

Extracts of the 2002 Annual Report of the (former) JGU “Institute of Nuclear Chemistry”

Reduction of Mo(VI) in ALOHA	Page 2
B. Wlodimirska, K. Eberhardt, J.V. Kratz, S. Zauner, W. Brüche, E. Jäger, M. Schädel, E. Schimpf	
Untergrundfreie α-LSC-Spektren mit Hilfe neuronaler Netze	Page 3
G. Langrock, N. Wiehl, K. Eberhardt, H.O. Kling, M. Mendel, A. Nähler, U. Tharun, N. Trautmann, J.V. Kratz	
Weiterentwicklung der MicroSISAK-Apparatur	Page 4
K. Eberhardt, Y. Dienes, J.V. Kratz, A. Müller, N. Trautmann, P. Zeimentz	
Influence of Water on the Deposition of Osmium Tetroxide on Alkaline Surfaces	Page 5
A. von Zweidorf, R. Angert, W. Brüche, R. Eichler, E. Jäger, J.V. Kratz, G. Langrock, M. Mendel, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, P. Thörle, G. Wirth	
CALLISTO – an Improved Setup for the Chemical Investigation of Hassium Tetroxide	Page 6
A. von Zweidorf, R. Angert, W. Brüche, S. Bürger, K. Eberhardt, R. Eichler, H. Hummrich, E. Jäger, R. Jera, H.-O. Kling, J.V. Kratz, U. Krille, B. Kuczewski, G. Langrock, G. Lehr, M. Mendel, A. Nähler, A. Peil, V. Pershina, U. Rieth, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, H.-J. Schött, E. Stiel, P. Thörle, K. Tsukada, N. Wiehl, G. Wirth	
First Results of the CALLISTO-Experiment: Evidence for the Formation of a Hassate(VIII)	Page 7
A. von Zweidorf, R. Angert, W. Brüche, S. Bürger, K. Eberhardt, R. Eichler, H. Hummrich, E. Jäger, R. Jera, H.-O. Kling, J.V. Kratz, U. Krille, B. Kuczewski, G. Langrock, G. Lehr, M. Mendel, A. Nähler, A. Peil, V. Pershina, U. Rieth, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, H.-J. Schött, E. Stiel, P. Thörle, K. Tsukada, N. Wiehl, G. Wirth	
Vorbereitungen zu elektrochemischen Experimenten mit Polonium	Page 8
U. Rieth, H. Hummrich, J.V. Kratz	
Elektrodeposition von Po-210 auf verschiedenen Elektrodenmaterialien	Page 9
U. Rieth, H. Hummrich, J.V. Kratz	
Herstellung eines Zr(²²⁸Th)-Stearat Emanierpräparates zur Gewinnung von ²¹²Pb	Page 10
H. Hummrich, P. Thörle, U. Rieth, J.V. Kratz, N. Trautmann	
Bestimmung des kritischen Potenzials der Pb-Abscheidung an einer Pt-Elektrode	Page 11
H. Hummrich, U. Rieth, J.V. Kratz	

Reduction of Mo(VI) in ALOHA

B. Wlodzimirska^{1*}, K. Eberhardt¹, J.V. Kratz¹, S. Zauner¹, W. Brüchle², E. Jäger², M. Schädel², E. Schimpf²
¹Institut für Kernchemie, Universität Mainz, ²Gesellschaft für Schwerionenforschung, Darmstadt

In previous studies, tungsten (W) and molybdenum (Mo), the homologs of seaborgium (Sg), were used to develop a reduction experiment in which, for the first time, a transactinide element is attempted to be reduced to a lower oxidation state [1,2]. It had been shown theoretically, that reduction of Sg(VI) to Sg(III) should be feasible with a strongly reducing metal such as Al [3]. Accordingly, Strub et al. [1,2] studied reduction of W and Mo in 0.1 M HCl/0.1 M HF in a heterogeneous system with Al metal at a solution temperature of 80° C. Even though it could be shown that reduction of W and Mo was possible in principle, the distinction of M(III) from M(VI) on an anion-exchange column (1.6 x 8 mm) was unsatisfactory. (M(III) is supposed to be eluted immediately from the anion-exchange column while M(VI) is expected to be sorbed on the resin. Unfortunately, with the small-size columns of the ARCA type, a sufficient retention of M(VI) on the anion-exchange column was never achieved [1,2].

