

## **Extracts of the 1999 Annual Report of the (former) JGU "Institute of Nuclear Chemistry"**

- Einsatz des Zentrifugensystems SISAK-3 zum Nachweis von <sup>257</sup>Rf** *Page 2*  
K. Eberhardt, J. Alstad, W. Bröchle, J. E. Dyve, E. A. Hult, M. Johansson, J.V. Kratz, G. Langrock, M. Mendel, A. Nähler, J.P. Omtvedt, M. Schädel, G. Schausten, G. Skarnemark, N. Trautmann, N. Wiehl, B. Wierczinski
- Untersuchungen einer unerwünschten Reaktion bei Experimenten zu chemischen Eigenschaften von Rutherfordium mit dem SISAK-System** *Page 4*  
G. Langrock, K. Saalwächter, E. Strub, J.V. Kratz
- Vorbereitungen für eine digitale Puls-Shape-Diskriminierung in der Flüssigszintillationspektroskopie** *Page 5*  
G. Langrock, N. Wiehl, H.O. Kling, M. Mendel, U. Tharun, K. Eberhardt, N. Trautmann, J.V. Kratz
- Kd-Value Determination for <sup>261</sup>Rf (Element 104) with the Multi- Column Technique** *Page 7*  
A. Kronenberg, J.V. Kratz, P.K. Mohapatra, W. Bröchle, E. Jäger, M. Schädel, A. Türler
- Fluoride Complexation of Rutherfordium (Rf, Element 104)** *Page 9*  
E. Strub, J.V. Kratz, A. Kronenberg, A. Nähler, P. Thörle, S. Zauner, W. Bröchle, E. Jäger, Z. Li, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, D. Schumann, U. Kirbach, D. Jost, A. Türler, H.W. Gäggeler, M. Asai, Y. Nagame, M.Sakara, K. Tsukada, J.P. Glatz
- From ARCA to KRAUT: On the Homestretch for a Seaborgium Reduction Experiment** *Page 10*  
E. Strub, J.V. Kratz, W. Bröchle, E. Jäger, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf
- Anion-Exchange Behavior of Tungsten and Molybdenum as Homologs of Seaborgium (Element 106) in HNO<sub>3</sub>/ HF-Solutions and Element 108, Hs** *Page 12*  
A. Kronenberg, J.V. Kratz, P.K. Mohapatra, W. Bröchle, V. Pershina, M. Schädel, B. Schausten
- Solution Chemistry of Element 106: Hydrolysis of Group 6 Cations** *Page 13*  
V. Pershina, J. V. Kratz, B. Fricke
- Electronic Structure and Volatility of Element 107 (Bh) Oxychloride** *Page 15*  
V. Pershina, J. V. Kratz, B. Fricke, T. Bastug
- The In-Situ Synthesis of Volatile Oxides of Osmium and Ruthenium with Callisto** *Page 17*  
A. von Zweidorf, R. Angert, W. Bröchle, E. Jäger, J.V. Kratz, A. Kronenberg, G. Langrock, Zongwei Li, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, E. Stiel, E. Strub, N. Trautmann, G. Wirth
- Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion von Rutheniumionen mit Sauerstoff in einer Penningfalle** *Page 18*  
U. Rieth, A. Herlert, J.V. Kratz, L. Schweikhard, M. Vogel, S. Zauner
- Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion von Osmiumionen mit Sauerstoff in einer Penningfalle** *Page 19*  
U. Rieth, A. Herlert, J.V. Kratz, L. Schweikhard, M. Vogel, C. Walther, S. Zauner

## Einsatz des Zentrifugensystems SISAK-3 zum Nachweis von $^{257}\text{Rf}$

K. Eberhardt<sup>1</sup>, J. Alstad<sup>2</sup>, W. Bröchle<sup>3</sup>, J. E. Dyve<sup>2</sup>, E. A. Hult<sup>2</sup>, M. Johansson<sup>2</sup>, J.V. Kratz<sup>1</sup>,  
G. Langrock<sup>1</sup>, M. Mendel<sup>1</sup>, A. Näher<sup>1</sup>, J.P. Omtvedt<sup>2</sup>, M. Schädel<sup>3</sup>, G. Schausten<sup>3</sup>,  
G. Skarnemark<sup>4</sup>, N. Trautmann<sup>1</sup>, N. Wiehl<sup>1</sup>, B. Wierczinski<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz; <sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Oslo;  
<sup>3</sup>Gesellschaft für Schwerionenforschung, Darmstadt, <sup>4</sup>Chalmers University of Technology, Göteborg;  
<sup>5</sup>Department of Radiochemistry, Interfaculty Reactor Institute, Delft University of Technology, Delft

Mit dem kontinuierlich arbeitenden Zentrifugensystem SISAK-3 [1] ist es möglich, aus einem komplexen Kernreaktionsproduktgemisch innerhalb weniger Sekunden ein Element abzutrennen und zu einem Detektionssystem zu transportieren. Zur Untersuchung der chemischen Eigenschaften der schwersten Elemente wurde ein spezielles Flüssigszintillationsdetektionssystem (LSC) zum Nachweis zeitlich korrelierter  $\alpha$ -Zerfälle und Spontanspaltungen (SF) - Ereignisse entwickelt und an das SISAK-System angekoppelt [2]. Mittels einer Analogelektronik wird dabei zwischen  $\beta/\gamma$ - und  $\alpha$ /SF- Ereignissen unterschieden. Durch Untersuchungen an trägerfreien Mengen von Zr und Hf wurde das in Abb. 1 gezeigte Trennschema für Rf ausgearbeitet. [3,4].

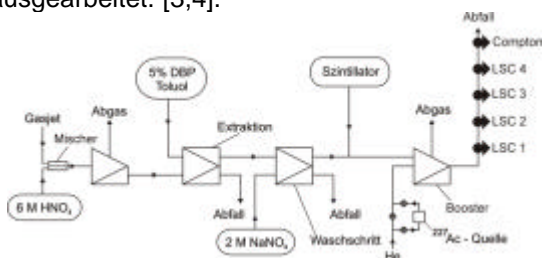


Abbildung 1: SISAK-Aufbau zur Abtrennung und Messung von Rutherfordium.

Die vom Gasjet angelieferte Aktivität wird in einer Entgaser-Zentrifuge in 6 M  $\text{HNO}_3$  gelöst. Mit Dibutylphosphat (DBP) als Extraktionsmittel (5 Vol% in Toluol) wird das Rf dann in die organische Phase überführt. In einem nachfolgenden Waschschrift mit 2 M  $\text{NaNO}_3$  wird vor dem Zumischen der Szintillationslösung (3 g/l DimethylPOPOP mit 30 Vol% Methylnaphthalin, gelöst in Toluol) überschüssige Säure ausgewaschen. Kontaminationen der organischen Phase durch  $\beta/\gamma$ -Emitter werden dabei abgereichert. Zur online Energiekalibration nutzt man die aus dem  $^{227}\text{Ac}$  stammende Zerfallskette  $^{219}\text{Rn}$  (3,96 s/ 6,82 MeV)  $\rightarrow$   $^{215}\text{Po}$  (1,8 ms/7,39 MeV). In einer Strahlzeit bei der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt wurde versucht, mit diesem System das 4,3-s  $^{257}\text{Rf}$  aus der Reaktion  $^{249}\text{Cf}(^{12}\text{C},4n)$  nachzuweisen. Mit vier hintereinander geschalteten LSC-

Detektoren wurde über 18 Stunden nach  $\alpha$ - $\alpha$ -Korrelationen in der Kette  $^{257}\text{Rf}$  (4,3 s/8,8 MeV)  $\rightarrow$   $^{253}\text{No}$  (1,7 min/8,0 MeV) gesucht. Über die Lage der Comptonkante lassen sich mit einer speziellen Zelle (Compton) Energieshifts in den Spektren, hervorgerufen durch Schwankungen in der Szintillatorkonzentration oder Quenching, rechnerisch ausgleichen. Ein Start-Ereignis in einem der Detektoren (LSC1-4) schaltete ein Ventil und die Zelle wurde für 100 Sekunden geschlossen, um auf einen  $^{253}\text{No}$ -Zerfall zu warten. In dieser Zeit war ein anderer Detektor aktiv. Abbildung 2 zeigt alle in dem Experimentierzeitraum von 18 h registrierten Korrelationen. Die 10 Ereignisse im grau unterlegten Bereich lassen sich der Zerfallskette  $^{257}\text{Rf}$  (Mutter)  $\rightarrow$   $^{253}\text{No}$  (Tochter) zuordnen. Die Ereignisse in den angrenzenden Fenstern repräsentieren den Untergrund (als Zufallskorrelationen). Es ergibt sich hier ein Wert von durchschnittlich 8,7 Ereignissen, d.h. eine Rate von 0,5 Ereignissen pro Stunde. Damit ist keine eindeutige Aussage möglich.

Trotz des für Flüssigszintillationsmessungen sehr niedrigen Untergrunds sind Verbesserungen des Detektionssystems notwendig. Dazu sind derzeit Arbeiten im Gange, Szintillationspulse digital aufzunehmen und ihre Form mit einem neuronalen Netz zu analysieren [5].

