

## **Extracts of the 2000 Annual Report of the (former) JGU "Institute of Nuclear Chemistry"**

- Fluoride Complexation of Rutherfordium (Rf Element 104)** **Page 2**  
E. Strub, J.V. Kratz, A. Kronenberg, A. Nähler, P. Thörle, W. Bröchle, E. Jäger E. Strub, J.V. Kratz, A. Kronenberg, A. Nähler, P. Thörle, W. Bröchle, E. Jäger, Z. Li, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, D. Jost, A. Türler, H.W. Gäggeler, J.P. Glatz
- Kd-Value Determination for <sup>261</sup>Rf (Element 104)** **Page 3**  
A. Kronenberg, J.V. Kratz, P.K. Mohapatra, W. Bröchle, M. Schädel, B. Eichler, H.W. Gäggeler, A. Türler
- Theoretical Treatment of Fluoride Complexation of Element 104 in HF Solutions** **Page 4**  
V. Pershina, J.V. Kratz
- Einsatz des Zentrifugensystems SISAK-3 zum Nachweis von <sup>261</sup>Rf mittels Flüssigszintillationsspektroskopie und digitaler Pulsformanalyse** **Page 6**  
K. Eberhardt, J. Alstad, H. Breivik, H.W. Gäggeler, J.E. Dyve, E.A. Hult, M. Johansson, D. Jost, J.V. Kratz, G. Langrock, M. Mendel, A. Nähler, J.P. Omtvedt, G. Skarnemark, N. Trautmann, A. Türler, N. Wiehl
- Digitale Pulse-Shape-Diskriminierung in der LSC mit neuronalen Netzen** **Page 7**  
G. Langrock, M. Messerschmidt, N. Wiehl, H.O. Kling, A. Nähler, M. Mendel, U. Tharun, K. Eberhardt, N. Trautmann, J.V. Kratz
- Abscheidung und Detektion flüchtiger Oxide auf reaktiven Metalloberflächen mit CALLISTO** **Page 8**  
A. von Zweidorf, R. Angert, W. Bröchle, E. Jäger, J.V. Kratz, G. Langrock, M. Mendel, A. Nähler, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, E. Stiel, N. Trautmann, G. Wirth
- Electronic Structure and Volatility of Group-8 Oxides MO<sub>4</sub>, where M = Ru, Os and Element 108, Hs** **Page 9**  
V. Pershina, T. Bastug, B. Fricke, S. Varga
- Chemie in der Penningfalle:  
Eine neue Methode zum Studium der schwersten Elemente** **Page 11**  
U. Rieth, A. Herlert, J.V. Kratz, L. Schweikhard, M. Vogel
- Elektrodeposition von Radiotraceren** **Page 12**  
U. Rieth, B. Eichler, J.V. Kratz

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

E. Strub, J.V. Kratz, A. Kronenberg, A. Nähler, P. Thörle (Universität Mainz), W. Brüchle, E. Jäger, Z. Li, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf (GSI Darmstadt), D. Jost, A. Türlér (PSI), H.W. Gäggeler (Univ. Bern & PSI), J.P. Glatz (ITU Karlsruhe)

The distribution coefficient ( $K_d$ ) of  $^{261}\text{Rf}$  on ion exchange resins at various  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  concentrations had been studied [1]. Rf was eluted at higher HF concentrations from CIX than Zr and Hf and rather resembled Th. Up to 1 M HF, Rf was not retained on the AIX also resembling its pseudo-homolog Th.

Th is known to form no anionic fluoride complexes, while Zr and Hf are forming complexes of the type  $[\text{MF}_6]^{2-}$  in HF solutions and therefore can be resorbed on AIX resins.

We have continued these studies now of Rf and on-line produced Hf by systematically varying both the  $\text{HNO}_3$  and the HF concentration. If Rf is resembling Th, there should exist no concentration range in which Rf is adsorbed on the AIX.

$^{261}\text{Rf}$  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  $0.5 \mu\text{A}_{\text{part}}$   $^{18}\text{O}^{5+}$  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 (2 M HCl/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. From the ratio of the counting rates, the  $K_d$  values were calculated. The results are shown in the table and are also plotted in the 3D graphs below (some values in the plot are interpolated).

It is obvious that the behavior of Rf and Hf in the examined system are remarkably different. While the  $K_d$  values of Rf are varying strongly with both HF and  $\text{HNO}_3$

concentration, the dependence of the Hf  $K_d$  values on the acid concentrations is rather weak.

| [ $\text{HNO}_3$ ] | [HF] | $\log K_d$ (Hf) | $\log K_d$ (Rf) |
|--------------------|------|-----------------|-----------------|
| 0.1                | 0.01 | 2.1             | 0.8             |
| 0.1                | 0.03 | 2.1             | 0.9             |
| 0.1                | 0.05 | 2.0             | 0.8             |
| 0.1                | 0.5  | 2.1             | 0.9             |
| 0.1                | 1    | 2.2             | 0.7             |
| 0.03               | 0.5  | 2.2             | 1.7             |
| 0.01               | 0.01 | 2.1             | 1.0             |
| 0.01               | 0.05 | 2.3             | 1.6             |
| 0.01               | 0.5  | 2.5             | 1.6             |
| 0.003              | 0.5  | 2.7             | 1.7             |
| 0                  | 0.01 | 2.5             | 2.7             |
| 0                  | 0.1  | 2.7             | 2.4             |
| 0                  | 0.5  | 2.8             | 1.8             |

Table:  $\log K_d$  values of Hf and Rf in different media

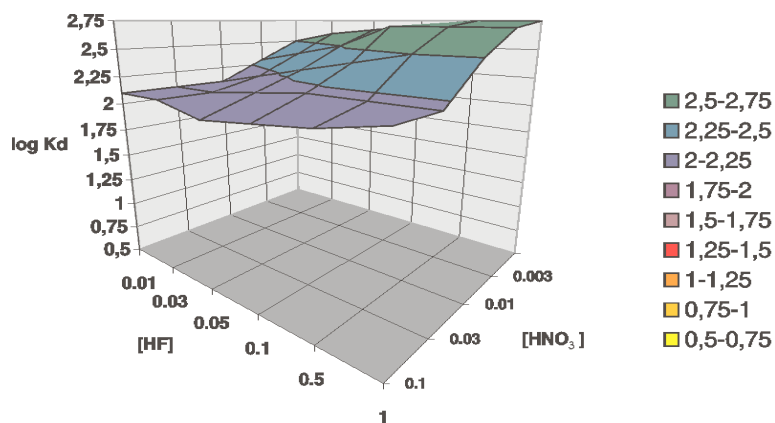
Strong adsorption of both elements onto AIX can only be observed in pure HF solutions with concentrations  $[\text{HF}] > 0.01$  M. This indicates the presence of anionic complexes under this condition which is in agreement with [3].

On the other hand, the sorption of the complexes on AIX seems to be influenced by the presence of other anions acting as counter ions on the exchanger resin ( $\text{NO}_3^-$  and/or  $\text{HF}_2^-$ , see [2]).