As an alternative to the discontinuous ion-exchange chromatography with ARCA, Kronenberg et al. [4] developed an on-line chromatography with the multi-column technique combined with the quasi-continuously working gas-jet collection system ALOHA. We have installed this system at the TRIGA reactor, see Fig. 1. A ²³⁵U target covered with 15 µm Al to suppress the heavy-mass fission products was irradiated with neutrons and the light-mass fission products were stopped in He gas containing KCl aerosols. At a flow rate of 2 L/min, the activity bearing aerosols were transported from the target chamber through a 1.5 mm i.d. capillary to ALOHA where the aerosol was deposited on a Ta disc by impaction. The deposited KCl was dissolved in mixed HCl/HF solutions of different molarities and the solution was pumped at 1 mL/min through three columns. The first one served as filter column F [4] and was

filled with 67 mg of the cation-exchange resin AG 50Wx8. The second one contained in a narrow bore an Al wire of 58 mm length heated to 80° C.

The third one was identical with column F. Mo(VI) passing the column F as anionic fluoride complex, was reduced in contact with the Al, and the reduced species was sorbed in the third column. Variation of the molarity of the mixed HCl/HF solutions showed that optimum yields were obtained with 0.001 M HCl/0.01 M HF. Yields of dissolution in ALOHA including the yield of impaction were about 90 %. The yield of reduction and the retention of the reduced Mo on the third column was nearly quantitative. The amount of Al dissolved per mL of 0.001 M HCl/0.01 M HF was 0.061 mg. On the cation-exchange columns used for the recovery of ²⁵³Es, the long-lived descendant of ²⁶⁵Sg, the dissolved Al does not present a problem as it is eluted as fluoride complex, i.e., the capacity of the cation-exchange columns is not limited by the dissolved Al.

In summary, the problems encountered in previous versions of the reduction experiment in group 6 have been solved so that the experiment with Sg can be envisaged.

References

- [1] E. Strub et al., Jahresbericht 1999, IKMz 2000-1, A11
- [2] E. Strub, Doctoral dissertation, Mainz (2000)
- [3] V. Pershina et al., J. Phys. Chem. A **103**, 8463 (1999)
- [4] A. Kronenberg et al., Jahresbericht 2001, IKMz 2002-1, A4

*on leave from Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warsaw, with a fellowship of IAEA