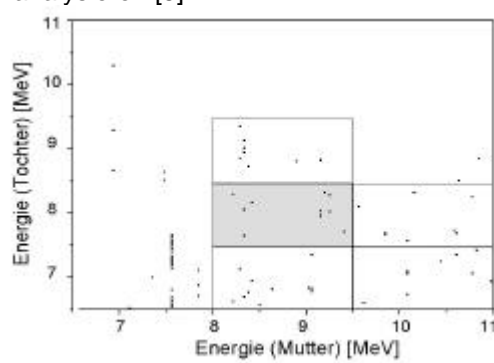


Abbildung 2:  $\alpha$ - $\alpha$ -Korrelationen, gemessen über 18 Stunden.

- [1] H. Persson et al., *Radiochim. Acta* **48**, (1989) 177
- [2] B. Wierczinski et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **A370** (1996) 532
- [3] K. Eberhardt et al., Institut für Kernchemie der Universität Mainz, Jahresbericht 1998

- [4] J.P. Omtvedt et al., J. Alloys Comp.,  
271-273, (1998) 303
- [5] G. Langrock et al.; dieser Jahresbericht,  
Beitrag A8

## Untersuchungen einer unerwünschten Reaktion bei Experimenten zu chemischen Eigenschaften von Rutherfordium mit dem SISAK-System

G. Langrock<sup>1</sup>, K. Saalwächter<sup>2</sup>, E. Strub<sup>1</sup>, J.V. Kratz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz

<sup>2</sup>Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

Im Rahmen von Experimenten zur Chemie des Rutherfordiums mit Hilfe des SISAK-Systems [1] kam es zu Störungen, die mehrmals eine Unterbrechung des Experiments zur Folge hatte. Im Anschluss an die Extraktion mit DBP/Toluol aus 6 M HNO<sub>3</sub> und einem Waschschrift mit 1 M HNO<sub>3</sub> wurde eine Lösung des Szintillators Dimethyl-POPOP (Abb.1) in Methylnaphthalin/Toluol in das System eingespeist. Dabei verfärbte sich die Lösung gelb bzw. es fiel ein gelber Feststoff aus und verstopfte die Kapillaren. Zur Aufklärung der Natur der entstehenden Spezies wurden die im folgenden beschriebenen Untersuchungen durchgeführt.

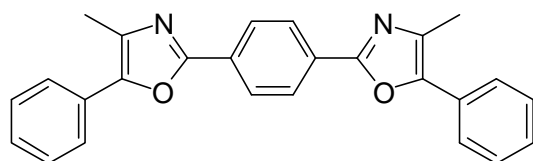


Abbildung 1: Dimethyl-POPOP

Bei Untersuchungen mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie lässt sich verfolgen, dass mit konzentrierter HNO<sub>3</sub> bzw. HCl aus einer Lösung von Dimethyl-POPOP in Toluol gelbe Feststoffe ausgefällt werden, jedoch nicht in Gegenwart von n-Triöctylamin (TOA). Gibt man TOA jedoch erst nach dem Ausfällen zu, so löst sich der mit HCl gebildete Niederschlag unter Rückbildung des Szintillators, während das HNO<sub>3</sub>-Addukt unverändert bestehen bleibt. Letzteres ist mit TOA auch in einer Reihe anderer gängiger Lösungsmittel nicht wieder in Lösung zu bringen.

Eine Elementaranalyse des HNO<sub>3</sub>-Adduktes lässt lediglich eine relativ starke Zunahme des Gehalts an Stickstoff und Sauerstoff in der entstandenen Verbindung erkennen (Tab. 1).

	C	H	N	O
HNO <sub>3</sub> -Addukt	48.24 %	4.26 %	12.25 %	35.25 %
Dimethyl-POPOP	78.45 %	5.74 %	7.0 %	8.81 %

Tabelle 1: Elementaranalyse von Dimethyl-POPOP und dem HNO<sub>3</sub>-Addukt

Das IR-Spektrum des HNO<sub>3</sub>-Adduktes zeigt Banden, die auf Nitrogruppen bzw. Nitrationen sowie auf Alkohole hindeuten.

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen eine Veränderung der chemischen Verschiebungen der dem Sauerstoff benachbarten Sauerstoffatome. Die zahlreichen Aromatensignale lassen sich dagegen nicht hinreichend auflösen (Abb. 2).

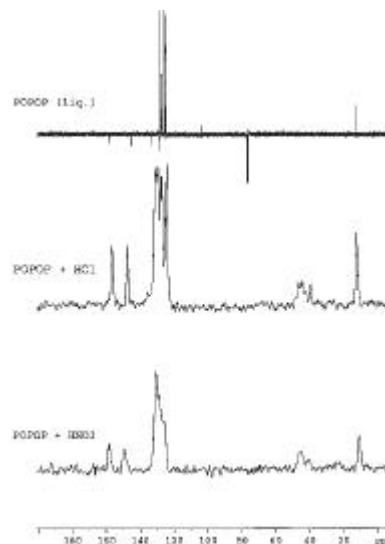


Abbildung 2: <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Dimethyl-POPOP und den Säureaddukten

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des HNO<sub>3</sub>-Adduktes taucht ein Signal bei ca. 16 ppm auf. Üblicherweise findet man in diesem Bereich Signale, die von Keto-Enol-Tautomerien herrühren.

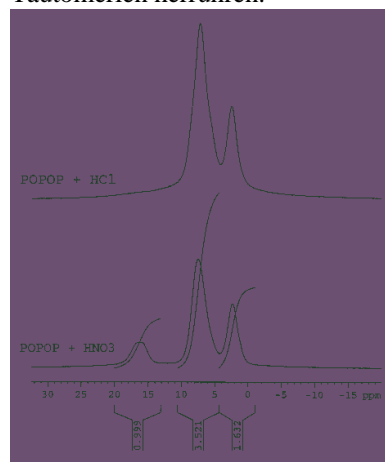


Abbildung 3: <sup>1</sup>H-NMR-Festkörperspektrum

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich im HNO<sub>3</sub>-Addukt H-Brücken am Sauerstoff ausgebildet haben und möglicherweise ein Salz entstanden ist.

Die Untersuchungen wurden nicht weiter fortgeführt, da das SISAK-System mittlerweile modifiziert wurde. Im Waschschrift wird nun 2 M NaNO<sub>3</sub>-Lösung verwendet und der Szintillatorlösung TOA zugesetzt.

[1] K. Eberhardt et al., Institut für Kernchemie, Universität Mainz, Jahresbericht 1997, S. 7

# Vorbereitungen für eine digitale Pulse-Shape-Diskriminierung in der Flüssigszintillationsspektroskopie

G. Langrock, N. Wiehl, H.O. Kling, M. Mendel, U. Tharun, K. Eberhardt, N. Trautmann, J.V. Kratz  
Institut für Kernchemie, Universität Mainz

Im Rahmen von Experimenten zur Chemie der schwersten Elemente mit dem SISAK-System wird als Detektionsmethode die Flüssigszintillationsspektroskopie (LSC) unter Verwendung eines Szintillationscocktails von Dimethyl-POPOP und Methyl-naphthalin in Toluol genutzt, mit der  $\alpha$ -,  $\beta/\gamma$ - und Spontanspaltereignisse detektiert werden. Eine Unterscheidung zwischen  $\alpha$ - bzw. SF und  $\beta/\gamma$ -Ereignissen erfolgt recht zuverlässig aufgrund ihrer Pulsform mittels Pulse-Shape-Diskriminierung unter Verwendung einer entsprechenden Analogelektronik [1].

Bei Experimenten zur Chemie des Rutherfordium zeigte sich, dass trotz des Einsatzes von Pulse-Shape-Diskriminator (PSD) und Pile-up-rejector (PUR) ein Untergrund zurückblieb, der eine zweifelsfreie Identifikation von Rutherfordium unmöglich macht [2]. Dieser Untergrund wird hauptsächlich auf  $\beta$ - $\beta$ -pile up Ereignisse zurückgeführt, bei denen zwei  $\beta$ -Ereignisse so dicht aufeinander folgen, dass die Elektronik sie nicht auflösen kann. Ein Beispiel für einen typischen  $\alpha$ -Puls und ein  $\beta$ - $\beta$ -pile up ist in Abbildung 1 gegeben.

Um dieses Problem zu überwinden, wurde ein schneller Transientenrecorder zur Puls-Digitalisierung angeschafft. Mit Hilfe eines selbstentwickelten Programms [3] ist es möglich, Pulse digital in Schritten von bis zu 1 ns mit einer Zeitauflösung im Pikosekundenbereich aufzunehmen. Nach umfangreichen Tests soll dieses System im Rahmen eines weiteren SISAK-Experiments zur Chemie des Rf zur Datenaufnahme eingesetzt werden.

Bei Zählraten von mehreren Ereignissen pro Sekunde und einer Experimentdauer im Tagebereich erweist es sich als unumgänglich, die Unterscheidung der aufge-

nommenen Pulsformen zu automatisieren. Ein erster Ansatz dazu besteht in der Verwendung eines künstlichen neuronalen Netzes [4]. Dieses künstliche neuronale Netz basiert auf der „back-propagation of errors“-Methode. Derzeit wird ein Programm zur Aufbereitung der Messdaten für das neuronale Netz entwickelt. Nach einer entsprechenden Trainingsphase soll das Netz automatisch eine Klassifikation der Pulsformen vornehmen können.

Eine weitere Möglichkeit für eine automatisierte Pulsformdiskriminierung wäre die Ermittlung von empirischen Parametern, mit denen die Pulsformen hinreichend genau ohne Verlust der Energieinformation verifiziert werden können.