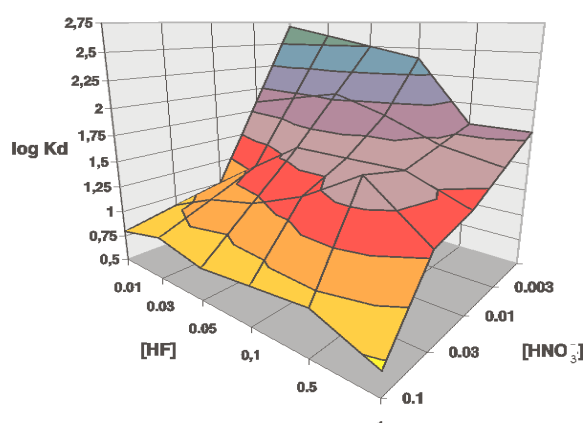
Thus, Rf shows the typical behavior of group 4 (formation of anionic fluoride complexes), but the interaction of these complexes with different counter ions is enhanced with respect to Zr and Hf.

### References

- [1] E. Strub et al., *Radiochimica Acta* **88**, 265 (2000)
- [2] E. Strub, Dissertation Universität Mainz (2000)
- [3] Szegłowski et al., *Radiochim. Acta* **51**, 71 (1990)



**Fig.1:** Sorption of Hf in  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  solutions on a AIX resin (Aminex A27 or Riedel de Haën).



**Fig.2:** Sorption of Rf in  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  solutions on a AIX resin (Aminex A27 or Riedel de Haën).

# $K_d$ -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>, M. Schädel<sup>2</sup>, B. Eichler<sup>3</sup>, H.W. Gäggeler<sup>3</sup>, A. Türler<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz, <sup>2</sup>GSI Darmstadt, <sup>3</sup>PSI Villingen (Switzerland)

After online experiments with  $^{165}\text{Hf}$  ( $t_{1/2} = 76$  s, decaying into  $^{165}\text{Lu}$ ) at GSI [1] we performed two experiments with the multi-column-technique [2] with Rutherfordium.  $^{261}\text{Rf}$  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  $0.5 \mu\text{A}_{\text{part}}$   $^{18}\text{O}^{5+}$  beam. The KCl aerosols transporting the activities was continuously dissolved in a degasser with a yield  $> 80\%$  at a tolerable pressure in the target chamber of 1.7 bar at a gas-flow rate of 1.6 – 1.7 L/min and a distance between the target chamber and the degasser of approximately 50 m. The hold-up time of the activity in the degasser was about 2 s. A solution-level of 50 to 150  $\mu\text{L}$  was kept at the bottom of the degasser through control by a light barrier which caused, if activated, an adjustment of the flow rate from the HPLC pump that pumped the solution into the degasser. The active solution leaving the degasser was pumped by a double-piston HPLC pump at a flow rate of 1 mL/min through a capillary of 0.3 mm inner diameter to three columns connected sequentially: A cation filter followed by the true chromatographic column filled with an anion-exchange resin, the latter followed by another cation filter.

Two experiments were performed, one using 0.5 M HF/0.1 M  $\text{HNO}_3$  as the mobile phase, another one using 0.01 M HF (without any  $\text{HNO}_3$ ). The running time was 24 hours in both cases. In the first case, the cation-exchange columns were filled with 330 mg of DOWEX 50WX8, minus 400 mesh. These filters were used for 3 hours and were then replaced by new ones. This ensured that there was no break-through by any of the descendants of  $^{261}\text{Rf}$ , i.e.  $^{257}\text{No}$ ,  $^{253}\text{Fm}$ , and  $^{253}\text{Es}$ . The anion-exchange column was filled with 50 mg of DOWEX 1X8, minus 400 mesh in the nitrate form.

17 mg of DOWEX 1X8 in the fluoride form was used in the experiment with 0.01 M HF. In this experiment, 68 mg of DOWEX50WX8 were used as cation filters for running times of 4 hours. The effluent from the final cation filter was collected in a reservoir (activity AE).

After the end of the experiment, the final cation filter was stripped with 5 M  $\text{HNO}_3$  (activity AD). The solutions AE and AD were spiked with  $^{241}\text{Am}$ . After adjusting its pH to 2, the solution containing AE was passed over a cation-exchange column where  $^{253}\text{Fm}$  and  $^{253}\text{Es}$  were sorbed. This column and the cation-exchange columns containing AD were stripped with 5 M  $\text{HNO}_3$  and the solutions were evaporated to dryness. The residues were dissolved in 8 M HCl and iron (from the steel capillary of the gas jet) was extracted into Aliquat 336 in chloroform. After evaporation to dryness of the aqueous phases, the residues were dissolved in 10  $\mu\text{L}$  of 0.1 M  $\text{HNO}_3$  and transferred into isopropanol for molecular plating. The latter was performed with 1200 V onto thin Ti foils of  $430 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  thickness. These were subject to  $\alpha$  spectroscopy in 4- $\pi$ -geometry for more than 60 days, three half-lives of  $^{253}\text{Es}$ .

Overall chemical yields determined via the  $^{241}\text{Am}$  activity ( $E_\alpha=5.5$  MeV) were 65% on the average. The background in the relevant energy window near 6.6 MeV was 1.5  $\alpha$  events per week.

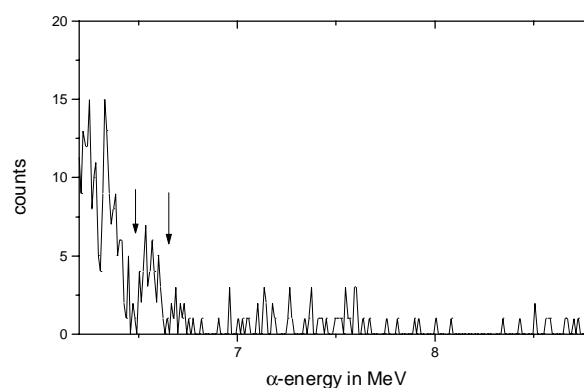


Fig 1:  $\alpha$ -energy spectrum of sample AD in experiment 2 with the  $^{253}\text{Es}$  energy window indicated by arrows.

In the first experiment using 0.5 M HF/ 0.1 M  $\text{HNO}_3$ , the entire  $^{253}\text{Es}$  activity (80 events) was found in AE and no activity above background in AD indicating that the retention time of rutherfordium on the anion-exchange column must have been very short. From the activities, a  $K_d = 0^{+3}_{-0} \text{ mL/g}$  results in 0,5 M HF / 0,1 M  $\text{HNO}_3$ . This is lower than the  $K_d$  value of  $\sim 5$  determined with ARCA [3]. This is no major problem as it is known that  $K_d$  values  $< 10$  are difficult to determine with ARCA and tend to be systematically high.

In the second experiment using 0.01 M HF (without  $\text{HNO}_3$ ), we observed 90 events attributable to  $^{253}\text{Es}$  in AD while no events above background were detected in AE. This leads within 1 standard deviation to a  $K_d$  value of  $394^{+90}_{-100} \text{ mL/g}$  in good agreement with data taken off-line by ARCA [4]. The error limits on the  $K_d$  values were determined by a Monte-Carlo simulation assuming a half life of  $^{261}\text{Rf}$  of  $78^{+11}_{-6} \text{ s}$  [5] and a background due to electronic noise of 1.5 events per week in the interesting energy region ( $E_\alpha=6.6$  MeV).

These on-line experiments with  $^{261}\text{Rf}$  corroborate the interesting finding [3,4] that the sensitivity of Rf fluoride complexes to the presence of the counter ion  $\text{NO}_3^-$  is much more pronounced than for the fluoride complexes of the lighter homologs Zr and Hf.

