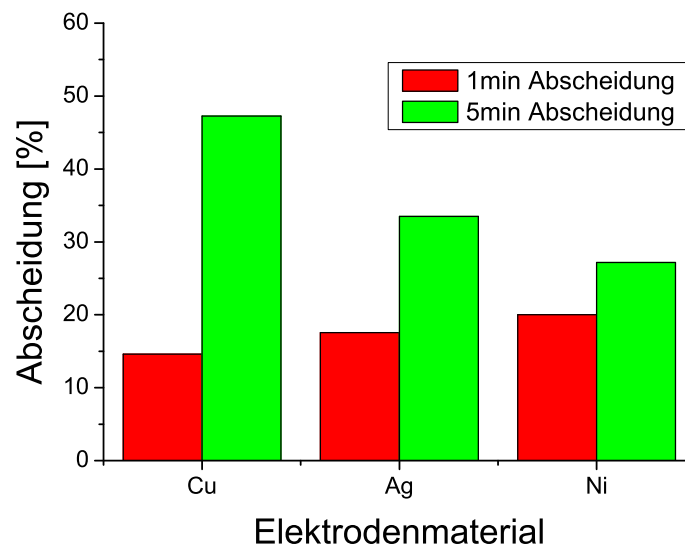


Abbildung 3.22: Abscheidung von Po-210 auf unter Wasserstoff geglühten Ni-, Ag- und Cu-Elektroden aus 0.1 M HCl bei 1min und 5min Reaktionszeit.

In weiteren Versuchen zeigten sich Schwankungsbreiten bei den Ausbeuten gleicher Versuchsreihen von mehr als 20%. Aus diesem Grund wurde eine weitere Alternative zur Oberflächenbehandlung der Elektroden gesucht. Als erste und einfachste Methode konnte einfaches Anätzen der Oberfläche in verdünnten Mineralsäuren (z.B. 0.1 M HNO<sub>3</sub>) erfolgreich angewandt werden.

Mit dieser Methode wurden in zwei weiteren Versuchsreihen die Ausbeuten der spontanen

Elektrodeposition von Polonium auf Cu- und Ag-Elektroden bestimmt. Die Lösungen von Po-210 in 0.1 M HCl bzw. 0.1 M HNO<sub>3</sub> wurden wie in Kapitel 3.1.4.3 beschrieben hergestellt und entweder in reiner Form oder als 1:1-Gemisch mit organischen Lösungsmitteln eingesetzt. Durch den Zusatz der Lösungsmittel wurde Einfluss auf die Viskosität der Lösung genommen, was, wie in Kapitel 2.1.6 vorgestellt, eine direkte Auswirkung auf die Abscheidegeschwindigkeit haben sollte.

Die Experimente mit reinen Lösungen zeigten eine Begünstigung der Abscheidung aus HCl-saurer Lösung im Vergleich zur salpetersauren Lösung. Wie in Abbildung 3.23 zu sehen, erreicht man aus 0.1 M HCl nach 5-minütiger Reaktion bereits eine vollständige Abscheidung, während bei gleicher Reaktionszeit aus einer 0.1 M HNO<sub>3</sub> Lösung nur knapp 50% des Poloniums spontan abgeschieden wurden, siehe Abbildung 3.24.

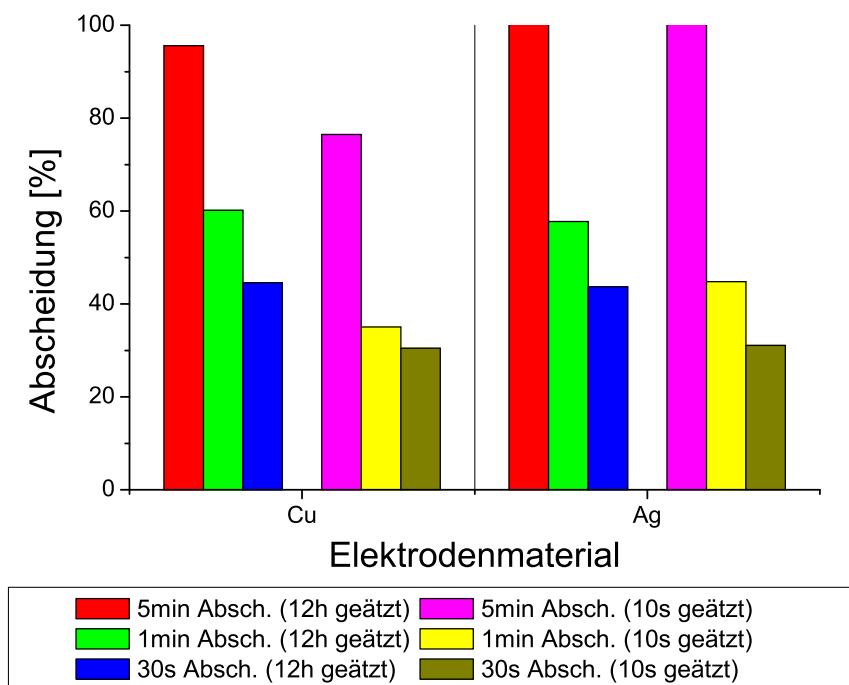


Abbildung 3.23: Abscheidung von Po-210 auf geätzten Ag- und Cu-Elektroden aus 0.1 M HCl.

Als qualitative Deutung dieser Beobachtung könnte die oxidierende Wirkung der Salpetersäure in Betracht gezogen werden. Diese behindert möglicherweise die zur Abscheidung nötige Reduktion der Poloniumionen und verlangsamt so die spontane Elektrodeposition aus salpetersaurer Lösung im Vergleich zur HCl-sauren Lösung.

Gleichzeitig zeigt Abbildung 3.23 noch den Einfluss der Ätzzeit der Elektroden auf die Abscheideausbeute. So ist bei kurzen Ätzzeiten von 10 Sekunden die Oberfläche zwar

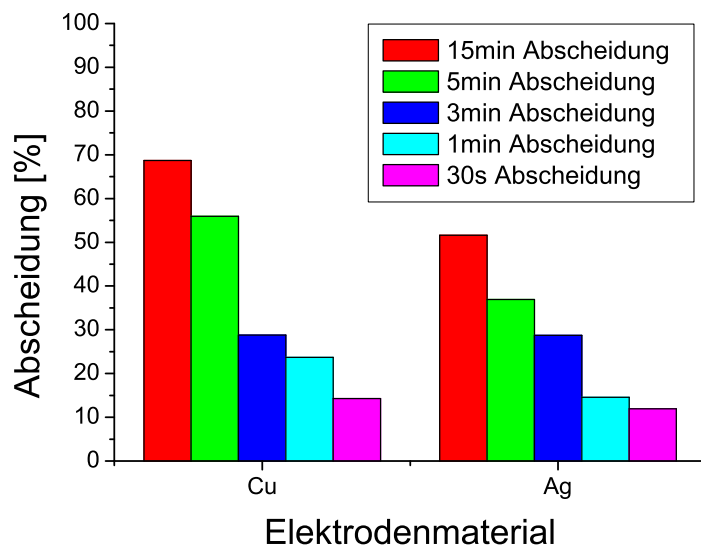


Abbildung 3.24: Abscheidung von Po-210 auf Ag und Cu aus 0.1 M HNO<sub>3</sub>.

optisch schon sauber, mikroskopisch scheint aber noch eine Verunreinigung vorzuliegen, die zu einer leichten Behinderung der Abscheidung führt. Dies wirkt sich jeweils in einem ca. 10%igen Verlust an Abscheideausbeute im Vergleich zu lange geätzten Elektroden (12 Stunden, über Nacht) aus. Für die folgenden Versuche wurden die Elektroden daher jeweils über Nacht in 0.1 M HNO<sub>3</sub> geätzt.

In der zweiten Versuchsreihe wurden die Polonium-Lösungen jeweils mit 50 Vol-% eines organischen Lösungsmittels gemischt und für 1 min mit der Elektrode kontaktiert. Aus Abbildung 3.25 kann man erkennen, dass die Lösungsmittelzusätze einen deutlichen Einfluss auf die Abscheideausbeuten haben. Während der Zusatz von Dioxan über eine Viskositätserhöhung die Abscheideausbeute deutlich verringert, führt der Zusatz des viskositätserniedrigenden Acetonitrils zu einer signifikanten Erhöhung der Ausbeute. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen von H.Hummrich [Hummrich03] wonach für die Zeit bis zur 50%igen Abscheidung eine direkte Proportionalität zur Viskosität besteht.

Als weitere Beobachtung kann aus den Versuchen mit Po-210 eine Bestätigung der theoretischen Vorhersagen von Eichler [Eichler00] abgeleitet werden. Gemäß den E<sub>50%</sub>-Werten würde man eine Begünstigung der Abscheidung in der Reihenfolge Cu ≥ Ag > Ni erwarten. Diese Abfolge konnte sowohl bei den Versuchen mit geglähten, als auch bei den Versuchen mit geätzten Elektroden beobachten werden (siehe Abbildungen 3.22 und 3.23). Versuche mit Pd- und Pt-Elektroden wurden nicht durchgeführt. Diese sollten aber eine vergleichbare

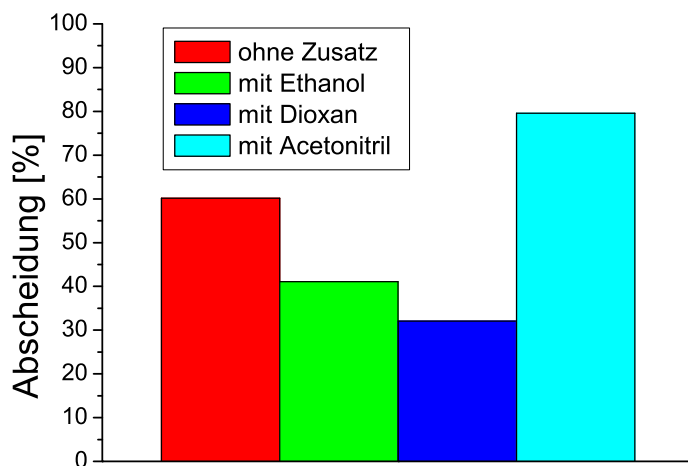


Abbildung 3.25: Ausbeuten bei 1min Abscheidung von Po-210 auf Cu aus 0.1 M HCl unter Zusatz verschiedener organischer Lösungsmitteln.

spontane Abscheidung von Polonium zeigen wie Tabelle 2.1.2 in Kapitel 2.1.2 zu entnehmen ist.

## 3.3 Elektroneneinfang im Nuklid Db-263 - Das neue Nuklid Rf-263

Zur Festigung der in Kapitel 2.4.4 angesprochenen Hinweise auf einen Elektroneneinfang des Nuklides Dubnium-263 ( $T_{1/2}=27$  s) [Kratz92] und zur Bestätigung der Existenz des Nuklides Rutherfordium-263, wurde vom 01. bis 04. Dezember 2000 eine Strahlzeit am Philips Cyclotron des Paul Scherrer Instituts (PSI) in Villigen (Schweiz) durchgeführt. Hierbei wurde in der Reaktion  $^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O}, 4n)$  das Isotop Db-263 produziert.

### 3.3.1 Durchführung des Experiments

Mit dem zur Verfügung gestellten  $^{18}\text{O}^{5+}$  Strahl, der einen Projekttilfluss von  $2.65 \cdot 10^{12} \pm 4.51 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  erreichte, wurde ein Berkelium-Target mit einer Flächenbelegung von  $478 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  bestrahlt. Im Target lag die Projektilenergie bei 93 MeV, was den Bedingungen des Experiments von 1993 glich [Gregorich94]. Mittels eines He/KCl-Gasjets wurde die produzierte Aktivität in einer 50 m langen Stahlkapillare mit 2mm Innendurchmesser bei einem Heliumfluss von 2 l/min zum Chemielabor transportiert. Zur Bestimmung der Gasjetausbeute war das Bk-Target mit einer Schicht von 80-100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  Terbium überzogen, das in der Reaktion mit dem  $^{18}\text{O}$ -Strahl verschiedene Tantalisotope bildet. Das Verhältnis der direkt hinter dem Target mit einer Catcherfolie gesammelten Ta-Aktivität zu der im Chemielabor durch Abscheidung der Gasjet-Aerosole auf einer Tantalronde gesammelten Aktivität liefert unmittelbar die Summe von Gasjet- und Abscheideausbeute. Diese Ausbeute wurde im Laufe des Experiments mehrfach bestimmt und lag im Mittel bei  $38 \pm 11\%$ .

Für die Separation des aus dem Elektroneneinfang von Db-263 gebildeten Rf-263 wurde eine zweistufige chemische Trennung durchgeführt. Dazu wurde jeweils für 15 min die im Gasjet angelieferte Aktivität auf Tantalronden gesammelt. Die gesammelte Aktivität wurde anschließend zweimal mit je 20  $\mu\text{l}$  ungepufferter  $\alpha$ -HIB gelöst. Diese enthielt einen Zr-88 Tracer, der sich, wie in Kapitel 2.4.4 beschrieben, chemisch wie das schwere Homologe Rf verhält und somit zur Bestimmung der chemischen Ausbeute geeignet ist. Als nächstes wurde die in  $\alpha$ -HIB gelöste Aktivität auf eine 3x50 mm große Säule gegeben, welche den Kationenaustauscher Dowex AG50Wx8 enthielt. Die gesamte Säule wurde dabei mit einem Thermostaten auf 50°C gehalten. Mit zweimal 500  $\mu\text{l}$  0.5 M  $\alpha$ -HIB wurden in einem ersten Schritt die Gruppe 4 Elemente, also das Rutherfordium, von der Säule eluiert. Das Eluat wurde in einem Zentrifugenglas aufgefangen und darin mit 3 ml konzentrierter HCl kontaktiert. Dies resultierte insgesamt in einer Lösung mit einer HCl-Konzentration von 9 mol/l, zu der im nächsten Schritt 20  $\mu\text{l}$  des Extraktionsmittels 20 vol% Tributylphosphat/Cyclohexan (TBP/Cyclohexan) gegeben wurden. Die beiden Phasen wurden anschließend durch Schüt-

teln für 20s gut durchmischt. Durch diese flüssig-flüssig Extraktion wurden die Tetrachloride der Gruppe 4 Elemente selektiv in die organische Phase überführt, während Gruppe 5 Elemente (Db) und Aktiniden (Fm) nicht extrahiert werden [Paulus99]. Nach einer Phasentrennung durch Zentrifugieren wurde die organische Phase abgetrennt und auf Tantalronden zur Trockne eingedampft. Diese Präparate wurden einer Messung auf Alpha- und Spontanspaltungsereignisse unterzogen und anschließend zur Bestimmung der chemischen Ausbeute über den Zr-88 Tracer gammaspektrometrisch ausgewertet. Insgesamt wurden während der Strahlzeit 228 Trennung mit einer durchschnittlichen chemischen Ausbeute von  $62\pm 15\%$  durchgeführt. Die für eine Trennung benötigte Zeit betrug dabei  $474\pm 59$  s. Die Messung der Alpha- und Spontanspaltungsereignisse erfolgte mit sechzehn  $450\text{ mm}^2$  PIPS (passivated implanted planar silicon) Detektoren. Dabei wurde aufgrund der 15-minütigen Sammelzeit alle 15 min eine neue Probe eingebracht, was für die Messzeit der einzelnen Proben eine Dauer von 240 min ergibt. Die Effizienz der verwendeten Detektoren beträgt für den Nachweis von Alphateilchen 30% und für die Spontanspaltung 60%.

### 3.3.2 Dekontaminationsfaktor der Trennung

In zahlreichen Vorversuchen mit Lanthaniden-Tracern wurde der verwendete Trennungsgang optimiert und sein Dekontaminationsfaktor für 3-wertige Metallionen (Gruppe 3, Actiniden) auf ca. 15000 bestimmt [Naehler00]. Im tatsächlichen Experiment wurde dieser anhand der detektierten Fermium-Alphaerfälle ebenfalls bestimmt. In den 228 durchgeführten Trennung konnten insgesamt 23 Alphaereignisse gemessen werden, die Energien aufwiesen, die den Fermiumisotopen 252 bis 256 zugeordnet werden konnten (6.9-7.2 MeV). Aus den gesamten Trennung fielen 3 heraus, die einen offensichtlichen Durchbruch von Fm durch die Chemie zeigten, da sie jeweils mehrere Alphaereignisse (insgesamt 14) im interessanten Energiebereich aufwiesen. Letztlich blieben 225 Trennung übrig, die zur Bestimmung des Dekontaminationsfaktors herangezogen werden konnten. In diesen 225 Trennung wurden 9 Fm-Alphaerfälle registriert, was jeweils 0.04 Ereignisse pro einzelner Trennung ergibt. Zum Vergleich wurden in zwei ungetrennten Proben (DirectCatch) insgesamt 718 Fm-Zerfälle gemessen, was 359 Ereignisse pro DirectCatch entspricht. Das Spektrum eines DirectCatches ist in Abbildung 3.26 zu sehen.

Der Dekontaminationsfaktor des Experiments ergibt sich somit zu:

$$\frac{Fermium_{DirectCatch}}{Fermium_{Trennung}} = \frac{359}{0.04} = 8975 \approx 9000 \quad (3.3)$$

Da es im Alphaspektrum (siehe Abbildung 3.27) keine Ereignisse bei 7.0 MeV (Fm-252, Fm-255) und bei 7.2 MeV (Fm-254) gibt und der vor der Strahlzeit bestimmte Dekontaminationsfaktor von 15000 in zahlreichen Testexperimenten bestätigt wurde, ist der Wert von

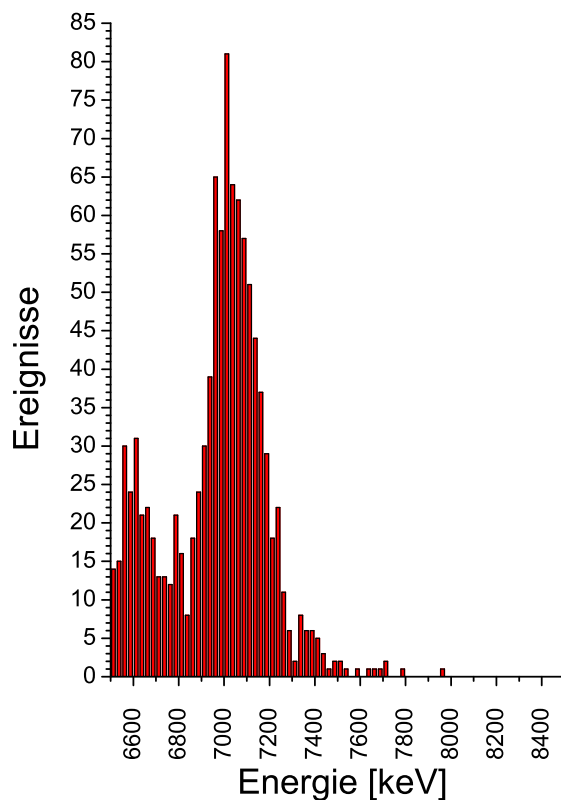


Abbildung 3.26: Alphaspektrum eines DirectCatches beim Db/Rf-Experiments.

9000 nur als unterer Grenzwert anzusehen.

### 3.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Das aus den Alphaspektren von 225 einzelnen Trennungen erhaltene Summenspektrum ist in Abbildung 3.27 zu sehen. Drei der insgesamt durchgeführten 228 Trennung wurden dabei nicht berücksichtigt, da sie offensichtlich eine Fermiumkontamination aufwiesen (siehe auch Kapitel 3.3.2).

Das Summenspektrum zeigt einen auffälligen Peak bei 7.678 MeV der dem Zerfall von Po-214 zugeordnet werden kann. Dieses tritt in der natürlichen Zerfallskette des Uran-238 auf und wurde auch im ersten Experiment zum Elektroneneinfang des Db-263 als Kontamination in den Spektren beobachten [Gregorich94]. Diese Kontamination verhindert ein Aufspüren von möglichen Alphateilchen des Rf-263 im betroffenen Energiebereich. Ebenfalls kann der Alphazerfall der potentiellen Tochter des Rf-263 nämlich No-259 deshalb nicht beobachtet werden, weil auch diese Alphateilchen eine Energie von 7.472-7.689 MeV aufweisen. Das

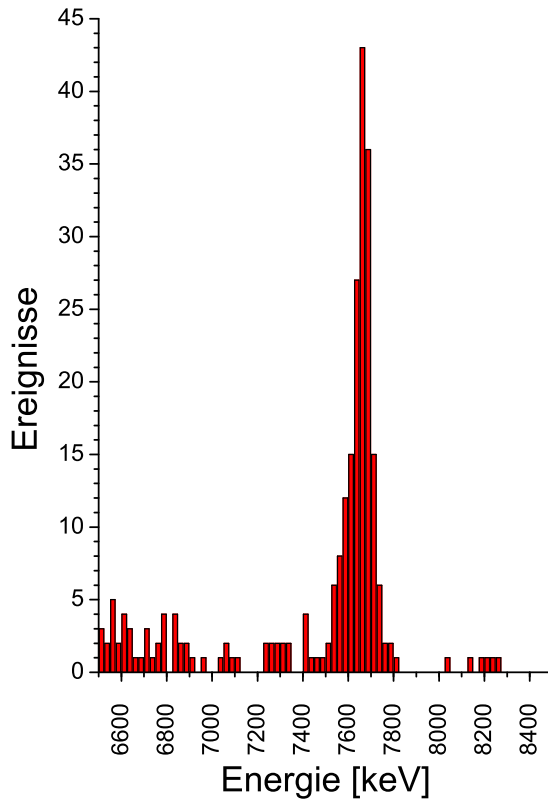


Abbildung 3.27: Summenspektrum aus den Alphaspektren von 225 Trennungen des Db/Rf-Experiments.

Summenspektrum zeigt allerdings keine Ereignisse bei 7.9 MeV, wie sie in den früheren Experimenten beobachtet worden sind [Gregorich94, Dressler99, Schumann99]. Für die 6 Ereignisse oberhalb von 8 MeV kann aufgrund der Systematik von Y.Hatsukawa ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um echte Alphaereignisse handelt. Sie besitzen für ihre Energien eine viel zu lange Lebensdauer [Hatsukawa90], weshalb es sich vielmehr um Signale handeln muss, die durch Rauschen der Elektronik oder kosmische Strahlung entstanden sind. Die Aufzeichnung der Spontanspaltungen erbrachte 9 Ereignisse. Davon müssen 2 als langlebiger Untergrund abgezogen werden. Aus den verbleibenden 7 Spaltereignissen konnte eine Halbwertszeit von  $24.4_{-7.3}^{+19.5}$  min ermittelt werden. Trägt man die einzelnen Ereignisse mit ihrer Lebensdauer auf, so kann man sehr gut eine Wahrscheinlichkeitsfunktion der Halbwertszeit an die Daten anpassen:

$$P_{(t)} = \lambda \cdot t \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (3.4)$$

Diese Auftragung mit der angepassten Funktion für eine Halbwertszeit von 24 min ist in Abbildung 3.28 gezeigt.