Sollten diese Ansätze Erfolg haben, wären Untersuchungen zur Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf Systeme mit anderen Szintillationscocktails möglich, die möglicherweise für  $\alpha$ -spektroskopische Messungen noch besser geeignet sind.

Durch den Einsatz der Digitalelektronik bei SISAK-Experimenten kann die Analogelektronik nicht eliminiert werden kann. Vielmehr müssen beide Systeme gekoppelt werden. Grund ist der unter experimentellen Bedingungen extrem hohe Anteil von  $\beta$ -Ereignissen, der bei Verzicht auf PSD und PUR zu einer nicht mehr aufarbeitbaren Datenflut führen würde.

[1] K. Weiner, FH-Diplomarbeit, Mainz (1995)

[2] K. Eberhardt et al., dieser Jahresbericht

[3] H.O. Kling, Acqiris Digitizer (1999)

[4] J. Meiler, „Smart 1.0“ (1997-1999)

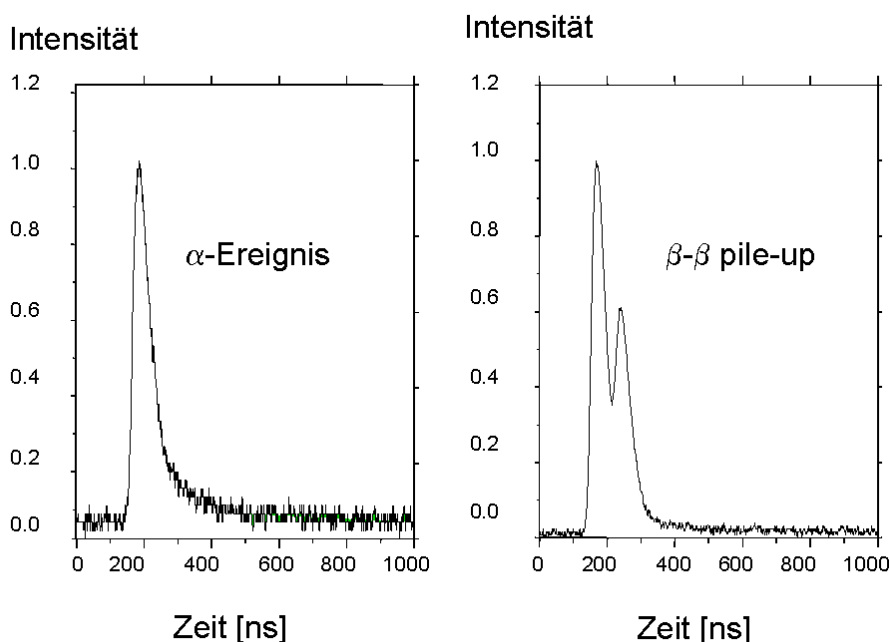


Abbildung 1:

$\alpha$ -Puls und  $\beta$ - $\beta$ -pile up in der LSC, aufgenommen mit einem Digital-Oszilloskop

## $K_d$ -Value Determination for $^{261}\text{Rf}$ (Element 104) with the Multi-Column Technique

A. Kronenberg<sup>1</sup>, J.V. Kratz<sup>1</sup>, P.K. Mohapatra<sup>1</sup>, W. Bröchle<sup>2</sup>, E. Jäger<sup>2</sup>, M. Schädel<sup>2</sup>, A. Türler<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz, <sup>2</sup>GSI Darmstadt, <sup>3</sup>PSI Villingen (Schweiz)

After online experiments with  $^{165}\text{Hf}$  ( $t_{1/2} = 76$  s, decaying into  $^{165}\text{Lu}$ ) produced in the reaction  $^{158}\text{Dy}(^{12}\text{C}, 5n)$  at UNILAC at GSI [1], we attempted the first transactinide experiment using the multi-column-technique [2] in the system HF/0.1 M  $\text{HNO}_3$ . In this technique, the KCl aerosol particles transporting the activities from the target chamber in a gas-jet are continuously dissolved in a degasser unit in an aqueous solution which is continuously pumped through three consecutive columns. The achieved degasser yield is about 80%.

The solution from the degasser unit is pumped with a chemically inert HPLC-pump through the three columns with resin in HPLC quality. The transport time between the degasser unit and the first column through capillary of 0.3 mm inner diameter and a distance of 64 cm is about 6 sec. The hold-up time in the degasser is about 2 sec.

The first column (F), filled with a cation exchange resin (Dowex 50WX8, -400 mesh), acts as a filter for all decay products of rutherfordium-261 (see decay scheme in Fig. 1), while the latter passes through. The second column (C), filled with an anion exchange resin (Dowex 1X8, -400 mesh), is the true chromatographic column where Rf experiences a retention time,  $t_R$ , being of the order of its nuclear half life,  $t_{1/2}$ . The  $t_R$  can be manipulated by changing the mass of the resin. The daughter nuclides that are formed during the retention time of Rf on column C are strongly retained on column D (daughter activity,  $A_D$ ), filled with a cation exchange resin (Dowex 50WX8, -400 mesh). The part of Rf that passes C is also passing the third column D without notable retention. The final eluate (E) is sampled in order to collect the residual atoms as well as its decay products (daughter activity  $A_E$ ).

After the experiment, the activities of the decay products on column D and in the final eluate E are measured and the retention time is obtained according to (1). The distribution coefficient,  $K_d$ , of rutherfordium in column C may then be obtained from (2)

$$t_R = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left( \frac{A_D + A_E}{A_E} \right) \quad (1); \quad K_d = (t_R - t_0) \frac{V}{m} \quad (2)$$

where

$t_0$  = column hold-up time due to its dead volume [s]

$V$  = flow rate of the mobile phase [ $\text{ml} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$m$  = mass of the stationary phase [g].

The preparation of the samples is done by the evaporation of the eluate E and the activity  $A_D$  stripped from the Columns D with 0.5 M  $\alpha$ -HIB (at pH 3.8). For the determination of the chemical yield,  $^{241}\text{Am}$  ( $E_\alpha=5.5$  MeV) is used. The samples are prepared by molecular plating on thin Ti-foils ( $420 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) with about 80% chemical yield (700V, 2-3  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , pH 2-3, isopropanol). The  $\alpha$ -decay of  $^{253}\text{Es}$  ( $E_\alpha=6.6$  MeV) can be measured by  $4\pi$  alpha-spectrometry. The background count rate

in the range of 6.4 to 6.8 MeV is 1.5 events per week with our detectors.

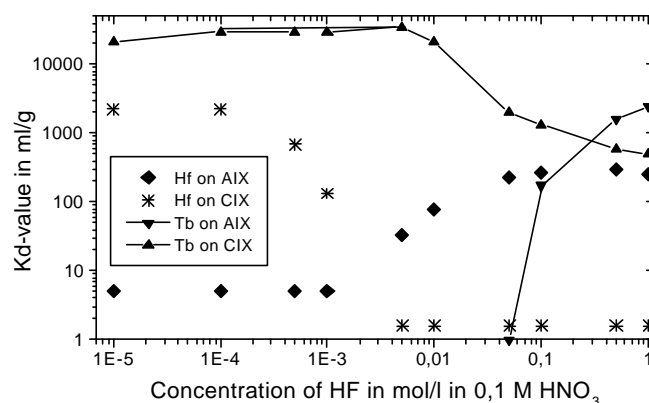
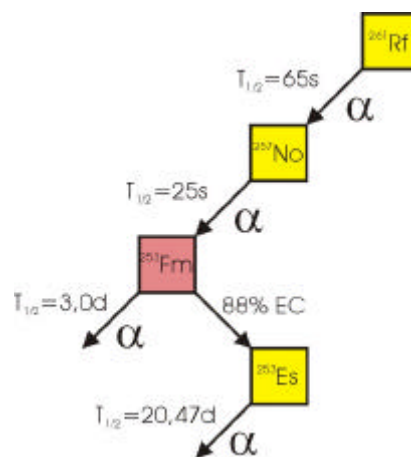


Fig. 1 Decay scheme for  $^{261}\text{Rf}$

Fig. 2  $K_d$ -values of Hf and Tb in variable HF/0.1 mol/l  $\text{HNO}_3$  on DOWEX 1X8 (AIX) und DOWEX 50WX8 (CIX)

As shown in Fig.2, the  $K_d$ -values of trivalent metal ions ( $\text{Tb}^{3+}$ ) are in excess of 10000 in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  for HF concentrations up to  $10^{-2}$  M and decrease for higher HF concentrations due to the formation of fluoride complexes (3500 in 0.05 M HF and 700 in 0.5 M HF). The  $K_d$ -value in 0.5 M HF/0.1 M  $\text{HNO}_3$  was also verified for  $^{250}\text{Fm}$  produced on-line in the  $^{238}\text{U}(^{18}\text{O}, 6n)$  reaction at PSI. This decrease of the  $K_d$ -values was ignored in [3]. For  $^{261}\text{Rf}$ ,  $K_d$ -values on an AIX were determined with ARCA to be  $7 \pm 5$  ml/g in 0.5 M HF/0.1 M  $\text{HNO}_3$  and  $112 \pm 84$  ml/g in 0.05 M HF/0.01 M  $\text{HNO}_3$  [4]. This difference is tentatively attributed to the competition of the counter ion  $\text{NO}_3^-$  for the binding sites on the AIX. The Rf experiments with the multi-column technique will test this interpretation.