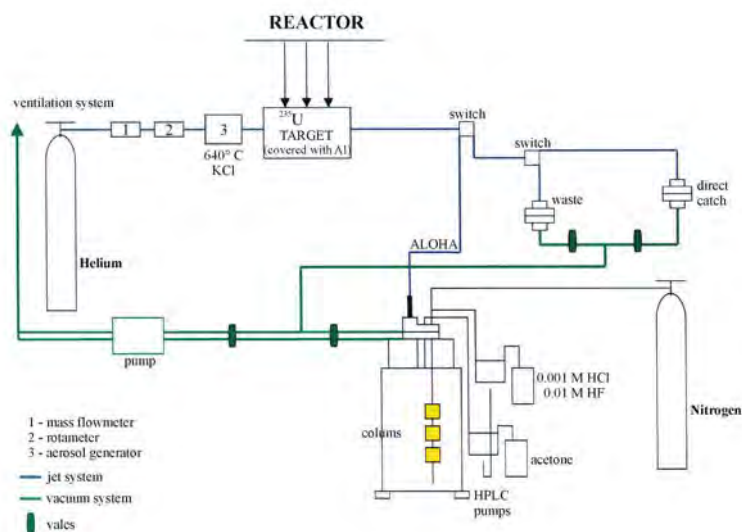


Fig. 1: Schematic of the equipment

Untergrundfreie α -LSC-Spektren mit Hilfe neuronaler Netze

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

Die Methode der Flüssigszintillationsspektroskopie (liquid scintillation counting, LSC) beruht auf der Anregung einer Lösung von zumeist organischen Substanzen durch ein ionisierendes Teilchen, in deren Folge ein Lichtpuls emittiert wird. Dieser Lichtpuls hat eine für das verursachende Teilchen charakteristische Pulsform. Herkömmliche Verfahren zur Unterscheidung der verschiedenen Pulsformen beruhen auf Analogelektronik-Schaltungen (pulse shape discrimination, PSD). Allerdings versagen diese PSD-Einheiten in der Regel bei einer hohen Zahl von Untergrundereignissen und beim Auftreten ungewöhnlicher Pulsformen.

Einen Ausweg bietet die digitale Aufnahme von Szintillationspulsen mit Hilfe sogenannter Transientenrecorder und einer nachfolgenden offline-Pulsformdiskriminierung unter Verwendung von künstlichen neuronalen Netzen. Die schrittweise Entwicklung dieser Methode wurde in den vorangegangenen Jahresberichten vor dem Hintergrund von Experimenten mit dem schnellen Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem SISAK zur Chemie des Rutherfordiums (Rf) beschrieben [1,2]. Dabei steht im Vordergrund die Suche nach Rf- α -Ereignissen, die von der verwendeten analogen Messelektronik nicht eindeutig von β/γ -Ereignissen und pile ups unterschieden werden können. Die in [2] beschriebene Auswertung des im Februar 2000 am Paul-Scherer-Institut (PSI) in Villigen durchgeführten SISAK-Experimentes zeigte, dass der Ansatz einer Pulsformdiskriminierung mit neuronalen Netzen (PSD-NN) prinzipiell funktioniert, aber noch im Detail zu verbessern war.

Es wurden verschiedene Parameter geändert. Das nunmehr verwendete neuronale Netz, das mit 2580 Szintillationspulsen trainiert wurde, bestand aus drei Schichten. Die Eingabeschicht enthielt 175 Neuronen (entsprechend einem Puls mit 175 Datenpunkten a 2 ns), die zweite Schicht 5 Neuronen und die Ausgabeschicht zwei Neuronen. Deren Ausgabewerte lieferten mit Werten zwischen 0 und 1 eine Information über die Art der Pulse (α oder nicht α -Puls). Gegenüber dem vorher beschriebenen Netz [2] wurden zwei grundlegende Änderungen eingeführt. Erstens wurden alle Pulshöhen für die Verarbeitung mit dem neuronalen Netz auf Eins normiert. Zweitens wurde in der ansteigenden Flanke jedes Pulses ein Startpunkt, ab dem 175 Punkte des Pulses mitgeschrieben werden, explizit festgelegt. Diese Änderungen führten zu einer drastisch verbesserten Erkennungsleistung des neuronalen Netzes (Abbildung 1). Als Beispiel ist in Abbildung 1 ein LSC-Spektrum gegeben, das alle aufgezeichneten

Pulse enthält, und ein Spektrum, in dem nur noch Pulse enthalten sind, die das neuronale Netz automatisch als α -Puls klassifiziert hat. Dieses Spektrum enthält keine Untergrundereignisse mehr.