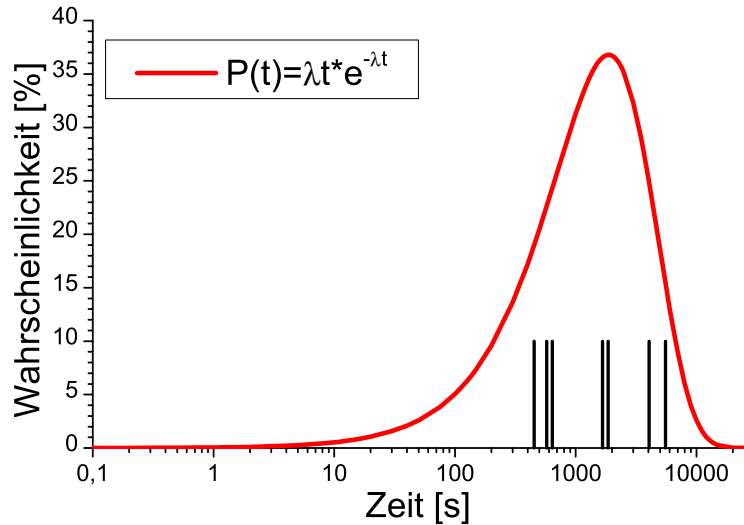


Abbildung 3.28: Verteilung der Spontanspaltungsereignisse auf ihre Lebensdauern. Die Kurve ist eine angepasste Wahrscheinlichkeitsfunktion (siehe Gleichung 3.4) für eine Halbwertszeit von 24 min.

Aus den Rahmendaten des Experiments wie Projektilfluss, Flächenbelegung des Targets, Gasjetausbeute, chemische Ausbeute und Detektionseffizienz konnte für diese 7 Ereignisse ein Wirkungsquerschnitt von  $286_{-47}^{+140}$  pb errechnet werden. Mit dem bekannten Wirkungsquerschnitt für die Produktion des Db-263 von  $10 \pm 6$  nb ergibt sich für den Anteil des Elektroneneinfangs am Zerfall des Db-263 ein Wert von  $2.9_{-1.2}^{+4.5}\%$ . Dieser Wert gilt unter der Annahme, dass Rf-263 zu 100% durch Spontanspaltung zerfällt. Nimmt man jedoch den aus früheren Experimenten ermittelten Anteil von 30% für einen Alphazerfall des Rf-263 an [Bruechle93], so ergibt sich beim Db-263 ein Elektroneneinfang-Zweig von 4%. Insgesamt ist die Beobachtung eines langlebigen Spontanspalters, bei dem er sich aufgrund der durchgeführten chemischen Separation für Gruppe 4 Elemente nur um Rf-263 handeln kann, konsistent mit den früheren Experimenten [Czerwinski91, Gregorich94]. In allen Experimenten, die das Rf-263 aus dem Elektroneneinfang des Db-263 untersuchten, kann aber auch eine direkte Produktion des Rf-263 in der Reaktion  $^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O}, p3n)$  nicht ausgeschlossen werden. Allerdings ergeben HIVAP-Rechnungen [Reisdorf81] für diese Reaktion einen Wirkungsquerschnitt von nur 20 pb, was rund 15 Mal geringer ist, als der in diesem Experiment gefundene Wirkungsquerschnitt. Dies lässt die Produktion des Rf-263 über den Elektroneneinfang aus Db-263 deutlich wahrscheinlicher erscheinen, als die direkte Produktion in der Kernreaktion. Ob es beim Isotop Rf-263 auch Alphazerfallsanteil gibt, muss weiter offen bleiben. Zusammen

mit den früheren Arbeiten [Czerwinski91, Gregorich94] würde sich nach diesem Experiment beim Alphazerfall mit 7.9 MeV ein Anteil von 12% ergeben. Die sich daraus ergebende partielle Halbwertszeit läge mit 4 Stunden aber fernab jeglicher Systematiken [Hatsukawa90]. Im Falle einer Energie der möglichen Alphateilchen im Bereich zwischen 7.5 und 7.8 MeV, die aufgrund der Po-214 Kontamination im Experiment nicht gesehen werden kann, lägen die partiellen Halbwertszeiten zwischen 1000 und 67 min. Bei einer mittleren Halbwertszeit des Rf-263 von 10 min ergäbe sich daraus ein Alphazerfallsanteil von 1% bei 7.5 MeV oder 15% bei 7.8 MeV. Für eine entsprechend längere mittlere Halbwertszeit des Rf-263 von 24 min würden sich der Alphazerfallsanteil entsprechend auf 2% bzw. 33% erhöhen. Insgesamt muss nach diesen Überlegungen aber davon ausgegangen werden, dass der Alphazerfallsanteil eher gering ist, und dass das neue Isotop Rf-263 hauptsächlich über Spontanspaltung zerfällt [Kratz03]. Das gesamte aus dem vorgestellten und den früheren Experimenten resultierende Zerfallsschema von Db-263 und Rf-263 ist in Abbildung 3.29 wiedergegeben.

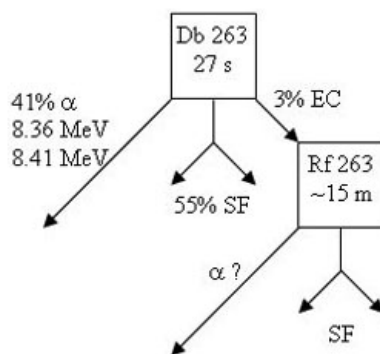


Abbildung 3.29: Zerfallsschema von Db-263 und Rf-263 nach [Czerwinski91, Gregorich94, Kratz03].

### 3.4 Das Seaborgium MCT Experiment Februar/März 2004

In einer Ne-22 Strahlzeit am UNILAC der GSI in Darmstadt vom 28. Februar bis 09. März 2004 wurde ein Experiment zur Bestimmung des  $K_d$ -Wertes von Seaborgium am Anionenaustauscher Aminex A27 im System 0.1 M  $\text{HNO}_3/5 \cdot 10^{-3}$  M HF durchgeführt. Zum Einsatz kam die in Kapitel 2.3 beschriebene Mehrsäulenteknik. Dabei wurde das Isotop Seaborgium-265 zwar noch selbst der chromatographischen Methode unterzogen, die letztlich erhaltenen Messpräparate basierten aber auf dessen langlebigem Zerfallsprodukt Einsteinium-253. Die Zerfallskette von Sg-265 ist in Abbildung 3.30 dargestellt.

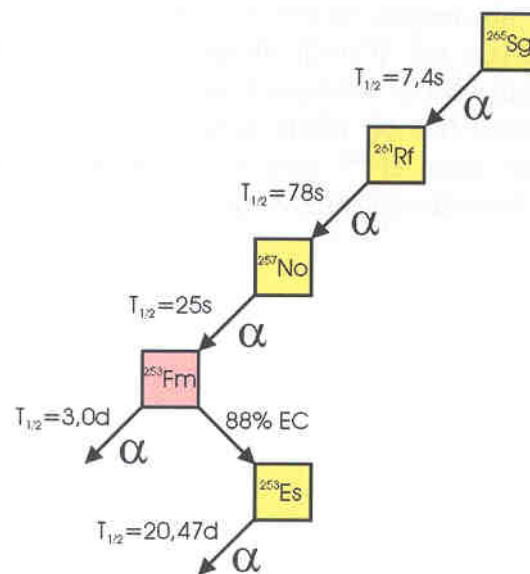


Abbildung 3.30: Zerfallskette von Sg-265.

Die Vorarbeiten für dieses Experiment waren im Rahmen der Doktorarbeit von A. Kronenberg geleistet worden [Kronenberg01]. Eine Durchführung des Experiments war im Rahmen seiner Arbeit aber nicht mehr möglich gewesen, da die für die Produktion des Seaborgiums benötigten Cm-248 Targets nicht zur Verfügung standen.

Im Folgenden soll zunächst der Aufbau und die Vorbereitungen des Experiments dargestellt werden. Anschließend wird die Durchführung des Experiments und die Ergebnisse bzw. die aufgetretenen Probleme beschrieben.

### 3.4.1 Aufbau

Das Experiment wurde im Bereich X1A am UNILAC der GSI in Darmstadt aufgebaut. Vom Prinzip ähnelt der gesamte Gasjet-Aufbau dem in Kapitel 3.1.1 beschriebenen System. Als Targetmaterial diente Curium-248, welches in der Kernreaktion mit Neon-22 (Einschussenergie 123 MeV) unter Abdampfung von 5 Neutronen das Seaborgiumisotop Sg-265 bildet:



Die Targets wurden am Institut für Kernchemie mittels molecular plating in Isopropanol hergestellt [Eberhardt01]. Dabei wurde das zuvor gereinigte Curium als  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_3$  auf einer Beryllium-Trägerfolie (Backing) abgeschieden. Für die hier zur Anwendung gekommenen bananenförmigen Targets hatte die Be-Folie eine Dicke von  $15 \mu\text{m}$ . Ein Target wurde statt mit reinem Curium mit einer Mischung aus 98% Curium und 2% Gadolinium (30% Anreicherung an Gd-152) hergestellt. Dieser Anteil an Gd diente zur Produktion von Wolframisotopen mit deren Hilfe das Gesamtsystem im Laufe der Strahlzeit online auf Gasjet- und MCT-Ausbeute überprüft werden konnte. Die Wolframisotope wurde dabei gemäß der folgenden Kernreaktion gebildet:



Die fertigen Targets wurden mit dem Backing in Richtung des ankommenden Strahls in das rotierende Targetsystem ARTESIA [Schaedel03a] eingebaut, wie es für Experimente am Strahlplatz X1 der GSI zur Verfügung steht. Abbildung 3.31 zeigt eine schematische Darstellung des Rades mit den drei eingesetzten Bananen.

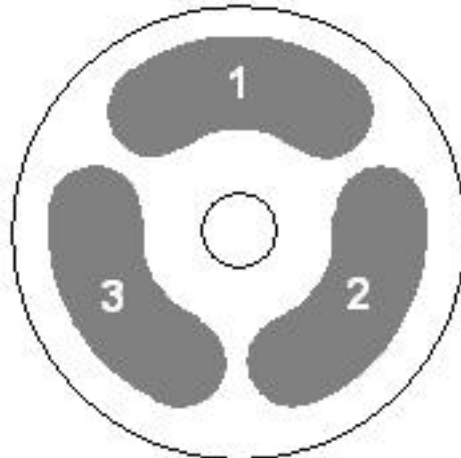


Abbildung 3.31: Schematische Darstellung des Targetrades mit drei Targets.

In Tabelle 3.4.1 sind die Massenbelegungen der eingesetzten Targets vor und nach dem Seaborgium-MCT-Experiment aufgelistet. Es muss angemerkt werden, dass die beiden reinen Curiumtargets bereits in einem früheren Experiment eingesetzt wurden und somit stabiler waren als das gemischte Target aus Curium und Gadolinium. Dies erklärt die deutlichen Verluste an Targetmaterial beim Mischtarget. Die Massenbelegungen wurden von K.Lyczko sowohl mittels Alpha-Spektrometrie als auch mit Neutronenzählen bestimmt [Lyczko04].

Targetradposition	Targetmaterial	Flächenbelegung vor Sg-MCT-Experiment	Flächenbelegung nach Sg-MCT-Experiment
1	Cm	0.791 mg/cm <sup>2</sup>	0.788 mg/cm <sup>2</sup>
2	Cm	0.752 mg/cm <sup>2</sup>	0.743 mg/cm <sup>2</sup>
3	Cm/Gd	0.333 mg/cm <sup>2</sup>	0.244 mg/cm <sup>2</sup>

Tabelle 3.2: Massenbelegung der Targets des Sg-MCT-Experiments von 2004 gemäß [Lyczko04].

Den Abschluss der Targetkammer gegenüber dem Beschleuniger besorgt eine weitere Fensterfolie aus 15  $\mu\text{m}$  Beryllium, die noch hinter dem eigentlich Target eingebaut wurde. Der Vorteil dieser rotierenden Targetrad-Konstruktion liegt darin, dass der Strahl gleichmäßig die relativ große Fläche der Targetbananen überstreicht. Hierbei können höhere Strahlintensitäten benutzt werden, als bei den früher verwendeten stationären Targetkonstruktionen. Während eine Banane dem Strahl ausgesetzt ist, können die anderen beiden Segmente die deponierte Wärmeenergie über Strahlung und Wärmeleitung über die Radachse abgeben, bevor sie erneut dem Strahl ausgesetzt werden. In einer Weiterentwicklung des Systems wird die Wärmeabfuhr auch über ein Kühlgas ermöglicht. Die Verwendung eines Kühlgases erfordert dabei differentiell Pumpen, um die Druckdifferenz zwischen der Targetkammer und dem Beschleunigervakuum stufenweise abzubauen. Als weitere Maßnahme zur gleichmäßigeren Energieverteilung und zur besseren "Ausleuchtung" des Targets wird der Strahl durch einen Wobbler auch lateral über die Targetfläche "abgerollt".

Direkt an das Targetrad schließt sich die Rückstoßkammer an. In der Rückstoßkammer werden die in der Kernreaktion gebildeten Produktkerne in Heliumgas abgestoppt und mit Hilfe von KCl-Aerosolen abtransportiert. Dabei muss die Rückstoßkammer so dimensioniert sein, dass die Kernreaktionsprodukte einen ausreichend langen Gasraum durchfliegen können, um vollständig abgebremst zu werden. Anderenfalls würden sie in die Wand der Kammer bzw. in den Beamdump implantiert werden und stünden für ein Experiment nicht mehr zur Verfügung.

Am hinteren Ende der Rückstoßkammer befindet sich schließlich ein wassergekühlter Beamdump. In diesem werden die Projektile, die keine Fusionsreaktionen eingegangen sind,

abgestoppt und somit dem System entzogen. Abbildung 3.32 zeigt eine technische Zeichnung des rotierenden Targetsystems mit angehängter Rückstoßkammer und Beamdump.

An die Rückstoßkammer wird ein He/KCl-Gasjet angeschlossen. Dieser ist für den Transport der Kernreaktionsprodukte zur Chemieapparatur verantwortlich. Die Gasversorgung (mit Helium) des Jetsystems wird über eine Steuereinheit geregelt. Hier kann der Gasfluss auf einen bestimmten Wert eingestellt werden. Die wesentlichen Parameter für einen effizienten Gasjetbetrieb hat bereits R.Günther beschrieben [Guenther93, Guenther93a]. So nimmt die Effizienz bei Gasflüssen unter 1.5 l/min rapide ab, während zwischen 2 und 3 l/min kaum signifikante Veränderungen auftreten. Der Gasjet nimmt in einem Ofensystem bei 640°C KCl-Aerosole auf, die er über eine Kapillare zur Rückstoßkammer transportiert. In der Rückstoßkammer lagern sich, wie bereits beschrieben, die Kernreaktionsprodukte an die KCl-Cluster an und verlassen mit diesen die Kammer. Hierzu ist der Gasjetausgang an der Position der mittleren Reichweite der Rückstoßkerne angebracht. Diese mittlere Reichweite wurde mit dem Computerprogramm ATIMA errechnet und betrug für Sg-265 ca. 23 mm. Der ATIMA Code benötigt als Eingabeparameter die Target- und Projektilmasse, die Einschussenergie der Projektile, die Massenbelegungen von Target, Targetbacking und Fensterfolie, sowie die Gasdrücke in der Rückstoßkammer. Die gleichen Ergebnisse wie ATIMA liefert auch das Programm SRIM, welches im Internet frei verfügbar ist [SRIM]. Abbildung 3.33 zeigt die Simulation der Reichweite von Wolframrückstoßkernen aus der Kernreaktion von Kohlenstoff-12 auf natürliches Erbium, die in einer späteren Teststrahlzeit zur Anwendung kam.

Vom Ausgang der Rückstoßkammer bis zur Chemieapparatur wurde bei den durchgeführten Experimenten jeweils eine PTFE-Kapillare mit 1.5 mm Durchmesser und ca. 6 m Länge verwendet. Mit dieser Kapillare konnten die gewünschten Gasflüsse von 2 l/min bei einem maximalen Druckaufbau in der Rückstoßkammer von ca. 1bar gewährleistet werden. Größer dimensionierte Kapillaren führten zwangsläufig zu einem niedrigeren Druck in der Rückstoßkammer, was wiederum ein schlechteres Abstoppverhalten der Rückstoßkerne und somit einen Ausbeuteverlust zur Folge hat.

Neben dem Druck in der Targetkammer und dem Gasfluss hat auch der Strahlstrom einen deutlichen Einfluss auf die Gasjeteffizienz. Dies wurde bereits von A.Kronenberg näher untersucht. Hierzu wurde die Aktivität der mit dem Jet transportierten Reaktionsprodukte, wie sie in der DirectCatch-Einheit gesammelt werden konnte, mit der Aktivität in einer Aluminium-Catcherfolie, welche die Rückstoßkerne unmittelbar hinter dem Target sammelte, ins Verhältnis gesetzt. Bei höheren Strahlströmen von bis zu  $2 \mu A_{Teilchen}$ , wie sie mit dem rotierenden Targetrad erreicht werden, ist bei diesen Messungen eine deutliche Abnahme in der Gasjetausbeute verzeichnet worden. Diese Ausbeuteverluste wurden aber durch die bei höheren Strahlströmen größeren Produktionsraten mehr als kompensiert,

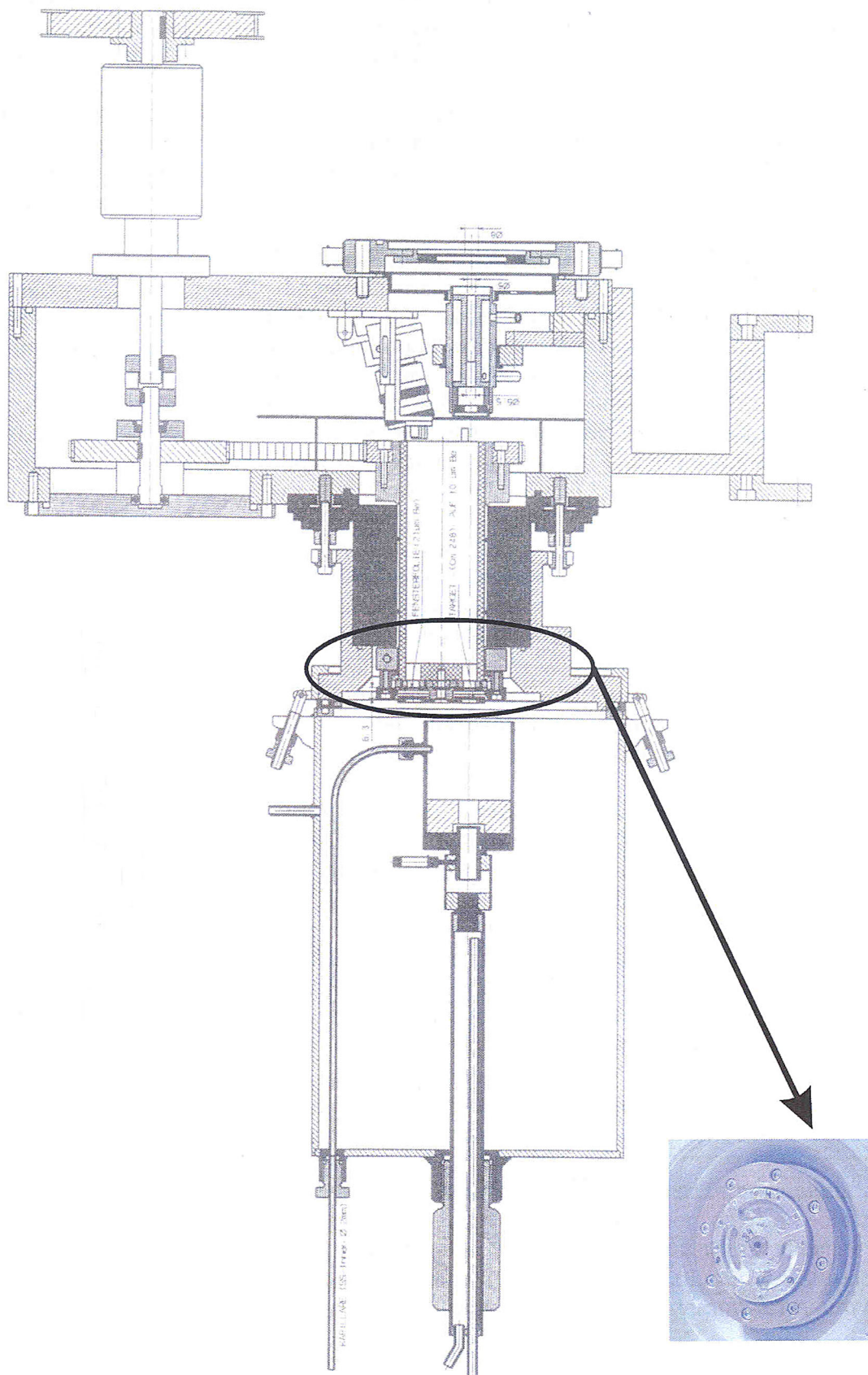


Abbildung 3.32: Technische Zeichnung des rotierenden Targetsystems ARTESIA, wie es am Strahlplatz X1 des Beschleunigers UNILAC der GSI zur Anwendung kommt.

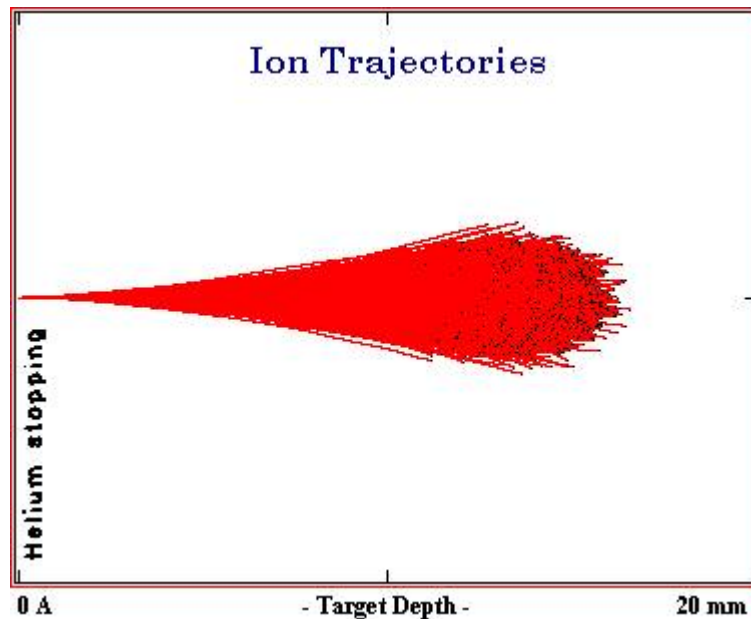


Abbildung 3.33: Mit SRIM simulierte Reichweitenverteilung von Wolframrückstoßkernen in Helium.

so dass letztlich immer noch ein relativer Gewinn in der Produktionsrate resultiert. Im linken Teil der Abbildung 3.34 sieht man die Abnahme der Gasjetausbeute für steigende Strahlströme. Es wird aber auch deutlich, dass bei Strömen ab ca.  $4 \mu\text{A}_{el}$  ein minimaler Wert der Jetausbeute erreicht wird. Im rechten Teil der Abbildung 3.34 ist der angesprochene relative Produktionsgewinn aufgetragen, der sich trotz der schlechteren Jetausbeute bei hohen Strahlströmen ergibt.

