

Extracts of the 2001 Annual Report of the (former) JGU "Institute of Nuclear Chemistry"

- An EC-branch in the Decay of 27-s ²⁶³Db: Evidence for the New Isotope ²⁶³Rf** *Page 2*
B. Wlodimirska, K. Eberhardt, J.V. Kratz, S. Zauner, W. Bröchle, E. Jäger, M. Schädel, E. Schimpf
J.V. Kratz, A. Nähler, U. Rieth, A. Kronenberg, B. Kuczewski, E. Strub, W. Bröchle, M. Schädel, B. Schausten, A. Türler, H. Gäggeler, C. Laue, R. Sudowe, P.A. Wilk
- Preparation of Targets for the New GSI Rotating Wheel Target Assembly** *Page 3*
K. Eberhardt, P. Thörle, N. Trautmann, M. Schädel, E. Schimpf
- Das System ALOHA für eine on-line Chromatographie mit 7,4-sec ²⁶⁵Sg** *Page 4*
A. Kronenberg, J.V. Kratz, U. Krille, G. Lehr, U. Rieth, W. Bröchle, M. Schädel, E. Schimpf
- Deposition of Osmium Tetroxide on Reactive Surfaces** *Page 5*
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
- Chemical Investigation of Hassium (Hs, Z = 108)** *Page 6*
Ch.E. Düllmann, H.W. Gäggeler, S. Soverna, A. Türler, R. Dressler, B. Eichler, F. Glaus, D.T. Jost, D. Piguet, T.N. Ginter, K.E. Gregorich, U. Kirbach, D.M. Lee, R. Sudowe, D.C. Hoffman, H. Nitsche, J.B. Patin, P. Zielinski, W. Bröchle, R. Eichler, E. Jäger, V. Pershina, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, H.-J. Schött, G. Wirth, S.N. Timokhin, A.B. Yakushev, K. Eberhardt, P. Thörle, N. Trautmann, Z. Qin, A. Vahle
- Decay Properties of ²⁶⁹Hs and Evidence for the New Nuclide ²⁷⁰Hs** *Page 7*
A. Türler, Ch.E. Düllmann, H.W. Gäggeler, S. Soverna, R. Dressler, B. Eichler, F. Glaus, D.T. Jost, D. Piguet, T.N. Ginter, K.E. Gregorich, U. Kirbach, D.M. Lee, R. Sudowe, D.C. Hoffman, H. Nitsche, J.B. Patin, P. Zielinski, W. Bröchle, R. Eichler, E. Jäger, V. Pershina, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, H.-J. Schött, G. Wirth, S.N. Timokhin, A.B. Yakushev, K. Eberhardt, P. Thörle, N. Trautmann, Z. Qin, A. Vahle
- Einsatz neuronaler Netze bei der α -Spektroskopie von ²⁶¹Rf** *Page 8*
G. Langrock, N. Wiehl, J. Alstad, H. Brelvik, J.E. Dyve, K. Eberhardt, E.A. Hult, M. Johansson, H.O. Kling, M. Mendel, A. Nähler, J.P. Omtvedt, L. Stavsetra, G. Skarnemark, U. Tharun, N. Trautmann, J.V. Kratz
- Extraction Experiments with ²⁵⁷Rf and ²⁵⁸Db Using SISAK in Combination with the Berkeley Gas-filled Separator (BGS) and Improvements of the Set-up** *Page 9*
J.P. Omtvedt for the SISAK collaboration and the LBNL Heavy Element Group
- Von SISAK-3 zu MicroSISAK** *Page 10*
E. Eberhard, V. Hessel, J.V. Kratz, A. Müller, A. Nähler, N. Trautmann
- Spontane elektrochemische Abscheidung von Blei auf Metalloberflächen** *Page 11*
H. Hummrich, U. Rieth, G. Lehr, J.V. Kratz
- Elektrodeposition von Bi-207 auf verschiedenen Elektrodenmaterialien** *Page 12*
U. Rieth, H. Hummrich, G. Lehr, J.V. Kratz

An EC-branch in the decay of 27-s ^{263}Db : Evidence for the new isotope ^{263}Rf

J.V. Kratz¹, A. Nähler¹, U. Rieth¹, A. Kronenberg¹, B. Kuczewski¹, E. Strub¹, W. Bröchle², M. Schädel², B. Schausten², A. Türler³, H. Gäggeler³, C. Laue⁴, R. Sudowe⁴, P.A. Wilk⁴

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 55099 Mainz, Germany

²Gesellschaft für Schwerionenforschung, 64291 Darmstadt, Germany

³Paul Scherrer Institut, 5232 Villigen, Switzerland

⁴Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720, USA

The first hint for ^{263}Rf was reported by Czerwinski et al. who detected 7 spontaneous fission (SF) events with a half life of 500^{+300}_{-200} s in rutherfordium fractions separated by manual TTA extractions from the $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O}, 3n)$ reaction at 92.5 MeV [1]. No α events could be attributed to ^{263}Rf .

In 1990, we discovered the new isotope 27-s ^{263}Db in the $^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O}, 4n)$ reaction at 93 MeV by eluting element 105 from cation exchange columns in unbuffered 0.05 M α -HiB [2].

In 1993, a rutherfordium fraction was milked from ^{263}Db , and 22 SF events were registered in that fraction. Of these, 8.8 events had to be assigned to a contamination by ^{256}Fm . A two-component decay curve with the ^{256}Fm fixed gave a half life of 10^{+5}_{-3} min for the isotope ^{263}Rf [3]. Based on the effective production cross section, an EC-branch in ^{263}Db on the order of 5% was deduced [3]. Two α particles at 7.9 MeV were discussed as possibly being associated with the decay of ^{263}Rf giving an upper limit for the α -decay branch of 30%.

A search for ^{263}Rf in the $^{248}\text{Cm}(^{22}\text{Ne}, \alpha 3n)$ reaction at 122 MeV by Dressler et al. [4] involving a chemical separation of Rf as the volatile tetrachloride yielded two α particles at 7.8 and 7.9 MeV and four SF events with very long life times. Another search using the same reaction and aqueous chemistry with fluoride complexes of Rf [5] yielded two α events near 7.9 MeV with unusually long life times. This was not considered to present conclusive evidence for ^{263}Rf [4],[5].

We have attempted to add further evidence for an EC-branch in the decay of ^{263}Db and for ^{263}Rf in an experiment at the Paul Scherrer Institute (PSI), Switzerland, producing again ^{263}Db in the $^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O}, 4n)$ reaction at 93 MeV. The activity was transported by a He/KCl jet and collected for 15 min on a Ta disc. It was dissolved in 2 x 20 μl of unbuffered 0.5 M α -HiB and added on top of a 3 x 50 mm cation-exchange column (AG 50Wx8). The α -HiB solution contained ^{88}Zr tracer for the determination of the chemical yield for group-4 elements. These were eluted from the column with 1 ml 0.5 M α -HiB. The eluate was mixed with 3 ml 12 M HCl yielding a solution being 9 M in HCl. This was subject to liquid-liquid extraction with 200 μl of 20 vol% TBP/Cyclohexane which, after phase separation, was evaporated to dryness on a Ta disc. The Ta discs were assayed for α and SF activity starting about 8 min after the end of collection. The He/KCl jet efficiency was about 50%, the chemical yields were 70% on the average. The decontamination factor for Fm was on the order of 10^4 .

In some 200 experiments, a total of 9 SF events was registered of which 2 have to be considered a long-lived background. The life times are consistent with a half life of ^{263}Rf of about 22 min with an uncertainty of ± 5 min. Relative to the measured cross section for production of ^{263}Db in the $^{249}\text{Bk}(^{18}\text{O}, 4n)$ reaction at 93 MeV, 10 ± 6 nb [2], the new experiments give an EC-branch in the decay of ^{263}Db of

$$3^{+4}_{-1}\%$$

and provide additional evidence for the new isotope ^{263}Rf . The latter decays predominantly by spontaneous fission with a long half life of tens of minutes. In principle, the observation of α particles from the α -decay daughter of ^{263}Rf , ^{259}No (7.472 – 7.689 MeV), could help to fix the α -decay branch in the decay of ^{263}Rf . However, this part of the spectrum is masked by a contamination with the naturally occurring ^{214}Po (7.687 MeV). The picture that consistently emerges from [3] and the present work is shown in Fig.1.