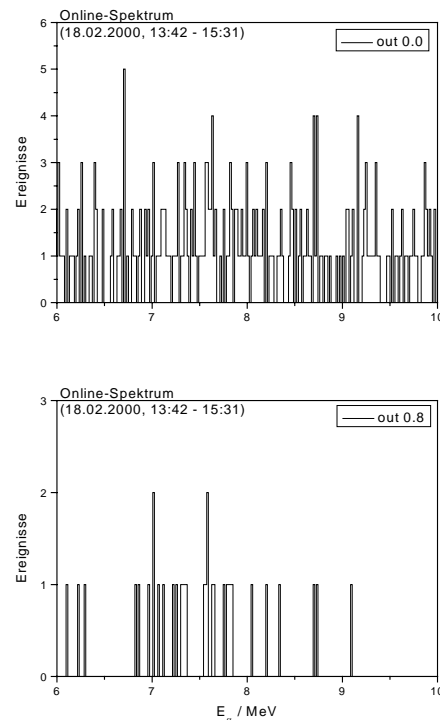


Abbildung 1: α -LSC-Spektren vom SISAK-Experiment im Februar 2000. Originalspektrum (oben) und Spektrum nach automatischem Entfernen aller Untergrundereignisse durch neuronales Netz (unten)

Für die vollständige Analyse des SISAK-Experimentes vom Februar 2000 wurde nach ^{261}Rf - ^{257}No -Korrelationen, jeweils in einem Energiefenster von $E_{\alpha}=7.7\text{-}8.8$ MeV, gesucht. Es wurden insgesamt 36 Single- α -Events gefunden. Allerdings sind dabei nur zwei korrelierte α - α -Ereignisse [3]. Diese geringe Zahl von Ereignissen dürften in erster Linie auf Probleme im Verlauf des besagten Experimentes zurückzuführen sein. Insofern lassen sich aus diesen Ergebnissen Aussagen zur Chemie des Rutherfordiums nicht ohne Weiteres ableiten.

Es ist somit eine empirische Methode verfügbar geworden, mit deren Hilfe nahezu untergrundfreie LSC-Spektren gewonnen werden können. Das eröffnet neue Möglichkeiten für verschiedene Arten von low level-Messungen in der Kern- und Radiochemie.

- [1] G. Langrock et al., Jahresbericht 2000
- [2] G. Langrock et al., Jahresbericht 2001
- [3] G. Langrock, Dissertation, Universität Mainz (2002)

Weiterentwicklung der MicroSISAK-Apparatur

K. Eberhardt¹, Y. Dienes¹, J.V. Kratz¹, A. Müller², N. Trautmann¹, P. Zeimentz¹

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

Mit dem schnellen Zentrifugensystem SISAK-3 kann aus einem komplexen Kernreaktionsproduktgemisch mittels kontinuierlicher flüssig-flüssig-Extraktion innerhalb weniger Sekunden ein Element selektiv abgetrennt und zu einem Detektionssystem geleitet werden [1]. Kürzlich wurden mit diesem System das chemische Verhalten von Rutherfordium (Rf, Z=104) untersucht [2]. Das SISAK-3-System arbeitet dabei mit hohen Flussraten zwischen 0.5 und 3 ml/s. In jüngster Zeit wird in Zusammenarbeit mit dem Institut für Mikrotechnik (IMM) in Mainz versucht, ein sog. MicroSISAK auf der Basis von Mikrosystemkomponenten [3] aufzubauen. Ein solches System sollte Trennzeiten im Sekundenbereich bei deutlich reduzierten Flussraten aufweisen. Dabei wurde zum Mischen von organischer und wässriger Phase ein vom IMM entwickelter Mikromischer eingesetzt. Die beiden zu kontaktierenden Phasen werden innerhalb des Mischers durch 20-50 µm breite Kanäle geleitet. Beim Verlassen dieser Anordnung durch einen gemeinsamen Auslass werden die Phasen innig vermischt [3,4].

Zur nachfolgenden Trennung der Emulsion aus organischer und wässriger Phase sind kommerziell erhältliche Filtermembranen aus Teflon mit einer Porenweite von ca. 0.5 µm geeignet [4]. Hier haben sich Zefluor-Filter der Firma Gelman bewährt, bei denen die mikroporöse Membran mit einer makroporösen Stützschiicht verbunden ist, wodurch die mechanische Stabilität des Filters deutlich erhöht wird.