Die Verringerung der Gasjeteffizienz mit steigendem Strahlstrom kann man durch Aufladungseffekte der KCl-Cluster und der Rückstoßkerne im Plasma innerhalb der Rückstoßkammer erklären. Dieses Plasma entsteht bei der Kollision von Projekttilstrahl mit den Teilchen des Transportgases (Helium). Dabei werden positive Heliumionen und freie Elektronen gebildet. Durch Ladungstransfers bilden sich ebenfalls teils hochgeladene KCl-Cluster und weitere Ionen [Jungclas71]. Aufgrund der teilweise hohen Ladung der KCl-Cluster können sich nicht alle Rückstoßkerne an diese Cluster anlagern und gehen somit für den Transport verloren, was in einer verminderten Gasjetausbeute resultiert.

Den Abschluss der Gasjetkapillare bildete schließlich die Chemieapparatur ALOHA bzw. das vorgeschaltete Weichensystem zur Verteilung des Gasjets auf DirectCatch-Einheit, Abfall und Chemieapparatur. Diese Einheit wurde schon im Kapitel 3.1.1 beschrieben.

Als Taktung des ALOHA-Systems, d.h. die Zeit nach der die Scheibe jeweils gedreht wird, wurden 2s vorgewählt. Dieses Optimum ergibt sich aus einer Betrachtung der Ablöseaus-

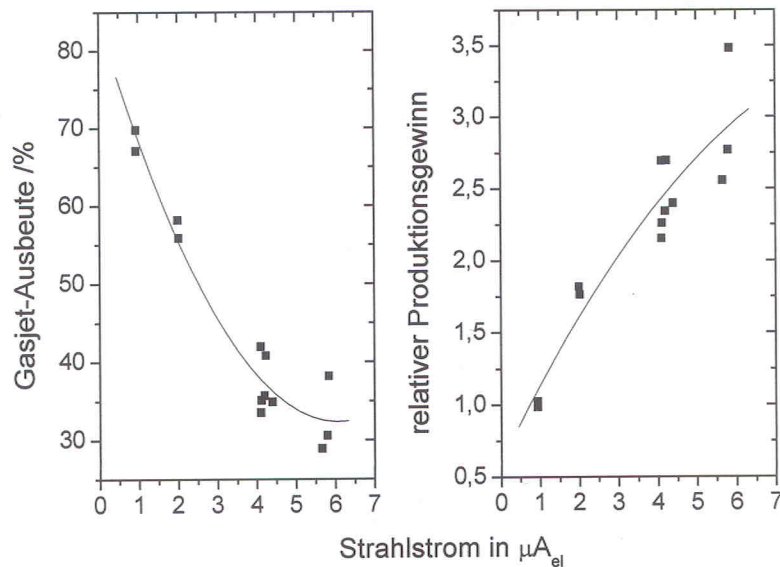


Abbildung 3.34: Auftragung der Gasjetausbeute gegen den Strahlstrom (links) und der resultierende relative Produktionsgewinn bei den unterschiedlichen Strahlströmen (rechts) [Kronenberg01].

beute und dem Zerfall des Seaborgiums während der Ablösezeit. Die reine Ablöseausbeute ohne Säulen ist für eine 2 s-Taktung auf ca. 80% und für eine 5s-Taktung auf ca. 95% bestimmt worden (siehe Kapitel 3.4.5.1). Der Zerfall des Seaborgiums ergibt sich aus dessen Halbwertszeit von  $7.4^{+3.3}_{-2.7}$  s [Tuerler98] und der gewählte Ablösezeit über das Zerfallsgesetz (siehe Gleichung 2.58 in Kapitel 2.3). Für eine Zeit von 2 s erhält man aus  $e^{-\lambda t} = 0.84$  einen zerfallenen Anteil von 16%. Würde man mit 5 s Ablösezeit arbeiten, ergibt sich für  $e^{-\lambda t} = 0.65$ , was einem zerfallenen Anteil von bereits 35% während der Sammelzeit.

Zum ALOHA-System gehören noch zwei HPLC-Pumpen die für die konstante Förderung von Elutions- und Reinigungsmittel sorgen. Die "HNO<sub>3</sub>/HF-Pumpe" muss dabei über das 10-tägige Experiment mit großer Konstanz einen Fluss des Elutionsmittels von 2 ml/min aufrechterhalten. Bei der "Aceton-Pumpe" ist eine solche Flusskonstanz nicht zwingend erforderlich, aber dennoch wünschenswert, da sie im Prinzip nur der Trocknung und Reinigung der Sammelmulden dient.

Neben diesen beiden Pumpen wurden beim Sg-MCT-Experiment noch zwei weitere HPLC-Pumpen bei der Regeneration der verwendeten Filtersäulen des Mehrsäulenexperiments benötigt, sowie eine weitere Pumpe zur Aufkonzentration der Eluatfraktion. Die einzelnen Arbeitsschritte der Probenaufarbeitung werden im folgenden Kapitel 3.4.2 beschrieben.

## 3.4.2 Durchführung

### 3.4.2.1 Vorbereitung der Ionenaustauscher-Säulen

Vor dem Seaborgium-MCT-Experiment mussten zunächst die zu verwendenden Ionenaustauscher vorbereitet und in die Säulen gefüllt werden.

Die verwendeten Austauscher bauen in der Regel auf einer Matrix auf, die wasserunlöslich ist und eine quellbare Raumnetzstruktur besitzt. Besonders wichtig ist hier die Gruppe der polymeren Kunststoffharze, die durch eine Polymerisation oder Polykondensation gewonnen werden können. Besonders einheitlich können dabei die Harze aus Styrol und 1,4-Divinylbenzol (Polystyren-DVB) hergestellt werden, was zu ihrer weiten Verbreitung geführt hat. Auf diesem Grundgerüst sitzen dann die austauschaktiven oder funktionellen Gruppen. Diese bestimmen nicht nur, ob es sich um saure oder basische Austauscher handelt, sondern auch, ob diese evtl. hydrophobe Eigenschaften und damit auch spezielle Selektivitäten besitzen.

Für das Seaborgium-MCT-Experiment waren von A.Kronenberg die Austauscher bereits in zahlreichen Vorexperimenten charakterisiert worden [Kronenberg04a]. Wichtig war für die Filtersäule (Kationenaustauscher) eine Sorption für Lanthaniden und Aktiniden mit hohen  $K_d$ -Werten, so dass die störenden Nebenprodukte aus der Kernreaktion und die Zerfallsprodukte des Seaborgiums vor der Chromatographie abgetrennt werden konnten. Gleichzeitig sollte dieses Harz für Seaborgium einen geringen  $K_d$ -Wert erwarten lassen, damit keine nennenswerte Verzögerung vor der eigentlichen Chromatographie auftrat. Abbildung 3.35 zeigt die Entwicklung des  $K_d$ -Wertes von Americium am Kationenaustauscher Dowex AG50Wx8 in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  unter Variation der HF-Konzentration. Das Kriterium der hohen  $K_d$ -Werte für Aktiniden ist mit einem Wert von  $> 3 \cdot 10^4$  ml/g für das im Sg-MCT-Experiment verwendete Lösungsmittel 0.1 M  $\text{HNO}_3/5 \cdot 10^{-3}$  M HF eindeutig erfüllt [Kronenberg04].

Als weiteres Kriterium für die Austauscher galt, dass die Homologen des Seaborgiums am verwendeten Anionenaustauscher möglichst unterschiedliche  $K_d$ -Werte aufweisen sollten und das Seaborgium selbst eine Retentionszeit in der Größe der nuklearen Halbwertszeit besitzen sollte. Die unterschiedlichen  $K_d$ -Werte für die Homologen Molybdän und Wolfram sind nötig, um eine möglichst eindeutige Einordnung des Seaborgiums erreichen zu können. Für den Kationenaustauscher in der Filtersäule galt dann wieder die Bedingung, dass Seaborgium selber ihn schnell passieren sollte (sehr niedriger  $K_d$ ), seine während der Chromatographie am Anionenaustauscher gebildeten Zerfallsprodukte aber möglichst gar nicht (hoher  $K_d$ ).

All diese Voraussetzungen wurden vom Kationenaustauscher Dowex AG50Wx8 und dem Anionenaustauscher Aminex A27 erfüllt. An Aminex A27 liegen die  $K_d$ -Werte in 0.1 M  $\text{HNO}_3/5 \cdot 10^{-3}$  M HF für Molybdän bei 82 ml/g und für Wolfram bei 12 ml/g

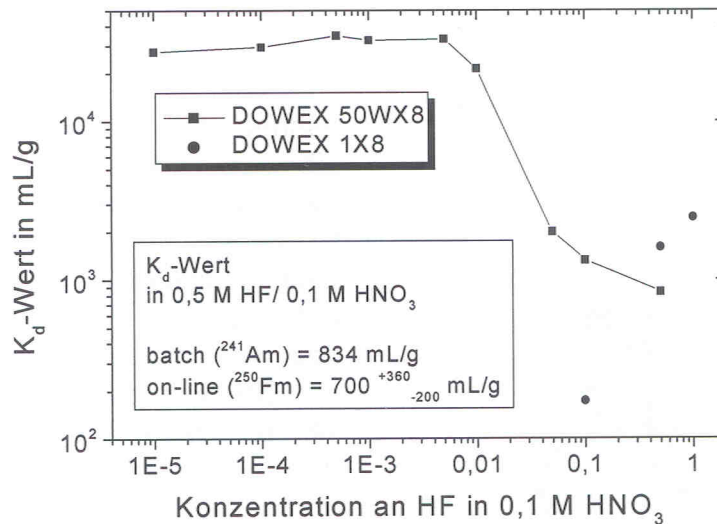


Abbildung 3.35: Auftragung des  $K_d$ -Wertes von Americium an Dowex AG50Wx8 in  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -Lösung gegen die HF-Konzentration (aus: [Kronenberg04]).

[Kronenberg01], was einen ausreichend großen Raum für die Einordnung des Seaborgiums aufspannt. Tabelle 3.4.2.1 zeigt eine Zusammenstellung der Eigenschaften der Austauscher des Sg-MCT-Experiments. Zusätzlich sind noch die später verwendeten Austauscher Dowex AG1x8 und Mitsubishi CA08Y aufgeführt.

Bezeichnung	Matrix	funktionelle Gruppe
Dowex AG50Wx8	Polystyren-8%-DVB	- $\text{RSO}_3\text{H}$
Aminex A6	Polystyren-8%-DVB	- $\text{RSO}_3\text{H}$
Dowex AG1x8	Polystyren-8%-DVB	- $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
Aminex A27	Polystyren-8%-DVB	- $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
Mitsubishi CA08Y	Polystyren-8%-DVB	- $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$

Tabelle 3.3: Zusammenstellung der verwendeten Ionenaustauscher.

Die verwendeten Harze mussten vor ihrem Einsatz im Experiment zunächst vorbereitet werden. Dies ist nötig, dass die kommerziell erhältlichen Austauscher meist noch Verunreinigungen aus dem Produktionsprozess enthalten, die sich teilweise störend auf die Verteilungskoeffizienten bei Arbeiten im Tracerbereich auswirken. Neues Harz wird daher als erstes über Nacht in 0.1 M HCl quellen lassen. Anschließend wird das Harz dreimal mit 6 M HCl gewaschen. Dazu wird jeweils frisches Lösungsmittel zum Harz gegeben, dass sich in einem Zentrifugenglas befinden. Nach Schütteln wird die Suspension zentrifugiert und die Lösung abgezogen. Danach wird bei Kationenaustauschern noch dreimal mit 0.1 M HCl gewaschen um

wirklich alle Austauschergruppen in die  $H^+$ -Form zu überführen. Bei Anionenaustauschern wird dreimal mit 0.5 M  $HNO_3$  gewaschen, um die Austauschergruppen in die  $NO_3^-$ -Form zu überführen. Als Nächstes wird das Harz 10-15 Mal mit Millipore-Wasser gespült. Gegen Ende dieser Prozedur wird überstehende Lösung mit  $AgNO_3$ -Lösung auf Chloridionen überprüft. Erst wenn die Chloridfreiheit erreicht ist, kann der Waschschrift abgeschlossen werden. Zur Entfernung noch anhaftender organischer Verunreinigungen wird dann der Austauscher noch dreimal mit einer 1:1-Mischung aus Methanol und Wasser behandelt. Zur Entfernung von Methanolresten wird schließlich noch 5 Mal mit Millipore-Wasser nachgewaschen. Die gereinigten Harze werden in Millipore-Wasser aufbewahrt, um ihre Quellung zu erhalten.

Die Präparation der Säulen ist bei Transaktinidenexperimenten wegen der meist sehr kleinen Harzmengen von wenigen Milligramm von besonderer Wichtigkeit. Besonders eine dichte und gleichmäßige Packung ist extrem wichtig für die Qualität der späteren Trennung. Diese wird durch die Verwendung von sehr feinen Harzen unterstützt. So handelt es sich bei den Produkten der Marke Aminex von Biorad um Austauscher mit sehr feiner Siebung und nur geringer Toleranz. Bei den Harzen der Marke Dowex wurde auf die kleinste Körnung mit  $<400$  mesh (16/ mesh=1 mm) zurückgegriffen, bei einer deutlich breiteren Korngrößenverteilung.

Für die Chromatographiesäulen wurden, je nach gewünschter Harzeinwage, Einzelstücke angefertigt. Diese wurden für die erforderliche Harzmenge entsprechend dimensioniert. Die korrekte Größe wurde experimentell überprüft. Hierzu wurde die Säule mit gequollenem Harz befüllt, wieder geleert und das Harz nach dem Trocknen im Trockenschrank ausgewogen. Die Säulen wurden aus Kel-F gefertigt, um sie auch bei hohen Drücken und mit HF-haltigen Lösungen einsetzen zu können. Abbildung 3.36 zeigt das Schema eine Säule wobei die Fließrichtung des Elutionsmittels von links nach rechts läuft.

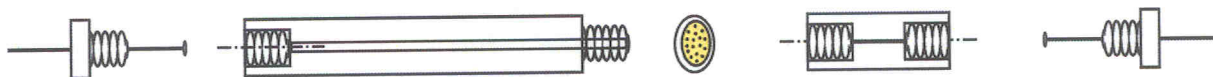


Abbildung 3.36: Schematischer Aufbau der eingesetzten Chromatographiesäulen [Kronenberg01].

Die Fritten, welche zum Abschluss der Säule dienen und ein Ausspülen der Harze verhindern, wurden von der Firma Upchurch Scientific bezogen. Sie sind aus PEEK gefertigt und haben eine Kel-F Ummantelung, damit sie den eingesetzten HF-haltigen Lösungen widerstehen können. Die Porengröße der Fritte liegt bei  $10 \mu m$  und ist somit ausreichend fein, um eine Austragung der Harze zu verhindern.

Zum Befüllen der Säulen stand eine spezielle Füllapparatur zur Verfügung. Diese bestand

aus einem Druckluftkolben der Firma FESTO (Esslingen), der auf eine Injektionsspritze einen Druck von bis zu 10 bar ausübt. Die Injektionsspritze wird zur Säulenfüllung mit dem entsprechenden Harz und einem Überschuss an Lösungsmittel bestückt. An den Auslauf der Spritze wird eine Säule angeschraubt. Durch langsames Erhöhen des Drucks über ein Reduzierventil wird die Füllung gestartet und beendet. Da herkömmliche Injektionsspritzen einem Druck von 10 bar nicht standhalten, befindet sich die Spritze während des Füllvorgangs in einer stabilen Umkleidung. Der Stempel der Spritze wurde weiterhin gegen einen Stempel aus Teflon mit einem Viton-Dichtring ausgetauscht. Der hohe Druck von 10 bar bei der Befüllung ist nötig, um eine gute Sedimentierung sowie eine gleichmäßige Befüllung erreichen zu können. Gleichzeitig wird dadurch ein recht fester Sitz des Harzes in der Säule erreicht, was bei späteren Regenerationszyklen ein Austragen des Harzes durch Zusammenziehen bei höherer Säurekonzentration und anschließende Relaxation bei der Regeneration verhindert.

Für das Sg-MCT-Experiment wurden die Filtersäulen und Tochtersäulen jeweils mit 68 mg Dowex AG50Wx8 gefüllt. Die Dimension dieser Kationenaustauschersäulen lag bei 2x50 mm Innendurchmesser. Für die Chromatographiesäulen wurden kleine 2x5 mm Säulen mit 6 mg des Anionenaustauschers Aminex A27 befüllt. Zusätzlich wurden zur Aufkonzentration der Eluate noch Säulen der Dimension 3x150 mm mit Dowex AG50Wx8 befüllt.

### 3.4.2.2 Durchführung der Strahlzeit

Vor dem Beginn des eigentlichen Experiments musste als erstes das neue Curium-Gadolinium-Mischtarget bei geringer Strahlintensität "eingebacken" werden. Dieser Prozedur werden alle neuen Targets unterzogen, die durch elektrochemische Abscheidungen hergestellt worden sind. Während des Einbackens bildet sich aus dem Targetmaterial eine glasartige Oxidmodifikation, die bei der späteren intensiven Bestrahlung mit schweren Ionen stabil bleibt. Weiterhin stabilisiert diese Modifikation das Targetmaterial derart, dass spätere Verluste durch Absputtern weitestgehend vermieden werden. Solche Sputterverluste würden mit dem Gasjet auch in die Chemieapparatur transportiert werden und könnten im ungünstigsten Fall durch das Mehrsäulensystem bis in die Messpräparate gelangen und dort für eine Kontamination bei der Alpha-Spektroskopie sorgen.

Das eigentliche Sg-MCT-Experiment konnte mit einer 4-stündigen Routine betrieben werden. Dabei wurden stündlich der Gasfluss des KCl-Jets sowie der Druck in der Targetkammer und weitere technische Parameter überprüft, sowie das Strahlintegral notiert. Außerdem wurde das Volumen des gesammelten Eluats der letzten Stunde zur Bestimmung des durchschnittlichen  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -Flusses in einem Standzylinder vermessen. Im wichtigsten Schritt wurde stündlich die Ausbeute des ALOHA-Systems überprüft. Hierzu wurde im

laufenden Betrieb für 2 min das aus der Tochtersäule fließende Eluat in einem Reagenzglas aufgefangen und mittels Gammaskpektrometrie das in der Kernreaktion gebildete Wolfram gemessen. Diese Messung wurde mit entsprechenden DirectCatch-Messungen verglichen, die in unregelmäßigen Abständen durchgeführt wurden. Alle 4 Stunden wurde neben den beschriebenen stündlichen Prozeduren die Säulen des MCT-Systems ausgetauscht. Dabei wurden die Tochtersäulen (D) für die spätere Aufarbeitung gesammelt. Die Chromatographiesäule (C) wurde nicht bzw. zur Mittelung von unterschiedlichen Harzeinwagen über die gesamte Experimentzeit nur 8 Mal gewechselt. Die Filtersäule (F) wurde ausgebaut und sofort einer Regeneration unterzogen. Dabei wurden die auf der Säule gesammelten Aktiniden mit 0.25 M  $\alpha$ -HIB bei pH 4.7 von der Säule gewaschen. Die  $\alpha$ -HIB-Lösung wurde hierzu mit einer HPLC-Pumpe für 12 min bei einer Flussrate von 1 ml/min über die Säule gepumpt und anschließend verworfen. Anschließend wurde die Säule mit einer weiteren HPLC-Pumpe verbunden und für 10 min bei 2 ml/min mit 0.1 M  $\text{HNO}_3$  regeneriert. Die regenerierten Säulen konnten anschließend wieder als Filtersäulen eingesetzt werden.

Das gesamte Sg-MCT-Experiment wurde in zwei Telexperimente unterteilt. Dies sollte verhindern, dass im Fall von Problemen bei der Probenaufarbeitung, möglicherweise keinerlei Daten gewonnen werden könnten. Bei zwei Telexperimenten reduziert sich dieses Risiko auf die Hälfte.

Insgesamt wurde mit dem ALOHA-MCT-System im ersten Telexperiment in 4735 min Betrieb bei einem mittlere  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -Fluss von  $1.26 \pm 0.20$  ml/min ein Volumen von 5945 ml Eluat gesammelt. Gleichzeitig wurde auf 23 Tochtersäulen (D) die Sg-Zerfallsprodukte gesammelt, die während der Chromatographie entstanden waren. In dieser Experimentzeit wurde das Target mit  $1.78 \cdot 10^{18}$   $^{22}\text{Ne}^{5+}$ -Ionen bestrahlt. Die chemische Ausbeute des ALOHA-Systems lag bei nur  $27.44 \pm 11.50\%$ . Unter Hinzunahme einer mittleren Gasjetausbeute von 50% ergibt sich eine chemische Ausbeute des Experiments vor der Probenpräparation von nur 13.7%.

Das zweite Telexperiment dauerte 5212 min und das Target wurde mit  $2.52 \cdot 10^{18}$  Neonionen bombardiert. Bei einem mittleren Fluss von  $1.28 \pm 0.10$  ml/min konnten 6648 ml Eluat gesammelt werden. Gleichzeitig wurden 22 Tochtersäulen (D) eingesetzt. Die mittlere chemische Ausbeute des ALOHA-Systems lag wiederum nur bei niedrigen  $20.34 \pm 9.53\%$ , was zusammen mit der Gasjeteffizienz in einer Ausbeute des Experiments von nur 10.17% resultiert.

Während der gesamten Experimentzeit war die Leistung des Beschleunigers und des rotierenden Targetsystems sehr konstant. Dies ist in Abbildung 3.37 anhand der im zweiten Telexperiment aufgezeichneten stündlichen Strahlintegrale sehr eindrucksvoll zu sehen.

Auch die Konstanz der Flussrate des Elutionsmittels war über das gesamte Experiment

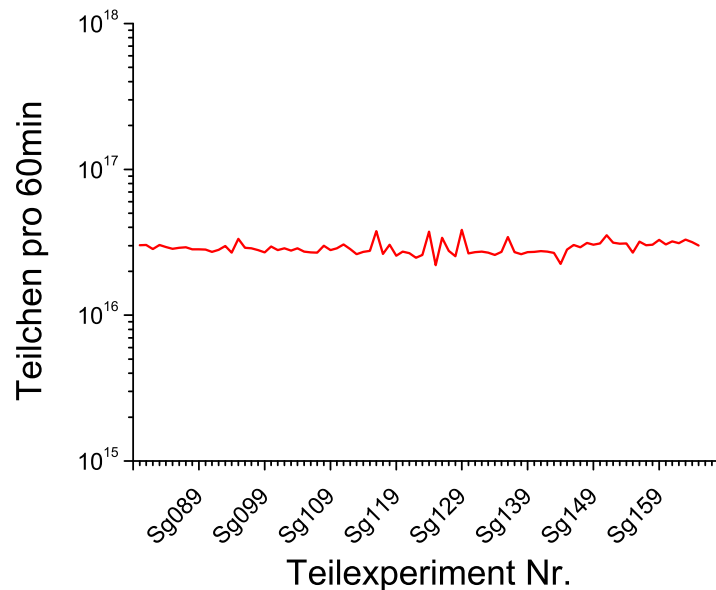


Abbildung 3.37: Verlauf des stündlichen Strahlintegrals im Verlauf des zweiten Teils des Sg-MCT-Experiments.

recht befriedigend, wie in Abbildung 3.38 ebenfalls für den zweiten Experimentteil zu sehen ist.