## References

- [1] A. Kronenberg et al.: GSI annual report 1998, p. 171
- [2] A. Kronenberg et al.: Jahresbericht Mainz, 1998, p. 8

- [3] G. Pfrepper et al., Radiochim. Acta 80, 7-12 (1998)
- [4] E. Strub, J.V. Kratz, A. Kronenberg et al.,  
Radiochim. Acta, submitted

## Fluoride Complexation of Rutherfordium (Rf, Element 104)

E. Strub, J.V. Kratz, A. Kronenberg, A. Nähler, P. Thörle, S. Zauner (Universität Mainz), W. Bröchle, E. Jäger, Z. Li, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf (GSI Darmstadt), D. Schumann, U. Kirbach (TU Dresden), D. Jost, A. Türler (PSI), H.W. Gäggeler (Univ. Bern & PSI), M. Asai, Y. Nagame, M. Sakara, K. Tsukada (JAERI, Tokai), J.P. Glatz (ITU Karlsruhe)

It had been shown experimentally [1,2] that  $^{261}\text{Rf}$  is not eluted from the cation exchange (CIX) column under the condition of previously performed seaborgium (Sg, element 106) experiments [3,4] and can only appear in the Sg sample as a result of the decay of  $^{265}\text{Sg}$ .

The distribution coefficient ( $K_d$ ) of  $^{261}\text{Rf}$  on cation and anion exchange resins at various HF concentrations had been studied [1,2]. Rf was eluted at higher HF concentrations from CIX than Zr and Hf and rather resembled Th. Up to 0.05 M HF, Rf was not retained on the AIX.

Now, the  $K_d$  values of Rf at HF concentrations  $> 0.05$  M (in 0.1 M  $\text{HNO}_3$ ) have been determined to establish at which concentration the  $K_d$  value on AIX is increasing indicating that anionic complexes of Rf are being formed.

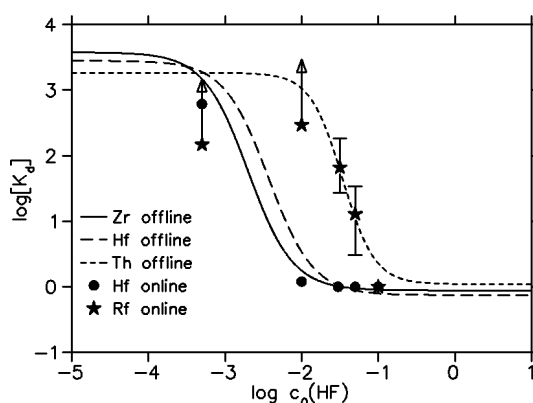
$^{261}\text{Rf}$  was produced in the  $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O},5n)$  reaction at the PSI Philips Cyclotron. A  $730 \mu\text{g}/\text{cm}^2$   $^{248}\text{Cm}$  target was bombarded with a  $0.5 \mu\text{A}_{\text{part}} \text{ } ^{18}\text{O}^{5+}$  beam. The target contained 10% Gd thus producing simultaneously short-lived Hf isotopes. Rf and Hf were transported by a He(KCl) gas jet and collected for 90 s by impaction on a slider in the Automatic Rapid Chemistry Apparatus ARCA II. The residue was dissolved in  $200 \mu\text{l}$  0.1 M  $\text{HNO}_3/x$  M HF ( $x$  variable) and fed onto the AIX. The effluent was evaporated to dryness as sample 1. In order to elute remaining Rf from the column, a second fraction ( $200 \mu\text{l}$ ) was collected which is known to elute group 4 elements from the column (5 M  $\text{HNO}_3/0.01$  M HF). This fraction was prepared as sample 2. 78-s  $^{261}\text{Rf}$  was detected by  $\alpha$ -spectroscopy. The counting time was 12 min. Every 8th pair of samples was monitored by additional  $\gamma$ -spectroscopy to determine the distribution of Hf.

The data (see figures) show that Rf behaves different from Zr and Hf and seems to resemble Th on both AIX and CIX (dotted lines). It is remarkable, that the Hf on-line data is in agreement with the Hf offline data while the Rf behaviour is clearly different.

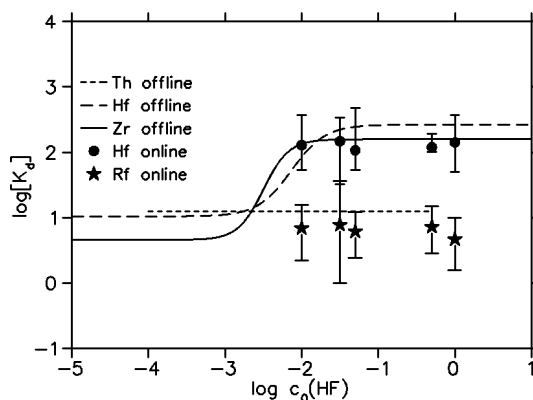
On the CIX, the four elements are strongly retained as cations below  $10^{-3}$  HF. For Zr and Hf, the fall of the  $K_d$  values due to the formation of fluoride complexes occurs between  $10^{-3}$  M HF and  $10^{-2}$  M HF. For Rf and Th, this fall is observed at one order of magnitude higher HF concentrations. On the AIX, for Zr and Hf, a rise of the  $K_d$  values due to the formation of anionic fluoride complexes is observed in the same range of HF concentrations where the fall on the CIX is observed, yielding a consistent picture. For Rf and Th, on the AIX, no rise of the  $K_d$  values is observed even if the HF concentration is increased up to 1 M.

By varying the concentration of the counter ion  $\text{NO}_3^-$  which is competing for the binding sites on the AIX resin, it could be shown, nevertheless, that Rf does form anionic fluoride complexes (i.e. the  $K_d$  value varies with the nitrate concentration). This is in agreement with reported results [5,6,7].

We conclude that the observed behaviour of Rf is a result of a specific competition with  $\text{NO}_3^-$  on the AIX.



**Fig.1:** Sorption of Zr, Hf, Th and Rf in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  on a CIX resin (Aminex A6) at various HF concentrations.



**Fig.2:** Sorption of Zr, Hf, Th and Rf in 0.1 M  $\text{HNO}_3$  on a AIX resin (Riedel de Haen) at various HF concentrations.

## REFERENCES

- [1] E. Strub et al., Jahresbericht 1997, S.8
- [2] E. Strub et al., Jahresbericht 1998, S.12
- [3] M. Schädel et al., Nature 388, 55 (1997)
- [4] M. Schädel et al., Radiochim. Acta 77, 149 (1997)
- [5] Szeplowski et al., Radiochim. Acta 51, 71 (1990)
- [6] C.D. Kacher et al., Radiochim. Acta 75, 135(1996)
- [7] G. Pfrepper et al., Radiochim. Acta 80, 7 (1998)



## From ARCA to KRAUT: On the Homestretch for a Seaborgium Reduction Experiment

*E. Strub, J.V. Kratz, (Universität Mainz),  
W. Brüchle, E. Jäger, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf (GSI Darmstadt)*

Tungsten (W) and Molybdenum (Mo) as homologues of seaborgium (Sg) are used to develop a reduction experiment for Sg. Previous studies [1,2,3] with carrier free amounts of W or on-line produced W had shown that it is possible to reduce W(VI) to W(III) in a heterogenic system with aluminium as reducing agent at a solution temperature of about 80°C.

A modified version of the Automated HPLC Apparatus ARCA II [4] was used to separate unreduced from reduced W. While W(VI) sticks to an anion exchange (AIX) column in 0.1 M HCl/0.1 M HF, W(III) does not form anionic complexes and runs through the column.

W produced on-line at the GSI UNILAC in the reaction  $^{nat}\text{Er}(^{12}\text{C},\text{xn})^{170,171,172}\dots\text{W}$  was transported to ARCA II with a He/KCl gas jet system. After a collection time of 120 s, the KCl spot was dissolved in 333  $\mu\text{l}$  of a solution of 0.1 M HCl/0.1 M HF. The solution passed a heated "reduction column" filled with Al wire and was fed onto an AIX column at a flow rate of 1ml/min. As described above, W(III) runs through this column and is collected in the elution fraction. W(VI) sticks to the column. The W in the elution fraction was detected by  $\gamma$ -spectroscopy.

Reference values were taken

- directly from the cluster jet (100% value)
- through the empty system (without Al, without AIX) to verify the 100% value
- through the system without AIX ("elution yield")
- through the system without Al to demonstrate that W(VI) is not eluted from the column.

The temperature of the reduction column was varied. Because the used thermo-couple could not be placed directly at the reduction column, a temperature calibration was measured correlating the thermo-couple (outer) temperature with the solution (inner) temperature.

The results of the reduction experiments are shown in Fig.1: At room temperature, W is not reduced and is adsorbed on the AIX, while at higher temperature, about 55% of the activity can be eluted. It should be noticed that these 55% are an overall chemical yield (left scale) including losses due to both incomplete reduction and incomplete elution.