## References

- [1] A. Kronenberg et al.: GSI annual report 1998, 171
- [2] A. Kronenberg et al.: Mainzer Jahresbericht 1999, 10
- [3] E. Strub, J.V. Kratz, A. Kronenberg et al.: Radiochim. Acta 88(2000)265-271
- [4] E. Strub, et al.:Mainzer Jahresbericht 2000
- [5] B. Kadkhodayan et al.: Radiochim. Acta 72(1996) 169

# Theoretical Treatment of Fluoride Complexation of Element 104 in HF Solutions

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

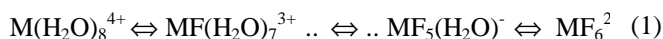
<sup>1</sup>GSI, Darmstadt;

<sup>2</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz, Mainz

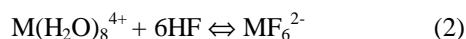
Recent experiments on fluoride complexation of element 104, Rf, in aqueous HF/HNO<sub>3</sub> solutions [1,2] have demonstrated an unexpected behaviour of Rf in comparison with that of Zr and Hf: Whereas all the elements are retained as cations on cation exchange resins (CIX) below 10<sup>-3</sup> HF, no rise of the  $K_d$  value of Rf is observed up to 1M HF in contrast to Zr and Hf when sorbed by anion exchange resins (AIX). This observation was tentatively interpreted as a difference in the competition between NO<sub>3</sub><sup>-</sup> with respect to RfF<sub>x</sub><sup>(x-4)-</sup> on the one hand, and to ZrF<sub>x</sub><sup>(x-4)-</sup> and HfF<sub>x</sub><sup>(x-4)-</sup> on the other hand, for the binding sites on the AIX.

To interpret the unexpected behaviour of Rf in HF/HNO<sub>3</sub> solutions, we have studied the complex formation of Zr, Hf, and Rf theoretically using the model applied by us for prediction of complexation of element 105, Db, and element 106, Sg, in aqueous solutions [3,4].

In HF/HNO<sub>3</sub> solutions at HF between 10<sup>-3</sup> M and 10<sup>-2</sup> M HF/0.1 M HNO<sub>3</sub>, at pH≅1, the complex formation can be described by the following equilibria



where M = Zr, Hf, and Rf. To predict the complex formation, the free energy change  $\Delta G^f$  of equilibria (1) should be calculated. As an initial step, the following equilibrium was considered



According to our model,  $\Delta G^f$  of a reaction can be expressed as

$$-\Delta G^f / 2.3RT = \Delta \sum a_i + \Delta \sum a_{ij} - \Delta S, \quad (3)$$

where  $\sum a_i = OP$  (overlap population) is a non-electrostatic metal-ligand contribution to molecular bonding, and  $\sum a_{ij} = \sum BQ_iQ_j / d_{ij}\epsilon$  is a sum of each pairwise electrostatic interaction. Here,  $d_{ij}$  is the distance between moieties  $i$  and  $j$ ;  $Q_i$  and  $Q_j$  are their effective charges;  $\epsilon$  is a dielectric constant, and  $B$  is an independent constant.  $\Delta S$  of eq. (3) is a change in the entropy term.  $Q_i$  and  $OP$  are obtained as a result of the Mulliken population analysis of the electronic structures of the complexes on the right- and left-hand side of reaction (2) calculated using the fully relativistic Density Functional Method (DFT) [5].

Geometry and bond lengths ( $R_e$ ) of M(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub><sup>4+</sup> (D<sub>2d</sub>-symmetry) and MF<sub>6</sub><sup>2-</sup> (M = Zr, Hf, and Rf) were assumed on the basis of analysis of the structural data for Zr and Hf and from calculated  $R_e$  for some simpler Rf gas-phase compounds [6].

As a result of the calculations, energetic, as well as electronic density distribution parameters were obtained. The  $Q_M$  and OP

values (Table 1) show an increase in covalence of each type of complexes from Zr to Rf.

Table 1.  $E^C$ ,  $\Delta E^C$  (in eV) and  $\Delta OP$  for the complexation reaction  $M(H_2O)_8^{4+} \Leftrightarrow MF_6^{2-}$

|                       | $E^C$ | Zr     | Hf     | Rf     |
|-----------------------|-------|--------|--------|--------|
| $Q_M: M(H_2O)_8^{4+}$ |       | 1.97   | 1.89   | 1.85   |
| $Q_M: MF_6^{2-}$      |       | 0.94   | 0.85   | 0.75   |
| $E^C: M(H_2O)_8^{4+}$ |       | -53.34 | -52.07 | -50.92 |
| $E^C: MF_6^{2-}$      |       | -2.60  | -1.18  | 0.23   |
| $\Delta E^C$          |       | 50.75  | 50.88  | 51.15  |
| OP: $M(H_2O)_8^{4+}$  |       | 8.93   | 9.03   | 9.11   |
| OP: $MF_6^{2-}$       |       | 2.11   | 2.38   | 2.49   |
| $\Delta OP$           |       | -6.82  | -6.65  | -6.62  |

The calculated  $E^C$ ,  $\Delta E^C$  and  $\Delta OP$ , are also shown in Table 1.  $\Delta E^C$  being the predominant type of the metal-ligand interaction shows that Rf should form complexes similarly to those of Zr and Hf only at slightly higher HF concentrations, so that the sequence in the complex formation is Zr > Hf > Rf. Thus, Rf is expected to be extracted by AIX shortly after Hf, with the differences between the three elements being very small.

The theoretically obtained sequence for Zr and Hf is in agreement with the experimental sequence for the descending  $K_d$  values in the sorption by CIX and the rising  $K_d$  values in the sorption by AIX. It is also in agreement with the descending  $K_d$  values for Rf in relation to those of Zr and Hf in the CIX sorption. Taking into account the very small difference in  $\Delta G^f$  for the complexes of Rf as compared to those of Zr and Hf, the absence of a rising  $K_d$  curve on AIX for Rf at higher HF concentrations cannot be explained by the complexation step, provided the same types of complexes are formed. It can, at best, be accounted for by the formation of different types of complexes and their different partition. As a plausible explanation, formation of the neutral H<sub>2</sub>RfF<sub>6</sub> in HF/0.1 M HNO<sub>3</sub> could be suggested due to a probable preference of the RfF<sub>6</sub><sup>2-</sup> complex for the protonation. Nevertheless, from the point of view of the electronic structure of the Rf complexes, it is hard to foresee a large difference between Zr and Hf on the one hand, and Rf on the other hand, whatever is the process. The hypothesis suggested here, as well as those discussed in ref. [2], will be considered in our further theoretical research.