Wie bereits am großen relativen Fehler von fast 50% erkennbar ist, kann von einer Konstanz der chemischen Ausbeute des ALOHA-Systems nicht gesprochen werden. Vielmehr unterlag diese sehr großen Schwankungen zwischen 50% und unter 10%. Ein systematischer Verlauf, der für eine Verbesserung der Konstanz als Ansatzpunkt genommen werden könnte, konnte aus den Daten nicht abgeleitet werden. Weder ein ALOHA-System, das mit komplett neuen Dichtungen bestückt wurde, noch ein System, welches über Stunden im Dauerbetrieb war, zeigte konstante Ausbeuten. Den Verlauf der Ausbeuten im zweiten Teilexperiment zeigt Abbildung 3.39.

Zur Ermittlung der dargestellten Datenpunkte konnten aufgrund der geringen Ausbeuten und der ohnehin nur geringen Produktionsraten von Wolfram in den meisten Fällen nur Röntgenlinien herangezogen werden. In Fällen wo mehr Aktivität vorlag (höhere Ausbeuten) konnten auch Gammalinien ausgewertet werden. In diesen Fällen stimmten die aufgrund der Röntgendaten gefundenen Ausbeutewerte mit denen der Gammadaten recht gut überein. Dieses Ergebnis wurde auch in einer späteren Teststrahlzeit bestätigt (Kapitel 3.4.5.1), in der verschiedene Wolframisotope produziert wurden. Bei diesen Tests wurde nach Auswer-

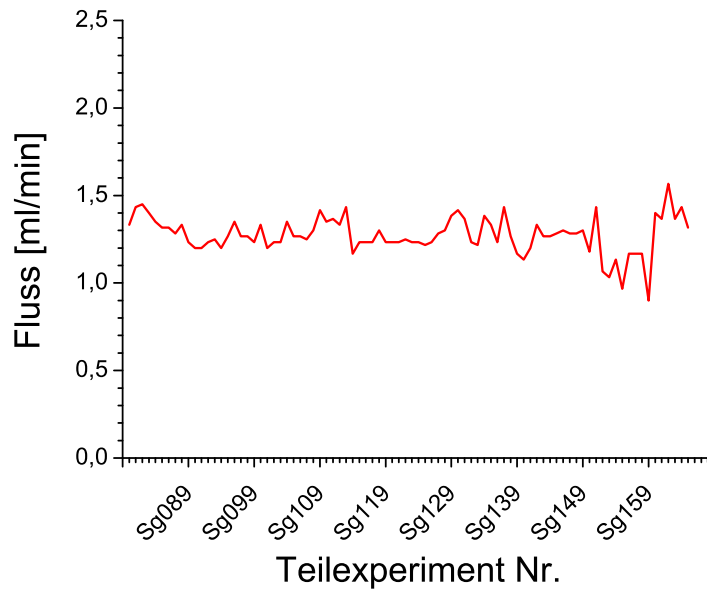


Abbildung 3.38: Verlauf des  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -Flusses im ALOHA-System während des zweiten Teils des Sg-MCT-Experiments.

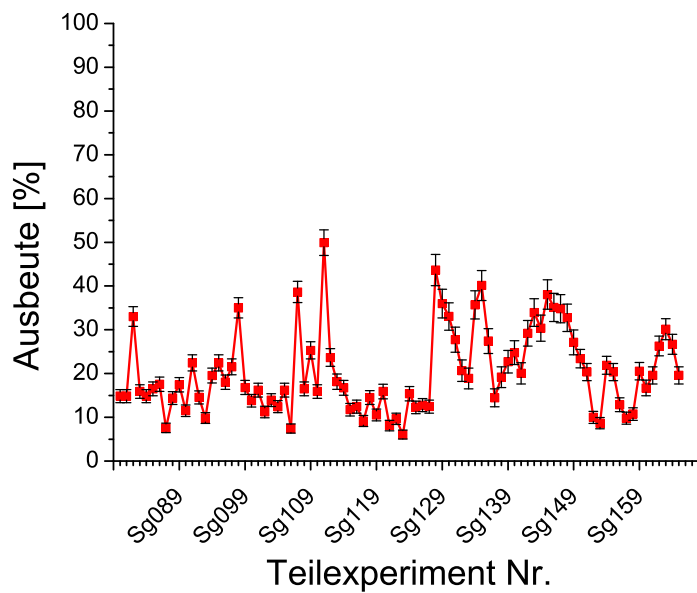


Abbildung 3.39: Verlauf der Effizienz des ALOHA-System während des zweiten Teils des Sg-MCT-Experiments.

tung zahlreicher Wolfram-Gammalinien eine ebenso unbefriedigende chemische Ausbeute des ALOHA-Systems gefunden.

### 3.4.2.3 Probenaufarbeitung

Nach jedem Telexperiment mussten die beiden erhaltenen Fraktionen (Tochtersäulen D und Eluatfraktion E) auf Es-253 aufgearbeitet und daraus Messpräparate erstellt werden. Hierzu wurden die gesammelten Eluate noch während des Experiments mit einer weiteren HPLC-Pumpe bei einer Flussrate von 2 ml/min über eine große Kationenaustauschersäule (3x150 mm Dowex AG50Wx8) gepumpt. Diese Säulendimension ist ausreichend zur Aufkonzentration des Es-253 aus 9 l Eluat [Kronenberg01]. Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute bei diesem Aufkonzentrierungsprozess wurde den gesammelten Eluaten täglich Am-241 als Tracer zugegeben. Für jedes Telexperiment wurde eine Gesamtaktivität von 3 mBq Am-241 zugegeben, was zu einer Bestimmung der chemischen Ausbeute auf 1% genau ausreichend ist.

Die Tochtersäulen sowie die Säule mit den aufkonzentrierten Eluaten wurde dann am Institut für Kernchemie der weiteren Aufarbeitung unterzogen. Dort wurde die Tochtersäulen D zunächst mit 12 ml 0.25 M  $\alpha$ -HIB (pH 4.7) bei einer Flussrate von 1 ml/min gestrippt. Die Säulen wurden anschließend mit 0.1 M HNO<sub>3</sub> bei 2 ml/min für 10min regeneriert und konnten danach wieder als Filter- oder Tochtersäulen beim Experiment eingesetzt werden. Auch die große Eluatkonzentrationsäule wurde mit 36 ml 0.25 M  $\alpha$ -HIB (pH 4.7) bei 1ml/min gestrippt (Fraktion E) und anschließend mit HNO<sub>3</sub> regeneriert. Die Stripplösungen der Tochtersäulen, welche das langlebige Sg-265 Zerfallsprodukt Es-253 enthielten, wurden zu einer Fraktion D vereinigt. Im folgenden Schritt wurde die  $\alpha$ -HIB abgetrennt. Dazu wurden die beiden Fraktionen D und E auf einen pH-Wert  $\leq 1$  gebracht. Diese Lösung wurde jeweils über eine kleine (3x50 mm) Kationenaustauschersäule mit Aminex A6 gespült. Es-253 wird dabei auf der Säule sorbiert. Durch Spülen mit 0.1 M HCl werden alle Reste der  $\alpha$ -HIB entfernt, bevor das Es-253 mit 6 M HCl von der Säule eluiert wird. Die erhaltene HCl-saure Lösung mit den Es-253 Atomen wird zur Trockne eingedampft. Da während der Aufarbeitung, besonders aus den verwendeten HPLC-Pumpen immer Spuren von Eisen eingetragen wurden, erfolgte als nächstes eine Eisenabtrennung. Hierzu wurde der Rückstand in 8 M HCl aufgenommen und über eine 2x100 mm Anionenaustauschersäule mit Aminex A27 gepumpt. Dabei bleibt das Eisen als anionischer Komplex auf der Säule gebunden, während das Es-253 und der Am-Tracer die Säule ohne merkliche Retention passierten. Das erhaltene Eluat wurde anschließend wieder zur Trockne eingedampft und der Probenpräparation durch Elektrodeposition unterzogen.

Durch Elektrolyse aus einer wässrigen Lösung können sehr leicht Messpräparate für die  $\alpha$ -Spektroskopie erhalten werden. Da man bei der Elektrodeposition aber meist auf dicke Folien

für die Abscheidung zurückgreifen muss, ist man auf eine  $2\pi$ -Messgeometrie festgelegt, da die Alpha-Strahlung die dicken Folien nur schlecht und unter Energieverlust durchdringen können und somit auf der Rückseite des Präparates eine Messung aufgrund der resultierenden Energieverschiebung und der Absorption nicht sinnvoll ist.

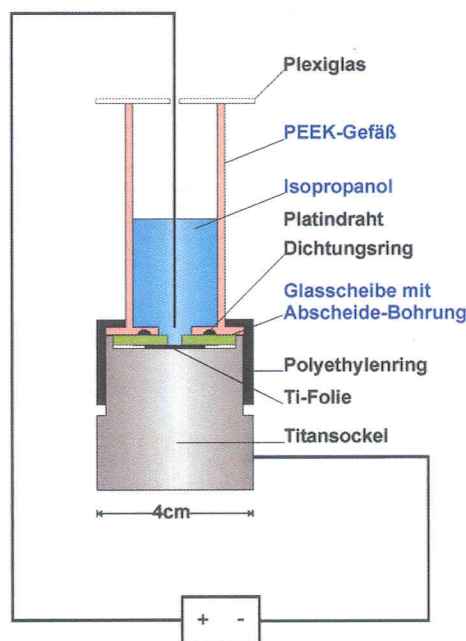


Abbildung 3.40: Elektrolysezelle zur Abscheidung der Messpräparate des Seaborgium-MCT-Experiments.

Für die Elektrolyse der Proben des Sg-MCT-Experiments kam die in Abbildung 3.40 gezeigte Apparatur zum Einsatz. Sie entspricht im Grunde auch der bei den Elektrochemie Experimenten beschriebenen Apparatur (siehe Kapitel 3.1.3, Abbildung 3.10). Die Bohrung, die den Durchmesser des späteren Abscheideflecks vorgibt, hatte einen Durchmesser von 8 mm. Als Gegenelektrode diente ein Platindraht, dessen Ende zu einer Schleife mit 3mm Innendurchmesser gebogen war. Die Elektrodenschleife befand sich 8mm oberhalb und parallel zur Titanfolie (Dicke:  $50\ \mu\text{m}$ ), auf der die Abscheidung stattfand. Während der Elektrolyse wurde die komplette Apparatur in ein Eisbad gestellt. Die von A.Kronenberg auf Ausbeuten von nahezu 100% optimierten Abscheidebedingungen sahen eine Elektrolyse aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung ( $0.5\ \text{g}\ \text{NH}_4\text{Cl} / 10\ \text{ml}$ ) bei pH 1.8 vor [Kronenberg01]. Die zuvor zur Trockne eingedampften Eluate aus der chemischen Aufarbeitung der unterschiedlichen Fraktionen (siehe oben) wurden in dieser  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung aufgenommen und quantitativ in die Elektrolysezelle überführt. Die Abscheidung wurde bei 16 V und ca. 2 A gestartet. Zu Beginn erhöhte sich der Stromfluss leicht, sollte jedoch nie 3 A erreichen bzw. überschreiten. Nach ca. 30 min konnte die Spannung auf 18 V erhöht werden, während der Stromfluss langsam zurückging. Nach 90

min wurden 2ml konzentrierter  $\text{NH}_3$ -Lösung zugegeben, um die Abscheidung abzubrechen. Nach einer weiteren Minute wurde schließlich die Pt-Elektrode noch unter Spannung aus der Lösung gezogen und anschließend die Spannung abgestellt. Die Elektrolyselösung wurde aus dem Gefäß entfernt, die Titanfolie (das Messpräparat) ausgebaut und mit Millipore-Wasser abgespült. Nach Trocknen konnte das Präparat mittels  $\alpha$ -Spektroskopie gemessen werden.

#### 3.4.2.4 Messung der Proben

Die mittels Elektrolyse auf 50  $\mu\text{m}$  dicken Titanfolien erhaltenen Präparate wurden im  $\alpha$ -Messsystem der Kernchemie-Gruppe bei GSI gemessen. Dort kommen 450  $\text{mm}^2$  PIPS-Detektoren in einem selbstgebauten und optimierten System zum Einsatz. Für die Messung von  $\alpha$ -Teilchen in  $2\pi$ -Geometrie besitzt das System eine Nachweiseffizienz von 33%. Die Messung von wenigen einzelnen Zerfällen langlebiger Aktiniden stellt dabei eine große Herausforderung dar. Im Sg-MCT-Experiment wurde das Isotop Es-253 mit einer Halbwertszeit von 20.47 Tagen [Popov99] gesucht. Es-253 zerfällt unter Emission von  $\alpha$ -Teilchen der folgenden Energien und Emissionsraten [TOI98]:

- $E_\alpha=6.633$  MeV,  $I_\alpha=89.8\%$
- $E_\alpha=6.624$  MeV,  $I_\alpha=0.8\%$
- $E_\alpha=6.594$  MeV,  $I_\alpha=0.7\%$
- $E_\alpha=6.592$  MeV,  $I_\alpha=6.6\%$
- $E_\alpha=6.552$  MeV,  $I_\alpha=0.7\%$

In diesem Energiebereich des Alpha-Spektrums findet man sonst nur noch wenige kurzlebige, natürliche Isotope, die bei der Messung stören könnten. Dies sind vor allem die Polonium-Isotope Po-216 ( $E_\alpha=6.78$  MeV), Po-214 ( $E_\alpha=7.69$  MeV) und Po-212 ( $E_\alpha=8.8$  MeV), welche aus in den natürlichen Zerfallsreihen auftretenden Radon-Isotopen nachgebildet werden. Kontaminationen durch diese natürlichen Isotope können während der chemischen Aufarbeitung oder auch durch die Umwelt eingetragen werden und sind praktisch nicht zu verhindern. Da sie die Messung aber empfindlich stören können, liegt hier ein sehr limitierender Faktor der Mehrsäulentechnik. Eine weitere Quelle für störende Ereignisse im  $\alpha$ -Spektrum bei hohen Energien stellt die Höhenstrahlung dar. Diese führt zu einem über alle Kanäle gleichverteilten Untergrund, der wahrscheinlich durch Myonen-Schauer ausgelöst wird. Zusätzliche im Sg-MCT-Experiment aufgetretene Kontaminationen und ihre Quellen werden in Kapitel 3.4.3 angesprochen.

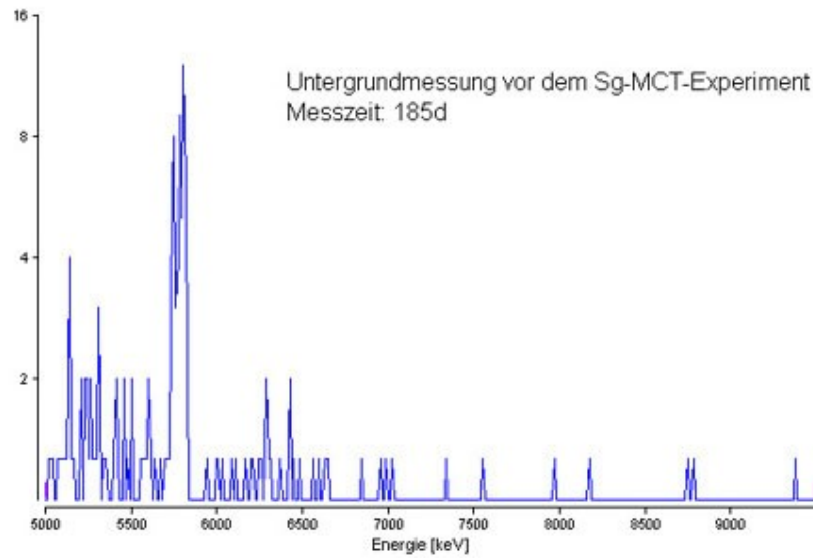


Abbildung 3.41: Spektrum einer 185-tägigen Untergrundmessung des GSI-Alpha-Messsystems im Energiebereich von 5 bis 10 MeV.

In Abbildung 3.41 ist das Spektrum einer Untergrundmessung des verwendeten Detektorsystems gezeigt. Die gesamte Messzeit dieses Spektrums betrug 185 Tage. Im Energiebereich von 6.5 bis 6.7 MeV findet man darin 5 Ereignisse. Erweitert man den Bereich noch bis auf 6.4 MeV so findet man insgesamt 9 Ereignisse. Dies entspricht einem Untergrundereignis alle 3 Wochen, also ist pro Halbwertszeit von Es-253 mit einem Untergrundereignis im interessanten Energiebereich zu rechnen.

Die tatsächliche Messung der ersten Probe im Sg-MCT-Experiment zeigte sehr starke Kontaminationen. Diese lagen allerdings bei Energien, die zuvor nicht erwartet worden sind. So wurde eine extrem massive Kontamination mit Am-241 ( $E_{\alpha}=5.49$  MeV) gefunden, die für mehr als 3 Ereignisse pro Sekunde sorgte. Weiterhin trat eine starke Kontamination bei  $E_{\alpha}=6.62$  MeV auf, die dem Zerfall von Bi-211 zugeschrieben werden musste. Auf die Kontaminationen und ihre Quellen, sowie Versuche sie noch teilweise zu beseitigen, wird im nächsten Kapitel (3.4.3) näher eingegangen. Nach Veränderungen in der chemischen Aufarbeitung wurden dennoch vier Messpräparate erhalten, deren Spektren in den Abbildungen 3.42, 3.43, 3.44 und 3.45 zu sehen sind.

### 3.4.3 Kontaminationsproblematik

Wie im letzten Kapitel angedeutet und aus den Spektren 3.42, 3.43, 3.44 und 3.45 ersichtlich, traten während des Sg-MCT-Experiments mehrere massive Kontaminationen auf. Am auffälligsten war hier zunächst eine sehr starke Kontamination mit Am-241 bei einer Energie von 5.49 MeV. Diese Kontamination hätte zwar die Bestimmung der chemischen Ausbeute

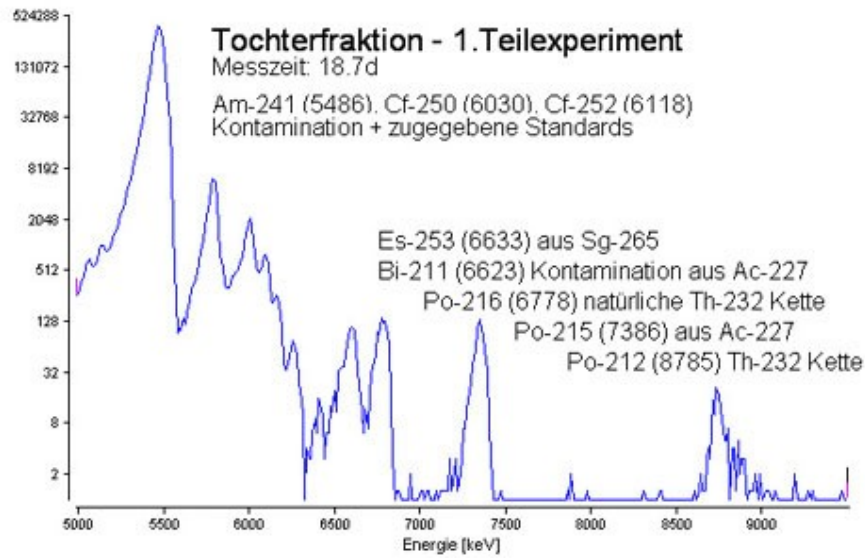


Abbildung 3.42: Spektrum der Tochterfraktion des 1. Telexperiments im Energiebereich von 5 bis 10 MeV.

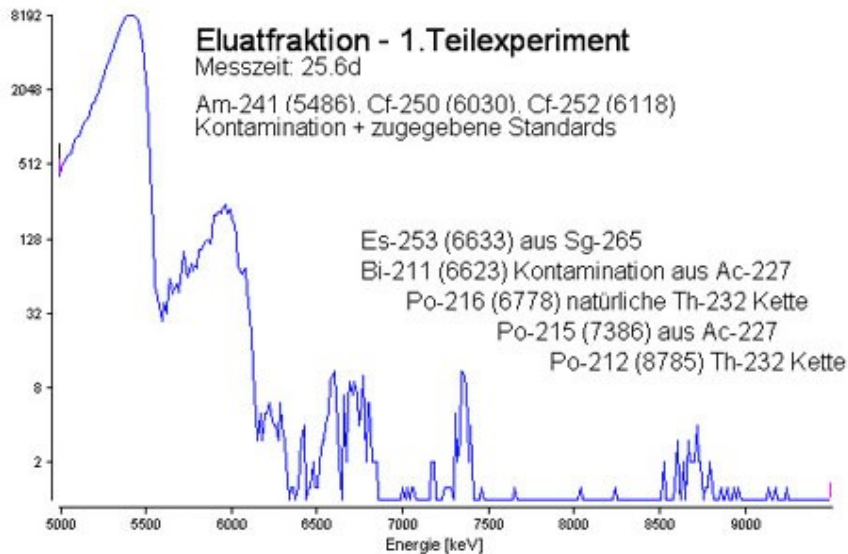


Abbildung 3.43: Spektrum der Eluatfraktion des 1. Telexperiments im Energiebereich von 5 bis 10 MeV.

der Elektrolyse verhindert, da hier ebenfalls Am-241 in viel geringerer Aktivität als Ausbeutestandard verwendet wurde, aber die weitere Auswertung des Experiments wäre nicht beeinträchtigt gewesen. Um dennoch eine Ausbeutebestimmung durchführen zu können, wurde nach dem Erkennen der Kontamination im ersten Messpräparat ein weiterer Ausbeutestandard in Form von Californium-Isotopen zugegeben. Dieser Standard wies die in Tabelle 3.4.3 angegebene Zusammensetzung auf.