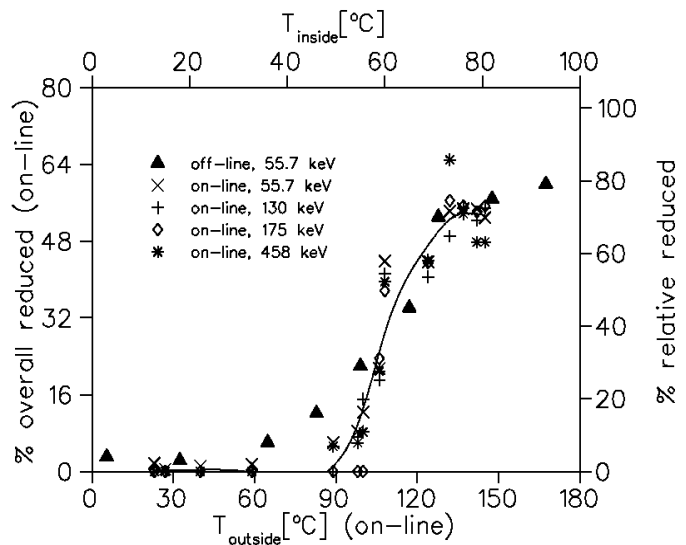
If the data are recalibrated for losses in the reduction unit (determined by the reference value c) and the temperature measurement, the on-line data are in full agreement with the offline data (see [3]).

The size of the reduction column was optimized such that i) the influence of the Al losses due to dissolution in the eluent is minimal and ii) the reduction yield is maximal (about 80% as reached in off-line experiments before).

The results from the experiments with ARCA II led to the development of a special apparatus that will be used in a forthcoming Sg reduction experiment, KRAUT ("Kreisförmige Reduktions-ARCA zur Unterstützung bei Transactinidenexperimenten"; circular reduction ARCA for transactinide experiment assistance).

In KRAUT, the reduction unit is separated from the collection unit and the separation unit to prevent deformations due to heat. The columns used in KRAUT are recycled while the apparatus is running. Thus, the collection time can be reduced in a Sg experiment resulting in higher gas jet yields ( $T_{1/2}(^{265}\text{Sg})=7.4\text{ s}$  [5]). The number of movable parts of KRAUT was reduced to a minimum. This allows a reliable operation during the extended times that are needed to examine and detect nuclear reaction products with cross sections in the sub-nb range.

First tests of KRAUT with Mo from thermal neutron fission of  $^{235}\text{U}$  have been performed at the TRIGA reactor in Mainz.



**Fig.1:** Temperature dependence of the reduction of W(VI) with Al. Reduced and unreduced species are separated by an anion exchange column (Dowex AG1x8). The on-line data (open symbols and fitted line) are in good agreement with the off-line data (solid triangles).

### REFERENCES

- [1] E. Strub, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1997
- [2] E. Strub et al., Jahresbericht 1997
- [3] E. Strub et al., Jahresbericht 1998

[4] M. Schädel et al., *Radiochim. Acta* 48, 171 (1989)

[5] A. Türler et al., *Phys. Rev. C*, 57, 1648 (1998)

## Anion-Exchange Behavior of Tungsten and Molybdenum as Homologues of Seaborgium (Element 106) in HNO<sub>3</sub>/ HF-Solutions

A. Kronenberg<sup>1</sup>, J.V. Kratz<sup>1</sup>, P.K. Mohapatra<sup>1</sup>, W. Bröchle<sup>2</sup>, V. Pershina<sup>1</sup>, M. Schädel<sup>2</sup>, B. Schausten<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz, <sup>2</sup>GSI Darmstadt

The first aqueous chemistry of Seaborgium (element 106, Sg) showed that it forms neutral or anionic oxyfluorides in 0.1 M HNO<sub>3</sub>/5\*10<sup>-4</sup> M HF [1], but the experiment did not determine a distribution coefficient. In our future experiments with <sup>265</sup>Sg, we plan to determine K<sub>d</sub>-values on an anion exchanger in HF/0.1 M HNO<sub>3</sub> and pure HCl solutions using on-line chromatography with the multi-column technique [2]. In preparation of this experiment, we have measured the K<sub>d</sub>-values of short-lived Hf [3] and W [4] using the multi-column technique and compared these with results obtained with ARCA.

Recently, prior to the studies with Seaborgium, we have investigated the chemical behavior of its homologs tungsten and molybdenum on cation and anion exchangers in HF/HNO<sub>3</sub> and pure HNO<sub>3</sub> and HCl solutions in batch experiments as well as with ARCA. We report here the results obtained from batch experiments with neutron activated <sup>187</sup>W and carrier free <sup>99</sup>Mo. These data are compared with those obtained with ARCA, involving 76-s <sup>165</sup>Hf and 2.4-min <sup>170</sup>W produced on-line by the reactions <sup>158</sup>Dy(<sup>12</sup>C, 5n) and <sup>nat</sup>Er(<sup>12</sup>C, xn), respectively, at the UNILAC at GSI.

Figure 1 shows the results from the batch experiments with <sup>187</sup>W and <sup>99</sup>Mo using varying concentrations of HF in 0.1 M HNO<sub>3</sub> (HCl). The situation is complex due to a competition between hydrolysis and fluoride complexation. In the case of tungsten, the minimum in the K<sub>d</sub>-values at 0.01 M HF indicates that, for lower HF concentrations, high K<sub>d</sub>-values due to the presence of anionic hydrolysis products are decreased with increasing HF concentration as a result of increasing charge neutralization by the addition of fluoride ligands. The increase of the K<sub>d</sub>-values for >0.01 M HF is obviously due to the formation of anionic fluoride complexes. For Mo, the dependence of the K<sub>d</sub>-values on HF concentration is less structured.

Figure 2 compares the K<sub>d</sub>-values for Mo and W at 0.005 M HF as a function of the concentration of the counter ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> which competes for the binding site on the anion exchanger. The lower slope for W is consistent with the presence of some neutral species along with anionic ones. At 0.1 M HF, slopes similar to that for Mo in Fig. 2 are observed for both Mo and W. The latter HF concentration is too high for a seaborgium experiment with the multi-column technique as the decay product Rf forms neutral or anionic fluoride complexes under these conditions which break through a cation-exchange filter [5].

Fig. 3 shows the K<sub>d</sub>-values of Mo and W in the absence of HF in both HNO<sub>3</sub> and HCl. At low mineral acid concentrations, the sequence of the K<sub>d</sub>-values, Mo>W, reflects the known fact that Mo is more hydrolysed than W [6]. The decrease of the K<sub>d</sub>-values for >0.01 M HNO<sub>3</sub> or HCl is due to the action of the counter ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup> where NO<sub>3</sub><sup>-</sup> competes more effectively for the binding sites than Cl<sup>-</sup>. By calculating the electronic structure and by applying her theoretical treatment of hydrolysis, V. Pershina predicts the sequence Mo>W>Sg in dilute mineral acids.

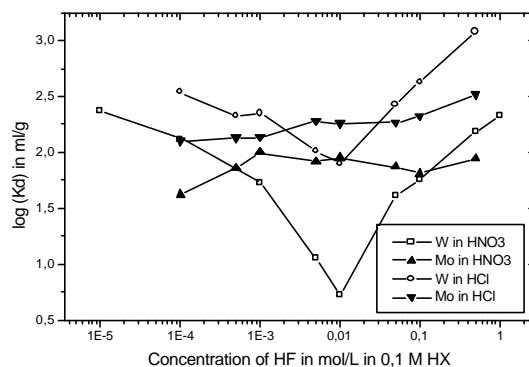


Fig. 1 K<sub>d</sub>-values of W and Mo at variable HF-concentration and 0.1 mol/l HNO<sub>3</sub> or HCl on Dowex 1X8

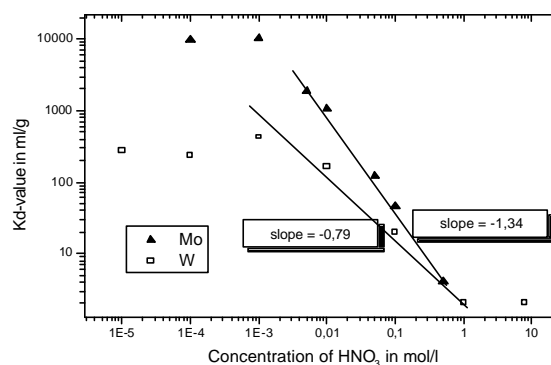


Fig. 2: Dependence of the K<sub>d</sub>-values of Mo /W on varying HNO<sub>3</sub>-concentration at 0.005 M HF on DOWEX 1X8

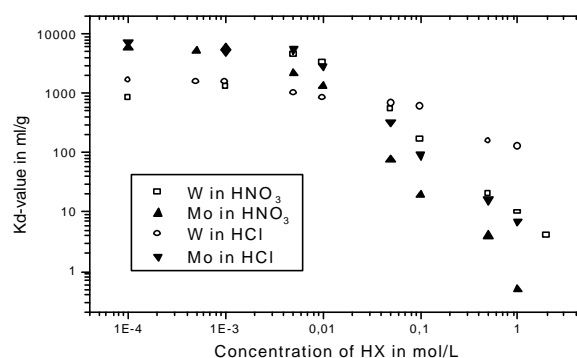


Fig. 3: Dependence of the K<sub>d</sub>-values of Mo /W on varying HNO<sub>3</sub> / HCl concentration on DOWEX 1X86

### References

- [1] M. Schädel et al., Radiochim. Acta 77, 149 (1997)
- [2] G. Pfrepper et al., Radiochim. Acta 77, 201 (1997)
- [3] A. Kronenberg et al., GSI annual report 1998, p. 171
- [4] A. Kronenberg et al., PSI annual report 1998, p. 7
- [5] E. Strub et al., GSI Annual Report 1998, p. 15
- [6] Baes, Mesmer, Hydrolysis of Cations; Wiley, 1976

## Solution Chemistry of Element 106: Hydrolysis of Group 6 Cations

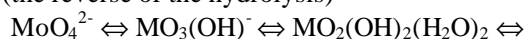
V. Pershina,<sup>1</sup> J. V. Kratz,<sup>1</sup> B. Fricke<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz, 55099 Mainz

<sup>2</sup>Fachbereich Physik, Universität Kassel, 34132 Kassel

The first chemical study of seaborgium in aqueous solution was its one-step elution as a neutral or anionic species in 0.1 M HNO<sub>3</sub>/5×10<sup>-4</sup> M HF from cation exchange columns [1]. These experiments showed the most stable oxidation state in aqueous solutions to be +6 as expected for a member of group 6 elements. The lighter homologs of Sg, Mo and W, are known to form under these conditions neutral or anionic oxo- or oxofluoro complexes. To exclude the influence of the strong complexing action of the F<sup>-</sup> ions, another similar study [2] was performed in which the group 6 elements were eluted from cation exchange columns in 0.1 M HNO<sub>3</sub> without HF. In these later experiments, Sg was not eluted from the column in contrast to W, and this non-tungsten like behavior of Sg was tentatively attributed to its lower tendency to hydrolyze compared to that of tungsten. To render a theoretical assistance to those experiments, we have performed a study of hydrolysis of the group 6 elements using relativistic density-functional *ab initio* calculations of the hydrated and hydrolysed species of Mo, W and Sg.