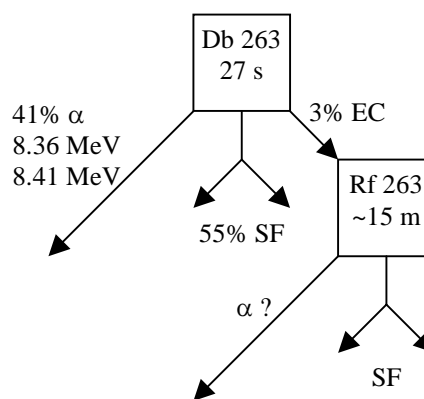


Fig.1 Decay scheme for ^{263}Db and ^{263}Rf

References

- [1] K.R. Czerwinski et al., Annual Report 1991 LBL-32855, p.54
- [2] J.V. Kratz et al., Phys.Rev. C45, 1064 (1992)
- [3] K.E. Gregorich et al., GSI Scientific Report 1994, GSI 94-1, p.14
- [4] R. Dressler, Doctoral thesis, Universität Bern 1999
- [5] D. Schumann et al., PSI Annual Report 1999, p.7

Preparation of Targets for the New GSI Rotating Wheel Target Assembly

K. Eberhardt¹, P. Thörle¹, N. Trautmann¹, M. Schädel², E. Schimpf²
¹Institut für Kernchemie, Universität Mainz; ²GSI, Darmstadt

Electrodeposition is widely used for the preparation of lanthanide and actinide targets on metallic and non-metallic backing materials.[1] For heavy ion studies often Be is required as backing material. The deposition of lanthanide and actinide elements can be performed from an organic solution (usually isopropanol) with current densities of only a few mA/cm² and voltages up to 1200 V. The lanthanide or the actinide compound, normally the nitrate, is dissolved in a small volume (5-20 µl) of 0.1 N nitric acid and then mixed with 7 ml of the organic solvent. With this „Molecular Plating (MP)“ technique target densities in the order of 1 mg/cm² are possible.

In order to prevent excessive heating of a stationary target at high beam currents as delivered from heavy-ion accelerators, a rotating wheel system with a multi-target device has been developed at GSI. Here, the rotation speed of the wheel is adapted to the pulse structure of the ion beam. The wheel rotates with a frequency of 2000 rpm in order to distribute each beam pulse evenly over one target segment.

A multi-target device consists of three banana-shaped segments. One segment is shown schematically in Fig. 1. The target area is 1.9 cm² per segment and the banana-shaped backing is mounted on a Al-frame prior to deposition.

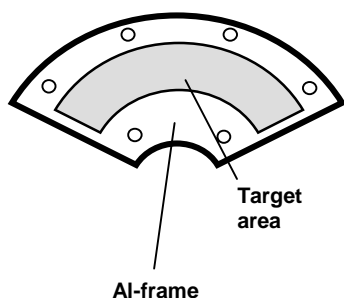


FIGURE 1. Schematic view of one of three segments for a rotating wheel target arrangement. The banana-shaped target covers an area of 1.9 cm² (per segment).

Table 1 summarizes the lanthanide and actinide targets produced in the last two years at the Institut für Kernchemie in Mainz for the new GSI rotating wheel target assembly. The ²⁴⁸Cm targets have been used in a recent experiment at GSI to investigate the chemical properties of hassium (Z=108) [2]. Here, a 2.82 mg/cm² Be foil was used as backing material. The ²⁴⁸Cm targets were irradiated with an intense ²⁶Mg⁵⁺-beam with an energy of 192.7 MeV applying beam currents up to 6.6 µA. The ²⁴⁸Cm target material was obtained by chemical separation from a ²⁵²Cf-source [3]

Very often, prior to deposition, chemical separation procedures are required to ensure highest possible purity of the target material. This is of special importance in many HI-experiments, since HI-reactions with impurities like Pb have much higher cross sections compared to the HI-reaction of the target material itself. Furthermore, traces of Be present in recycled

target material, prevent an effective deposition by molecular plating, and thus must be removed.

For this, the irradiated target material is dissolved in 2 N nitric acid from the Be backing foil and the solution is evaporated to dryness. The residue is dissolved in 2 ml of a nitric-acid/methanol mixture (1 N HNO₃/90 Vol% methanol). This solution is transferred to an anion-exchanger column (AIX; BIORAD AG 1X8) and the column is eluted with 4 x 2 ml of the methanolic solution at room temperature. Under these conditions, Be is completely removed from the column. In the next step the trivalent lanthanides or actinides are eluted with 1 N nitric acid. This procedure is repeated at least twice to get rid of all Be.

Table 1. Targets used in HI reaction experiments with the new GSI rotating wheel assembly.

Isotope	Backing	Thickness [µg/cm ²]	Method
Ba (nat)	Ti / 5 µm	400	MP
Ce (nat)	Ti / 5 µm	800	MP
Nd (nat)	Ti / 5 µm	800	MP
Gd (nat)	Be / 10 µm	1100	MP
Dy (nat)	Ti / 5 µm	800	MP
Er (nat)	Ti / 5 µm	800	MP
Yb (nat)	Ti / 6 µm	300	MP
U(nat)/Nd(nat)	Be / 10 µm	800	MP
Gd-152	Be / 10 µm	800	MP
[#] Cm-248	Be / 15 µm	240	MP
	Be / 15 µm	730	MP
	Be / 15 µm	690	MP

[#] 3 segments form a complete target device

Pb and other impurities are separated from lanthanide or actinide elements by means of a cation-exchanger column (CIX; Dowex 50WX8). 3 ml of a 0.5 N HCl solution are transferred to a CIX-column (150 x 4 mm) operated at 55°C. The column is first washed with 8 x 2 ml 0.5 N HCl. Then Pb is eluted with 10 ml 1.5 N HCl and 5 ml 1.5 N HNO₃, whereas the trivalent lanthanides and actinides remain on the column. In a subsequent step, the lanthanides or the actinides are eluted with 15 ml 8 N HNO₃. This procedure is repeated with a smaller column (50 x 3 mm).

References:

- [1] K. Eberhardt et al., AIP Conference Proceedings **576**, 1144 (2001)
- [2] Ch. E. Düllmann et al.; to be submitted to Nature
- [3] R. Malmbeck et al., Radiochim.Acta **89**, 543 (2001)

Das System ALOHA für eine on-line Chromatographie mit 7,4-sec ^{265}Sg

A. Kronenberg¹, J.V. Kratz¹, U. Krille¹, G. Lehr¹, U. Rieth¹, W. Brüche², M. Schädel², E. Schimpf²
¹Institut für Kernchemie, Universität Mainz, ²GSI Darmstadt

In den letzten Jahresberichten wurde über die Bemühungen zur Vorbereitung eines on-line Chromatographie-Experiments für Seaborgium berichtet. Verweilzeitmessungen im Pulsbetrieb am TRIGA Reaktor zeigten, dass das für kurzlebige Hf- und W-Isotope, sowie für ein erstes Transactinidenexperiment mit ^{261}Rf ($T_{1/2}=78\text{s}$) erfolgreich eingesetzte Entgasersystem [1] für das sehr kurzlebige Seaborgium zu langsam ist. Deshalb wurde ein neues System entwickelt, dass nach dem Impaktionsprinzip, wie bei der Chemieapparatur ARCA, arbeitet.

Der experimentelle Aufbau ist auf einer mit Elektromotor angetriebenen Scheibe realisiert worden, die im laufenden Experiment die Sammelmulden sehr schnell und ohne Belüftung der Vakuumkammer und Abstellen des Gasjets mit kurzen Taktfrequenzen (bis zu 1s) wechseln kann. Somit ist eine quasi-kontinuierliche Arbeitsweise möglich. Der Elektromotor (mit SPS-Modul) erlaubt eine schnelle und präzise Positionierung der Sammelmulden über den Kapillaren, durch die die Lösung mittels HPLC-Pumpe gepumpt wird. Der Aufbau konnte so verbessert werden, dass das Vakuum in der Impaktionseinheit auch bei Gasflüssen von 2-3 L/min < 2 mbar beträgt. Alle Dichtringe sind FEP-ummantelt mit elastischem Silikonkern.

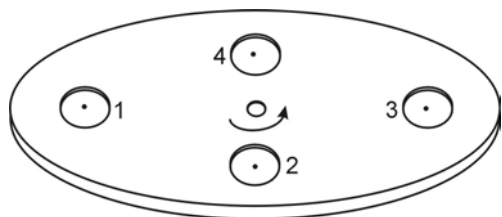


Abb. 1 Drehende Abscheidepositionen

Die angelieferte Aktivität wird in Position 1 gesammelt, und in der nächsten Position 2 durch einen kontinuierlichen Lösungsmittelstrom abgelöst, während in der Position 1 bereits wieder gesammelt wird (Abb. 1). In Position 3 kann in dieser Zeit ein Reinigungsschritt angeschlossen werden, der die in Position 2 nicht abgelöste Aktivität entfernt oder durch ein Umpumpen von organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, kann zurückgebliebene wässrige Lösung entfernt werden, die sich sonst in Position 4, in der die Sammelmulde getrocknet werden soll, nicht schnell genug entfernen lässt. Der Trockenschritt an Position 4 ist notwendig, da Feuchtigkeit in der Sammelmulde, wenn sie in die Position 1 gelangt, durch das Vakuum verdampft wird und dabei Eis bildet. Dieses Eis schlägt sich zumeist an der Gasjet-Düse nieder und verstopft diese.