## References

- [1] E. Strub, *et al.*, *Radiochim. Acta* **88**, 265 (2000)
- [2] E. Strub, *Zu den chemischen Eigenschaften von Rutherfordium, Dubnium und Seaborgium*, Thesis, Mainz 2000.
- [3] V. Pershina, *Radiochim. Acta* **80**, 75 (1998)

- [4] V. Pershina and J. V. Kratz, *Inorg. Chem.* **40**, 776 (2001)  
[5] T. Bastug, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 119 (1993)  
[6] S. Varga *et al.*, *J. Phys. Chem.* **104**, 6495 (2000)

# Einsatz des Zentrifugensystems SISAK-3 zum Nachweis von $^{261}\text{Rf}$ mittels Flüssigszintillationspektroskopie und digitaler Pulsformanalyse

K. Eberhardt<sup>1</sup>, J. Alstad<sup>2</sup>, H. Breivik<sup>2</sup>, H.W. Gäggeler<sup>3,4</sup>, J. E. Dyve<sup>2</sup>, E. A. Hult<sup>2</sup>, M. Johansson<sup>2</sup>, D. Jost<sup>3</sup>, J.V. Kratz<sup>1</sup>, G. Langrock<sup>1</sup>, M. Mendel<sup>1</sup>, A. Nähler<sup>1</sup>, J.P. Omtvedt<sup>2</sup>, G. Skarnemark<sup>5</sup>, N. Trautmann<sup>1</sup>, A. Türler<sup>3</sup>, N. Wiehl<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz; <sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Oslo;  
<sup>3</sup>Paul-Scherrer-Institut, Villigen; <sup>4</sup>Labor für Radio- und Umweltchemie, Universität Bern;  
<sup>5</sup>Chalmers University of Technology, Göteborg;

Mit dem nach dem Prinzip der flüssig-flüssig-Extraktion arbeitenden Zentrifugensystem SISAK-3 kann aus einem komplexen Kernreaktionsproduktgemisch kontinuierlich und innerhalb weniger Sekunden ein Element abgetrennt und zu einem Detektionssystem geleitet werden [1-3]. Zur Untersuchung der chemischen Eigenschaften der schwersten Elemente wurde ein spezieller Flüssigszintillationsdetektor (LSC) zum Nachweis zeitlich korrelierter  $\alpha$ -Zerfälle und Spontanspaltungs (SF) -Ereignisse entwickelt und an das SISAK-System angekoppelt [4]. Mittels einer Analogelektronik wird dabei zwischen  $\beta/\gamma$ - und  $\alpha$ /SF-Ereignissen unterschieden. Bei früheren Experimenten zur Chemie von Rutherfordium (Rf) zeigte sich, dass die bislang verwendete Elektronik  $\beta/\beta$ -Pile-up Ereignisse nicht vollständig herausfiltern kann. In den  $\alpha$ -Spektren bleibt daher ein Untergrund, der die zweifelsfreie Identifizierung von Rf unmöglich macht [2,3]. Als Alternative zur analogen Datenaufnahme wurde deshalb ein kommerziell erhältlicher, schneller Transientenrecorder zur Pulsform-Analyse verwendet. Mittels eines selbst entwickelten Programms [5] ist es möglich, Pulse in Schritten von bis zu einer 1 ns aufzunehmen.

In einer Strahlzeit am Paul-Scherrer-Institut in Villigen wurde versucht, mit diesem System das 78-s  $^{261}\text{Rf}$  aus der Reaktion  $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O},n)$  nachzuweisen. Nach erfolgter chemischer Abtrennung mit SISAK-3 wurde in der Rf-Fraktion nach  $\alpha$ - $\alpha$ -Korrelationen in der Kette  $^{261}\text{Rf}$  (78 s/8,3 MeV)  $\rightarrow$   $^{257}\text{No}$  (27 s/8,2 MeV) gesucht. Dabei war der Transientenrekorder direkt am Vorverstärker der ersten von vier LSC-Meßzellen angeschlossen, und es wurden nur Pulse registriert, die von der Analogelektronik als  $\alpha$ -Ereignis klassifiziert worden waren. Abbildung 1 zeigt zwei typische Beispiele. Beide Pulse wurden von der Analogelektronik als  $\alpha$ -Ereignis bei einer Energie von 7,9 MeV ( $\alpha$ ) bzw. 8,7 MeV (Pile-up/Untergrund) registriert. Abbildung 2a zeigt die vom Transientenrekorder in einem Meßzyklus von drei Stunden im Energiebereich zwischen 7 und 10 MeV registrierten Ereignisse. Eine nach dem Experiment durchgeführte Analyse hat ergeben, daß nur 10 von 437 Ereignissen

aufgrund ihrer zeitlichen Struktur zweifelsfrei als „reines“  $\alpha$ -Ereignis angesehen werden können, alle anderen tragen zum Untergrund bei. Damit wird deutlich, dass eine genauere Pulsformanalyse für weitere Experimente unverzichtbar ist. An einer automatischen Erkennung der Pulsform mittels neuronaler Netze wird derzeit gearbeitet [5].

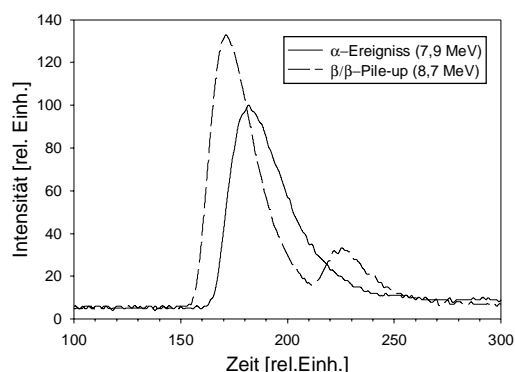


Abbildung 1: Zeitliche Struktur eines  $\alpha$ -Pulses und eines  $\beta/\beta$ -Pile-up Ereignisses.

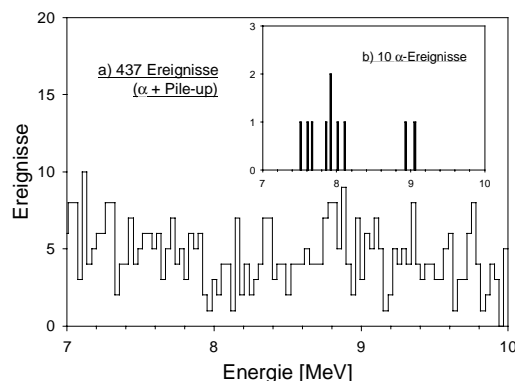


Abbildung 2:  $\alpha$ -Spektrum der mit SISAK-3 abgetrennten Rf-Fraktion mit insgesamt 437 Ereignissen (a). Aus einer Pulsformanalyse resultieren 10 „reine“  $\alpha$ -Ereignisse (b).

- [1] H. Persson et al., *Radiochim. Acta* **48**, 177 (1989)
- [2] K. Eberhardt et al., Institut für Kernchemie Universität Mainz, Jahresbericht 1999, S. 7
- [3] J.P. Omtvedt et al., *J. Alloys and Comp.*, **271-273**, 303 (1998)
- [4] B. Wierczinski et al., *Nucl. Instr. Meth.*, **A370**, 532 (1996)
- [5] G. Langrock et al., dieser Jahresbericht

# Digitale Pulse-Shape-Diskriminierung in der LSC mit neuronalen Netzen

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

Ausgehend von Experimenten mit dem Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem SISAK, bei denen die Flüssigszintillationsspektroskopie (LSC) als Detektionsmethode unter Verwendung eines Szintillationscocktails von Dimethyl-POPOP und Methylnaphthalin in Toluol genutzt wird, sollen Möglichkeiten zur Pulse-Shape-Diskriminierung (PSD) untersucht werden.

Ziel ist es,  $\alpha$ -Ereignisse sicher von  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\beta$ - $\beta$ -pile ups und Spontanspaltereignissen zu unterscheiden. Die Unterscheidung zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ereignissen erfolgt bisher recht zuverlässig mit Hilfe konventioneller Analogelektronik [1]. Jedoch zeigten Experimente zur Chemie von Rutherfordium (Rf), dass trotzdem ein großer Untergrund zurückblieb, der eine eindeutige Identifikation von Rf-Ereignissen verhindert [2].