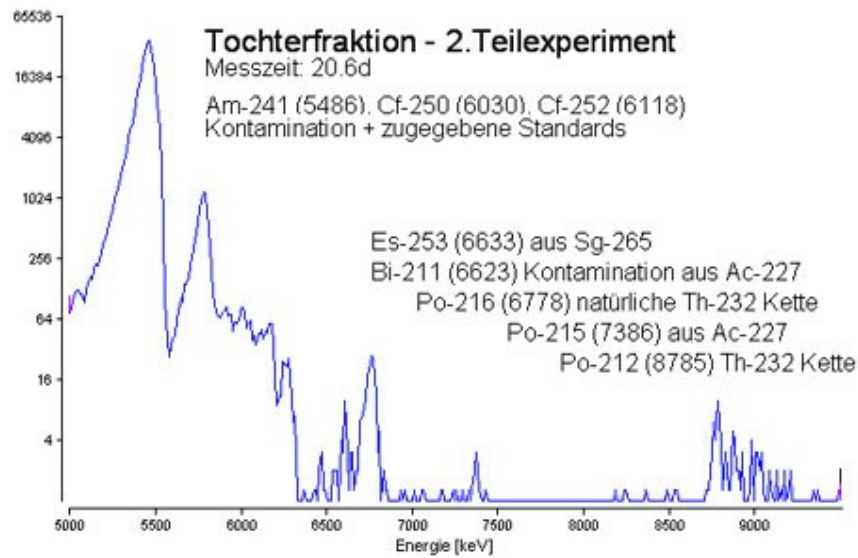


Abbildung 3.44: Spektrum der Tochterfraktion des 2. Teilexperiments im Energiebereich von 5 bis 10 MeV.

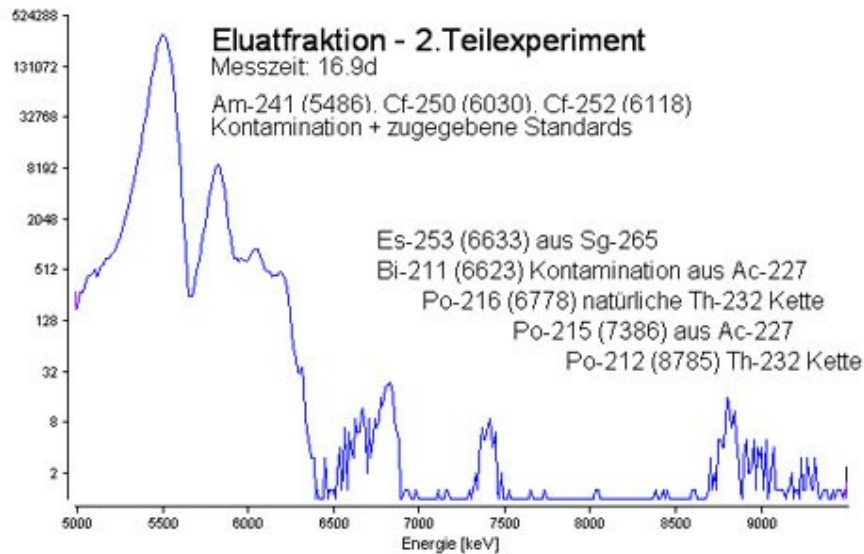


Abbildung 3.45: Spektrum der Eluatfraktion des 2. Teilexperiments im Energiebereich von 5 bis 10 MeV.

Isotop	Anteil in %	$E_{\alpha}$ in MeV	$T_{1/2}$
Cf-249	34.19	5.812	350.6 a
Cf-250	31.53	6.030	13.08 a
Cf-251	31.47	5.679	898 a
Cf-252	2.81	6.118	2.645 a

Tabelle 3.4: Zusammensetzung des verwendeten Californium-Standards.

Neben der Americium-Kontamination fiel eine weitere, weitaus gravierender Kontamination bei 6.62 MeV auf, die dem Isotop Bi-211 zugeschrieben werden musste. Da die gesuchten Ereignisse des Es-253 bei 6.63 MeV lagen, würde diese Kontamination dazu führen, dass eine Auswertung des Experiments unmöglich würde. Folglich wurde ein Strategie ausgearbeitet, mit der das Bi-211 bzw. dessen Vorläufer abgetrennt werden sollte. Der direkte Vorläufer des Bi-211, der Betastrahler Pb-211 konnte mit dem verwendeten Messsystem nicht detektiert werden. Allerdings tauchte der nächste Vorläufer, das Po-215 klar bei einer Energie von 7.39 MeV im Spektrum auf. Somit musste es sich bei der Kontamination um Mitglieder einer Zerfallskette handeln, die beim Ac-227 ihren Ausgangspunkt hatte. In Tabelle 3.4.3 sind die Mitglieder dieser Kette mit ihrer Halbwertszeit, der hauptsächlichen Zerfallsart und der Zerfallsenergie aufgeführt.

Isotop	$T_{1/2}$	Hauptzerfallsart	Zerfallsenergie
Ac-227	21.773 a	Beta	0.04 MeV
Th-227	18.72 d	Alpha	6.038 MeV
Ra-223	11.43 d	Alpha	5.716 MeV
Rn-219	3.96 s	Alpha	6.819 MeV
Po-215	1.78 ms	Alpha	7.386 MeV
Pb-211	36.1 min	Beta	1.4 MeV
Bi-211	2.17 min	Alpha	6.623 MeV
Tl-207	4.77 min	Beta	1.4 MeV
Pb-207	stabil		

Tabelle 3.5: Mitglieder der Ac-227 Zerfallskette mit charakteristischen Daten.

Da die chemische Aufarbeitung der Es-253 Fraktionen eine möglichst quantitative Ausbeute für Aktinidenelemente haben muss, kann in der Kette dieser Kontamination erst beim Radium-223 eingegriffen werden. Hierzu musste ein Trennungsgang in die Aufarbeitung eingefügt werden, der es ermöglicht Erdalkalielemente von Aktinidenelementen abzutrennen. Dieser Schritt wurde im Anschluss an die bereits bei der Standardprozedur beschriebenen Eisenabtrennung und vor der abschließenden Elektrolyse durchgeführt. Zur Prozesskontrolle wurde den jeweiligen Fraktionen zwei Tracer zugegeben, die eine direkte Überprüfung der Qualität der Trennung mittels Gammaskopie zulassen. Als Tracer dienten hier für die Erdalkalielemente das Isotop Barium-133 ( $E_\gamma=356$  keV) und für die Aktiniden das sich chemisch ähnlich verhaltende Lanthanidenelement Europium-152 ( $E_\gamma=122$  keV). Vor Beginn des Trennungsganges wurde zusätzlich noch ein Abrauchen der Probe mit  $\text{HClO}_4$  eingefügt, was ausgetragene Harzpartikel aus den vorherigen Schritten eliminieren und damit die Auflösung in der Messpräparate in der Alphaspektroskopie verbessern sollte. Nach dem Abrauchen wurde der Rückstand in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  aufgenommen und auf eine 3x50 mm Säule mit Aminex A6 aufgegeben. Anschließend wurde die Säule mit 0.1 M HCl gespült, bevor

eine fraktionierte Elution begonnen wurde. Im ersten Schritt wurde mit 2 M HCl bei einem Fluss von 0.5 ml / 10 min in Fraktionen von 0.5 ml eluiert. Diese Fraktionen wurde sofort für 10 min mittels Gammaskpektrometrie vermessen. Etwa in der 13. und 14. Fraktion konnte das Ba-133 nachgewiesen werden, unmittelbar gefolgt vom Eu-152 in der 15. Fraktion. Dies geht auch aus dem in Abbildung 3.46 wiedergegebenen Elutionsdiagramm hervor.

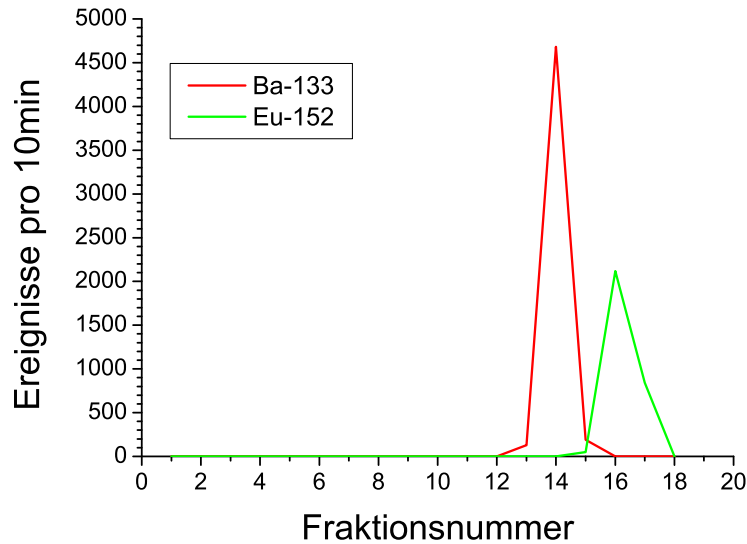


Abbildung 3.46: Auftragung der gemessenen Ba-133 und Eu-152 Aktivität gegen die Fraktionsnummer aus der fraktionierten Elution der Proben des Sg-MCT-Experiments.

In der Trennung wurde nach erscheinen des Eu-152 auf 6 M HCl gewechselt und nochmals mit 10ml weiter eluiert. Diese Elutionslösung und die Europium-haltige Fraktion wurde für die späteren Präparate vereinigt und zur Trockne eingedampft. Die anschließende Elektrolyse wurde gemäß der bereits geschilderten Vorschrift durchgeführt.

Trotz des neu eingeführten Trennungsganges konnte die Kontamination weiterhin nicht beseitigt werden. Eine systematische Suche nach der Quelle führte zunächst zu keinem eindeutigen Ergebnis, da Präparate der benutzten Lösungsmittel und Tracer teilweise Kontaminationen zeigten, teilweise aber auch sauber erschienen. Letztlich führte ein Austausch der zum Eindampfen der Proben verwendeten Lampe zum Erfolg. Alle nach diesem Austausch gewonnenen Messpräparate zeigten keine weitere Kontamination durch die Ac-227 Kette. Da bei der Probenpräparation zahlreiche Eindampfschritte und Reduktionen von Lösungsmittelvolumina durchzuführen waren, konnte das an der Lampe anhaftende Ac-227 wiederholt in die einzelnen Proben eingetragen werden und somit zu einer sehr starken Kontamination aller Messproben führen.

Die Suche nach einer Quelle für die Am-241 Kontamination führte sehr schnell zum Er-

folg. Die Kontamination trat in allen Proben auf, die mit Hilfe von HPLC-Pumpen über Chromatographiesäulen gepumpt worden sind. Untersuchungen der Harze und der benutzten Lösungsmittel zeigten keine Kontaminationen. Wurde jedoch reines Lösungsmittel oder 0.1 M HCl mit den verwendeten Pumpen für mehrere Stunden im Kreis gepumpt, konnte Am-241 nach Eindampfen der Proben in recht großen Mengen mittels Alpha-Spektroskopie nachgewiesen werden. Abbildung 3.47 zeigt das Alpha-Spektrum eines Präparates, das aus 100 ml 0.1 M HCl gewonnen wurde, die für mehrere Stunden mit einer der verwendeten HPLC-Pumpen im Kreis gepumpt worden ist.

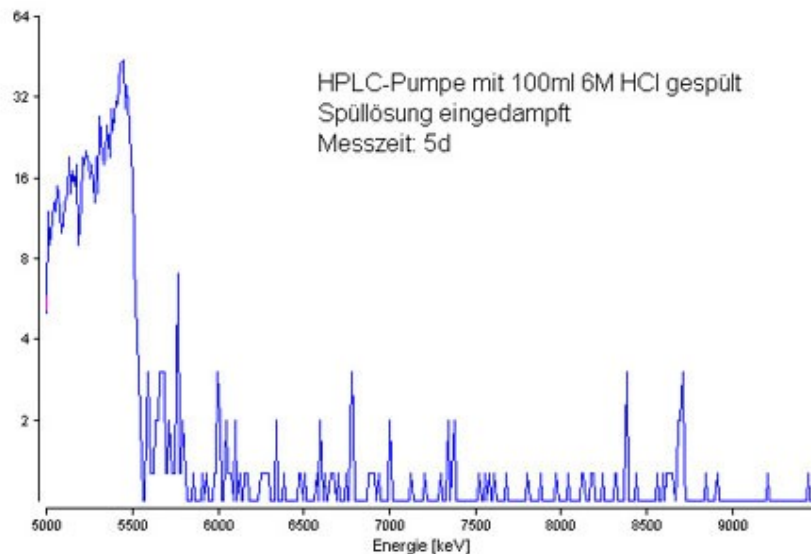


Abbildung 3.47: Spektrum des Eluats einer mit Am-241 kontaminierten HPLC-Pumpe im Energiebereich von 5 bis 10 MeV.

Folglich muss bei früheren Einsätzen der Pumpen ein stark Am-241-haltige Lösung durch die Pumpe befördert worden sein. Das Am-241 ist dabei auch in den Drucksensor und in sonstige Hohlräume der Pumpe eingedrungen und hat sich dort abgelagert. Bei den im Sg-MCT-Experiment verwendeten großen Mengen an Lösungsmittel konnte das Am-241 nach und nach aus den verschiedenen Pumpen ausgewaschen und in die Präparate eingetragen werden. Eine spätere Reinigung der Pumpen führte erst nach komplettem Zerlegen und Reinigen der Bauteile, sowie nach Umpumpen mehrerer Liter an Lösungsmittel zu einer deutlichen Reduktion der Kontamination. Eine vollständige Reinigung der Pumpen ist jedoch nicht erreichbar, weshalb diese Pumpen für Experimente, bei denen am Ende nur wenige Ereignisse im Alpha-Spektrum detektiert werden sollen, nicht mehr eingesetzt werden können.

### 3.4.4 Ergebnis und Diskussion

Wie bereits in Kapitel 3.4.3 beschrieben, war aufgrund der aufgetretenen Ac-227 Kontamination keine eindeutige Auswertung des Sg-MCT-Experiments möglich. Lediglich die Tochterfraktion des zweiten Telexperiments bot einen Ansatz zur Datenanalyse. Im Spektrum dieser Probe traten zwar auch die Zerfallsprodukte von Ac-227 auf, aber der Peak bei 6.63 MeV, der sowohl dem Es-253 aus dem Sg-265-Zerfall als auch dem Bi-211 aus der Ac-227-Kette zugeschrieben werden kann, war deutlich höher, als aufgrund des Peaks von Po-215, eines weiteren Ac-227-Zerfallsprodukts zu erwarten gewesen wäre.

Betrachtet man die betreffenden Mitglieder der Ac-227-Kette, so zerfällt das Po-215 zu 100% durch Alpha-Zerfall ( $E_\alpha=7.386$  MeV) in Pb-211 ( $2\cdot 10^{-4}\%$  Beta-Zerfall in At-215). Aus Pb-211 entsteht in einem Beta-Zerfall Bi-211. Das Bi-211 selbst emittiert mit 83.54% ein Alpha-Teilchen der Energie 6.623 MeV (16.18% Alpha-Zerfall mit  $E_\alpha=6.278$  MeV und 0.28% Beta-Zerfall) [TOI98]. In der Summe sollten folglich aus hundert Ereignissen bei 7.386 MeV 84 Ereignisse bei einer Energie von 6.623 MeV resultieren.

Eine Analyse der entsprechenden Peaks im Spektrum wird durch die Kontamination mit Po-216 aus der natürlichen Th-232-Kette erschwert. Der Peak des Polonium-216 bei 6.778 MeV reicht mit seinem niederenergetischen Tailing in den Energiebereich um und unterhalb 6.6 MeV hinein. Daher ist für den Peak Es-253/Bi-211 bei 6.63 MeV eine Untergrundkorrektur unerlässlich.

Die mathematische und graphische Peakanalyse des Spektrums zweiten Tochterfraktion ist in Abbildung 3.48 gezeigt. Sie liefert für den 7.386 MeV-Peak (Po-215)  $12.3\pm 5.0$  Ereignisse. Für den 6.63 MeV-Peak (Es-253 und Bi-211) erhält man nach Untergrundabzug  $27.6\pm 4.4$  Ereignisse.

Wie weiter oben ausgeführt, folgt auf einen Po-215-Zerfall mit 83.54% Wahrscheinlichkeit ein Ereignis bei 6.623 MeV (Bi-211). Für die 12 gefundenen Ereignisse folgen somit 10 Bi-211 Zerfälle. Für das Es-253 bleiben somit 17 Ereignisse im 6.63 MeV Peak. Betrachtet man noch die zugehörigen Fehler so ergibt sich für die gefundenen Ereignisse bei 6.63 MeV die dem Es-253-Zerfall zugeordnet werden können eine Zahl von  $17.3\pm 8.6$ . Dieser Bereich an Ereignissen muss jetzt mit dem Bereich an Es-253 Ereignissen verglichen werden, die aus dem produzierten Sg-265 nach der Chemie maximal zu erwartenden sind.

Hierzu ist es nötig eine komplette Produktionsratenabschätzung des zweiten Telexperiments durchzuführen und die entsprechenden Verluste einzukalkulieren.

Hierzu muss zunächst die Nettoproduktion der einzelnen Telexperimente (jeweils 60 min Bestrahlungsdauer) mit der in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Aktivierungsgleichung (Gleichung 2.65) berechnet werden. Als Größen gehen hier die Flächenbelegung des Targets mit Cm-248 ( $1.41\cdot 10^{18}$  Atome/cm<sup>2</sup>), die jeweils gemessenen Projektilflüsse des Ne-Strahls ( $1.02\cdot 10^{11}$

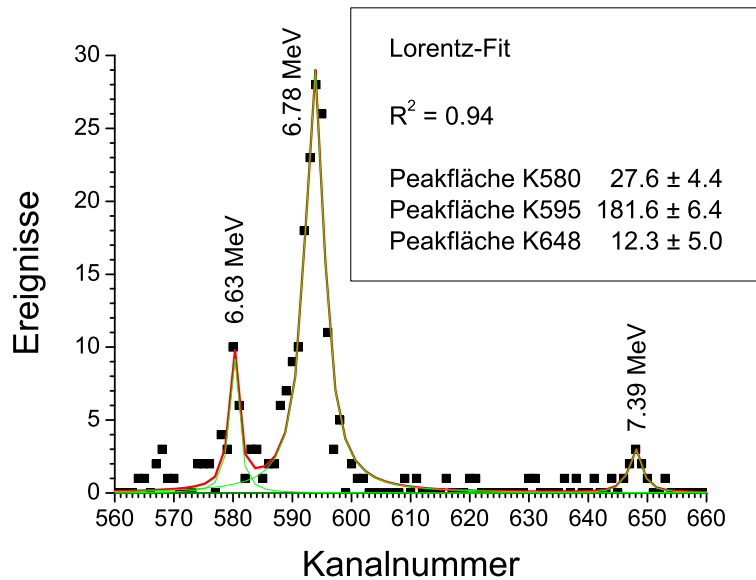


Abbildung 3.48: Mathematische Peakanalyse des Alphaspektrums der Tochterfraktion des zweiten Telexperiments im Bereich 6.3 bis 7.5 MeV (Kanäle 560 bis 660).

bis  $1.78 \cdot 10^{11}$  Ionen/s), der Wirkungsquerschnitt der Kernreaktion ( $2.4 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^{-2}$ ) und die Bestrahlungsdauer (jeweils 60 min) ein. Diese Nettorate verringert sich aufgrund der für die Aufarbeitung benötigten Zeit, sowie zahlreicher Ausbeuteverluste und der nicht absoluten Effizienz der Messung. Die Verluste an Es-253 durch radioaktiven Zerfall kann man in zwei Teilgrößen gliedern. Zum Einen die Verluste während der Experimentzeit und zum Anderen die Verluste im Verlauf der chemischen Aufarbeitung nach dem Experiment. Letztere sind für alle am Ende des Experiments vorhandenen Es-253 Atome gleich. Bei den Verlusten während des Experiments muss man das jeweilige 60min-Telexperiment einzeln betrachten, da bei den im Gesamtexperiment früh liegenden Telexperimente bis zum Ende der Strahlzeit eine länger Zeitspanne verstrichen ist, als bei den späteren Telexperimenten. Beide Verluste errechnen sich jedoch einfach unter Anwendung des radioaktiven Zerfallsgesetzes siehe Kapitel 2.3 Gleichung 2.58. Für die Verluste während des Experiments erhält man für die Teile am Beginn der Strahlzeit einen Verlust von 11.4%, während man bei den Teilen am Ende der Strahlzeit keine Verluste einkalkulieren muss. Der Zerfall während der 8.46 Tage, die für die chemische Aufarbeitung und Probenpräparation benötigt wurden, führte nochmals zu Verlusten von 24.9%. Als Ausbeuteverluste und für die Detektionseffizienz muss man folgende Größen berücksichtigen:

- Gasjetausbeute: 50%

- Ausbeute des ALOHA-Systems:  $20.3 \pm 9.5\%$
- Elektrolyseausbeute:  $19.3 \pm 1.4\%$
- Detektoreffizienz für Alphastrahlung: 33%
- Messeffizienz für eine Messzeit von 20.6 d: 50%

Unter Einbeziehung aller genannten Verluste erhält man letztlich eine Produktionsrate für die Zerfallskette des Sg-265 von  $1.9_{-1.0}^{+1.1}$  Atomen. Da der Vorläufer des gemessenen Isotops Es-253, das Fm-253, nur zu 88% über Elektroneneinfang in Es-253 zerfällt [TOI98], gehen nochmals 12% der produzierten Atome verloren. Letztlich erhält man also für das gesamte zweite Telexperiment der Sg-MCT-Strahlzeit einen Erwartungswert für die detektierten Es-253 Zerfälle von  $1.7_{-0.9}^{+1.0}$ . Unter der Annahme, dass die Ausbeute des ALOHA-Systems, wie von A.Kronenberg beschrieben [Kronenberg01], bei 80% liegt, erhöht sich der Erwartungswert für das Sg-MCT-Experiment auf  $6.7_{-1.3}^{+1.4}$ .

Dieser berechnete Erwartungswert muss jetzt mit den, aus dem vermeintlich brauchbaren Spektrum erhaltenen, realen Daten verglichen werden. Dabei kann nur festgestellt werden, dass der Erwartungswertbereich von 0.8 bis 2.7 in keiner Weise mit dem aus der tatsächlichen Messung ermittelten Wertebereich von 8.7 bis 25.9 zur Deckung oder auch nur zum Überlappen gebracht werden kann. Auch der Wertebereich von 5.3 bis 8.0 für eine angenommene, höhere ALOHA-Ausbeute liegt noch eindeutig außerhalb des experimentell ermittelten Bereichs. Diese Tatsache wird in der Abbildung 3.49 noch einmal graphisch verdeutlicht.

Letztlich muss also auch das Spektrum der Tochterfraktion des zweiten Teils der Sg-MCT-Strahlzeit als nicht brauchbar zur Ermittlung eines  $K_d$ -Wertes für Sg in  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  betrachtet werden. Die auf den ersten Blick "fehlenden Ereignisse" aus dem Zerfall der Töchter des Ac-227 müssen der immer noch schlechten Statistik bei 20 Tagen Messzeit "zum Opfer gefallen sein". Bei einer weiteren Verlängerung der Messzeit wäre es möglicherweise zu einem "Auffüllen" dieser fehlenden Ereignisse gekommen. Abschließend kann nur festgestellt werden, dass aufgrund der massiven Kontaminationen, insbesondere aus der Ac-227 Kette, kein verwertbares Ergebnis aus dem gesamten Sg-MCT-Experiment gewonnen werden kann. Einzig das Aufdecken der apparativen Probleme, die im Anschluss noch diskutiert werden, kann eventuell noch als positiver Aspekt aus der Strahlzeit gezogen werden.