Messungen am TRIGA Reaktor mit trägerfreien Spaltprodukten und Gasjet zeigten, dass sich die Abscheidung der Aerosole auf harten Metallen praktisch vollständig realisieren ließ, jedoch weiche Materialien, wie PCTFE und KEL-F weniger geeignet sind. Auf letzteren scheiden sich nur 80-90% der angelieferten Aerosole ab. Wegen der Chemikalienbeständigkeit gegenüber Lösungen mit HF wurde die Scheibe aus Tantal gefertigt.

Die Chromatographiesäulen wurden für den später geplanten Einsatz mit genauen Dimensionen angefertigt und präpariert. Dabei wurde die Säulendimension der erforderlichen Harzeinwaage angepasst. Die Säule, deren Aufbau Abb. 2 in Fließrichtung von links nach rechts zeigt, wurden aus KEL-F gefertigt.

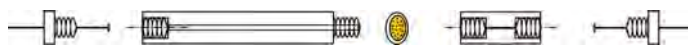


Abb. 2 Chromatographiesäulen aus KEL-F für HF-Lösungen

Die Fritten, welche die Säulen nach unten hin abschließen, wurden von der Firma Upchurch Scientific[®] bezogen. Diese Fritten mussten wegen der in den Experimenten verwendeten Säuren aus PEEK gefertigt sein. Sie zeichnen sich durch eine Porengröße von 10 μm aus und besitzen eine KEL-F-Ummantelung, die gegenüber der KEL-F-Säule abdichtet. Zum Füllen der Säulen wurde eine Füllapparatur gebaut, die aus einem Druckluftkolben (der Firma FESTO[®], Esslingen) besteht, der das in einer Injektionspritze aufgeschlammte Harz bei 10 bar Druck in die Säule einspült.

In einer Teststrahlzeit wurde der Aufbau mit dem System ALOHA am UNILAC der GSI für die Dauer von einem Tag unter realistischen Experimentbedingungen betrieben. Von der Targetkammer mit rotierendem Targetrad wurde eine 2 mm Stahlkapillare zum Experimentierplatz X1A gelegt (Länge etwa 8 m). Mit einem Gadolinium-Target wurden in der Kernreaktion ^{nat}Gd (^{22}Ne , xn) kurzlebige Wolframisotope produziert, die durch Impaktion in ALOHA abgeschieden und mit einer Taktfrequenz von 2 s abgelöst wurden. Das Vakuum in der Impaktionseinheit war dabei während der gesamten Experimentierzeit < 2 mbar bei einem He-Gasfluss von 2,5 L/min. Als Filtersäulen wurden jeweils 68 mg DOWEX 50WX8 (minus 400 mesh) verwendet. Die Chromatographiesäule wurde mit 6 mg Aminex A27 gefüllt. Die Kapillaren zwischen den Säulen bzw. von der Unterseite der Position 2 hatten einem Innendurchmesser von 0,3 mm. Die Kapillare zu den Säulen war 180 mm lang. Die Flussrate der Lösung betrug wegen der kurzen Halbwertszeit von ^{265}Sg 2 mL/min.

Während des Betriebs wurde das durch alle drei Säulen durchlaufende Wolfram stündlich γ -spektroskopisch gemessen und die Ausbeute gegen einen Directcatch bestimmt. Dabei wurden die Röntgenlinien ausgewertet. Dies bietet auch bei einem späteren Seaborgiumexperiment die Möglichkeit der ständigen Kontrolle der Ausbeute der angelieferten bzw. abgeschiedenen Aktivitäten, da das Wolfram in 0,005 M HF/0,1 M HNO₃ durch alle drei Säulen ohne Verzögerung durchläuft. Die Ausbeuten betragen im Mittel 89%. Dies entspricht dem Wert für die Ausbeute der Impaktion, kombiniert mit der Ausbeute für das Ablösen von der Tantalscheibe bei 2 s Ablösezeit.

Referenzen

[1] A. Kronenberg, Dissertation, Universität Mainz, 2001

Deposition of osmium tetroxide on reactive surfaces

A. von Zweidorf^{1,2}, R. Angert¹, W. Bröchle¹, E. Jäger¹, J.V. Kratz², G. Langrock², M. Mendel², A. Nähler², M. Schädel¹, B. Schausten¹, E. Schimpf¹, E. Stiel¹, N. Trautmann², G. Wirth¹

¹Gesellschaft für Schwerionenforschung, Darmstadt, ²Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

The recent study of the chemistry of element 108, hassium [1], leads to the conclusion, that it forms a volatile oxide, as expected for a member of group 8 of the periodic table [2]. So far, no chemical reaction of this oxide is known. To learn more about the chemical behaviour of hassium, one would like to investigate the chemistry of hassium oxide, the only known compound of hassium. Presumably, it is chemically similar to OsO₄ and RuO₄, which have an acidic character and are able to form salts with alkaline materials.

For that reason, a Continuously Working Arrangement For Clusterless Transport Of In-situ Produced Volatile Oxides, *CALLISTO*, was developed and successfully used to deposit the volatile OsO₄ on metallic sodium surfaces [3]. Although these surfaces are very efficient for the deposition process, the quality of the α -spectra deteriorates with time. This could be explained by the obvious fact, that the sodium surface is covered with an increasing oxide layer, which doesn't interfere significantly with the deposition process, but disturbs considerably the detection process. Consequently, other deposition materials are required.

It is well known, that OsO₄ reacts with olefins. Mostly this reaction is done in solution. For purposes of α -detection, a solid olefin with the ability to form a smooth layer would be required.

Fortunately, cis-1,4-polybutadiene is such a substance. It contains double bonds and because of its polymeric character one can easily produce reproducible layers of it. (Fig. 1)

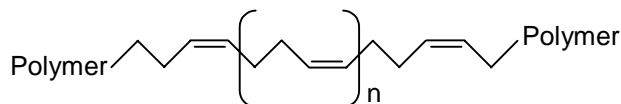


Fig. 1: cis-1,4-polybutadiene

The yield of the reaction of the solid polymer with the gaseous OsO₄ is shown in Fig. 2.

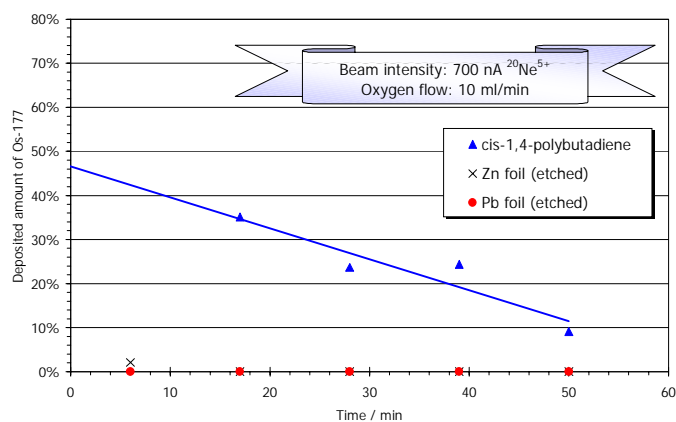


Fig. 2: Deposition of osmium tetroxide on cis-1,4-polybutadiene

Unfortunately, this relatively low yield shows, that this method is not adequate for experiments with hassium oxide. As shown,

cis-1,4-polybutadiene is more reactive than etched surfaces of zinc and lead, on which almost nothing is deposited.

This leads to the implication, that alternative materials for the deposition of OsO₄ are needed.

If alkaline materials are suitable for our purposes, an alkaline surface would be most efficient. Unfortunately, it is hardly possible to reproducibly prepare thin layers of an alkali hydroxide without a substrate. Nevertheless, is it possible to coat an inert material with a smooth layer of alkali hydroxide. We chose at first graphite as inert substrate and coated it with a thin layer of KOH, using the solubility of KOH in C₂H₅OH and preparing the layer from an ethanolic solution. The results for 2 different amounts of helium as transport gas are shown in Fig. 3.