Mit Hilfe eines Transientenrecorders, einer oszilloskopartigen PC-Steckkarte, und eines selbst entwickelten Programms ist es möglich, Pulse mit einer Auflösung bis zu 2 ns bei einer Genauigkeit im Pikosekunden-Bereich digitalisiert aufzunehmen [3].

Beim SISAK-Experiment am Paul-Scherrer-Institut im Frühjahr 2000 wurde dieses System erstmals eingesetzt, um experimentelle Daten aufzunehmen. Dem Transientenrecorder war eine analoge PSD-Einheit vorgeschaltet, die den  $\beta$ -Untergrund drastisch reduzieren konnte. Die übrigen Signale ließen sich in der Regel  $\alpha$ -,  $\beta$ -Ereignissen und pile ups zuordnen (Abbildung 1). Die pile ups treten relativ häufig auf und sind mutmaßlich zu einem großen Teil korreliert (Abbildung 2), da man nur eine geringe Zahl zufälliger pile ups erwarten würde. Der zeitliche Abstand der beiden Peaks dieser pile ups liegt üblicherweise im Bereich von 50 bis 300 ns. Das heißt, dass ein  $\beta$ -Zerfall ein angeregtes Niveau im Tochterkern bevölkert, das nach einer gewissen Lebensdauer elektromagnetisch zerfällt. Ein häufig auftretendes, sehr großes Signal konnte zunächst nicht erklärt werden. Erst durch eine spätere Online-Messung von  $^{252}\text{Cf}$  fand die These Unterstützung, dass diese Signale offenbar durch Spaltprodukte erzeugt werden. Diese zeigen große Signale, deren Form aber  $\alpha$ -Ereignissen sehr ähnlich ist.

Die beim Experiment gewonnenen Daten wurden gemeinsam mit am Mainzer TRIGA-Reaktor gemessenen Signalen verwendet, um Datensätze zum Training und Test künstlicher neuronaler Netze zu erstellen [4]. Zum Einsatz kommen „back propagation“-Netze, deren Lernvorgang sich durch eine automatische Änderung der vom Netz verwendeten Gewichte entsprechend der Fehler der Ausgabe auszeichnet [5,6].

Verwendet werden (intern normalisierte) Datensätze mit 250 Datenpunkten á 2 ns. Das Netz ist aufgebaut aus 250 Neuronen in der Eingabe- und 2 Neuronen in der Ausgabeschicht sowie 4-10 Neuronen in der verdeckten Schicht. Es wurden verschiedene Transferfunktionen getestet, wobei sich nur die Sigmoid-Funktion ( $1/(1+\exp(-x))$ ) als geeignet erwies. Die Neuronen in der Ausgabeschicht können Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei 1 für ein sicher erkanntes Ereignis steht.

Eine erste Evaluierung zeigte, dass Spalttereignisse Ausgabepa-

parameter  $\approx 1$  haben, d.h. sicher erkannt werden. Eine große Zahl von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ereignissen wird mit Ausgaben  $\geq 0.7$  korrekt zugeordnet. Schwierigkeiten bestehen noch bei pile ups mit größerer Amplitude. Diese führen zu falsch positiven Ausgaben.

Damit zeigt sich die prinzipielle Eignung neuronaler Netze für eine automatische Pulsformklassifikation. Ziel weiterer Arbeiten ist es, die Erkennungsleistung des Netzes zu verbessern und durch Kombination mit einer geeigneten mathematischen Behandlung der Daten falsch positive Ergebnisse auszuschließen und somit auf digitalem Wege eine quasi untergrundfreie  $\alpha$ -Flüssigszintillationsspektroskopie zu ermöglichen. Weiterhin ist noch eine Auswertung der oben erwähnten mutmaßlich korrelierten pile ups in Arbeit.

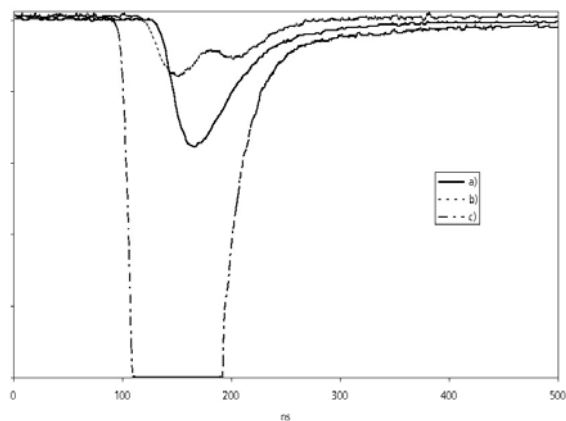


Abbildung 1: Typische Pulsformen von  
a)  $\alpha$ -,  
b) pile up- und  
c) Spalt-Ereignissen

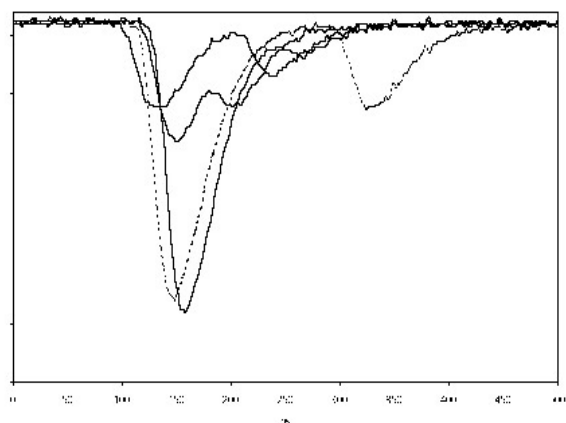


Abbildung 2: Beispiele für mutmaßlich korrelierte pile ups

- [1] K. Weiner, FH-Diplomarbeit, Mainz (1995)
- [2] K. Eberhardt et al., Jahresbericht, Mainz (2000)
- [3] H.O. Kling, Acqiris Digitizer (1999)
- [4] G. Langrock, „AQR 2000“ (2000-2001)
- [5] J. Meiler, „Smart 1.0“ (1997-2000)
- [6] G. Langrock, Jahresbericht, Mainz (2000)

# ABSCHEIDUNG UND DETEKTION FLÜCHTIGER OXIDE AUF REAKTIVEN METALLOBERFLÄCHEN MIT CALLISTO

A. von Zweidorf<sup>1</sup>, R. Angert<sup>2</sup>, W. Brüchle<sup>2</sup>, E. Jäger<sup>2</sup>, J.V. Kratz<sup>1</sup>, G. Langrock<sup>1</sup>, M. Mendel<sup>1</sup>, A. Nähler<sup>1</sup>, M. Schädel<sup>2</sup>, B. Schausten<sup>2</sup>, E. Schimpf<sup>2</sup>, E. Stiel<sup>2</sup>, N. Trautmann<sup>1</sup>, G. Wirth<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, <sup>2</sup>Gesellschaft für Schwerionenforschung Darmstadt

Die chemischen Eigenschaften des Elementes 108, Hassium, wurden bislang noch nicht untersucht. Es besteht Grund zu der Annahme, daß es als Mitglied der 8. Nebengruppe ähnliche Eigenschaften wie seine Homologen Ruthenium und Osmium aufweist und ein flüchtiges Tetroxid bildet.