Für eine kontinuierliche Extraktion, werden die organische und die wässrige Phase über eine peristaltische Pumpe dem Mikromischer zugeführt, der mit einer Filterapparatur aus PEEK verbunden ist. Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung dieses Aufbaus. In der Filterapparatur erfolgt die Phasentrennung. Mittels eines Reduzierventils kann der Druck in der Apparatur verändert werden, um eine saubere Phasentrennung zu gewährleisten.

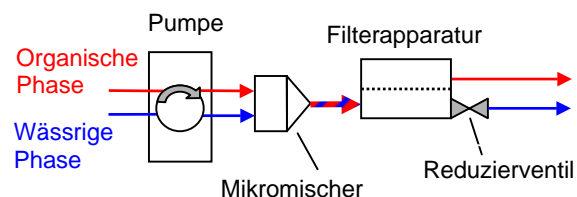


Abb. 1: Aufbau der MicroSISAK-Apparatur

Die Filterapparatur besteht aus einem Ober- und einem Unterteil, hergestellt aus PEEK, in das mäanderförmige Kanäle so eingearbeitet

sind, dass diese sich genau gegenüber liegen. Zwischen Ober- und Unterteil wird der Teflonfilter eingelegt und mit zwei Teflonringen abgedichtet. Die Gesamtlänge der 1 mm breiten Kanäle beträgt 204 mm. In die Kanäle wurde zusätzlich ein Gefälle eingefräst, um den Druckverlust in dem an organischer Phase immer mehr verarmenden Gemisch entgegenzuwirken. Die Gesamttiefe der sich gegenüberliegenden Kanäle ist konstant und beträgt 3 mm. Es ergibt sich damit ein Volumen von 0.61 ml.

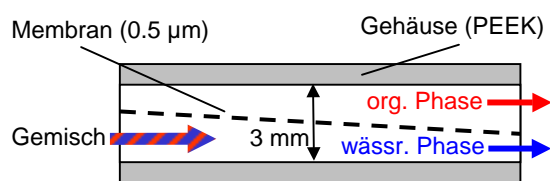


Abb. 2: Filterapparatur zur kontinuierlichen Phasentrennung (vgl. auch Abb.1).

Zum Test der MicroSISAK-Apparatur wurde die Extraktion von ^{99m}Tc ($T_{1/2}=6$ h; $E_{\gamma}=141$ keV) aus 0.1 M H_2SO_4 mittels Tetraphenylarsoniumchlorid (TPAC) in Chloroform untersucht. Aus den getrennten Phasen wurden Aliquots entnommen und durch Vergleich der jeweiligen ^{99m}Tc-Aktivität die Extraktionsausbeute für Tc bestimmt. Bei Flussraten (F) von 0.5 ml/min. pro Phase liegt die Extraktionsausbeute bei ca. 70% und steigt bis auf ca. 90% für F=6 ml/min. Bei der Extraktion von Tc aus 0.05 M HNO_3 / 0.05 M $KBrO_3$ mit Trioctylamin (TOA) in Toluol resultieren für F=0.5 - 6 ml/min Extraktionsausbeuten von 90-95%. Bedingt durch das - im Vergleich zum Mikromischer - große Volumen der Filterapparatur liegt die Aufenthaltsdauer aber noch im Bereich von 30-40 s (für F=0.5 ml/min).

In Zusammenarbeit mit dem IMM soll nun versucht werden, die Filterapparatur weiter zu verkleinern und die Trennleistung für Flussraten unter 0.1 ml/min zu optimieren.