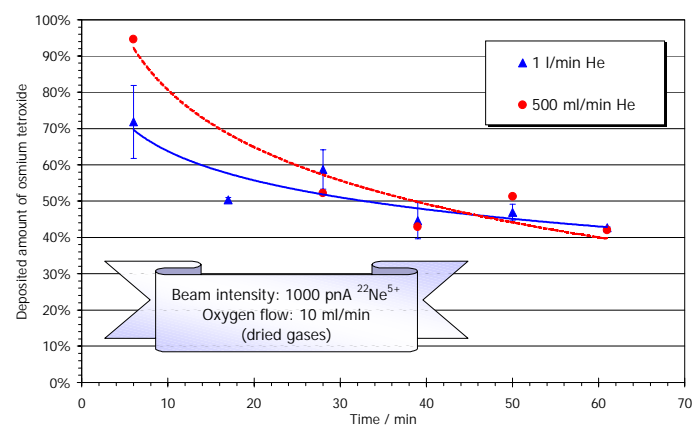


Fig. 3: Deposition of OsO₄ on graphite, coated with KOH

We used our recently developed gas drying-unit to dry the transport gases, remaining less than 0.5 ppm humidity in the gas flow. Surprisingly, the yield of the deposited OsO₄ decreases significantly with time. This behaviour is relatively unexpected, because the macroscopic amount of hydroxide cannot be fully neutralised with the microscopic amount of osmium tetroxide.

In a recent experiment, we found evidence for the important role of catalytic amounts of water. If we add some additional water vapour to the transport gas, the deposition process benefits greatly. This could explain, why an alkaline surface would be less reactive after a certain time of contact with the dried gas. This has to be studied in a forthcoming experiment.

We want to thank Dr. M. Watson, MPI Mainz, for the preparation of cis-1,4-polybutadiene.

[1] <http://www.gsi.de/presse/Hassium.html>

[2] V. Pershina *et al.*, J. Chem. Phys. **115** (2001), p.792

[3] A. v. Zweidorf, GSI Scientific Report 2000-1, p.171

Chemical investigation of hassium (Hs, Z=108)

Ch.E. Düllmann, H.W. Gäggeler, S. Soverna, A. Türler (Univ. Bern & PSI), R. Dressler, B. Eichler, F. Glaus, D.T. Jost, D. Piguet (PSI), T.N. Ginter, K.E. Gregorich, U. Kirbach, D.M. Lee, R. Sudowe, (LBNL), D.C. Hoffman, H. Nitsche, J.B. Patin, P. Zielinski (UC Berkeley & LBNL), W. Brüchle, R. Eichler, E. Jäger, V. Pershina, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, H.-J. Schött, G. Wirth (GSI), S.N. Timokhin, A.B. Yakushev (FLNR), K. Eberhardt, P. Thörle, N. Trautmann (Univ. Mainz), Z. Qin (IMP Lanzhou), A. Vahle (FZ Rossendorf)

The heaviest element, whose chemical behavior has been studied so far is bohrium (Bh) with $Z=107$ [1] behaving like a typical member of group 7 of the periodic table. The longest-lived α -decaying isotope of the next heavier element hassium (Hs, $Z=108$) is ^{269}Hs ($T_{1/2}=11.3$ s) which has been identified in the decay chain of $^{277}\text{112}$ [2,3]. Hs is supposed to be a member of group 8 of the periodic table and should thus form a very volatile tetroxide. Relativistic density functional calculations predicted the electronic structure of HsO_4 to be similar to the one of OsO_4 [4]. Application of different semiempirical models of the interaction of a MeO_4 molecule with quartz surface predicted the adsorption behavior of OsO_4 and HsO_4 to be very similar [4]. Extrapolations of trends within group 8 of the periodic table also predicted HsO_4 and OsO_4 to behave similar in a gas adsorption chromatography experiment [5].

Hs isotopes were produced directly in the reaction $^{248}\text{Cm}(^{26}\text{Mg};5,4n)^{269,270}\text{Hs}$ at the UNILAC at GSI Darmstadt [6]. Hs isotopes recoiling from the target were thermalized and oxidized in a He/O_2 mixture in the recoil chamber of the In-situ Volatilization and On-line detection apparatus IVO [7]. Volatile HsO_4 was transported with the carrier gas to the Cryo-On-Line-Detector (COLD), a thermochromatography device. Along a narrow channel formed of PIN-diodes registering α -decaying and spontaneously fissioning (SF) nuclides, a temperature gradient from -20 to -170 °C was established. The deposition temperature of volatile species could therefore be determined, allowing for the determination of their adsorption enthalpy. COLD is an improved version of the Cryo-Thermochromatography Separator CTS developed at Berkeley [8].

Five decay chains were detected in the course of the experiment which were attributed to ^{269}Hs or the so far unknown isotope ^{270}Hs [6]. In addition, two α -SF correlations were observed in detectors 3 and 4 that still have a rather low random probability, but could not be assigned with certainty to either ^{269}Hs or ^{270}Hs [6]. The deposition temperature of the Hs containing molecules was determined to (-44 ± 5) °C giving strong evidence of the formation of HsO_4 . In an irradiation of a ^{152}Gd target, ^{172}Os ($T_{1/2}=19.2$ s) was produced in the reaction $^{152}\text{Gd}(^{26}\text{Mg};6n)$ and a deposition temperature of (-82 ± 5) °C was measured for $^{172}\text{OsO}_4$. The deposition distribution in the COLD array along the detector pairs is shown in Fig. 1. From these deposition peaks the adsorption enthalpies were deduced applying a Monte-Carlo simulation based on a microscopic description of the transport process in the chromatography column [9], i.e. in the COLD system. Since the half-life of the nuclide is a crucial parameter in this simulation and this value has not yet been measured for ^{270}Hs , only the three events

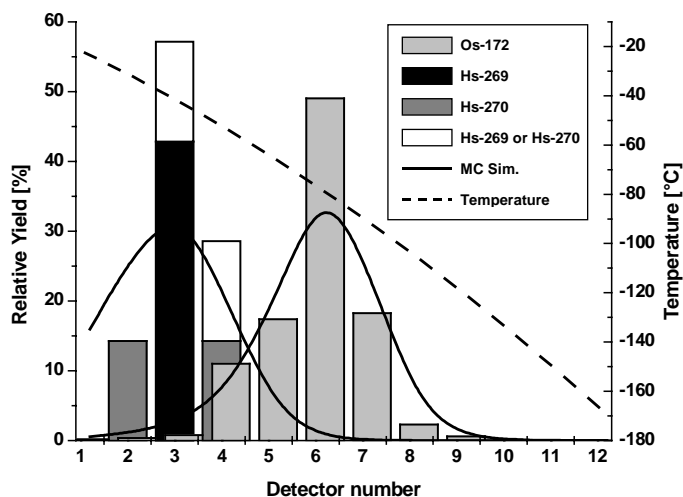


Fig. 1 Merged thermochromatograms of OsO_4 and HsO_4 . The solid lines represent results of a Monte-Carlo Simulation with ΔH_{ads} values of -39.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (OsO_4) and -47 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (HsO_4), respectively. The dashed line indicates the temperature gradient.

assigned to ^{269}Hs were used for the simulation. $\Delta H_{\text{ads}}(\text{HsO}_4)=(-47\pm 2)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (68 % c.i.) was evaluated, compared to $\Delta H_{\text{ads}}(\text{OsO}_4)=(-39.5\pm 1.0)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The latter value is in good agreement with $\Delta H_{\text{ads}}(\text{OsO}_4)=(-38.0\pm 1.5)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ evaluated in earlier experiments.

With the formation of a very volatile oxide, presumably HsO_4 , Hs behaves similar to Os, its next lighter homologue in group 8 of the periodic table.

References

- [1] R. Eichler et al., *Nature* **407**, 63 (2000).
- [2] S. Hofmann et al., *Z. Phys.* **A354**, 229 (1996).
- [3] S. Hofmann et al., *Rev. Mod. Phys.* **72**, 733 (2000).
- [4] V. Pershina et al., *J. Chem. Phys.* **115**, 792 (2001).
- [5] Ch.E. Düllmann et al., *J. Phys. Chem. A* (submitted)
- [6] A. Türler et al., this Annual Report and submitted to *Phys. Rev. Lett.*
- [7] Ch.E. Düllmann et al., *Nucl. Instrum. Meth.* **A479**, 631 (2002).
- [8] U. Kirbach et al., *Nucl. Instrum. Meth. A* (in press)
- [9] I. Zvara et al., *Radiochim. Acta* **38**, 95 (1985).