Es ist möglich, die in einer Kernreaktion gebildeten Produkte in einem sauerstoffhaltigen Gasgemisch abzubremesen, wobei flüchtige Oxide in-situ gebildet werden. Diese können mit **CALLISTO** (Continuously Working Arrangement For Clusterless Transport Of In-situ Produced Volatile Oxides) ausgetragen und nachgewiesen werden [1].

Um  $\alpha$ -aktive Nuklide zu detektieren, wurde es notwendig, eine Detektorenphalanx zu entwickeln (Abb.1). Auf der Detektorseite wurden zehn (10x10)mm<sup>2</sup> PIN Dioden in einer Reihe angeordnet. Genau gegenüber wurde in geringem Abstand ein Band aus metallischem Natrium

<sup>172,173</sup>Os eindeutig identifiziert werden können. Weitere Peaks sind auf andere Os-Isotope zurückzuführen.

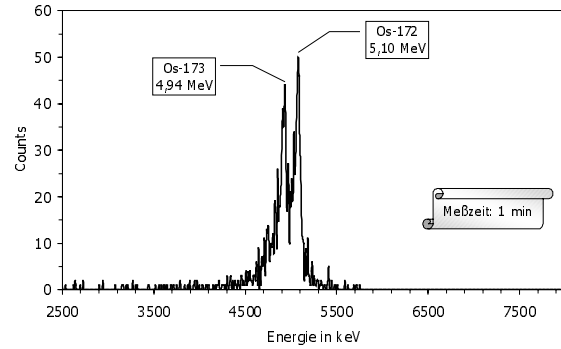


Abb. 3

Die effektive Abtrennung von Polonium konnte gezeigt werden. Auch nach 50 min Meßzeit war das mit einem U-Target gebildete Po im  $\alpha$ -Spektrum nicht nachweisbar. Daß Polonium gebildet wurde, konnte in einer Messung mit dem Detektorsystem ROMA [2] nach dem Transport mit einem He/KCl-Clusterjet gezeigt werden. Da OsO<sub>4</sub> eine flüchtige Verbindung ist, besteht die Möglichkeit, es bei tiefen Temperaturen auf einer Quarzoberfläche abzuscheiden. Dabei tritt das Problem auf, daß die verwendeten Gase grundsätzlich ca. 100-500 ppm Wasser enthalten. Die von uns verwendete Gastrocknungseinheit erlaubt zwar die Reduktion der Feuchte auf ca. 2 ppm, jedoch scheidet sich bei dieser Restfeuchte ab -70 °C ein "Kragen" von Eis beim Eintritt des Gases in die gekühlte Quarzglaswendel ab. Damit ist nicht klar, ob das OsO<sub>4</sub> auf Quarzglas oder auf Eis abgeschieden wird.

Unter diesen Bedingungen konnten wir das in Abb. 4 dargestellte Verhalten der absoluten Ausbeute beobachten. An einer weiteren Trocknung der Gase wird gearbeitet.

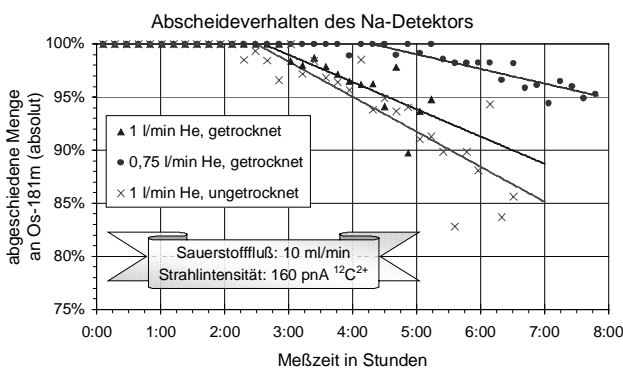


Abb. 2

Die Auswertung der  $\alpha$ -Spekren (Abb. 3) ergibt, daß die in der Reaktion <sup>26</sup>Mg + <sup>152</sup>Gd gebildeten Isotope

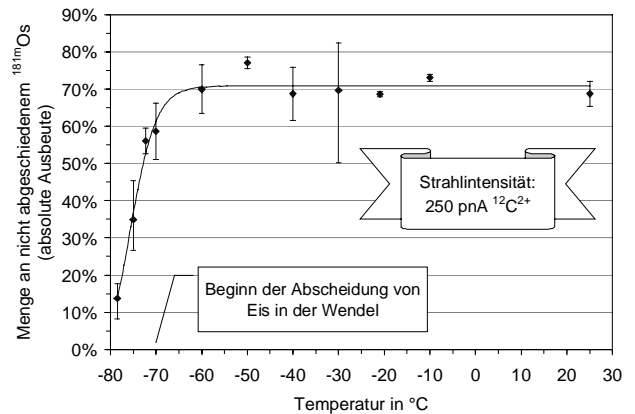


Abb. 4

Literatur:

- [1] A. von Zweidorf et al., GSI Scientific Report 1999, 236
- [2] M. Schädel et al., GSI Scientific Report 1995, 10 ff.



# Electronic Structure and Volatility of Group-8 Oxides MO<sub>4</sub>, where M = Ru, Os, and Element 108, Hs

V. Pershina,<sup>1,3</sup> T. Bastug,<sup>2</sup> B. Fricke,<sup>2</sup> S. Varga<sup>3</sup>

<sup>1</sup>GSI, Darmstadt; <sup>2</sup>Universität Kassel, Kassel;

<sup>3</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz, Mainz

The discovery [1] of a relatively long-lived isotope of element 108, Hs, makes it now possible to design chemical experiments studying its chemical properties. Hs is expected to be a member of group 8 of the Periodic Table and, thus, a homolog of Ru and Os. If the chemical properties of Hs are comparable to those of Ru and Os, it should form a very volatile tetroxide, HsO<sub>4</sub>. Several experimental groups including one from Mainz/GSI are, therefore, preparing gas-phase experiments on studying volatility of OsO<sub>4</sub> and its homologs, RuO<sub>4</sub> and OsO<sub>4</sub>.

In the current report, we present results of the fully relativistic electronic structure calculations for group 8 gas-phase tetroxides, RuO<sub>4</sub>, OsO<sub>4</sub>, and HsO<sub>4</sub>, and predict their volatility as an adsorption enthalpy with respect to the particular experimental conditions. The electronic structure calculations of MO<sub>4</sub> (M = Ru, Os, and Hs) including the geometry optimization were performed using the fully relativistic *ab initio* Density-Functional method in the GGA approximation for the exchange-correlation potential [2]. The calculated bond lengths, bond strengths, effective charges and covalence effects (OP) of these molecules are shown in Table 1. They indicate that HsO<sub>4</sub> is the most stable and the most covalent compound in the row.