Literatur

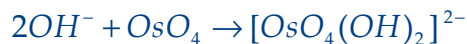
- [1] H. Persson et al., Radiochim. Acta **48**, (1989) 177
- [2] J.P. Omtvedt et al., J.Nucl.Radiochem. Sci. **3**, (2002) 121
- [3] W. Ehrfeld et al., „Microreactors“, WILEY-VCH, Weinheim (2000)
- [4] K. Eberhardt et al., Jahresbericht Institut für Kernchemie 2001, A 10

Influence of water on the deposition of osmium tetroxide on alkaline surfaces

A. von Zweidorf¹, R. Angert¹, W. Brüchle¹, R. Eichler^{1,3}, E. Jäger¹, J. V. Kratz², G. Langrock², M. Mendel², M. Schädel¹, B. Schausten¹, E. Schimpf¹, P. Thörle², G. Wirth¹

¹Gesellschaft für Schwerionenforschung, Darmstadt, ²Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, ³now at PSI, Villigen

It is known, that the very volatile osmium tetroxide can be deposited directly on alkaline surfaces [1]:



This behaviour has been studied to test its application to investigate the chemical properties of hassium tetroxide, which should have similar properties as OsO₄ [2].

In our experiment, Os was produced in-situ using the CALLISTO-setup [3] and irradiating a rotating wheel of barium targets with a beam of ⁴⁰Ca. OsO₄, formed in the recoil chamber with O₂ in the He gas, was deposited on stainless steel plates, coated with 1 M and, in another experiment, with 2.8 M ethanolic NaOH solution. The deposited amount of OsO₄ decreased with the time of the experiment significantly (Fig. 1).

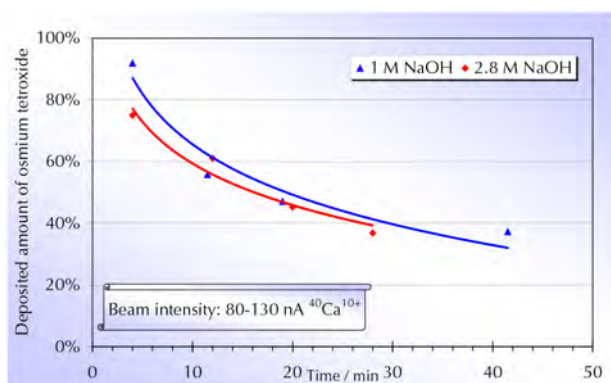


Fig. 1: Deposition of OsO₄ using unmoisturized gases

Because macroscopic amounts of NaOH cannot be fully neutralized by microscopic amounts of OsO₄, and the same behaviour has been observed for both coatings, other effects seem to influence the reaction of OsO₄ with NaOH.

Because this reaction is a classic acid-base-reaction, water may influence this process greatly. The used gases (He, O₂) always contain water as an impurity (typically 5 ppm for He 4.6), so it was supposed, that the deposition process may benefit from an increased amount of water in this chemical system.

To increase the humidity of this system, a special moisturizer was designed [4]. It consists of a thermostated reservoir of water with an adequate quantity for a hassium experiment. It is passed by a flow of 0.05 - 2 l/min helium, which passes thereafter a declusterizer (a glass frit at 200 °C), because water particles may be formed in the moisturizing process. The humidity of the gas was examined with a dewpoint transmitter. The moisturized helium was added after the jet leaves the target chamber (Fig. 2).

To test this method, a rotating wheel with Ce-targets was irradiated with an ⁴⁰Ar-beam. The formed OsO₄ was deposited using plates coated with 1 M ethanolic NaOH. A mixture of 0.9 l/min He and 0.1 l/min O₂ passed the target chamber and was mixed with 0.05 l/min moisturized He. Keeping the temperature of the moisturizer at 30 °C resulted in a humidity

of about 20 g H₂O per kg gas in the moisturized He, leading to about 1 g H₂O per kg gas in the final gas mixture.

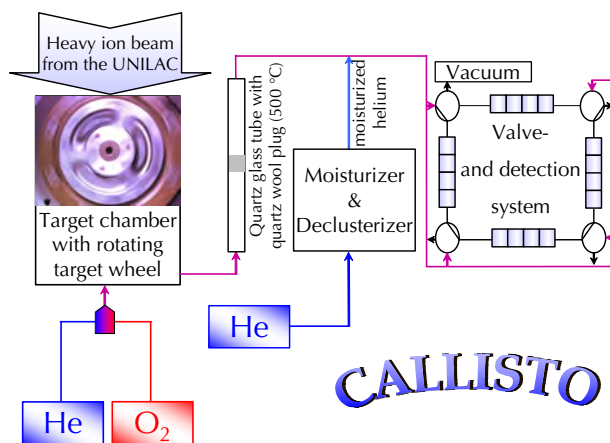


Fig. 2: Scheme of the CALLISTO-setup

Under these conditions is it possible to deposit about 80% of the OsO₄ on the alkaline surface (Fig. 3).