Decay properties of ^{269}Hs and evidence for the new nuclide ^{270}Hs

A. Türler, Ch.E. Düllmann, H.W. Gäggeler, S. Soverna (Univ. Bern & PSI), R. Dressler, B. Eichler, F. Glaus, D.T. Jost, D. Piguet (PSI), T.N. Ginter, K.E. Gregorich, U. Kirbach, D.M. Lee, R. Sudowe, (LBNL), D.C. Hoffman, H. Nitsche, J.B. Patin, P. Zielinski (UC Berkeley & LBNL), W. Brüchle, R. Eichler, E. Jäger, V. Pershina, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, H.-J. Schött, G. Wirth (GSI), S.N. Timokhin, A.B. Yakushev (FLNR), K. Eberhardt, P. Thörle, N. Trautmann (Univ. Mainz), Z. Qin (IMP Lanzhou), A. Vahle (FZ Rossendorf)

Three decays of the nuclide ^{269}Hs were observed by Hofmann et al. [1,2] as grand daughter of $^{277}\text{112}$. The deduced relatively long half-life of about 10 s makes ^{269}Hs an ideal candidate for first chemical experiments with hassium (element 108). ^{269}Hs can be produced directly in the reaction $^{248}\text{Cm}(^{26}\text{Mg}, 5n)$. In the $4n$ de-excitation channel, the new nuclide ^{270}Hs is produced, which was predicted to be the next heavier “doubly-magic” nucleus after ^{208}Pb [3]. Its decay properties are of great interest to nuclear physics.

In order to investigate the chemical properties of Hs, the gas chromatographic separation system IVO (In situ Volatilization and On-line detection) [4] and the cryo on-line detector (COLD) [5] were set up at the rotating target- and window irradiation facility of the UNILAC at GSI Darmstadt. Hs is expected to belong to group 8 of the periodic table of the elements and should thus form very volatile HsO_4 molecules. Test experiments with short-lived Os isotopes, the lighter homologue element of Hs, showed that OsO_4 molecules were formed when the recoiling Os nuclei were stopped in a mixture of He and O_2 .

In the course of the experiment, data was collected during 64.2 h and a beam integral of 1.0×10^{18} ^{26}Mg ions was accumulated. The count rate in all detectors was very low. Only the nuclides ^{219}Rn , ^{220}Rn , ^{211}At and their decay products were identified after chemical separation. While ^{211}At (and its decay product ^{211}Po) was deposited mainly in the first two detectors, ^{219}Rn and ^{220}Rn and their decay products accumulated in the last three detectors, where the temperature was low enough to condense Rn. Due to a defect, one side of detector sandwich 1 was not operating and was therefore excluded from the data analysis. The average count rate per detector pair was 0.6 h^{-1} in the relevant α -decay energy window $E_{\alpha}=8.0\text{-}9.5 \text{ MeV}$ in detectors 2 through 9.

The data analysis revealed one four-member- and 4 three-member decay chains (Fig. 1) which all occurred within a time period of less than 70 s and which all have random probabilities of less than 7×10^{-5} . Since only about 77% of the inner surface of the COLD channel consisted of active detector surface, detection of a few incomplete decay sequences is expected. Two α -SF correlations were observed in detectors 3 and 4 that still have a rather low random probability, but could not be assigned with certainty to ^{269}Hs or ^{270}Hs . Also, 4 uncorrelated SF decays with fragment energies $>50 \text{ MeV}$ were registered in detectors 2, 3, and 4. Only for one SF both fragments were observed. All other detectors 5 through 12 registered zero SF events. The 4-member and the 3-member α -decay chains were attributed to the decay of the nuclide ^{269}Hs , since these almost perfectly match the decay properties observed previously by Hoffman et al. [1] (except for the low α -decay energy of ^{269}Hs in the three member decay chain). Three decay chains were

terminated by spontaneous fission. From the previously known decay data such a signature would be expected only for the decay of the new nuclide ^{270}Hs . But, one of the terminating SF events had a rather long life-time of 7.9 s, which is not very likely for ^{262}Rf with a half-life of 2.1 s. A similar decay sequence has also been observed in one of the decay chains assigned to $^{277}\text{112}$ [2]. Therefore, this chain was attributed to ^{269}Hs . Noteworthy are the very unusual decay properties of ^{261}Rf [6]. We tentatively assigned the remaining two decay chains to the new nuclide ^{270}Hs . From the measured $E_{\alpha}=9.16 \pm 0.03 \text{ MeV}$ an α -decay half-life of 2-7 s was estimated.

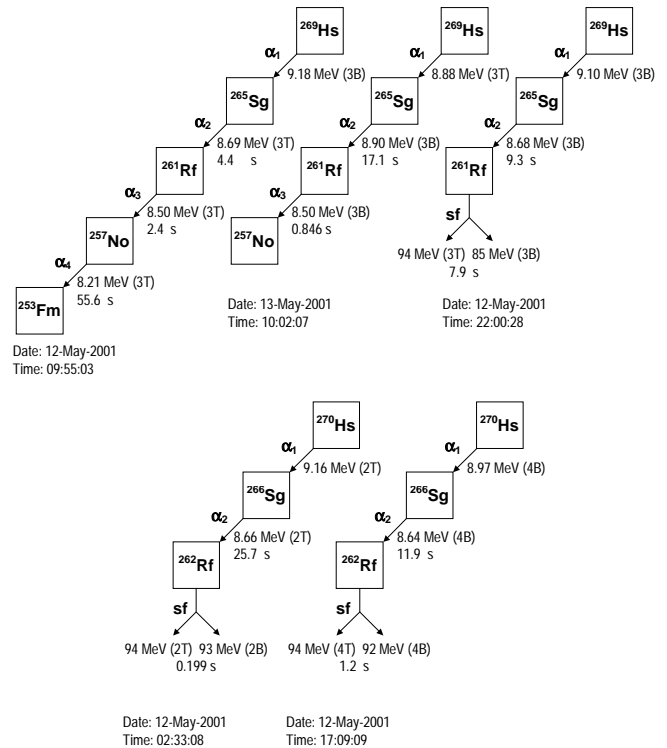


Fig. 1: Decay chains attributed to the decay of Hs-nuclides.

References

- [1] S. Hofmann et al., Z. Phys. **A354**, 229 (1996).
- [2] S. Hofmann et al., Rev. Mod. Phys. **72**, 733 (2000).
- [3] Z. Patyk et al., Nucl. Phys. **A533**, 132 (1991).
- [4] Ch.E. Düllmann et al., Nucl. Instrum. Meth. **A479**, 631 (2002)
- [5] Ch.E. Düllmann et al., this Annual Report
- [6] R. Dressler et al., PSI Scientific Report 2001, Vol. I (2002).

Einsatz neuronaler Netze bei der α -Spektroskopie von ^{261}Rf

G. Langrock¹, N. Wiehl¹, J. Alstad², H. Breivik², J. E. Dyve², K. Eberhardt¹, E. A. Hult², M. Johansson², H.O. Kling¹, M. Mendel¹, A. Nähler¹, J.P. Omtvedt², L. Stavsetra², G. Skarnemark³, U. Tharun¹, N. Trautmann¹, J.V. Kratz¹
¹Johannes Gutenberg-Universität Mainz, ²University of Oslo, ³Chalmers University Göteborg

Bei verschiedenen Experimenten zur Chemie des Rutherfordiums (Rf) in der vergangenen Jahren mit dem Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem SISAK konnte Rf nicht eindeutig identifiziert werden. Ursache war, dass man bei dem zur Detektion verwendeten Verfahren der Flüssigszintillationsspektroskopie (liquid scintillation counting, LSC) in Verbindung mit einer analogen Pulsform-Diskriminierung die gesuchten Rf- α -Ereignisse nicht eindeutig von β - und γ -Ereignissen sowie β - β -pile ups unterscheiden konnte [1,2].

Mit einem mittlerweile verfügbaren Transientenrecorder ist es möglich, Szintillationspulse digitalisiert aufzuzeichnen. Auf Grund der anfallenden Datenmenge soll die Auswertung der einzelnen Pulse automatisch erfolgen, wofür geeignete Verfahren erforderlich sind. In Vortests mit α - und β -Quellen wurde gezeigt, dass man mit künstlichen neuronalen Netzen prinzipiell in der Lage ist, die verschiedenen Pulsformen richtig zu klassifizieren [3].