The adsorption enthalpy of MO<sub>4</sub> on the quartz surface of the chromatography column was calculated using the following model of a molecule-slab interaction

$$E(x)_{\text{molecule-slab}} = -(\pi/6)NC_1/x^3, \quad (1)$$

where  $N$  is the number of atoms per cm<sup>3</sup> and  $x$  is the molecule-surface interaction distance. In the case of the dispersion interaction of a polarizable molecule with an inert surface consisting of molecular units

$$C_1 = \frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\left( \frac{1}{hv_1} + \frac{1}{hv_2} \right)} \quad (2)$$

where  $hv_1$  and  $hv_2$  denote roughly ionization energies, and  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  - polarizabilities of the molecule (1) and the surface (2), respectively. Using the relation between polarizability of the surface and its dielectric constant, eqs. (1) and (2) transform into

$$E(x) = -\frac{3}{16} \left( \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \frac{\alpha_{mol}}{\left( \frac{1}{hv_{slab}} + \frac{1}{hv_{mol}} \right)} x^3 \quad (3)$$

where  $\varepsilon = 3.81$  is taken for the highest quartz modification - glass.

Table 1. Calculated bond lengths  $R_e$  (in Å), bond strengths  $D_e$  (in eV), ionization potentials IP (in eV), polarizabilities  $\alpha$  (in a.u.), effective charges  $Q_M$  and overlap populations (OP) of MO<sub>4</sub> (M = Ru, Os, and Hs)

| Property         | RuO <sub>4</sub> | OsO <sub>4</sub> | HsO <sub>4</sub> |
|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $R_e$ (calc.)    | 1.73             | 1.75             | 1.81             |
| $R_e$ (exp.) [3] | 1.706            | 1.711            | -                |
| $D_e$ (calc.)    | 27.48            | 27.71            | 28.44            |
| $\alpha$ (calc.) | 43.73            | 40.22            | 42.24            |
| IP (calc.)       | 12.25            | 12.35            | 12.28            |
| IP (exp.) [4]    | 12.19            | 12.35            | -                |
| $Q_M$            | 1.45             | 1.46             | 1.39             |
| OP               | 1.92             | 1.94             | 2.17             |

By putting the experimental, when available, or calculated parameters into eq. (3), interaction energies  $E(x)$  were calculated as shown in Table 2. In the case when the SiO<sub>2</sub> surface is covered with adsorbed O<sub>2</sub>, or has an effective charge ( $Q=-0.4$ ), models similar to that of eqs. (1-3) were used giving the interaction energies listed in Table 2 as well.

Table 2. Contributions to the interaction energies  $E(x)$  between the neutral MO<sub>4</sub> (M = Ru, Os, and Hs) molecules and a) pure quartz surface; b) surface covered with O<sub>2</sub>; c) surface with effective charge  $Q_e$  ( $Q = -0.4$ )

| Molecule         | $\alpha$ - $\alpha(\text{SiO}_2)$<br>$E10^{24} x^3$<br>(eV cm <sup>3</sup> ) | $\alpha$ - $\alpha(\text{O}_2)$<br>$E10^{24} x^3$<br>(eV cm <sup>3</sup> ) | $\alpha$ - $Q_e$<br>$E10^{32} x^4$<br>(eV cm <sup>4</sup> ) |
|------------------|--|--|---|
| RuO <sub>4</sub> | 4.73   | 6.28   | 10.01   |
| OsO <sub>4</sub> | 4.48   | 6.01   | 9.41  |
| HsO <sub>4</sub> | 4.64   | 6.16   | 9.73  |

The unknown distance  $x$  (of 2.25 Å for OsO<sub>4</sub> in the case “a”) was deduced from the experimental  $\Delta H_{\text{ads}}(\text{OsO}_4)$  by setting  $E(x)$  equal to  $-38 \pm 1.5$  kJ/mol. Taking  $x=2.25$  Å as a benchmark and assuming that the molecule-surface distance is directly related to the size of the interacting molecules, the adsorption enthalpies for RuO<sub>4</sub> and HsO<sub>4</sub> were calculated using the data of Table 2. The obtained  $\Delta H_{\text{ads}}$  for RuO<sub>4</sub> and HsO<sub>4</sub> (independently of the model) are larger and smaller than  $\Delta H_{\text{ads}}(\text{OsO}_4)$  by about 2 kJ/mol, respectively. Thus, the volatility has the trend RuO<sub>4</sub> < OsO<sub>4</sub> < HsO<sub>4</sub>, with the differences between the species being almost within the experimental uncertainties.

## References

- [1] S. Hofmann *Z. Phys.* **A 354**, 229 (1996)
- [2] T. Bastug *et al. Chem. Phys. Lett.* **211**, 119 (1993)
- [3] B. Krebs *et al. Acta Crystallogr.* **B 32**, 1334 (1976)
- [4] P. Burroughs *et al. J. Chem. Soc.* **70**, 1985 (1974)

# Chemie in der Penningfalle – Eine neue Methode zum Studium der schwersten Elemente ?

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>

<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

Mit Hilfe einer Penningfalle, der *Mainzer Cluster Falle* [1], wurde versucht, eine neue Methode zum Studium der chemischen Eigenschaften der schwersten Elemente zu entwickeln.

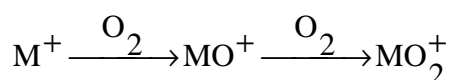
Die erzielten Ergebnisse können dazu dienen, spätere Experimente an der Ionenfalle SHIPTRAP [2] bei der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) vorzubereiten.

Die Experimente wurden mit den Elementen Osmium und Ruthenium, als Homologe des Elements Hassium (Z = 108) durchgeführt.

Da die Elemente der Gruppe 8 des Periodensystems eine besonders stabile Verbindung mit Sauerstoff in Form ihrer Tetroxide eingehen, wurde die Reaktion von Ru<sup>+</sup> und Os<sup>+</sup> mit Sauerstoff in ihren kinetischen Eigenschaften untersucht.

Hierzu wurden Ionen in einer Laserverdampfungsquelle erzeugt und in die Penningfalle überführt. Dort wurden die Ionen bei verschiedenen Sauerstoffdrücken für bestimmte Reaktionszeiten gespeichert, an deren Ende eine Flugzeit-Massen-Analyse stand.

Die Analyse der aus der Falle kommenden Ionen legte den folgenden Reaktionsweg nahe (M=Ru, Os):



Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten [3]  $k_1$  und  $k_2$  für die beiden Teilreaktionen sind in Tabelle 1 aufgelistet:

**Tabelle 1:** Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $M^+ + O_2$  für M=Ru, Os in  $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

|                                | Ruthenium          | Osmium              |
|--------------------------------|--------------------|---------------------|
| $k_1(M^+ \rightarrow MO^+)$    | $3 \cdot 10^{-12}$ | $7 \cdot 10^{-12}$  |
| $k_2(MO^+ \rightarrow MO_2^+)$ | $8 \cdot 10^{-12}$ | $58 \cdot 10^{-12}$ |

Aufgrund des für die Falle und das Massenspektrometer erforderlichen Hochvakuums konnten die Sauerstoffdrücke nur in einem Bereich von  $p = 0.5 \cdot 10^{-6}$  mbar bis  $p = 17 \cdot 10^{-6}$  mbar variiert werden. In diesem Bereich erfordern die Umsetzungen der Osmium- und Rutheniumionen zu den Dioxid-Ionen Reaktionszeiten in der Größenordnung von 10 s. Dies entspricht bereits einer Halbwertszeit des Isotops <sup>269</sup>Hs, weshalb ein Transactiniden Experiment mit den verwendeten Parametern nicht durchführbar erscheint.

Dass aber überhaupt eine Reaktion von Ruthenium zu beobachten ist, muss auf apparative Eigenschaften zurückgeführt werden. Laut Literatur [4] sollte bei Raumtemperatur keine freiwillige Reaktion von Rutheniumionen mit Sauerstoff stattfinden.