### 3.4.5 Diskussion der sonstiger Probleme

Im Folgenden sollen noch drei weitere Probleme angesprochen werden, die nach Abschluss des Sg-MCT-Experiments untersucht worden sind.

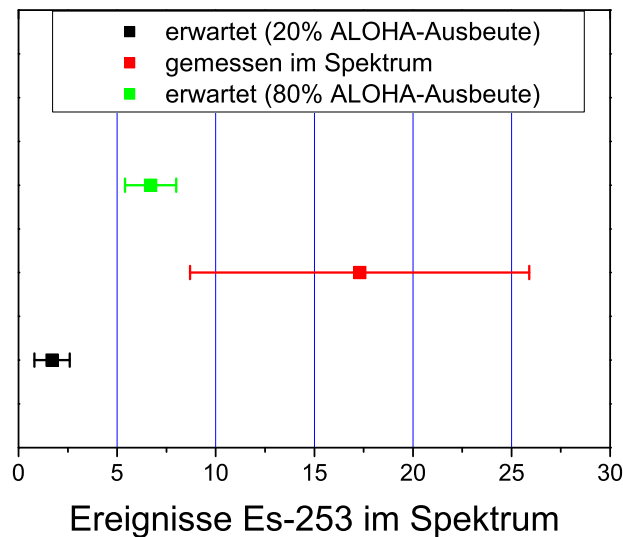


Abbildung 3.49: Graphische Gegenüberstellung der Wertebereiche für tatsächlich gemessene und aus den Experimentbedingungen erwarteten Zerfallsereignisse von Es-253 im zweiten Telexperiment der Sg-MCT-Strahlzeit.

1. schlechte Ausbeute des ALOHA-Systems
2. schlechte Elektrolyseausbeute bei der Probenpräparation
3. Suche nach einem Ersatz für den Austausch A27

### 3.4.5.1 Ausbeute des ALOHA-Systems

Wie bereits bei der Diskussion des Sg-MCT-Experiments angesprochen (3.4.2.2, kann bei chemischen Ausbeuten des ALOHA-Systems zwischen 10 und 50% nicht von einem gut arbeitenden System gesprochen werden. Aus diesem Grund wurde in einer weiteren Teststrahlzeit am UNILAC der GSI und bei Experimenten am TRIGA Mainz das Verhalten der ALOHA weiter studiert.

Bei der Strahlzeit bei GSI wurde Wolframisotope in der Kernreaktion  $^{nat}\text{Er}(^{12}\text{C}, \text{xn})^{171-176}\text{W}$  produziert und mit der beschriebenen Gasjet-Technik zur ALOHA transportiert. Das Targetrad war mit 3 Bananen-förmigen Targets aus natürlichem Erbium (Isotopenzusammensetzung:  $^{162}\text{Er}$  0.14%,  $^{164}\text{Er}$  1.61%,  $^{166}\text{Er}$  33.6%,  $^{167}\text{Er}$  22.95%,  $^{168}\text{Er}$  26.8%,  $^{170}\text{Er}$  14.9%) bestückt. Als Strahl stand ein  $^{12}\text{C}$ -Strahl zur Verfügung, der gleichzeitig bei GSI zur Tumor-Therapie eingesetzt wurde. Die genannte Kernreaktion produzierte eine ganze Reihe an Wolfram-Isotopen mit unterschiedlichen Produktionsraten. Die Wirkungsquerschnitt-

te wurden zuvor mit dem HIVAP-Code abgeschätzt. Dieser an der GSI entwickelte Code [Blann72, Reisdorf81, Reisdorf92] verwendet als Eingabedaten die Einschussenergie des Projektils, sowie Informationen zum Projektil- und Targetkern. Daraus errechnet das Programm den entstehenden Compoundkern, dessen Bildungswahrscheinlichkeit, die in ihm steckende Anregungsenergie und seine energetisch möglichen Zerfallskanäle. Aus einer anschließenden Monte-Carlo-Simulation gehen dann die Wirkungsquerschnitte der möglichen Kernreaktionsprodukte hervor. In Abbildung 3.50 ist eine graphische Auftragung der Wirkungsquerschnitte für verschiedene Wolfram-Isotope gegen die Laborenergie gezeigt, wie sie mit HIVAP für die Reaktion von C-12 an Er-166 ausgegeben wurde.

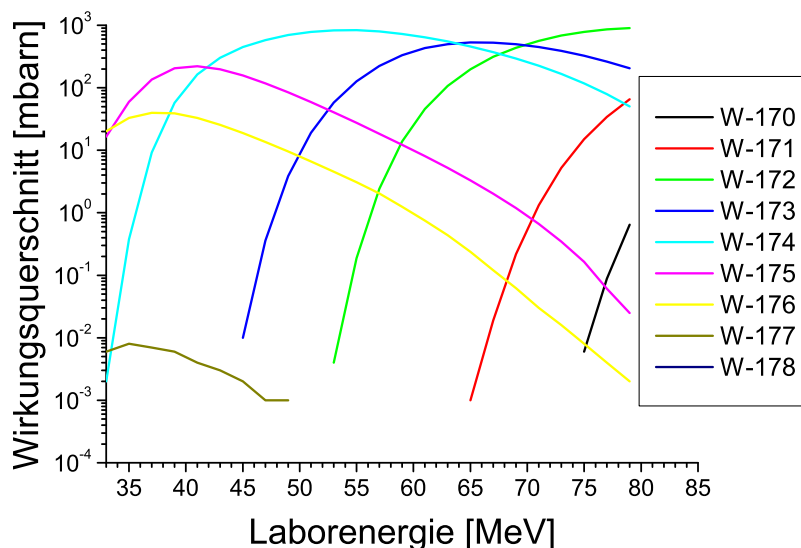


Abbildung 3.50: Graphische Darstellung der Ergebnisse einer HIVAP-Rechnung für die Reaktion von C-12 auf Er-166.

Im tatsächlichen Experiment wurde mit einer Laborenergie von 75MeV gearbeitet. Durch die Beiträge der verschiedenen Erbium-Isotope konnte damit vor allem die Wolfram-Isotope 171-176 produziert werden. Tabelle 3.4.5.1 listet die Halbwertszeiten und Gamma-Energien dieser Isotope auf.

Die mit dem KCl-Gasjet angelieferten Wolfram-Isotope wurden analog dem Sg-MCT-Experiment in Sammelmulden auf einer Tantalscheibe gesammelt und anschließend über einen 3-Säulen-Aufbau eluiert. Die Taktung der ALOHA lag wiederum bei 2 s, d.h. alle 2 s wurde die Tantalscheibe um 90° weiterrotiert. Als Filter- und Tochtersäulen kamen wieder 2x50 mm Säulen mit 68 mg Dowex AG50Wx8 zum Einsatz. Die Chromatographiesäulen waren bei diesem Experiment mit 6 mg des Anionenaustauschers Dowex AG1x8 befüllt. Obwohl diese Säulen nur noch einen Druckaufbau von maximal 15 bar im Vergleich zu 20-

Isotop	$T_{1/2}$	$E_\gamma$ [keV]
W-171	2.38 min	184
W-172	6.7 min	39
W-173	7.6 min	458
W-174	31 min	35
W-175	35.2 min	270
W-176	2.5 h	100

Tabelle 3.6: Wolfram-Isotope aus der Kernreaktion  $^{nat}\text{Er}(^{12}\text{C}, \text{xn})\text{W}$  mit charakteristischen Daten.

30 bar beim Sg-MCT-Experiment während der Elution von 2 ml/min 0.1 M  $\text{HNO}_3/5 \cdot 10^{-3}$  M HF bewirkten, blieb die Ausbeute des ALOHA Systems niedrig. Während der gesamten Strahlzeit lag sie nur zwischen 12 und 22%, wie aus Abbildung 3.51 ersichtlich wird. Dabei wurden die Ausbeutedaten anhand der in Tabelle 3.4.5.1 aufgelisteten Gammalinien mehrfach bestimmt. Die in der Abbildung gezeigten Werte ergaben sich als Mittelwert aller Einzelbestimmungen.

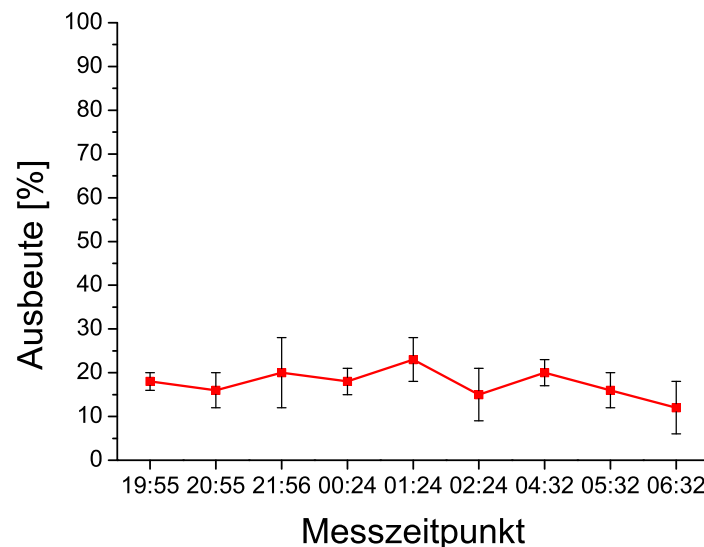


Abbildung 3.51: Ausbeute des ALOHA-Systems während der C-12 Teststrahlzeit.

Weitere Untersuchungen am TRIGA Mainz mit Molybdän-Isotopen, die ebenfalls mit der Gasjet-Technik angeliefert wurden, bestätigten diese niedrigen Ausbeuten im normalen Betrieb, d.h. bei einem Lösungsmittelfluss von 2 ml/min und einer Auflösungzeit von 2 s. Die Sammelzeit am TRIGA musste mit 5min jedoch recht lag gewählt werden. Diese lange Sammelzeit ist nötig, da sich nach Arbeiten von B.Wlodzimirska das aus der Spaltung über den

Beta-Zerfall des Niobs gebildete Molybdän vermutlich nicht im 6-wertigen Zustand befindet und somit auf den verwendeten Kationenaustauschersäulen anders verhält, als in Batchversuchen mit 6-wertigem Molybdän ermittelt [Wlodzimirska02]. Die Experimente am TRIGA zeigten ganz deutlich, dass die Ausbeuten des ALOHA-Systems einbrechen, sobald ein Druckaufbau des Elutionsmittels stattfindet. In Abbildung 3.52 ist dies deutlich zu sehen.

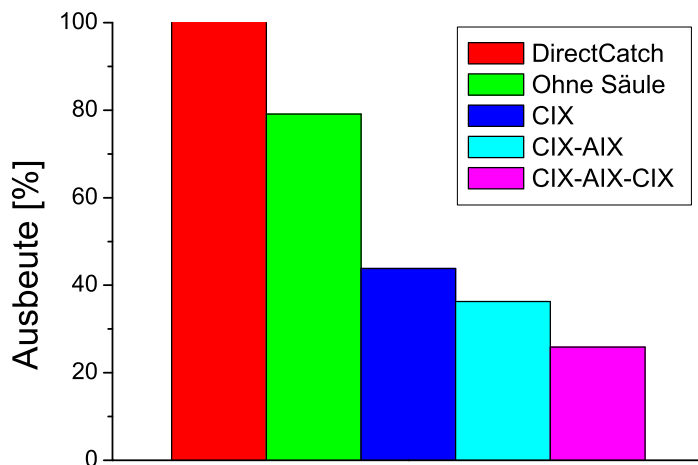


Abbildung 3.52: Ausbeute des ALOHA-Systems in Abhängigkeit der angekoppelten Säulen.

Beim Betrieb ohne Säulen erreicht man Sammelausbeuten von ca. 80%. Diese hohe Ausbeute fällt sofort auf unter 50% zurück, wenn die erste Säule (Filtersäule) an das System angekoppelt wird. Mit dieser Filtersäule geht ein Druckaufbau von ca. 8 bar einher. Jede folgende Säule (Chromatographie- und Tochtersäule) erhöht den Druck nochmals um ca. 3 bar und verringert gleichzeitig die Ausbeute jeweils um ca. 5-10%.

Ein Versuch, durch Erwärmen des Elutionsmittels auf 80°C eine Erhöhung der Ausbeute zu erreichen, führte nur zu einem mäßigen Erfolg. Wie Abbildung 3.53 zeigt, liegen die Ausbeuten für die einzelnen Kombinationen (ohne Säule und 1 bis 3 Säulen) bei warmem Elutionsmittel etwa 10% über den Ausbeuten, wie sie mit kaltem Elutionsmittel erreicht werden.

Selbst mit diesem leichten Ausbeutegewinn bleibt man beim 3-Säulen-Aufbau aber weiterhin deutlich unter 50%. Eine Kontaminationsmessung der ALOHA zeigte, dass die fehlende Ausbeute das System zum Teil durch eine nicht perfekte Abdichtung der Elutionsposition verlässt. Durch den plötzlichen Druckaufbau nach jeder Rotation der Sammelscheibe drückt sich immer etwas Elutionsmittel an den Dichtringen vorbei und gelangt so auf die restlichen Bereich der Sammelscheibe, wo es samt aufgelöster Aktivität für die Messung verloren ist. Konkret konnte im Sg-MCT-Experiment festgestellt werden, dass von den an der Pumpe

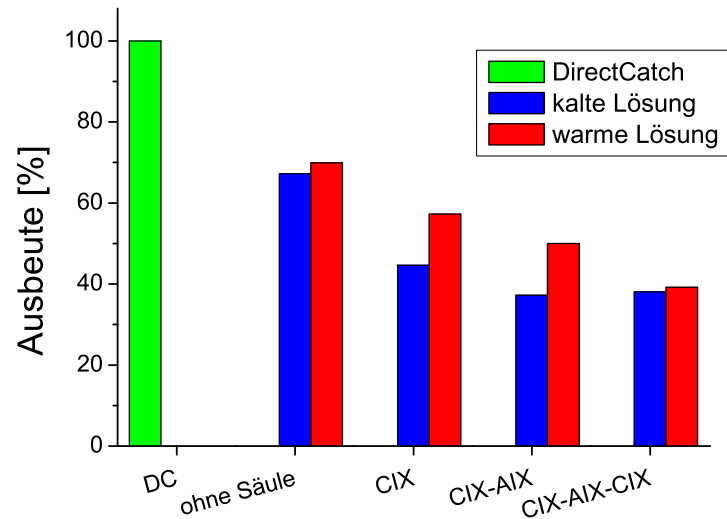


Abbildung 3.53: Ausbeute des ALOHA-Systems in Abhängigkeit der Elutionsmitteltemperatur.

vorgewählten ca. 1.8 ml/min am Ausgang der Chromatographiesäulen nur noch ca. 1.25 ml/min ankommen. Dies entspricht einem Verlust von etwa 30%. Dieser Verlust lässt sich auch direkt in Form einer permanenten, leichten Leakage des ALOHA-Systems während aller durchgeführten Experimente beobachten. Ein vollständiger Durchsatz des aufgegebenen Elutionsmittels durch die Säulen erscheint aufgrund des herrschenden Druckaufbaus fast unmöglich. Selbst bei einem mit völlig neuen Dichtringen ausgestatteten System tritt bereits nach wenigen Minuten Betrieb eine deutlich sichtbare Leakage auf. Eine quantitative Abschätzung der Aktivitätsverluste ist jedoch nicht möglich. Die Verluste steigen wahrscheinlich mit zunehmender Abnutzung der verwendeten Dichtringe. Sie dürften zudem von apparativen Parametern wie der Festigkeit der Verschraubung des ALOHA-Kopfes abhängen. Im Bezug auf die mit dem ARCA-System gewonnenen Daten kann aber gesagt werden, dass dort sicherlich keine derart großen Verluste aufgetreten sind. Zum Einen traten bei ARCA keine so offensichtlichen und starken Leckagen auf, zum anderen wurde mit Ventilsteuerungen der Fluss des Elutionsmittels beim Bewegen der Säulen gestoppt, so dass hier bereits Leckagen vermieden wurden. Solche Ventilsteuerungen zur Kontrolle des Lösungsmittelflusses wären sicherlich ein erster Ansatzpunkt zur Verbesserung des ALOHA Systems. Allerdings würde man dadurch wieder einen großen Teil der Quasikontinuität des Betriebes aufgeben müssen. Ein weiterer, nicht apparativ bedingter Teil der Ausbeuteverluste entsteht durch die nicht perfekte Auflösung des KCl-Flecks in den 2 s Auflöszeit. Die nicht gelöste Aktivität wird im nächsten Schritt, der Reinigung der Sammelmulde, durch das Aceton in den Abfall gespült,

wo sie zwangsläufig ebenfalls für die Messung verloren ist. Unter unrealistischen Bedingungen bei sehr langen Elutionszeiten von 2 min ist mit dem ALOHA-System eine Ausbeute von ca. 65-75% realisierbar. Diese langen Elutionszeiten sind allerdings für Transaktinidenexperimente völlig unbrauchbar.

Insgesamt muss nach diesen Tests gesagt werden, dass das ALOHA-System für den Betrieb mit druckaufbauenden Ionenaustauschersäulen ungeeignet ist. Diese Feststellung steht auch im absoluten Widerspruch zur Aussage von A.Kronenberg, der mit dem ALOHA-System im Dauerbetrieb bei 2 s-Wechselzeit Ausbeuten von 89% realisiert haben will [Kronenberg01]. Unter welchen Bedingungen dieser Wert genau ermittelt wurde, lässt sich aus den zur Verfügung stehenden Unterlagen allerdings nicht nachvollziehen. Bei Experimenten, in denen das Lösungsmittel praktisch ungehindert fließen kann, ist das Sammelprinzip der ALOHA jedoch nach wie vor eine gute Möglichkeit, einen Gasjet mit einer wässrigen Chemie zu koppeln. Mögliche Anwendungen stellen hier die Elektrochemie mit Transaktiniden oder die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit dem MIKROSISAK-System [Eberhardt03] dar.

#### 3.4.5.2 Elektrolyseausbeute

Im Zusammenhang mit der Diskussion der Auswertung des Tochtterspektrums des 2.Teils des Sg-MCT-Experiments wurde bereits die geringe Elektrolyseausbeute von nur ca. 20% erwähnt. Insgesamt schwankten die Elektrolyseausbeuten bei der Probenpräparation sehr stark und lagen bei Werten zwischen 10 und 90%. Um hier für zukünftige Experimente bessere Ausbeuten erreichen zu können, wurden im Anschluss an die Strahlzeit auch auf diesem Gebiet einige Tests durchgeführt. Als Tracer wurden meist Am-241 und das leicht durch Neutronenaktivierung zugängliche Lu-177 eingesetzt. Die Tests umfassten alle Aufarbeitungsschritte eines realen Experiments, so dass auch der Einfluss des aus den verwendeten Säulen ausgewaschenen Harzes mit berücksichtigt werden konnte. Als weitere variable Parameter wurden die Elektrolytssysteme  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sowie unterschiedliche Elektrolysebedingungen untersucht [Liebe04]. Als Ergebnis dieser Tests wurden folgende Abscheidebedingungen und durchzuführende Maßnahmen abgeleitet:

- Zur Zerstörung von ausgewaschenen Harzanteilen muss ist ein Abrauchen der Probe mit  $\text{HClO}_4$  vor der Elektrolyse unerlässlich.
- Die Abscheidung aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lieferte in der Mehrzahl der Fälle leicht höhere Ausbeuten als die Abscheidung aus  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Die Unterschiede sind aber nur marginal.
- Es ist wichtig, die Abscheidungen immer mit frischen Elektrolyten durchzuführen, da bei älteren Lösungen die Ausbeuten geringer ausfallen. Eine große Bedeutung fällt dabei auch der zum Stoppen der Elektrolyse verwendeten  $\text{NH}_3$ -Lösung zu. Alter Ammoniak führt besonders stark zu Ausbeuteverlusten.

- Die verwendeten Abscheideparameter waren: 8mm Abscheidefleck, 50  $\mu\text{m}$  Titanfolie als Backing, 3 mm Platinschleufe als Gegenelektrode, 10 mm Abstand zwischen Titanfolie und Platinelektrode, Abscheidung aus 10%iger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung (0.1 g/ml), Abscheidung für 90 min bei 14 V.

Unter diesen Abscheidebedingungen waren Ausbeuten zwischen 85 und nahezu 100% realisierbar. Außerdem konnte eine deutliche Steigerung der Auflösung in der Alpha-Spektroskopie erreicht werden. Abbildung 3.54 zeigt das Spektrum eines Präparates aus den Tracern Am-241, Eu-152 und Lu-177 die aus dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -System bei den oben genannten Bedingungen elektrolysiert wurde.

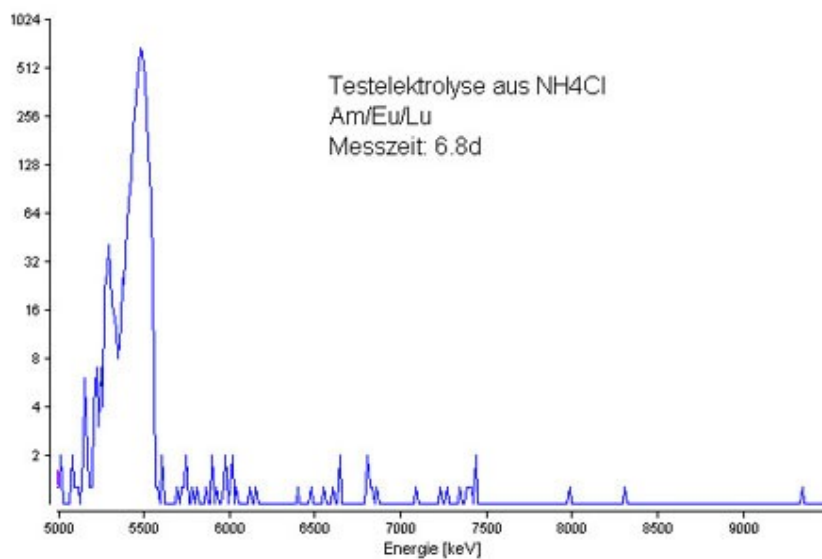


Abbildung 3.54: Alpha-Spektrum einer Testelektrolyse von Am, Eu und Lu aus dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -System.

Der Am-241 Peak bei 5.49 MeV ist im Vergleich zu den Spektren der Sg-MCT-Präparate sehr schmal. Man erkennt außerdem einem Peak bei 5.28 MeV der dem Am-243 zuzuordnen ist, welches in der Probe ebenfalls enthalten war. Durch die deutlich längere Halbwertszeit (Am-241: 432.2 a; Am-243: 7370 a) finden sich hier aber entsprechend weniger Ereignisse.