Die untersuchten neuronalen Netze vom Typ des Backpropagation Netzwerks sind aufgebaut aus drei Schichten. Die Eingangsschicht enthält 250 Neuronen, was einem Szintillationspuls mit 250 Datenpunkten \dot{a} 2 ns entspricht. In der zweiten Schicht wurde die Anzahl der Neuronen zwischen 4 und 10 variiert. Die Zahl der Neuronen in dieser Schicht bestimmt die Anzahl der Freiheitsgrade des Netzes. Als Optimum wurde eine Schicht mit 4 Neuronen gefunden. Die Ausgangsschicht enthielt 2 Neuronen. Die beiden Ausgabewerte sind Parameter für die Art der Pulse (α - oder nicht α -Puls) mit Werten zwischen 0 und 1, wobei ein Wert nahe Eins eine sicher erkannte Pulsform angibt.

Nach diesen Vortests wurde die Anwendbarkeit der neuronalen

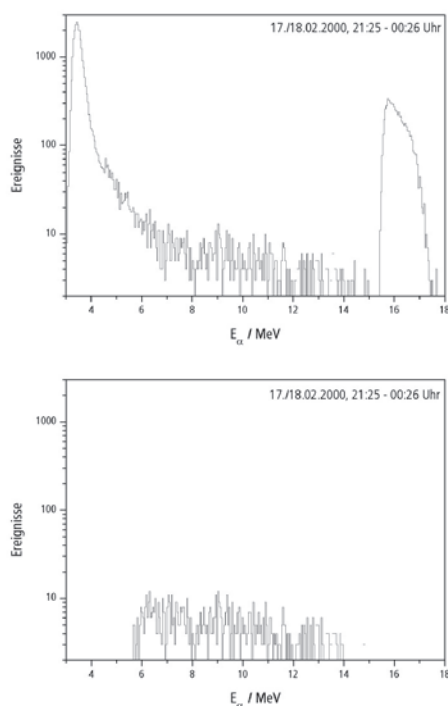


Abbildung 1: LSC-Spektrum vom SISAK-Experiment 2000
a) Original-Spektrum nach analoger Pulsform-Diskriminierung
b) nach Untergrundbereinigung mit neuronalem Netz

Netze auf experimentell gewonnene Daten untersucht. Diese Daten wurden bei einem SISAK-Experiment im Frühjahr 2000 am Paul-Scherrer-Institut aufgenommen. Bei diesem Experiment sollte Rf in der Reaktion $^{248}\text{Cm}(^{18}\text{O},5n)^{261}\text{Rf}$ produziert werden. Abbildung 1a zeigt ein über 3 Stunden akkumuliertes Spektrum bei analoger Pulsform-Diskriminierung mit insgesamt rund 34 000 Pseudo- α -Ereignissen. Ein mit 2500 Pulsen trainiertes neuronales Netz konnte in einer offline-Analyse über 33 000 Pulse (ca. 97 Prozent, Ausgabewert 0.6) aus dem Spektrum entfernen (Abbildung 1 b). Das betrifft überwiegend β -Signale im niederenergetischen und Spaltsignale im höherenergetischen Teil des Spektrums.

Ein α -Ereignis wurde dabei als erkannt klassifiziert, wenn der Ausgabewert zwischen 0.7 und 1 lag. Einige Untergrundereignisse, vor allem pile ups mit seltenen Formen, die offenbar auch in den Trainingsdaten in nicht ausreichender Zahl vertreten waren, blieben im interessierenden Energiebereich des α -Spektrums zurück. Diese überflüssigen Ereignisse lassen sich aber problemlos manuell aus den Daten entfernen, bis ein untergrundfreies Spektrum (Abbildung 2) zurückbleibt.

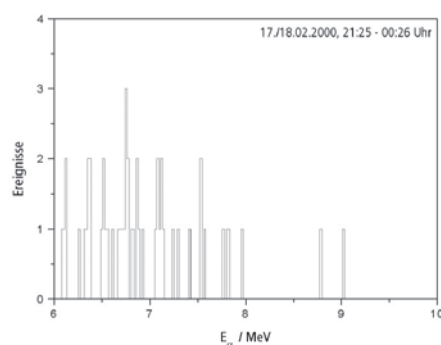


Abbildung 2: Untergrundfreies LSC-Spektrum

Beim weiteren Einsatz neuronaler Netze ist die Erkennungsleistung durch die Generierung geeigneter Trainingsdatensätze zu verbessern. Weiterhin soll geprüft werden, ob neuronale Netze auch für online-Analysen genutzt werden können, um zum Beispiel die Ventile der LSC-Messzellen zu schließen.

Die Kopplung des SISAK-Systems an den Berkeley Gas-Filled Separator (BGS) ermöglichte durch eine stark verbesserte Unterdrückung des Untergrundes die erstmalige Identifizierung von Rf-Ereignissen [4] mit der analogen Pulsform-Diskriminierung. Dabei traten neben gewöhnlichen α -Pulsen auch Summenereignisse auf, die vermutlich auf korrelierte α - γ -Ereignisse beim Zerfall von Rf zurückzuführen sind. Auch hier könnte künftig ein digitales Aufnahmesystem weitere Informationen liefern. Fände man in den aufgenommen Pulsformen sowohl α - als auch γ -Ereignisse wieder, könnten wichtige neue kernspektroskopische Daten über den Zerfall von Rf gewonnen werden.

- [1] K. Eberhardt et al., Jahresbericht 1999
- [2] G. Langrock et al., Jahresbericht 1999
- [3] G. Langrock et al., Jahresbericht 2000
- [4] J.P. Omtvedt et al., dieser Jahresbericht

Extraction Experiments with ^{257}Rf and ^{258}Db using SISAK in Combination with the Berkeley Gas-filled Separator (BGS) and improvements of the Set-up

J.P. Omtvedt for the SISAK collaboration and the LBNL Heavy Element Group[?]

SISAK is a fast, continuous, chemical separation system. It was developed to investigate short-lived nuclei recoiling out of an irradiated target and transported in a gas jet. The system is based on small (0.3 mL volume) centrifuges with a continuous feed and output. See [1] and references therein for details.

The first successful SISAK experiment with transactinides was performed at the LBNL 88-inch cyclotron in December 2000. The experiment proved that the SISAK system is fast enough to separate ^{257}Rf (4 s half-life) and that our Liquid Scintillation (LS) detection system is sensitive enough to detect this nuclide [2]:

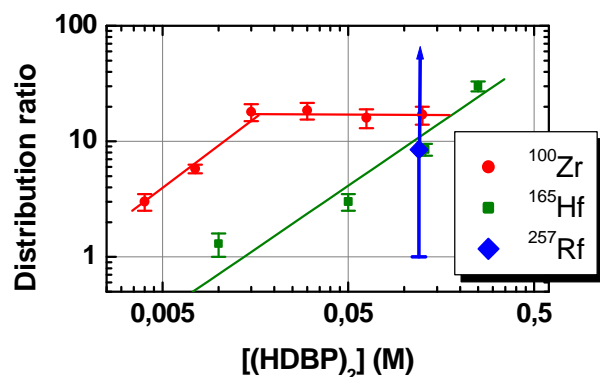


Figure 1 Extraction of groupe-IV elements with HDBP.

The December 2000 experiment gave results on the extraction of Rf into toluene [3] as a nitrate-dibutylphosphate complex. However, the rather long transport time of 18-20 s resulted in a low overall yield due to decay losses. Thus, only five ^{257}Rf atoms reached the LS detectors and were detected in a 16 h run. In order to perform detailed studies of the chemistry of Rf the losses must be reduced significantly.

A follow-up experiment performed in March 2001 aimed at improving the yield by:

- Reducing the volume of the recoil transfer chamber (used to transfer the recoils exiting the BGS vacuum window to the gas-jet transport system) by using N_2 gas instead of He. The stopping range is shorter in N_2 than in He.
- Increasing the gas-flow in the gas-jet transport system.
- Increasing the liquid flow through the SISAK system and the LS detectors.
- Using a separation system without a washing step for the organic phase, e.g. extraction from dilute oxalic acid instead of 6 M HNO_3 .

The above measures reduced the transport time by more than 5 seconds. However, the overall yield did not improve. This is attributed to non-laminar flow in the gas-

jet. Therefore, in future experiments the gas-jet flow cannot be increased as much as in the experiment reported here. However, the experiments clearly indicate that significant gains can be achieved by using optimum gas and liquid flow rates. Furthermore, it is possible to gain several seconds in reduced transport time if the chemistry apparatus can be positioned closer to the BGS. With these improvements, detailed SISAK studies of the aqueous chemistry of Rf should be possible and are being planned for the summer of 2002.