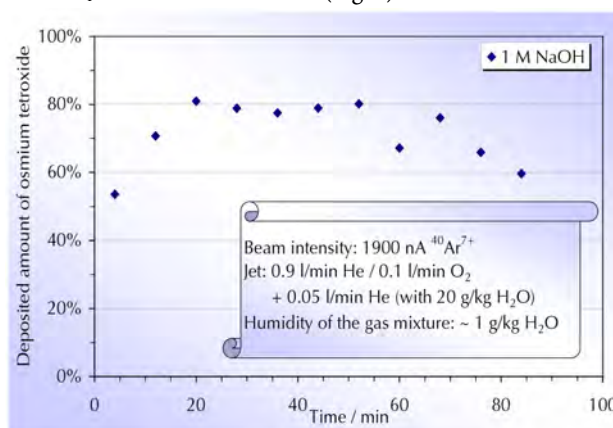


Fig. 3: Deposition of OsO₄ using moisturized gases

This leads to the conclusion, that water is necessary for a fast and nearly quantitative deposition of OsO₄ on sodium hydroxide. The observed decrease after 60 min could be explained with the fact, that disturbing CO₂, which is an impurity of the used gases (1 ppm for He 4.6) and may be formed via a reaction of the graphite beam dump with the jet gases, could react with the alkaline surface, forming the much less absorbing Na₂CO₃.

References

- [1] A. von Zweidorf *et al.*, GSI Scientific Report 2001, p. 181
- [2] V. Pershina *et al.*, J. Chem. Phys. **115** (2001), 792
- [3] A. von Zweidorf *et al.*, this annual report
- [4] Pictures are available at <http://www.callisto.ws>

CALLISTO - an improved setup for the chemical investigation of hassium tetroxide

A. von Zweidorf¹, R. Angert¹, W. Bröchle¹, S. Bürger², K. Eberhardt², R. Eichler^{1,3}, H. Hummrich², E. Jäger¹, R. Jera², H.-O. Kling², J. V. Kratz², U. Krille², B. Kuczewski², G. Langrock², G. Lehr², M. Mendel², A. Nähler², A. Peil², V. Pershina¹, U. Rieth², M. Schädel¹, B. Schausten¹, E. Schimpf¹, H.-J. Schött¹, E. Stiel¹, P. Thörle², K. Tsukada⁴, N. Wiehl², G. Wirth¹

¹Gesellschaft für Schwerionenforschung, Darmstadt, ²Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, ³now at PSI, Villigen, ⁴JAERI, Tokai

It has been predicted [1] and confirmed [2], that hassium forms a volatile tetroxide. The first attempt to study a chemical reaction of this compound, and to learn more about the chemical behaviour of Hs, is described in a companion contribution [3].

For this purpose, CALLISTO [4] has been developed in recent years. This system, which is in principle gas chemistry using reactive surfaces, was completely redesigned to integrate all the results of the many preliminary experiments.

The volatile tetroxide is formed in-situ in the target chamber, where the recoils are stopped in the jet gas (a mixture of 1 l/min He and 0.1 l/min O₂) [5]. At the exit of the target chamber, the gas flow passes a quartz glass tube containing a quartz wool plug, both heated to 500 °C in order to complete the oxidation of osmium and hassium to the tetroxide. The gas is transported via a 13 m long PTFE capillary to the detection system.

Because water seems to influence the deposition of OsO₄ on the NaOH surface [6], it was necessary to introduce it into the chemical system. As H₂O cannot be added before the He passes the target chamber (it prohibits an accurate beam current measurement), it was added after the target chamber and before the detection system.