### 3.4.5.3 Ersatz für Aminex A27

Im Falle eines weiteren Sg-MCT-Experiments wäre neuer Anionenaustauscher vom Typ Aminex A27 benötigt worden. Da die Firma Biorad aber die Produktion und den Vertrieb der Aminex Harze eingestellt hat und die Vorräte am Institut für Kernchemie und in der GSI Kernchemie Gruppe erschöpft waren, musste ein Ersatz gefunden werden. Aus diesem Grund wurde der Austauscher CA08Y der Firma Mitsubishi beschafft, der, wie in der Zusammenstellung (Tabelle 3.4.2.1) in Kapitel 3.4.2.1 zu sehen, die gleiche Spezifikation erfüllt, wie

Aminex A27.

Zur Charakterisierung des Austauschers wurde dieser entsprechend der beschriebenen Vorschrift aufgearbeitet. Gleichzeitig wurde auch der Anionenaustauscher Dowex AG1x8 in analoger Weise vorbereitet. Dieser Austauscher besitzt zwar eine etwas gröbere Korngrößenverteilung, hat aber sonst die gleichen Austauscheigenschaften wie Aminex A27.

Mit den vorbereiteten Harzen wurden dann Batchversuche zur Ermittlung der  $K_d$ -Werte von Molybdän und Wolfram in  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -Lösungen durchgeführt. Die Konzentration der  $\text{HNO}_3$  wurde dabei mit 0.1 M konstant gehalten, während die HF-Konzentration im Bereich zwischen  $1 \cdot 10^{-4}$  M und  $1 \cdot 10^{-1}$  M variiert wurde. In diesen Batchversuchen kann sehr einfach ein Verteilungskoeffizient experimentell ermittelt werden. Hierzu wurde eine genau eingewogene Menge des Austauschers (50-100 mg) zunächst in Kontakt mit einem bekannten Volumen des Lösungsmittel (10 ml) gebracht. In diesem wurde der Austauscher zum Quellen über Nacht stehen gelassen. Als Nächstes wurde der Tracer zugegeben und das ganze für eine bestimmte Zeit geschüttelt. Da sich das Gleichgewicht sehr schnell einstellt, was in Abbildung 3.55 sehr gut zu sehen ist, reichte eine Kontaktzeit von 30min aus.

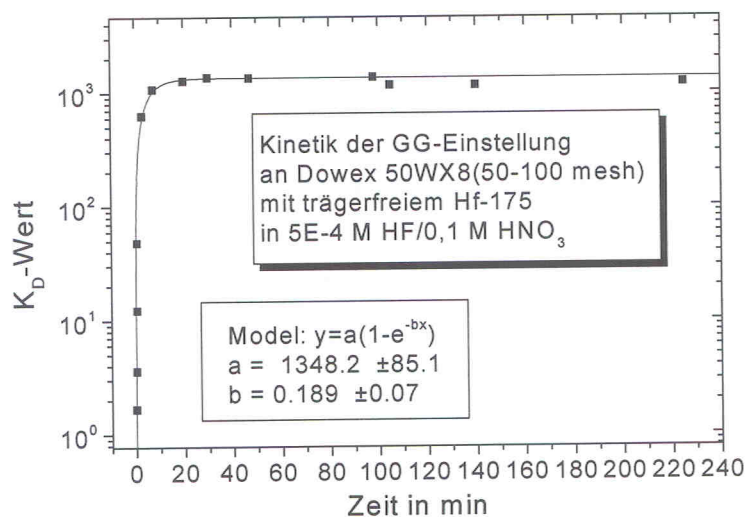


Abbildung 3.55: Kinetik der Gleichgewichtseinstellung im Ionenaustauschprozess bei Batchversuchen (aus [Kronenberg01]).

Nach dieser Kontaktzeit wurden die feste und die flüssige Phase durch zentrifugieren gut separiert und von der flüssigen Phase ein Aliquot zur Messung abgenommen. Das Ergebnis dieser Gamma-Messung wurde auf das gesamte Lösungsmittelvolumen hochgerechnet, womit die in der wässrigen Phase verbliebene Aktivität bestimmt war. Die Differenz zwischen diesem Wert und dem Wert eines entsprechenden Standardpräparat, das in gleicher Geometrie gemessen wurde, ergab schließlich die am Austauscher sorbierte Aktivität. Gemäß Gleichung

2.54 aus Kapitel 2.2 lässt sich mit den beiden Aktivitätswerten der festen und flüssigen Phase, der Masse des Austauschers und dem Volumen des Lösungsmittels ein  $K_d$ -Wert ermitteln. Im vorliegenden Fall wurden die Versuche mit den beiden neutronenaktivierten Nukliden Mo-99 und W-187 (siehe Kapitel 3.1.4.2 und 3.1.4.4) jeweils mehrfach durchgeführt. Die ermittelten  $\log K_d$ -Werte für Molybdän und Wolfram an Dowex AG1x8 und Mitsubishi CA08Y sind in Abbildung 3.56 zu sehen.

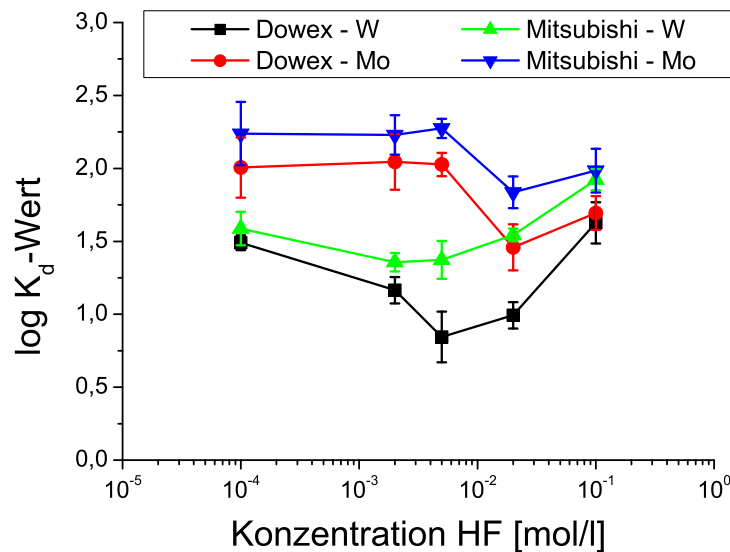


Abbildung 3.56: Die ermittelten  $\log K_d$ -Werte von Molybdän und Wolfram an Dowex AG1x8 und Mitsubishi CA08Y im  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -System.

0.1 M $\text{HNO}_3/x$ M HF	$\log K_d$ AG1x8 diese Arbeit	$\log K_d$ AG1x8 Kronenberg	$\log K_d$ CA08Y diese Arbeit
$1 \cdot 10^{-4}$	$2.00 \pm 0.21$	1.80	$2.24 \pm 0.22$
$2 \cdot 10^{-3}$	$2.04 \pm 0.19$	(1.90)	$2.23 \pm 0.13$
$5 \cdot 10^{-3}$	$2.03 \pm 0.08$	1.85	$2.27 \pm 0.07$
$2 \cdot 10^{-2}$	$1.46 \pm 0.16$	(1.90)	$1.84 \pm 0.11$
$1 \cdot 10^{-1}$	$1.69 \pm 0.12$	1.80	$1.98 \pm 0.15$

Tabelle 3.7: Zusammenstellung der  $\log K_d$ -Werte von Molybdän an Dowex AG1x8 (diese Arbeit und [Kronenberg01]) und an Mitsubishi CA08Y (diese Arbeit) im  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -System. Werte in Klammern wurden aus dem Kurvenverlauf extrapoliert.

Dabei zeigen die für Dowex AG1x8 erhaltenen Werten eine recht gute Übereinstimmung mit den bekannten Daten von A.Kronenberg [Kronenberg01] (siehe Tabellen 3.4.5.3 und 3.4.5.3). Die Werte beim Anionenaustauscher Mitsubishi CA08Y liegen aber systematisch

<b>0.1 M HNO<sub>3</sub>/x M HF</b>	<b>log <math>K_d</math> AG1x8 diese Arbeit</b>	<b>log <math>K_d</math> AG1x8 Kronenberg</b>	<b>log <math>K_d</math> CA08Y diese Arbeit</b>
$1 \cdot 10^{-4}$	$1.49 \pm 0.05$	2.11	$1.59 \pm 0.11$
$2 \cdot 10^{-3}$	$1.16 \pm 0.09$	(1.42)	$1.36 \pm 0.06$
$5 \cdot 10^{-3}$	$0.84 \pm 0.17$	1.05	$1.37 \pm 0.13$
$2 \cdot 10^{-2}$	$0.99 \pm 0.09$	(1.10)	$1.54 \pm 0.04$
$1 \cdot 10^{-1}$	$1.63 \pm 0.14$	1.75	$1.92 \pm 0.07$

Tabelle 3.8: Zusammenstellung der log  $K_d$ -Werte von Wolfram an Dowex AG1x8 (diese Arbeit und [Kronenberg01]) und an Mitsubishi CA08Y (diese Arbeit) im HNO<sub>3</sub>/HF-System. Werte in Klammern wurden aus dem Kurvenverlauf extrapoliert.

um ca. einen Faktor 2 über denen des Austauschers Dowex AG1x8. Diese Tatsache macht das Harz CA08Y zumindest für ein Sg-MCT-Experiment erst einmal unbrauchbar, da die höheren  $K_d$ -Werte zu einer längeren Retentionszeit auf der Anionenaustauschersäule führen würden. Während dieser längeren Zeit würde aber auch mehr Seaborgium zerfallen und somit in der Tochterfraktion vorliegen. Da eine weitere Reduktion der Harzmenge in der Chromatographiesäule nicht möglich ist, kann CA08Y mit diesen Eigenschaften nicht als Harz in Sg-MCT-Experimenten eingesetzt werden. Stattdessen sollte Dowex AG1x8 in der kleinsten Körnung als Ersatz für Aminex A27 gewählt werden.

# 4 Zusammenfassung und Ausblick

## 4.1 Elektrochemie

Die Versuche zur spontanen Elektrodeposition von Radiotracern haben gezeigt, dass es im Bereich dieser sehr oberflächensensitiven Reaktionen, extrem wichtig ist, ein einfaches und reproduzierbares Verfahren zur Reinigung der verwendeten Elektroden zu haben. Dies konnte durch einfaches, aber langes Ätzen in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  erreicht werden. Ebenso hat sich herausgestellt, dass Experimente mit ubiquitär vorkommenden Elementen wie z.B. Bismuth, extrem schwierig im Bezug auf die Einhaltung der Rahmenbedingung ist, nicht mehr als eine Monolage des Elements abscheiden zu dürfen. Für Experimente mit superschweren Elementen sollte dies keine Probleme darstellen. Da aber bei solchen Experimenten zur online-Kontrolle des chemischen Systems auch die homologen Elemente (z.B. Hg für Element 112) betrachtet werden, müssen die verwendeten Chemikalien sicherlich im Hinblick auf ihre Verunreinigung mit diesen Elementen charakterisiert werden. Anderenfalls könnte man schnell die Rahmenbedingung der Monolage verletzen.

Mit den hier vorgestellten Experimenten konnte die theoretische Vorhersage von B.Eichler zur elektrochemischen Abscheidung von Metallionen [Eichler00] bestätigt werden. Die Experimente von H.Hummrich zur Abscheidung von Blei unterstützen diese Aussage ebenfalls [Hummrich02].

Als beeinflussbarer Parameter, der im Falle von bereits spontan ablaufenden Abscheidungen noch zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führt, wurde die Viskosität des Elektrolyten identifiziert. So führte der Zusatz des viskositätserniedrigenden Acetonitrils zu einer signifikanten Erhöhung der Abscheideausbeute von Polonium auf Kupfer- und Silberelektroden.

Salzzusätze konnten dagegen nicht zu einer schneller Reaktion beitragen. Im Falle von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wurde fast kein Einfluss oder eher eine Ausbeute- und damit Geschwindigkeitsverringerung festgestellt. Andere untersuchte Salze zeigten ebenfalls keine positiven Effekte. Die weiteren geschwindigkeitserhöhenden Größen, wie sie in Kapitel 2.1.6 beschrieben sind, konnten in dieser Arbeit nicht weiter optimiert werden. So wurden alle Versuche bereits bei  $80^\circ\text{C}$  durchgeführt. Noch höhere Temperaturen führen, insbesondere auch beim Zusatz von

leicht flüchtigen organischen Lösungsmitteln, sehr schnell zu massiven Verdunstungsverlusten des Elektrolyten und somit eher zu einer Adsorption der Metallionen an der Elektrode als zu einer echten Abscheidung. Auch die Konvektion der Lösung konnte nicht mehr erhöht werden, da bereits alle Versuche in einem Ultraschallbad durchgeführt wurden. H.Hummrich konnte jedoch in verschiedenen Versuchsreihen ohne Ultraschall zeigen, dass eine starke Durchmischung mit mechanischen Rührern zu einer deutlichen Steigerung der Abscheideausbeute beitragen kann. Dieser mechanischen Durchmischung sind bei späteren Anwendungen im Bereich der schwersten Elemente allerdings dahingehend Grenzen gesetzt, dass man dort mit sehr miniaturisierten Apparaturen arbeiten muss.

Im Hinblick auf Transaktinidenexperimente muss auch gesagt werden, dass es hier, aufgrund der gefundenen spontanen Abscheidung von Polonium, zu größeren Problemen kommen kann. Polonium kann mit recht hohen Produktionsraten in den Kernreaktionen aus geringsten Verunreinigungen des Targetmaterials gebildet und über das Gasjetsystem in die Chemieapparatur transportiert werden. Hier wird es sich spontan auf den Elektroden abscheiden und ins Detektionssystem gelangen, wo sein Zerfall registriert wird. Da die Poloniumisotope aber im Vergleich zu den superschweren Elementen noch relativ niedrige Alpha-Zerfallsenergien zwischen 4.8 und 8.8 MeV aufweisen, müsste hier eine Diskriminierung zu den meist über 10 MeV liegenden superschweren Elementen möglich sein.

Als Ausblick im Bereich der Arbeiten mit den leichten Homologen der schwersten Elemente können nochmals Versuchsreihen mit der jetzt etablierten Oberflächenreinigung der Elektroden bei Bismuth und Quecksilber wiederholt werden. Eine Ausdehnung der Experimente auf Thallium (Homologes von Element 113), sowie Platin (Homologes von Element 110, Darmstadtium) und Gold (Homologes von Element 111, Roentgenium) erscheint ebenfalls sinnvoll und wünschenswert. Letztendlich muss die Abscheidung auf ein automatisiertes System übertragen werden. Erste Versuche hierzu sind bereits von H.Hummrich durchgeführt worden. So ist es am TRIGA Mainz gelungen die elektrochemischen Experimente mit kurzlebigen Spaltprodukten von U-235 wie z.B. Se und Tc durchzuführen [Hummrich04]. Dazu wurde die elektrochemische Zelle mit dem ALOHA-System gekoppelt. Mit ALOHA wurden hierbei die Aerosole des He/KCl-Gasjets gesammelt und anschließend aufgelöst. Die gelöste Aktivität wurde dabei direkt für die Elektrochemie zur Verfügung gestellt. Das gleiche System wurde ebenfalls bereits am UNILAC der GSI etabliert. Als nächste Ausbaustufe ist hier der Anschluss eines automatisierten Elektrochemie-Systems angedacht, bei dem die Elektrode in Form eines Metallbandes in kurzen Teilschritten mit der Elektrolyselösung kontaktiert wird. Danach wird das Band an einer Detektoranordnung vorbeibewegt und auf Alphastrahler und Spontanspalter vermessen. Das Schema eines entsprechenden Aufbaus ist in Abbildung 4.1 zu sehen.

Eine solche Apparatur muss zunächst mit den leichten Homologen der superschweren Ele-

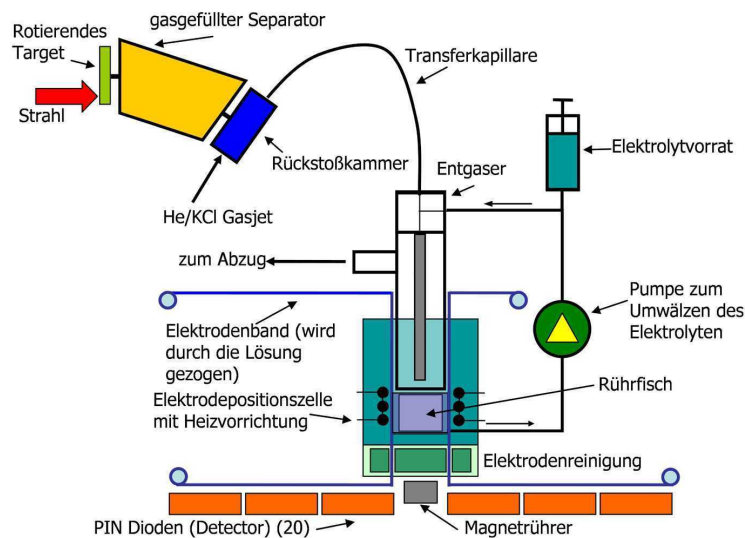


Abbildung 4.1: Schema einer Bandapparatur zur elektrochemischen Abscheidung von Radionucliden nach H.Hummrich aus [TASCA04].

mente getestet werden. Letztlich muss das Ziel aber der Einsatz in einem Elektrochemieexperiment mit diesen künstlichen Elementen sein.

## 4.2 Elektroneneinfang im Nuklid Dubnium-263

Das im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Experiment zum Elektroneneinfang von Dubnium-263 erbrachte einen Anteil von 3% durch diese Zerfallsart am Gesamtzerfall des Isotops. Gleichzeitig konnte das Nuklid Rutherfordium-263 hiermit bestätigt werden. Dieses zerfällt mit einer Halbwertszeit von 24.4 min zum überwiegenden Teil durch Spontanspaltung. Durch eine nicht abtrennbare Kontamination mit Polonium-214 kann ein möglicher Alphazerfallsanteil des Rf-263 im Energiebereich um 7.678 MeV nicht aufgespürt werden. Ereignisse bei Energien von 7.8 oder 7.9 MeV, wie sie in früheren Experimenten mit diesem Nuklid beobachtet wurden [Gregorich94, Dressler99, Schumann99], konnten in diesem Experiment nicht nachgewiesen werden. Ein Alphazerfallsanteil kann somit zwar noch nicht ausgeschlossen werden, er hat aber maximal einen Anteil von 33% wahrscheinlich aber weniger als 10%. Um hier zusätzliche Sicherheit zu erhalten, wäre ein weiteres Experiment wünschenswert. Der Produktion von Rf-263 über den Elektroneneinfang des Db-263 ist dabei gegenüber der direkten Produktion wieder der Vorzug zu geben, da der Produktionswirkungsquerschnitt auf diesem "Umweg" immer noch ca. 15 Mal größer ist, als der direkte Weg. Sollte ein weiteres Experiment durchgeführt werden, erscheint eine bestmögliche Entfernung von Polonium wichtig zu sein. Dies kann bereits durch starkes Erhitzen der Messpräparate in einer Brennerflamme (1500°C) erreicht werden. Hierdurch kann das Polonium aufgrund

seines verhältnismäßig niedrigen Siedepunktes von 962°C sehr einfach verdampft und somit noch vor der Messung abgetrennt werden.

### 4.3 Mehrsäulentechnik und ALOHA

In zahlreichen Versuchsreihen wurde im Rahmen dieser Arbeit mit der Mehrsäulentechnik (multi-column-technique, MCT) in Verbindung mit dem ALOHA-System gearbeitet. Dabei stand die Durchführung eines Seaborgium-MCT-Experiments im System 0.1 M HNO<sub>3</sub>/5·10<sup>-3</sup> M HF am Anionenaustauscher Aminex A27 im Mittelpunkt. Dieses Experiment muss im Nachhinein als Fehlschlag angesehen werden. Zwar konnte im Langzeitbetrieb die Einsatzfähigkeit des rotierenden Targetrades bei einem Transaktinidenexperiment eindrucksvoll unter Beweis gestellt werden. Das eigentliche Experiment scheiterte jedoch aufgrund zahlreicher Schwierigkeiten und aufgetretener Probleme. Zunächst muss, auch nach anschließenden Tests, festgestellt werden, dass das ALOHA-System für einen Betrieb, bei dem ein Druckaufbau des Lösungsmittels z.B. an Ionenaustauschersäulen auftritt, nicht geeignet ist. Ohne Druckaufbau erreicht man mit ALOHA zwar noch eine Auflöseausbeute im Bereich von 75-95%, wird aber bereits eine einzelne Kationenaustauschersäule an das System angekoppelt (Druckaufbau ca. 8bar), sinkt die Auflöseausbeute sofort auf Werte von unter 50%. Im tatsächlichen MCT-Betrieb mit drei Säulen liegen die Ausbeuten bei einem Druckaufbau von ca. 15 bar nur noch zwischen 20 und 30%. Eine leichte, 5-10%-ige Verbesserung kann noch durch Verwendung warmer oder heißer Elutionsmittel erreicht werden. Ein weiteres Problem während des Sg-MCT-Experiments stellten aufgetretene Kontaminationen dar. Durch mit Am-241 verunreinigte HPLC-Pumpen konnte der gewählte Ausbeutestandard nicht verwendet werden, was aber noch zu korrigieren gewesen wäre. Gravierender wirkte sich eine eingetragene Kontamination durch Ac-227 aus. Dieses zerfällt über mehrere Schritte in Bi-211, welches seinerseits unter Emission eines Alphateilchens mit 6.623 MeV zerfällt. Diese Kontamination machte eine Auswertung der Alphaspektren für das langlebige Sg-265 Zerfallsprodukte Es-253 bei 6.633 MeV unmöglich. Zwar schien eines der erhaltenen Spektren zunächst noch eine Möglichkeit der Datenauswertung aufzuweisen, nach der Analyse musste aber auch dieses verworfen werden, da die Zahl der beobachteten Ereignisse im Bereich des Es-253 etwa eine Größenordnung über der Zahl der im Experiment zu erwartenden Ereignisse lag. Ein zusätzliches Problem bei der chemischen Aufarbeitung der Proben durch Elektrolyse konnte durch die Verwendung von frisch angesetzten Chemikalien behoben werden und hätte das Experiment somit nicht stärker behindert. Ein weiteres, schon aus früheren Experimenten bekanntes Problem stellt die Kontamination mit Po-216 aus der natürlichen Zerfallsreihe des Th-232 dar [Kronenberg01]. Dieses liegt mit einer Zerfallsenergie von 6.778 MeV zwar nicht direkt auf der gleichen Energie wie Es-253, aber der niederenergetische

Ausläufer des Po-216 kann bei stärkeren Kontaminationen ein Problem bei der Auswertung der Spektren bedeuten. Ein Ausschalten dieser Kontamination ist praktisch nicht möglich, daher liegt hier mit Sicherheit einer der limitierenden Faktoren für chemische Untersuchungen von Rf-261 und Sg-265 mit der Mehrsäulentechnik. Für zukünftige Experimente mit dem ALOHA-System muss dieses auf alle Fälle grundsätzlich überprüft werden. Zur Zeit ist es, wie bereits gesagt, nur für den drucklosen Betrieb als Sammel- und Auflösensystem für einen Gasjet einsetzbar. Von einem Einsatz für chromatographische Trennungen muss vom jetzigen Standpunkt abgeraten werden. Ein Ausweg könnte möglicherweise durch die Verwendung von Ventilen zur Steuerung des Elutionsmittels liegen. Diese müssten kurz vor der Rotation der Sammelscheibe, den Lösungsmittelfluss stoppen und ihn unmittelbar nach der Rotation wieder freigeben. Hierdurch könnten Turbulenzen bei der Auflösung, die durch den hohen Druckaufbau entstehen, evtl. vermieden werden, was potentiell eine höhere Auflösungsausbeute auch bei Betrieb unter Druck ermöglichen könnte. Das aktuelle System kann aber schon heute ohne Modifikationen für Elektrochemieexperimente eingesetzt werden. Eine weitere Einsatzmöglichkeit als Sammeleinheit ist für die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit dem MICROSISAK denkbar [Eberhardt03], da hierbei ebenfalls keine erhöhten Drücke für die Lösungsmittel anfallen. Als Ausblick für die Mehrsäulentechnik bleibt festzustellen, dass die Kopplung an das ALOHA-System zur Zeit nicht als sinnvoll zu erachten ist. Da die früher eingesetzte Entgasertechnik, mit ihren recht großen Totzeiten, für Experimente mit kurzlebigen Nukliden aber nicht geeignet war, scheinen die Anwendungen der Mehrsäulentechnik zur Zeit im Bereich der Transaktiniden nicht aussichtsreich. Eventuell können hier noch weitere Experimente mit Rf-261 erfolgreich durchgeführt werden, da dieses Isotop mit 78 s eine für die Entgasertechnik ausreichend lange Halbwertszeit aufweist. Ob es auch Anwendungen im Bereich der superschweren Elemente geben wird, kann zur Zeit noch nicht abgeschätzt werden. Bei den bisher beschriebenen Nukliden [Hofmann04] existieren noch keine Zerfallsketten, die in einem langlebigen Nuklid enden, was aber eine essentielle Voraussetzung für die Mehrsäulentechnik ist. Voruntersuchungen mit den leichten Homologen der superschweren Elemente sollten aber ins Auge gefasst werden.