In addition to the work performed to reduce the transport time, two additional experiments were done:

1. Extraction of Rf from 0.5 M oxalic acid with 0.1 M trioctyl-amine (TOA), dissolved in toluene. This experiment was based on the work reported in [4]. The result indicates that Rf is extracted as its lighter homologues Zr and Hf, although with a slightly lower yield. The latter might result from the uncertainty due to the low number of Rf detected during this experiment. The experiment served as a pilot experiment for future studies of the Rf complexation behaviour.
2. A first attempt to detect ^{258}Db failed. Due to its complex decay scheme ^{258}Db could not be identified unambiguously with the LS detection system.

Further experiments are planned for summer 2002 with an improved LS-detection based on digital pulse-shape measurements.

References

- [?] U. of Mainz, U. of Gothenburg and U. Of Oslo collaboration: J. Alstad, H. Breivik, K. Eberhardt, M. Johansson, J.V. Kratz, M. Mendel, A. Nähler, L.A. Omtvedt, G. Skarnemark, L. Stavsetra, N. Wiehl, J.P. Omtvedt, N. Trautmann,
- [?] C.M. Folden III, T. Ginter, K.E. Gregorich, U.W. Kirbach, D.M. Lee, V. Ninov, J.B. Patin, R. Sudowe, P.A. Wilk, P.M. Zielinski, H. Nitsche, D.C. Hoffman.
- 1 J.P. Omtvedt et al., *J. Alloys and Compounds*, **271**, 303, (1998).
- 2 J.P. Omtvedt et al.: "*Detection of ^{257}Rf with the SISAK On-Line LS Detectors*", LBNL NSD Annual Report 2000.
- 3 J.P. Omtvedt et al.: "*SISAK Liquid-Liquid Extraction Experiments with Preseparated ^{257}Rf* ", submitted to the Proceedings of the ASR2001 symposium, which will be published as a special issue of the Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences.
- 4 L.A. Omtvedt et al: "*Extraction of Zr and Hf into Trioctylamine in Toluene from Oxalic Acid Solutions*", LBNL NSD Annual Report 2000.

Von SISAK-3 zu MicroSISAK

K. Eberhardt¹, V. Hessel², J.V. Kratz¹, A. Müller², A. Näher¹, N. Trautmann¹

¹Institut für Kernchemie, Universität Mainz; ²Institut für Mikrotechnik, Mainz

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 selektiv abgetrennt und zu einem Detektionssystem geleitet werden [1]. Kürzlich wurden mit diesem System die chemischen Eigenschaften von Rutherfordium (Rf, Z=104) untersucht [2]. Das SISAK-3-System arbeitet mit Flussraten zwischen 0.5 und 3 ml/s. In jüngster Zeit wird versucht, ein MicroSISAK auf der Basis von Mikrosystemkomponenten aufzubauen, um bei deutlich reduzierten Flussraten Trennzeiten im Sekundenbereich zu erreichen.

Abbildung 1 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines vom Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM) entwickelten Mikromischers [3]. Die beiden zu kontaktierenden Phasen werden von zwei Seiten innerhalb des Mischers durch 20-50 µm breite Kanäle geleitet. Beim Verlassen dieser Anordnung durch einen gemeinsamen Auslass werden die Phasen innig vermischt, und es bilden sich Tröpfchen mit Durchmessern in der Größenordnung der Kanalbreite.

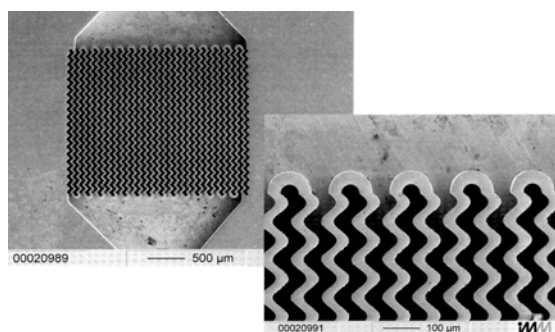


Abbildung 1: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Mikromischers mit 2 x 15 Kanälen. Jeder Kanal ist ca. 2 mm lang und 50 µm breit.

Zur Trennung eines Gemischs aus organischer und wässriger Phase sind kommerziell erhältliche Filter aus Teflon mit einer Porenweite von 0.45 µm geeignet. Bei einer Druckdifferenz von 10-50 Torr wird die wässrige Phase (Wasser, verd. Mineralsäuren) von dem hydrophoben Filter vollständig zurückgehalten, während die organische Phase (Toluol, Cyclohexan oder Chloroform) durch den Filter hindurchtreten kann. Dies gilt auch, wenn die organische Phase Zusätze wie Dibutylphosphat (DBP) oder Tetraphenyl-

arsoniumchlorid (TPAC) als Extraktionsmittel enthält.

In einem ersten Testexperiment wurde die Extraktion von ^{99m}Tc (T_{1/2}=6 h; E_γ=141 keV) aus 1% NaCl mittels TPAC in Chloroform untersucht. Die Phasen wurden zunächst in einem Mikromischer kontaktiert. Das austretende Gemisch wurde direkt über einen auf einer Fritte liegenden Teflon-Filter (Sartorius, 0.45 µm Porenweite) gesaugt. Dazu wurde mittels einer Wasserstrahlpumpe eine Druckdifferenz von ca. 50 Torr eingestellt. Aus den getrennten Phasen wurden Aliquote entnommen und durch Vergleich der jeweiligen ^{99m}Tc-Aktivität die Extraktionsausbeute für Tc bestimmt.

Abbildung 2 zeigt die Extraktionsausbeute als Funktion der Flussrate. Diese war für beide Phasen gleich groß. Bei kleinen Flussraten bis etwa 0.1 ml/s waren am Auslass des Mischers noch einzelne, klar abgegrenzte Tröpfchen zu erkennen. Bei größeren Flussraten bildete sich eine Emulsion. Mit dieser Anordnung lassen sich Extraktionsausbeuten von mehr als 95% erreichen.

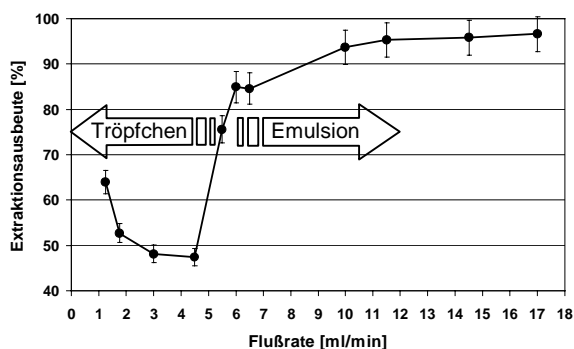


Abbildung 2: Extraktion von Tc aus 1% NaCl mit Tetraphenylarsoniumchlorid in Chloroform.

Im nächsten Schritt soll der Filter in ein geeignetes Gehäuse eingebaut werden, um zusammen mit dem Mikromischer zu einem kontinuierlich arbeitenden Extraktionssystem zu kommen.

Literatur

- [1] H. Persson et al., *Radiochim. Acta* **48**, (1989) 177
- [2] J.P. Omtvedt et al., dieser Bericht
- [3] W. Ehrfeld et al., „Microreactors“, WILEY-VCH, Weinheim (2000)

Spontane elektrochemische Abscheidung von Blei auf Metalloberflächen

H. Hummrich, U. Rieth, G. Lehr, J.V. Kratz
 Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 55099 Mainz

Die Abscheidung eines Metallions A^{n+} auf „Fremdelektroden“ B findet im Submonolagenbereich häufig bei höheren Potenzialen statt, als nach der Nernst'schen Gleichung errechnet wird [1,2]. Für Systeme mit besonders hohen Potenzialen sollte eine spontane elektrochemische Abscheidung möglich sein. Hierdurch kann auf einfache Art eine Trennung von Radionukliden und gleichzeitig ein Präparat für zählende Messungen erhalten werden. Um eine mögliche Anwendung auf die Elemente 112 bis 118 vorzubereiten, wurden Versuche mit dem zu Element 114 homologen Blei durchgeführt.