The free energy changes for the following protonation processes (the reverse of the hydrolysis)



have been defined for Mo, W and Sg. For this purpose, a model has been used [3] which enables determination of the changes in the ionic and covalent contributions to the total binding energy separately using the Mulliken population analysis of the electronic density distribution. The latter was calculated using the fully relativistic *ab initio* Density-Functional method [4]. The geometry of the molecules was assumed based on experimental or extrapolated ionic radii.

As a result of the calculations, the changes in the Coulomb part of the free energy for the protonation processes indicated above are presented in Table 1.

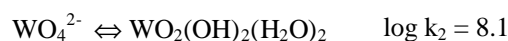
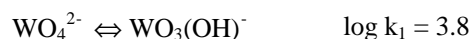
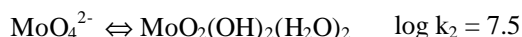
Table 1. Changes in the Coulomb part of the free energy  $\Delta E^C$  (in eV) for the protonation reactions

Reaction	Mo	W	Sg
$\text{MO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{MO}_3(\text{OH})^-$	-13.18	-13.22	-13.45
$\text{MO}_3(\text{OH})^- \Leftrightarrow \text{MO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	-20.86	-21.51	-20.92
$\text{MO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \Leftrightarrow \text{MO}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2^+$	-4.96	-5.33	-5.53
$\text{MO}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2^+ \Leftrightarrow \text{M}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$	-0.61	-0.67	-1.12
$\text{M}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2+} \Leftrightarrow \text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{6+}$	39.87	37.12	34.96

$\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{6+}$

---

Comparisons of  $\Delta E^C$  with the experimental equilibrium constants



have shown the former to correlate with k as it is seen from the following relations

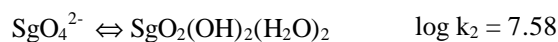
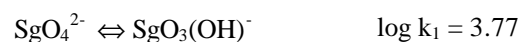
$$\log k_1(\text{Mo})/\Delta E^C_1(\text{Mo}) = 3.7/13.18 = 0.28$$

$$\log k_1(\text{W})/\Delta E^C_1(\text{W}) = 3.8/13.22 = 0.28$$

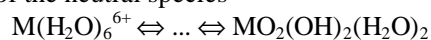
$$\log k_2(\text{Mo})/\Delta E^C_2(\text{Mo}) = 7.50/34.01 = 0.22$$

$$\log k_2(\text{W})/\Delta E^C_2(\text{W}) = 8.1/34.73 = 0.23$$

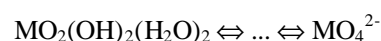
and to define trends in the changes in the free energy of the reactions and, hence, in hydrolysis. Using the relations between the k values and  $\Delta E^C$ , the following equilibrium constants for the Sg reactions have been defined



Thus, the results of the calculations (Table 1) have shown hydrolysis of the cations in acid solutions with the final formation of the neutral species



to change in the following way Mo > W > Sg, while for the further hydrolysis in solutions of higher pH



the order is reversed Mo ≥ Sg > W. The first predicted sequence of hydrolysis is in full agreement with that obtained experimentally for the acidic solutions with pH=1.

### References

- [1] M. Schädel, *et al.*, *Nature* **388**, 55 (1997)  
 [2] M. Schädel, *et al.*, *Radiochim. Acta* **83**, 163 (1998)  
 [3] V. Pershina, *Radiochim. Acta* **80**, 65 (1998)

[4] T. Bastug *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 119 (1993)

## Electronic Structure and Volatility of Element 107 (Bh) Oxychloride

V. Pershina,<sup>1</sup> J. V. Kratz,<sup>1</sup> B. Fricke,<sup>2</sup> T. Bastug<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz, 55099 Mainz

<sup>2</sup>Fachbereich Physik, Universität Kassel, 34132 Kassel

<sup>3</sup>Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan

First experiments on the chemical identification of element 107, bohrium, in the gas phase have recently been conducted [1]. They have successfully shown element 107 to form an oxychloride compound in the HCl/O<sub>2</sub> medium, probably of the type MO<sub>3</sub>Cl, similar to the lighter homologs in group 7, Tc and Re. In earlier test thermochromatography experiments [2] on volatility of Re and Tc compounds in the HCl/O<sub>2</sub> medium, the adsorption enthalpies and the boiling points were evaluated as -51 kJ/mol and -61 kJ/mol for TcO<sub>3</sub>Cl and ReO<sub>3</sub>Cl, respectively. In the current report, we present results of the electronic structure calculations for group 7 gas-phase compounds TcO<sub>3</sub>Cl, ReO<sub>3</sub>Cl and BhO<sub>3</sub>Cl, which were performed as predictions for the 107 experiments, and give estimates of volatility as an adsorption enthalpy with respect to the particular experimental conditions.

The calculations were performed using the fully relativistic *ab initio* Density-Functional method [3]. The frozen core approximation was used and the basis set included valence orbitals of the elements of interest. Mulliken population analysis was utilized for the electronic density distribution. In cases where the geometry was unknown it was assumed based on experimental or extrapolated ionic radii.

As a result, the following properties have been calculated: MO energies, ionization potentials (IP), electronic density distributions, effective charges (Q), overlap populations (OP), dipole moments ( $\mu$ ), and electric dipole polarizabilities ( $\alpha$ ) (Table 1). They show the closest analogy between the Re and Bh compounds.

Table 1. Effective charges ( $Q_M$ ), overlap populations (OP), Coulomb part of the binding energy ( $E^C$ ), dipole moments ( $\mu$ ), electric dipole polarizabilities ( $\alpha$ ) and ionization potentials (IP) for MO<sub>3</sub>Cl (M = Tc, Re and Bh)

Property	TcO <sub>3</sub> Cl	ReO <sub>3</sub> Cl	BhO <sub>3</sub> Cl
$Q_M$	1.28	1.21	1.13
OP	1.93	2.20	2.31
$E^C$ , eV	-10.03	-9.11	-7.74
$\mu$ , D	0.93	1.29	1.95
$\alpha$ , 10 <sup>24</sup> cm <sup>3</sup>	4.94	5.91	9.46
IP, eV	10.74	12.39	12.86

By using the calculated values and supposing that the interaction of the molecules with the SiO<sub>2</sub> surface takes place via the Cl atoms (with the charge  $Ze$ ) adsorbed on it, the energies of the following three types of the molecule - ionized surface interaction have been calculated:

1) Molecular dipole - charge ( $Ze$ )

$$\varepsilon(\mu, Ze) = -2\mu Ze/x^2,$$

2) Molecular polarizability - charge ( $Ze$ )

$$\varepsilon(\alpha, Ze) = -Z^2 e^2 \alpha / 2x^4$$

3) Dispersion interaction

$$e(\mathbf{a}, \mathbf{a}) = -\frac{3}{2} \frac{\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2}{x^6 \left( \frac{1}{h\mathbf{n}_1} + \frac{1}{h\mathbf{n}_2} \right)}$$

Here,  $h\mathbf{n}$  are roughly IP of the molecules and  $x$  is the molecule-surface distance. The Cl parameters  $\alpha$  and IP have been calculated as a dependence on its realistic effective charge. All the calculated contributions to the interaction energy (for  $Z = -0.4$  which is the most realistic value) are given in Table 2.