# Literaturverzeichnis

- [Adloff93] Adloff, J.-P., Guillaumont, R.: *Fundamentals of Radiochemistry*, CRC Press, Boca Raton (1993).
- [Alden00] Alden, J.A., Compton, R.G.: *Anal. Chem.* **72**, A199 (2000).
- [Baes86] Baes, C.F., Mesmer, R.E.: *The Hydrolysis of Cations*, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1986).
- [Bass80] Bass, J.A.: *Nuclear Reactions with Heavy Ions*, Springer Verlag (1980).
- [Birkin96] Birkin, P.R., Silva-Martinez, S.: *J. Electroanal. Chem.* **416**, 127 (1996).
- [Blanchard66] Blanchard, R.L.: *Anal. Chem.* **38**, 189 (1966).
- [Blann72] Blann, M., Plasil, F.: *Phys. Rev. Lett.* **29**, 303 (1972).
- [Bohr63] Bohr, N.: *Nature* **137**, 344 (1963).
- [Borg81] Borg, R.J., Dienes, G.J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 1129 (1981).
- [Bruchertseifer89] Bruchertseifer, H., Eichler, B., Estevez, J., Zvara, I.: *Radiochim. Acta* **47**, 41 (1989).
- [Bruechle93] Brüchle, W. et al.: *GSI Scientific Report*, GSI, 94-1, 243 (1993).
- [Bruechle03] Brüchle, W.: *Radiochim. Acta* **91**, 71 (2003).
- [Buchert95] Buchert, G.: *Dissertation*, Universität Mainz (1995).
- [Bunney59] Bunney, L.R., Ballon, N.E., Pascual, J., Foti, S.: *Anal. Chem.* **31**, 324 (1959).
- [Byrne51] Byrne, J.T., Rogers, L.B.: *J. Electrochem. Soc.* **98**, 457 (1951).
- [Caletka90] Caletka, R., Krivan, V.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles* **142**, 373 (1990).
- [Czerwinski91] Czerwinski, K.R.: *Ph. D. thesis*, LBL-32 233/UC-413 (1992).

- [Desclaux80] Desclaux, J.P., Fricke, B.: *Journal of Physics* **41**, 943 (1980).
- [Dorfner91] Dorfner, K.: *Ion Exchangers*, de Gruyter, Berlin, New York (1991).
- [Dressler99] Dressler, R.: *Dissertation*, Universität Bern (1999).
- [Duellmann02] Düllmann, C.E. et al.: *Nature* **318**, 859 (2002).
- [Eberhardt01] Eberhardt, K., Thörle, P., Trautmann, N., Schädel, M., Schimpf, E.: *Jahresbericht*, Institut für Kernchemie Universität Mainz, A3 (2001).
- [Eberhardt03] Eberhardt, K., et al.: *Jahresbericht*, Institut für Kernchemie Universität Mainz, A7 (2003).
- [Ehinger86] Ehinger, S.C., Pacer, R.A., Romines, F.L.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* **98**, 39 (1986).
- [Eichler89] Eichler, B., Rossbach, H.: GSI-tr-89-17 (1989).
- [Eichler00] Eichler, B., Kratz, J.V.: *Radiochim. Acta* **88**, 475 (2000).
- [Eichler00a] Eichler, B.: *Metallchemie der Transaktinoide* PSI-Bericht Nr. 00-09 (2000).
- [Eichler01] Eichler, B.: private Mitteilung.
- [Eichler04] Eichler, R.: private Mitteilung.
- [Faris60] Faris, J.P.: *Anal. Chem.* **32**, 520 (1960).
- [Feshbach87] Feshbach, H.: *Physics Today* **11/87**, (1987).
- [Fricke75] Fricke, B.: *Structure and Bonding* **21**, 89 (1975).
- [Fricke99] Fricke, B.: in *Heavy Elements and Related New Phenomena*, ed. Greiner, W., Gupta, R.K., World Scientific, Singapore (1999).
- [Gaeggeler85] Gäggeler, H. et al.: *Radiochim. Acta* **38**, 103 (1985).
- [Ghiorso69] Ghiorso, A. et al.: *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1317 (1969).
- [Guenther93] Günther, R.: *Diplomarbeit*, Universität Mainz (1993).
- [Guenther93a] Günther, R.: *Jahresbericht*, Institut für Kernchemie Universität Mainz, 9 (1993).
- [Guenther97] Günther, R.: *Dissertation*, Universität Mainz (1997).

- [Guillaumont89] Guillaumont, R., Adloff, J.P., Peneloux, A.: *Radiochim. Acta* **46**, 169 (1989).
- [Guillaumont91] Guillaumont, R., Adloff, J.P., Peneloux, A., Delamoye, P.: *Radiochim. Acta* **54**, 1 (1991).
- [Gregorich94] Gregorich, K.E. et al.: *GSI Scientific Report*, GSI, 95-1, 14 (1994).
- [Haba02] Haba, H. et al.: *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **3**, 143 (2002).
- [Haba04] Haba, H. et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5219 (2004).
- [Haissinsky33] Haissinsky, M.: *J. chim. phys.* **30**, 27 (1933).
- [Haissinsky46] Haissinsky, M.: *Électrochimie des substances radioactives et des solutions extrêmement dilués* (1946).
- [Harland94] Harland, C.E.: *Ion Exchange - Theory and Practice*, Royal Society of Chemistry (1994).
- [Hatsukawa90] Hatsukawa, Y., Nakahara, H., Hoffman, D.C.: *Phys. Rev.* **C42**, 674 (1990).
- [Helmkamp79] Helmkamp, R.W, Bale, W.F., Hrynyszyn, V.: *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes* **30**, 237 (1979).
- [Herforth86] Herforth, L., Koch, K.: *Praktikum der Radioaktivität und der Radiochemie, 2. Auflage*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1986).
- [Herzfeld13] Herzfeld, K.F.: *Physik Z.* **14**, 29 (1913).
- [Hinds82] Hinds, W.C.: *Aerosol Technology*, John Wiley&Sons, New York (1982).
- [Hoffman93] Hoffman, D.C.: *Radiochim. Acta* **61**, 123 (1993).
- [Hofmann04] Hofmann, S., Münzenberg, G., Schädel, M.: *Nuclear Physics News* **14/4**, 5 (2004).
- [Huffman56] Huffman, E.H., Oswalt, R.L., William, L.A.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 49 (1956).
- [Hulet80] Hulet, E.K. et al.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 79 (1980).
- [Hummrich01] Hummrich, H.: *Spontane elektrochemische Abscheidung von Blei auf Metalloberflächen*, Universität Mainz (2001).
- [Hummrich01a] Hummrich, H.: private Mitteilung.

- [Hummrich02] Hummrich, H., Rieth, U., Kratz, J.V.: *Jahresbericht*, Institut für Kernchemie Universität Mainz, A11 (2002).
- [Hummrich03] Hummrich, H., Kratz, J.V.: *Jahresbericht*, Institut für Kernchemie Universität Mainz, A5 (2003).
- [Hummrich04] Hummrich, H., Kratz, J.V., Liebe, D.: *Jahresbericht*, Institut für Kernchemie Universität Mainz, (2004), im Druck.
- [Joliot30] Joliot, F.: *J. Chim. Phys.* **27**, 119 (1930).
- [Jungclas71] Jungclas, H. et al.: *Phys. Rev. Let.* **27**, 556 (1971).
- [Kim73] Kim, J.I., Lagally, H., Born, H.J.: *Anal. Chim. Acta* **64**, 29 (1973).
- [Kluge97] Kluge, H.J. (organizer): *Workshop on experiments behind SHIP 2004*, GSI, Darmstadt, Germany.
- [Korkisch89] Korkisch, J.: *Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry*, Volume VI, CRC Press, Boca Raton (1989).
- [Kraus55] Kraus, K.A., Nelson, F., Moore, G.E.: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3972 (1955).
- [Kratz92] Kratz, J.V. et al.: *Phys. Rev* **C45**, 1046 (1992).
- [Kratz99] Kratz, J.V.: in *Heavy Elements and Related New Phenomena*, ed. Greiner, W., Gupta, R.K., World Scientific, Singapore (1999).
- [Kratz03] Kratz, J.V. et al.: *Radiochim. Acta* **91**, 59 (2003).
- [Kratz03a] Kratz, J.V.: in *Handbook of Nuclear Chemistry - Vol.2*, Vertes, A., Nagy, S., Klencsar, Z. (eds.), Kluwer Academic Publishers (2003).
- [Kronenberg99] Kronenberg, A. et al.: *Jahresbericht*, Institut für Kernchemie Universität Mainz, (1999), A9 (1999).
- [Kronenberg01] Kronenberg, A.: *Dissertation*, Universität Mainz (2001).
- [Kronenberg04] Kronenberg, A. et al.: *Radiochim. Acta* **92**, 379 (2004).
- [Kronenberg04a] Kronenberg, A., Mohapatra, P.K., Kratz, J.V., Pfrepper, G., Pfrepper, R.: *Radiochim. Acta* **92**, 395 (2004).
- [Kuczewski04] Kuczewski, B.: private Mitteilung.
- [Langrock02] Langrock, G.: *Dissertation*, Universität Mainz (2002).

- [Liebe04] Liebe, D.: private Mitteilung.
- [Lyczko04] Lyczko, K.: private Mitteilung.
- [Marov62] Marov, I.N., Ryabchikov, D.I.: Russ. J. Inorg. Chem. **7**, 533 (1962).
- [Martin41] Martin, A.J.P., Synge, R.L.M.: Biochem. J. **35**, 1358 (1941).
- [Mayer47] Mayer, S.W., Thomkins, E.R.: J. Am. Chem. Soc. **69**, 2866 (1947).
- [McKenzie79] McKenzie, A.B., Scott, R.D.: Analyst **104**, 1151 (1979).
- [Morita04a] Morita, K., et al.: Proceedings International Symposium on Exotic Nuclei, Peterhof, Russia, July 5-12 (2004), eingereicht.
- [Morita04b] Morita, K., et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2593 (2004).
- [Muenzenberg74] Muenzenberg, G.: International Journal of Mass Spectrometry Ion Physics **14**, 363 (1974).
- [Muenzenberg79] Muenzenberg, G. et al.: Nuclear Instruments and Methods **161**, 65 (1979).
- [Mulliken55] Mulliken, R.S.: J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).
- [Naehler00] Nähler, A.: private Mitteilung.
- [Nagame02] Nagame, Y. et al.: J. Nucl. Radiochem. Sci. **3**, 129 (2002).
- [Nett94] Nett, M.: *Diplomarbeit*, Universität Mainz (1994).
- [Ninov99] Ninov, V., Gregorich, K.E.: in *ENAM98*, ed. Sherrill, B.M., Morrissey, D.J., Davids, C.N., AIP, Woddbury (1999).
- [NIST98] Smith, R.M., Martell, A.E.: *NIST Standard Reference Database 46: NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database*, Version 5, National Institute of Standards and Technology (NIST) (1998).
- [Noren67] Noren, B.: Acta Chem. Scand. **21**, 2435 (1967).
- [Paulus99] Paulus, W. et al.: Radiochim. Acta **84**, 69 (1999).
- [Pearson63] Pearson, R.G.: J. Am. Chem. Soc. **85**, 3533 (1963).
- [Pershina94] Pershina, V., Fricke, B.: Radiochim. Acta **65**, 13 (1994).
- [Pershina96] Pershina, V.: Chem. Rev. **96**, 1977 (1996).

- [Pershina99a] Pershina, V., Johnson, E., Fricke, B.: J. Phys. Chem. **A103**, 8463 (1999).
- [Pershina99b] Pershina, V.: in *Heavy Elements and Related New Phenomena*, ed. Greiner, W., Gupta, R.K., World Scientific, Singapore (1999).
- [Pershina01] Pershina, V., Kratz, J.V.: Inorg. Chem. **40**, 776 (2001).
- [Pershina02] Pershina, V., Trubert, D., Le Naour, C., Kratz, J.V.: Radiochim. Acta **90**, 869 (2002).
- [Pershina04] Pershina, V.: Radiochim. Acta **92**, 455 (2004).
- [Persson89] Persson, H. et al.: Radiochim. Acta **48**, 177 (1989).
- [Pfennig95] Pfennig, G., Klewe-Nebenius, H., Seelmann-Eggebert, W.: *Karlsruher Nuklidkarte*, **6. Auflage**, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe (1995).
- [Pfrepper85] Pfrepper, G.: *Sorptionseigenschaften von Kationenaustauschern aus Lösungen hoher Elektrolytkonzentration*, Habilitationsschrift, ZfI-Mitteilungen, **No.107** (1985).
- [Pfrepper94] Pfrepper, G.: *Untersuchung zur Transfermiumchemie - Bestimmung von Verteilungskoeffizienten der Elemente 104 und 105 durch kontinuierliche und diskontinuierliche on-line Chromatographie, (Zeitraum 1991-1994)*, Wissenschaftlicher Bericht für den Projektträger des BMBF, **Förderkennzeichen: 211-4006-06LZ 122 5** (1994).
- [Pfrepper97] Pfrepper, G., Pfrepper, R., Yakushev, A.B., Timokhin, S.N., Zvara, I.: Radiochim. Acta **77**, 201 (1997).
- [Pfrepper98] Pfrepper, G., Pfrepper, R., Krauss, D., Yakushev, A.B., Timokhin, S.N., Zvara, I.: Radiochim. Acta **80**, 7 (1998).
- [Pfrepper00] Pfrepper, G., Pfrepper, R., Kronenberg, A., Kratz, J.V., Nähler, A., Brüchle, W., Schädel, M.: Radiochim. Acta **88**, 273 (2000).
- [Pitzer75] Pitzer, K.S.: J. Chem Phys. **63**, 1032 (1975).
- [Popov99] Popov, Y.S., Timofeev, G.A., Elesin, A.A.: Radiochemistry **41**, 37 (1999).
- [Pyykkoe79] Pyykkö, P., et al.: Acc. Chem. Res. **12**, 276 (1979).
- [Pyykkoe88] Pyykkö, P.: Chemical Reviews **88**, 563 (1988).
- [Reisdorf81] Reisdorf, W.: Z. Phys. A - Atoms and Nuclei **300**, 227 (1981).

- [Reisdorf92] Reisdorf, W., Schädel, M.: Z. Phys. A - Hadrons and Nuclei **343**, 47 (1992).
- [Richens97] Richens, D.T.: *The Chemistry of Aqua Ions*, John Wiley&Sons, Chichester, New York (1997).
- [Rieth99] Rieth, U.: *Diplomarbeit*, Universität Bonn (1999).
- [Rosen54] Rosen, J.B.: Ind. Eng. Chem. **46**, 1590 (1954).
- [Ryabchikov64] Ryabchikov, D.I., Marov, I.N., Ermako, A.N., Belyaeva, V.K.: J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 965 (1964).
- [Schaedel89] Schädel, M. et al.: Radiochim. Acta **48**, 171 (1989).
- [Schaedel97] Schädel, M. et al.: Nature **388**, 55 (1997).
- [Schaedel97a] Schädel, M. et al.: Radiochim. Acta **77**, 149 (1997).
- [Schaedel98] Schädel, M. et al.: Radiochim. Acta **83**, 163 (1998).
- [Schaedel03] Schädel, M. (Hrsg.): *The Chemistry of Superheavy Elements*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2003).
- [Schaedel03a] Schädel, M.: Acta Physica Polonica **B34**, 1701 (2003).
- [Schumann99] Schumann, D. et al.: *Annual Report*, Labor für Radio- und Umweltchemie der Universität Bern und des Paul Scherrer Instituts, 7 (1999).
- [Schwedt79] Schwedt, G.: *Chromatographische Trennmethode*n, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1979).
- [Schwerdtfeger98] Schwerdtfeger, P., Seth, M.: in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 4 John Wiley&Sons, New York (1998).
- [Schwerdtfeger02] Schwerdtfeger, P., et al.: J. Nucl. Radiochem. Sciences **3**, 133 (2002).
- [Seaborg90] Seaborg, G.T., Loveland, W.D.: *The Elements Beyond Uranium*, John Wiley&Sons, New York (1990).
- [Silva70] Silva, R.J., Harris, J., Nurmiä, M., Eskola, K., Ghiorso, A.: Inorg. Nucl. Chem. Lett. **6**, 871 (1970).
- [Soverna03] Soverna, S., et al.: in *Abstract Book, 2nd International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements November 16-20, 2003*, Napa, California, USA

- [Strub00] Strub, E. et al.: *Radiochim. Acta* **88**, 265 (2000).
- [Swiatecki72] Swiatecki, W.J., Bjørnholm, S.: *Physical Reports* **C4**, 325 (1972).
- [SRIM] <http://www.srim.org>
- [Szeglowksi90] Szeglowksi, Z. et al.: *Radiochim. Acta* **51**, 71 (1990).
- [Szeglowksi94] Szeglowksi, Z. et al.: *J Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* **186**, 353 (1994).
- [Szeglowksi96] Szeglowksi, Z. et al.: *J Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* **212**, 35 (1996).
- [Tammann28] Tammann, G., Wilson, C.: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **173**, 137 (1928).
- [TASCA04] *3rd Workshop on Recoil Separator for Superheavy Element Chemistry 2004*, GSI, Darmstadt, Germany
- [TOI98] Firestone, R.B., Shirley, V.S. (ed.): *Table of Isotopes*, **80th Ed.**, John Wiley&Sons, New York (1998).
- [Trubert96] Trubert, D. et al.: *Anal. Chim. Acta* **332**, 257 (1996).
- [Tuerler98] Türler, A. et al.: *Phys. Rev.* **C57**, 1648 (1998).
- [Tuerler04] Türler, A., Yakushev, A.B.: *Nuclear Physics News* **14/4**, 14 (2004).
- [Tytko86] Tytko, K.H.: *Polyhedron* **5**, 497 (1986).
- [vonZweidorf04] von Zweidorf, A. et al.: *Radiochim. Acta* **92**, 855 (2004).
- [Wlodzimirska02] Wlodzimirska, B.: *Preparation of Experiments with Element 106 (Seaborgium) Using the Multi-Column Technique*, Institut für Kernchemie Universität Mainz (2002).
- [Yakushev01] Yakushev, A.B. et al.: *Radiochim. Acta* **89**, 743 (2001).
- [Yakushev03] Yakushev, A.B. et al.: *Radiochim. Acta* **91**, 433 (2003).
- [Yeremin94] Yeremin, A.V. et al.: *Nuclear Instruments and Methods* **A350**, 608 (1994).
- [Zvara69] Zvara, I., Chuburkov, Y.T., Caletka, R., Shalayevisky, M.R.: *Svo. Radiochem.* **11**, 171 (1969).

## Lebenslauf

<b>Persönliche Daten:</b>	Name	Rieth
	Vorname	Ulrich
	Anschrift	Schiffergasse 21 54538 Kinheim-Kindel
	Geburtsdatum	26.07.1974
	Geburtsort	Traben-Trarbach
	Familienstand	ledig
	Staatsangehörigkeit	deutsch
	<hr/>	
<b>Schulausbildung:</b>	1981 - 1985	St.Remigius Grundschule Kröv
	1985 - 1993	Nikolaus-von-Kues Gymnasium Bernkastel-Kues hier: Teilnahme am Projekt "Schulzeitverkürzung" des Landes Rheinland-Pfalz
	Abschluss	Abitur
	Prüfungsfächer	Englisch, Erdkunde, Chemie, Physik
<hr/>		
<b>Wehrdienst:</b>	07/1993 - 06/1994	Fallschirmjägerbataillon 263 und Luftlandebrigade 26
<hr/>		
<b>Studium:</b>	1994 - 1999	Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
	10/1995	Vordiplom
	12/1999	Diplom
	01/1999 - 12/1999	Johannes Gutenberg-Universität Mainz Diplomarbeit am Institut für Kernchemie Titel: "Kinetische Untersuchungen zur Chemie von Osmium- und Rutheniumionen in einer Penningfalle"
	01/2000	Studienabschluss: Diplom Chemiker
	01/2000 - 05/2005	Johannes Gutenberg-Universität Mainz Doktorarbeit am Institut für Kernchemie Titel: "Beiträge zur Chemie der schwersten Elemente in den Bereichen Elektrochemie und Chromatographie"
	<hr/>	
<b>Tätigkeiten:</b>	06/1998 - 09/1998	student. Hilfskraft
	01/1999 - 12/1999	wissenschaftl. Hilfskraft (ohne Abschluss)
	01/2000 - 03/2000	wissenschaftl. Hilfskraft (mit Abschluss)
	04/2000 - 06/2005	wissenschaftl. Mitarbeiter
<hr/>		
<b>Aufgaben:</b>	06/1998 - 09/1998	Tutor im "Chemischen Praktikum für Biologen"
	10/2000 - 11/2001	Übungsgruppen-Assistent zur Vorlesung "Chemie für Physiker und Geowissenschaftler I und II"
	11/2001 - 09/2003	Assistent im "Kernchemischen Praktikum I"