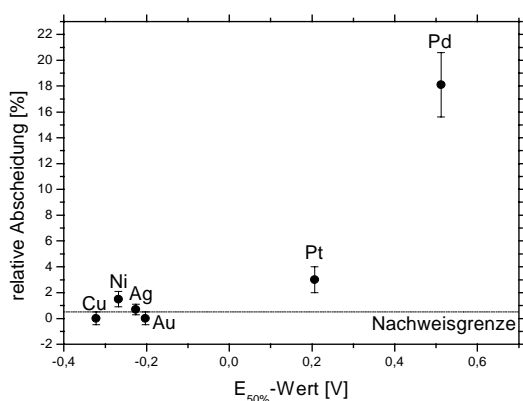


Abb.1: Prozentuale Abscheidung von ^{212}Pb auf verschiedenen Elektrodenmaterialien verglichen mit vorhergesagten $E_{50\%}$ -Werten

Für die Experimente wurde ^{212}Pb von einem mit ^{228}Th beladenen Kationenaustauscher eluiert und in 0,1 M HCl aufgenommen. Die verwendete Abscheideapparatur und die Vorbehandlung der Elektrodenplättchen ist in [3] beschrieben. Die Versuchsbedingungen waren: Ultraschall, $T = 60^\circ$, Reaktionszeit 5 min. Es wurde die Abscheidung auf den Elektrodenmaterialien Cu, Ni, Ag, Au, Pt und Pd untersucht. Aus Abb.1 ist ersichtlich, dass die prozentuale Abscheidung von Pb auf Pd am höchsten ist, gefolgt von Pt. Auf den anderen untersuchten Materialien findet eine spontane Abscheidung praktisch nicht statt. Dieses Reihenfolge stimmt mit vorhergesagten Potenzialen ($E_{50\%}$ -Werten) für die Abscheidung von Pb auf diesen Elektrodenmaterialien überein [4].

Zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Abscheidung auf Pd-Elektroden wurden Versuche bei Reaktionszeiten zwischen 10 s und 10 min durchgeführt (Abb.2).

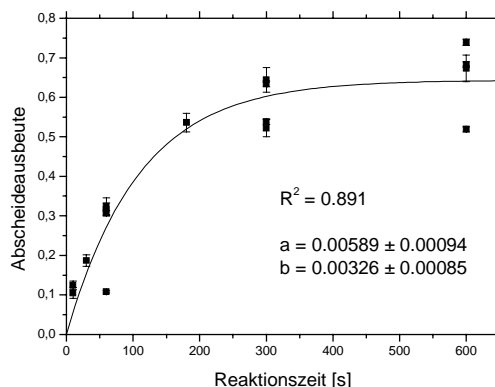


Abb. 2: Abscheidung von ^{212}Pb aus 0,1M HCl auf Palladium als Funktion der Reaktionszeit

Die Zeitabhängigkeit der Abscheideausbeute kann durch

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

beschrieben werden [5]. N_{tot} ist die Gesamtzahl der Atome in der Lösung, N_{dep} ist die Anzahl der abgeschiedenen Atome, a und b sind Konstanten. Der Faktor $a/(a+b)$ stellt dabei den unter den gegebenen Versuchsbedingungen maximal abscheidbaren Anteil dar. Dieser wurde hier zu $64 \pm 7\%$ bestimmt, nach 60s wurden $27 \pm 4\%$ des Bleis abgeschieden.

Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Abscheidung soll in zukünftigen Experimenten ein nach der Th-Emanationsmethode hergestellter ^{212}Pb -Tracer verwendet werden [2]. Zur Erhöhung der Abscheideausbeute und zur Beschleunigung muss der Einfluss weiterer Versuchsbedingungen untersucht werden. Als Beispiel seien die Reaktionstemperatur, die Art der Oberflächenbehandlung der Elektrodenplättchen sowie die Zusammensetzung und Konzentration des Elektrolyten genannt.

- [1] D.M Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer, J. Electroanal. Chem. **54**, 25 (1974)
- [2] D.M. Ziv, G.M. Sukhodolov, V.F. Fateev, L.I. Lastochin, Radiochemistry **8**, 182 (1966)
- [3] U. Rieth, dieser Jahresbericht
- [4] B. Eichler, J.V. Kratz, Radiochimica Acta **88**, 475 (2000)
- [5] F. Joliot, J. Chim. Phys. **27**, 119 (1930)

Elektrodeposition von Bi-207 auf verschiedenen Elektrodenmaterialien

U. Rieth, H. Hummrich, G. Lehr, J.V. Kratz

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz

Mit einer Versuchsreihe zur spontanen Elektrodeposition von ^{207}Bi auf verschiedenen Elektrodenmaterialien soll untersucht werden, wie sich das Abscheidungsverhalten des Bismuts bei sehr geringen Konzentrationen verhält. Diese Experimente dienen der Verifikation einer theoretischen Vorhersage von B. Eichler und J.V. Kratz [1].

Die im Rahmen der Versuche benutzten Elektrodenmetalle Pt, Cu, Ag, Ti, Pd und Ni wurden in Form 6x6 mm großer Folien zunächst vorbehandelt. Hierbei wurden die Folienstücke für 2 Stunden bei 800°C in einem Ar/H₂-Gasstrom (Ar 95%, H₂ 5%) geglüht. Dieser Schritt ermöglicht die Produktion einer oxidfreien Metalloberfläche. Nach dem Abkühlen konnten die erhaltenen Elektroden ohne weitere Behandlung zur Elektrodeposition eingesetzt werden.

Für die Experimente wurde eine spezielle Elektrolysezelle angefertigt. Bei der Konstruktion wurde darauf geachtet, ein möglichst großes Verhältnis Elektrodenoberfläche zu Elektrolytvolumen zu erreichen. Die verwendete Zelle ist in Abb. 1 zu sehen.

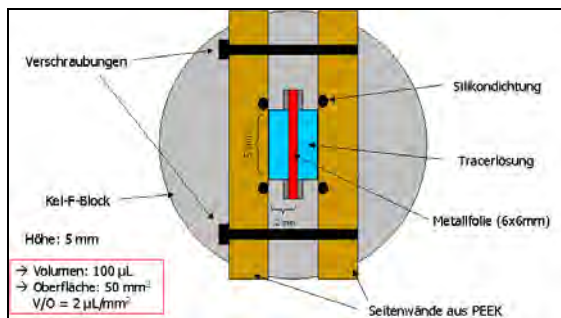


Abbildung 1: Elektrolysezelle zur Abscheidung von Radiotracer auf Metallfolien.

Bei den Einzelversuchen wurde eine Lösung von ^{207}Bi in 0.1M HCl in der Zelle vorgelegt. Die Reaktionszeit startete mit Einbringen der Metallfolie in die Lösung. Am Ende der Reaktion wurde das Folienstück aus der Zelle entnommen und mit destilliertem Wasser abgespült. Alle Experimente wurden bei 70°C in einem Ultraschallbad durchgeführt. Dies soll die Oberflächenreaktionen während der Elektrodeposition beschleunigen.

Nach Abtrocknen der Folien wurde diese zur Bestimmung der abgeschiedenen Bi-Aktivität mittels Gammaskopmetrie vermessen. Die

bei verschiedenen Reaktionszeiten (15min, 10min und 5min) für die Metalle Pt, Cu, Ag, Ti, Pd und Ni ermittelten Abscheidungsdaten sind in Abb. 2 dargestellt.

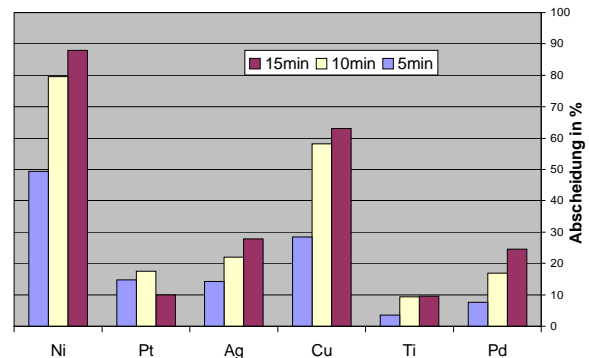


Abbildung 2: Abscheidungsdaten von Bi-207 auf Metallfolien bei verschiedenen Reaktionszeiten.

Die Abbildung zeigt die erwartete Zunahme der Abscheidungsrate mit wachsender Reaktionszeit. Außerdem wird die bekannt gute Abscheidung von Bismut auf Nickel deutlich. Eine herausragende Stellung von Pd und Pt als Elektrodenmaterial, wie sie aus der theoretischen Vorhersage [1] erwartet wurde, konnte nicht gefunden werden. Diese Tatsache kann aber auf das ubiquitäre Vorkommen von Bismut in der Natur zurückführbar sein. Dieses inaktive Bismut trägt zu einer zusätzlichen Belegung der Elektrodenoberfläche bei. Letzlich wird damit das wichtige Limit der Theorie, die Nullbedeckung der Oberfläche, überschritten. Aus diesem Grund sollen weitere Experimente mit dem in der Natur nur in geringsten Mengen vorkommenden Element Polonium durchgeführt werden. Das Isotop ^{210}Po wird dabei über den β -Zerfall des ^{210}Bi gewonnen, welches am Reaktor in der Reaktion $^{209}\text{Bi}(n,\gamma)^{210}\text{Bi}$ zugänglich ist [2].

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

[2] L. Herforth, K. Koch, *Praktikum der Radioaktivität und der Radiochemie*, 2.Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986