Table 2. Contributions to the interaction energies  $\varepsilon$  between neutral MO<sub>3</sub>Cl molecules (M = Tc, Re and Bh) and Cl<sup>Z</sup>(surface) ( $Z = -0.4$ )

Molecule	$\mu$ - $Ze$ $\varepsilon 10^{28} x^2$ (erg cm <sup>2</sup> )	$\alpha$ - $Ze$ $\varepsilon 10^{44} x^4$ (erg cm <sup>3</sup> )	$\alpha$ - $\alpha$ (Cl) $\varepsilon 10^{60} x^6$ (erg cm <sup>6</sup> )
TcO <sub>3</sub> Cl	3.59	9.12	576.88
ReO <sub>3</sub> Cl	4.96	10.91	729.87
BhO <sub>3</sub> Cl	7.49	17.46	1186.81

The unknown distance  $x$  has been deduced from the measured adsorption enthalpy for ReO<sub>3</sub>Cl by setting the expression for the interaction energy  $3.1/x^2 + 6.8/x^4 + 455.6/x^6$  (in eV) obtained using the terms from Table 2 to  $H_{\text{ads}} = -61 \pm 3$  kJ/mol (0.63 eV). This resulted in  $x = 3.38$  Å for ReO<sub>3</sub>Cl, which is related to the case when the adsorbate molecule and the Cl ion touch each other. Taking this as a benchmark and assuming that the molecule-surface distance is directly related to the size of the interacting molecules (which means  $x = 3.37$  Å for TcO<sub>3</sub>Cl and  $x = 3.44$  Å for BhO<sub>3</sub>Cl), we have calculated adsorption enthalpies for the other two oxychlorides using the data of Table 2. Thus, we obtained  $\Delta H_{\text{ads}} = -47$  kJ/mol and  $\Delta H_{\text{ads}} = -88$  kJ/mol for TcO<sub>3</sub>Cl and BhO<sub>3</sub>Cl, respectively. The experimental value of  $\Delta H_{\text{ads}} = -51 \pm 3$  kJ/mol for TcO<sub>3</sub>Cl is indicative of an adequate theoretical description of the process. Thus, the volatility of the group 7 oxychlorides was predicted to change in the following way TcO<sub>3</sub>Cl > ReO<sub>3</sub>Cl > BhO<sub>3</sub>Cl.

## References

- [1] H. W. Gäggeler, *PSI Pressconference* 15.9.1999
- [2] R. Eichler, *et al.*, *Radiochim. Acta* 1999, in print
- [3] T. Bastug, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 119 (1993)

## The In-Situ Synthesis of Volatile Oxides of Osmium and Ruthenium with CALLISTO

A. von Zweidorf<sup>2</sup>, R. Angert<sup>1</sup>, W. Brüchle<sup>1</sup>, E. Jäger<sup>1</sup>, J.V. Kratz<sup>2</sup>, A. Kronenberg<sup>2</sup>, G. Langrock<sup>2</sup>, Zongwei Li<sup>1</sup>, M. Schädel<sup>1</sup>, B. Schausten<sup>1</sup>, E. Schimpf<sup>1</sup>, E. Stiel<sup>1</sup>, E. Strub<sup>2</sup>, N. Trautmann<sup>2</sup>, G. Wirth<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Gesellschaft für Schwerionenforschung, Darmstadt, <sup>2</sup> Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

The chemical properties of element 108, hassium, are not known yet. It is supposed, that it should show a chemical behaviour similar to osmium and ruthenium, because they are all members of group 8.

Osmium and ruthenium are able to form volatile tetroxides. This leads to the conclusion, that hassium may be able to form a stable and volatile tetroxide too. To prepare such an experiment, it is necessary to investigate the on-line production and transport of the tetroxides of ruthenium and osmium.

For that reason, a Continuously Working Arrangement For Clusterless Transport Of In-situ Produced Volatile Oxides, CALLISTO, was developed. The volatile oxides can be prepared directly in the target chamber by slowing down the products of the nuclear fusion reaction in a helium-oxygen mixture. Osmium and ruthenium were produced at the UNILAC through bombardment of a <sup>nat</sup>Yb-target / <sup>nat</sup>Sr-target with a <sup>12</sup>C-beam. We found, that a target chamber with a small volume leads to better yields at higher beam intensities (Fig. 1).

The yield also depends on the helium flow. We found, that a helium flow of at least 500 ml/min is necessary to transport the volatile oxide efficiently.

Because of the clusterless transport, only volatile by-products are able to leave the target chamber. In the nuclear fusion reaction using a <sup>12</sup>C-beam, <sup>18</sup>F and <sup>15</sup>O are formed as by-products. We investigated their removal.

The volatile oxides can be deposited directly on glass fibre filters, soaked with sodium hydroxide, which was done in the optimisation of the transport efficiency, and on metallic surfaces (Fig. 3).

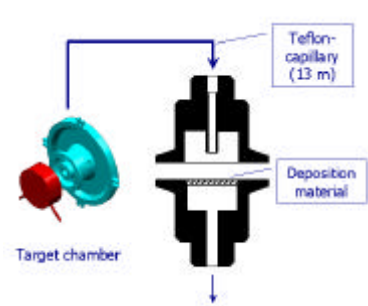


Figure 3: Basic scheme of the deposition process

RuO<sub>4</sub> can be deposited more easily, because it is more reactive than OsO<sub>4</sub>. For the deposition of OsO<sub>4</sub>, very reactive and alkaline materials, like metallic sodium, can be used efficiently (Fig. 4).

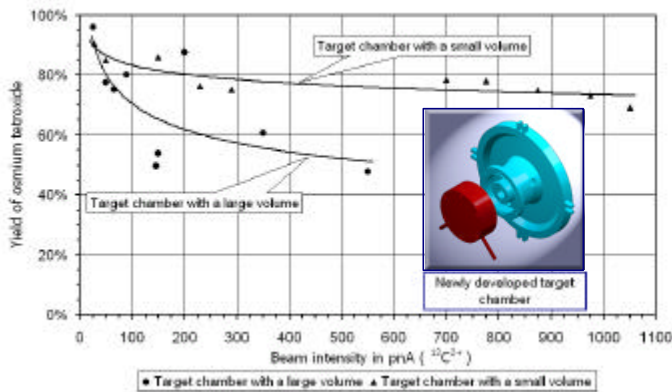


Figure 1: Comparison of different target chambers

To determine the most suitable material for this target chamber, different inserts were tested.

For maximum yield, it is necessary to determine the optimum mixture of helium and oxygen. We found a maximum at 10 ml/min O<sub>2</sub> for osmium and at 75ml/min for ruthenium. This maximum was confirmed at different beam intensities (Fig. 2).

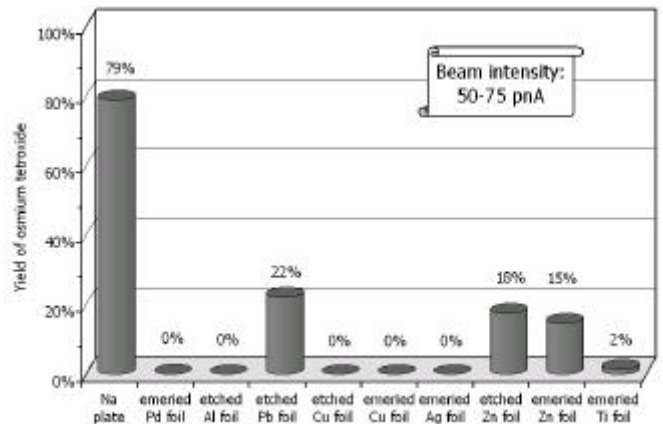


Figure 4: Comparison of different metallic surfaces for the deposition of gaseous, carrier-free OsO<sub>4</sub>

In order to be able to perform isothermal gas chromatography at low temperatures, water vapour had to be removed from the transport gas. To this end, a drying unit, using molsieve, Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Sicapent<sup>®</sup>, was implemented and the concentration of water was lowered from about 300 ppm to about 6 ppm.

It should be possible to stick the volatile oxides after the isothermal gas chromatography section to clusters, so different recluster chambers were installed. These clusters are subsequently deposited on thin foils by impaction inside the rotating multidetector apparatus, ROMA, for detection.

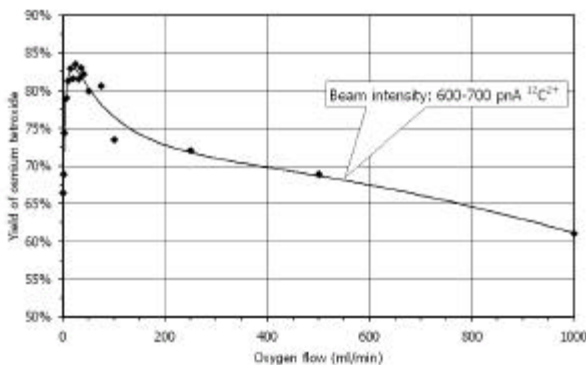


Figure 2: Dependence of the absolute yield of osmium tetroxide on the oxygen flow



## Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion von Rutheniumionen mit Sauerstoff in einer Penningfalle

U. Rieth<sup>1</sup>, A. Herlert<sup>2</sup>, J.V. Kratz<sup>1</sup>, L. Schweikhard<sup>2</sup>, M. Vogel<sup>2</sup>, S. Zauner<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz  
<sup>2</sup>Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz

Für zukünftige Untersuchungen zur Chemie der schwersten Elemente soll eine neue Methode ausgearbeitet werden. Es ist geplant, im Rahmen des Projektes SHIPTRAP bei der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt, Ionen in einer Penningfalle zu speichern und mit Reaktivgasen umzusetzen. Bei den hier vorgestellten Messungen kommt die *Mainzer Cluster-Apparatur* zum Einsatz, die zur Ionenspeicherung ebenfalls eine Penningfalle besitzt [1]. Die zu untersuchenden Ionen (hier  $\text{Ru}^+$ , siehe auch  $\text{Os}^+$  in [2]) werden in einer Laserverdampfungsquelle erzeugt und in die Penningfalle transferiert, wo sie selektiert und durch Puffergaskühlen in der Fallennitte zentriert werden, was gleichzeitig zur Thermalisierung der Ionen auf  $T \approx 300\text{K}$  führt. Während der folgenden variablen Reaktionszeit  $\Delta t$  reagieren die Rutheniumionen mit Sauerstoff, der über ein Gaseinlasssystem kontinuierlich mit einem vorgewählten Druck ( $p = (0.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$  mbar bis  $p = (17 \pm 4) \cdot 10^{-6}$  mbar) in die Apparatur eingelassen wird [2]. Am Ende der Reaktionszeit werden die Produkte in einem Time-of-Flight Massenspektrometer nachgewiesen.