Die beobachtete Reaktion muss deshalb auf eine mögliche Anregung niedrigliegender Elektronenniveaus des Ru<sup>+</sup>-Ions in der Laserverdampfungsquelle zurückgeführt werden. Innerhalb einer Gruppe des PSE nimmt die Niveaudichte mit steigender Masse stetig zu und der Abstand zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand verringert sich. Hierdurch könnte es zu einer Einflussnahme dieser angeregten Zustände auf die Reaktion kommen.

Aus diesem Grund wurden weitere Experimente mit den beiden Homologen Titan und Zirkonium durchgeführt. Laut Literatur [5] [6] sollten beide Ionen-Molekül-Reaktionen mit Sauerstoff die gleiche Reaktionsgeschwindigkeitskonstante besitzen und daher mit der gleichen Geschwindigkeit ablaufen.

Das Experiment zeigte aber eine etwas erhöhte Geschwindigkeit im Falle des schwereren Homologen Zirkonium (Tabelle 2).

**Tabelle 2:** Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion  $M^+ + O_2$  für M=Ti, Zr in  $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

| k(Ti)              | k(Zr)              | $k_{Lit}(Ti) = k_{Lit}(Zr)$ |
|--------------------|--------------------|-----------------------------|
| $5 \cdot 10^{-10}$ | $7 \cdot 10^{-10}$ | $5 \cdot 10^{-10}$          |

Dieses Ergebnis ist ein Hinweis dafür, dass auch die Geschwindigkeit der Ruthenium-Reaktion erhöht wurde bzw. dass die Reaktion durch das Vorhandensein angeregter Zustände im Ru<sup>+</sup> ermöglicht wurde. Damit ergibt sich aber zwangsläufig, dass die Reaktion des noch schwereren Osmiums ebenfalls beeinflusst worden sein könnte, weshalb die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten durch weitere Untersuchungen überprüft werden sollten.

[1] L.Schweikhard et al., *Eur. Phys. J.* **D9**, 15 (1999)

[2] J. Dilling et al., *Hyp. Int.* **127**, 491 (2000).

[3] U.Rieth et al., Institut für Kernchemie der Universität Mainz, Jahresbericht 1999, S.17-18

[4] Yu-Min Chen et al., *J. Chem. Phys.*, **103**, 618 (1995)

[5] R.Johnsen et al., *J. Chem. Phys.*, **61**, 5404 (1974)

[6] S.Dheandhanoo et al., *J. Chem. Phys.*, **83**, 3327 (1985)

# Elektrodeposition von Radiotraceren

U. Rieth<sup>1</sup>, B. Eichler<sup>2</sup>, J.V. Kratz<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Paul Scherrer Institut, CH-5253 Villigen

Mit Hilfe von Radiotraceren soll untersucht werden, wie sich das Abscheidungsverhalten von Metallionen auf verschiedenen Elektrodenmaterialien bei sehr geringen Konzentrationen verhält.

Im Bereich der „makroskopischen“ Elektrochemie wird für solche Fragestellungen zunächst die Nernst-Gleichung zur Berechnung von Elektrodenpotentialen herangezogen. Aus diesen Rechnungen geht ein Abfallen der Potentiale mit abnehmender Metallionenkonzentration hervor.

Ob sich dieser Trend auch in kleinste Konzentrationsbereiche und bis hin zu einzelnen Ionen fortsetzt, ist in einer theoretischen Arbeit von B. Eichler und J.V. Kratz [1] bearbeitet worden.

Dort wird mit den Mitteln der Thermodynamik eine Umformung der Nernstgleichung für geringste Konzentrationen und Abscheidungen von weniger als einer Monolage vorgenommen. Die erhaltene Gleichung beschreibt das Potential bei 50%iger Abscheidung:

$$E_{50\%} = E^0 - \frac{\overline{\Delta H}_{\text{netto}} + T(\overline{\Delta S}_{\text{vibr}})}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{A_m}{1000}\right)$$

Hierbei ist  $\Delta H_{\text{netto}}$  die Adsorptionsenthalpie der abgeschiedenen Metallatome A auf der Elektrodenoberfläche B bei einer Bedeckung von weniger als einer Monolage.

$\Delta S_{\text{vibr}}$  steht für die Vibrationsentropie, welche sich aus den Vibrationsfrequenzen  $\nu$  der reinen Stoffe A und B berechnen lässt:

$$\Delta S_{\text{vibr}} = 3R \ln \frac{V_A}{V_B}$$

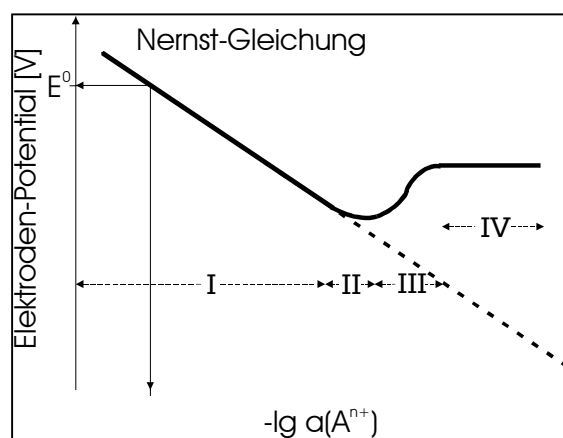
$A_m$  beschreibt ein modifiziertes Volumen des Atoms A in Kontakt zu Atomen der Elektrode B. Diese Volumenänderung tritt durch eine Art Lösungsvorgang von A in der Oberfläche der Elektrode auf.

Mit Hilfe der Gleichung für 50%ige Abscheidung lassen sich  $E_{50\%}$ -Potentiale im Konzentrationsbereich IV in Abbildung 1 angeben.

Im Bereich I gilt nach wie vor die „normale“ Nernst-Gleichung, da bei der Abscheidung mehr als eine Monolage gebildet wird.

Die Bereiche II und III stellen einen Übergang dar, der vor allem durch die Relation der Wechselwirkungen der Atome A untereinander zu der Wechselwirkung von A mit B bestimmt wird.

**Abbildung 1:** Qualitativer Verlauf der Elektrodenpotentiale mit abnehmender Elektrolytkonzentration [1].



Im Bereich IV findet man im Falle einer stark attraktiven Wechselwirkung ein positiveres Potential bzw. im Falle einer nur schwachen Wechselwirkung ein eher negativeres und damit reduzierenderes Potential.

In zukünftigen Experimenten sollen zunächst die theoretischen Vorhersagen überprüft werden, bevor an eine praktische Umsetzung zur Abscheidung von superschweren Elementen herangegangen wird.

Die zu variierenden Parameter sind zunächst das Elektrodenmaterial B und die Elektrolytionen A. Weitere Variablen sind die Abscheidungstemperatur, sowie die Kontaktzeit zwischen Elektrolyt und Elektrode, die im Hinblick auf die geplante Anwendung möglichst niedrig gehalten werden muss. Als besonders gutes Elektrodenmaterial ergibt sich aus der Theorie das Element Palladium.

Erste Versuche zur Abscheidung von Hg-203 auf Palladium und Gold zeigten bereits eine relativ gute Abscheidung bei einer Temperatur von 70°C.

[1] B. Eichler, J.V. Kratz, *Radiochim. Acta* **88**, 475 (2000)