Die Untersuchungen von Ruthenium als Homologem des Elementes Hassium ( $Z = 108$ ) zeigen eine Oxidationssequenz



Höhere Oxide können bei keinem der gewählten Sauerstoffdrücke nachgewiesen werden. Bei der maximalen Reaktionszeit von  $\Delta t = 20\text{s}$  ist noch kein vollständiger Umsatz der ursprünglichen Rutheniumionen erreicht.

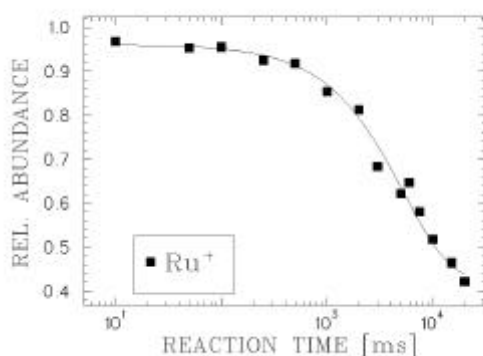


Abb. 1:  $\text{Ru}^+$ -Signal als Funktion der Reaktionszeit

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_1$  ( $\text{Ru}^+ \rightarrow \text{RuO}^+$ ) und  $k_2$  ( $\text{RuO}^+ \rightarrow \text{RuO}_2^+$ ) werden die relativen Ionensignale von  $\text{Ru}^+$  und  $\text{RuO}_2^+$  betrachtet.

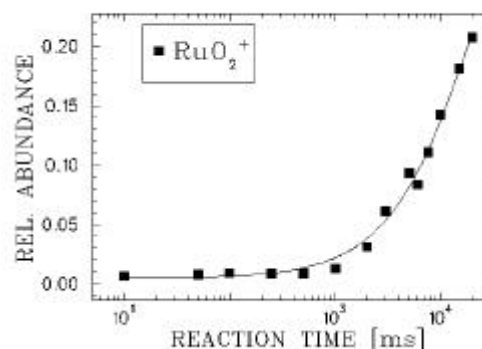


Abb. 2:  $\text{RuO}_2^+$ -Signal als Funktion der Reaktionszeit

In Abb.1 ist die relative Häufigkeit von Rutheniumionen als Funktion der Reaktionszeit wiedergegeben, wobei eine Exponentialfunktion (1) an die Daten angepasst wird.

$$[\text{Ru}] = A_{0(\text{Ru})} * e^{-k_1 t} \quad (1)$$

Die daraus erhaltene Konstante  $k'_1$  wird in die druckunabhängige Konstante  $k_1$  umgerechnet. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  wird analog durch Anpassen einer Exponentialfunktion (2) an die Datenpunkte des Rutheniumdioxid-signals (Abb. 2) bestimmt und umgerechnet.

$$[\text{RuO}_2] = A_{0(\text{Ru})} * \left\{ 1 - \frac{k'_2 * e^{-k'_1 t} - k'_1 * e^{-k'_2 t}}{k'_2 - k'_1} \right\} \quad (2)$$

Die Messungen ergeben für die Geschwindigkeitskonstanten Werte von  $k_1 = (3.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 * \text{molecule}^{-1} * \text{s}^{-1}$  und  $k_2 = (7.8 \pm 1.8) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 * \text{molecule}^{-1} * \text{s}^{-1}$ .

Bei zukünftigen SHIPTRAP-Experimenten mit  $10\text{s}^{-269}\text{Hs}$  muss daher wahrscheinlich der Sauerstoffdruckbereich erheblich erhöht werden.

[1] L. Schweikhard, S. Krückeberg, K. Lützenkirchen, C. Walther, *Eur. Phys. J. D9*, 15 (1999)

[2] U. Rieth et al., dieser Jahresbericht, Beitrag A17

## Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion von Osmiumionen mit Sauerstoff in einer Penningfalle

U. Rieth<sup>1</sup>, A. Herlert<sup>2</sup>, J.V. Kratz<sup>1</sup>, L. Schweikhard<sup>2</sup>, M. Vogel<sup>2</sup>, C. Walther<sup>1</sup>, S. Zauner<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz

<sup>2</sup>Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz

Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei Gasphasenreaktionen ist die genaue Kenntnis des absoluten Drucks des Reaktivgases nötig. Bei der *Mainzer Cluster-Apparatur* wird dieser Druck nicht direkt gemessen, da sich die Penningfalle innerhalb eines supraleitenden Magneten ( $B = 5 \text{ T}$ ) befindet. Stattdessen wird der Druck außerhalb des starken Magnetfeldes mit konventionellen Messröhren bestimmt ( $p_{\text{TOF}}$ ) und mittels eines Kalibrationsfaktors ( $F$ ) auf den Wert in der Penningfalle ( $p_{\text{PF}}$ ) umgerechnet. Der Kalibrationsfaktor wird über eine Referenzreaktion mit bekannter Geschwindigkeitskonstante ermittelt. Für das Reaktivgas Sauerstoff wird als Referenz die Reaktion von Titanionen mit Sauerstoff verwendet, die einen Wert für die Konstante von  $k = (5.0 \pm 1.0) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  besitzt [1]. Wie unter [2] beschrieben, werden zur Ermittlung des Kalibrationsfaktors Reaktionen bei verschiedenen Sauerstoffdrücken und Reaktionszeiten durchgeführt. Aus den Daten ergibt sich der Druck im Inneren der Penningfalle. Für die späteren Berechnungen der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von  $\text{Ru}^+$  und  $\text{Os}^+$  mit  $\text{O}_2$  wird der Korrekturfaktor gemäß Gleichung (1) bestimmt.

$$F = \frac{p_{\text{PF}}}{p_{\text{TOF}}} \quad (1)$$

Entsprechend der in [2] gegebenen Motivation soll auch die Kinetik von Osmium als dem direkten Homologen des Elementes Hassium ( $Z = 108$ ) in der Penningfalle untersucht werden. Es zeigt sich, dass wie bei Ruthenium [2] auch bei Osmium die Reaktion nur bis zum Dioxidion abläuft:



Anders als beim Ruthenium kann hier aber eine vollständige Reaktion der Osmiumionen innerhalb von 10 Sekunden erreicht werden. Das Auftragen der relativen Ionensignale gegen die Reaktionszeit liefert auch hier Diagramme für die Abreaktion des  $\text{Os}^+$ , die Bildung des  $\text{OsO}^+$  (Abb. 1) und die Bildung des  $\text{OsO}_2^+$ . Die in Abb.1 dargestellte relative Häufigkeit von  $\text{OsO}^+$  als Funktion der Reaktionszeit zeigt nach Durchlaufen eines

Maximums eine starke Abnahme. Dieses Verhalten beschreibt zunächst die Bildung und anschließend wieder den Abbau des  $\text{OsO}^+$  und ist damit eine Bestätigung der Reaktionsfolge.

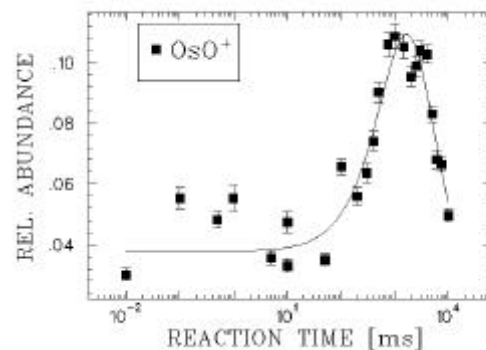


Abb. 1:  $\text{OsO}^+$ -Signal als Funktion der Reaktionszeit

Aus der Höhe des relativen Signals im Maximum  $[\text{OsO}]_{\text{max}}$  lässt sich mit Hilfe von Gleichung (2) auf das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  ( $\text{Os}^+ \rightarrow \text{OsO}^+$ ) und  $k_2$  ( $\text{OsO}^+ \rightarrow \text{OsO}_2^+$ ) schließen.

$$[\text{OsO}]_{\text{max}} = A_{0(\text{Os})} * \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{1}{1 - \frac{k_1}{k_2}}} \quad (2)$$

Zur weiteren Verifizierung der Reaktionsabfolge werden  $\text{OsO}^+$ -Ionen in der Penningfalle gespeichert und mit Sauerstoff umgesetzt. Im Gleichgewichtsfall zwischen Osmiumionen und Osmiumoxidionen sollten wieder Osmiumionen als Produkte nachzuweisen sein, was aber im Experiment nicht der Fall ist.

Als Ergebnis der Kinetikexperimente zur Reaktion von Osmiumionen mit Sauerstoff ergeben sich die Geschwindigkeitskonstanten zu  $k_1 = (7.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_2 = (57.7 \pm 4.5) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Wie schon in [2] gesagt, muss für ein Experiment mit schweren Elementen der Druckbereich stark erhöht werden.

[1] R. Johnsen, F.R. Castell, M.A. Biondi, *J. Chem. Phys.*, **61**, 5404 (1974)

[2] U. Rieth et al., dieser Jahresbericht, Beitrag A16