For that reason, a special moisturizing unit was designed for CALLISTO. It consists of a large, thermostated moisturizer [7], which continuously adds at a defined temperature (30 °C) water to a second helium jet (0.1 l/min with the option to use 0.05 - 2 l/min). This humidified helium passes through a de-clusterizer at 200 °C to evaporate all remaining water aerosols. Thereafter, the humidity of the gas was monitored with a dew-point transmitter (~20 g H₂O per kg gas). This moisturized helium is added to the jet gas from the target chamber, containing only a few ppm of water and resulting in a humidity of about 2 g H₂O per kg gas in the final gas jet. This jet is then distributed through a system of 4 computer-controlled valves to 4 detection arrays (Fig. 1).

During an experiment, the He gas is flowing through 3 detection arrays, whereas 1 detection array is cut off from the gas flow; it is in a "service mode" to change the deposition material. We used a thin layer of NaOH as a deposition material, which was prepared by coating plates of stainless steel with 1M ethanolic NaOH and by drying these plates. Every 60 minutes, the valves were automatically switched and the deposition plate of the detection array, being in the "service mode", was manually changed, cleaned and recoated. Thus, a continuously working detection and deposition system was realized.

The surface of the deposition material loses reactivity with time [6]. One possible explanation is, that NaOH is partially neutralized by CO₂, which is an impurity of the used gases and

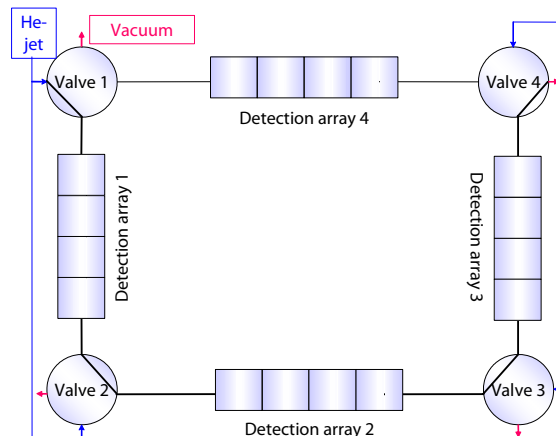


Fig. 1: Schematic of CALLISTO's valve- and detection system

probably formed by a reaction of the carbon beam dump with the oxygen of the jet gas, too. The Na₂CO₃ has a decreased reactivity and shows only a yield of about 50%, compared to NaOH.

After the volatile oxides (OsO₄, HsO₄) are deposited, their α -decay and spontaneous fission can be detected with the detection arrays, each consisting of four (10x10) mm² large PIN-diodes facing the deposition material (Fig. 2).

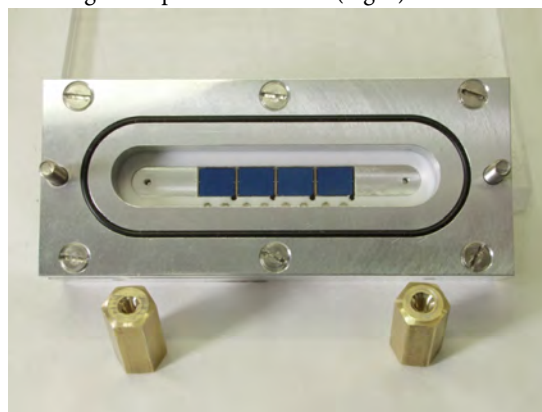


Fig. 2: Detection array (Photo: A. Zschau / G.Otto, GSI)

The CALLISTO set-up has been successfully used to produce and deposit OsO₄ and HsO₄ during the beamtime October/November 2002 [3]. The analysis of the data is still in progress and more information will be available soon.

References

- [1] V. Pershina *et al.*, J. Chem. Phys. **115** (2001), p. 792
- [2] C. Düllmann *et al.*, Nature, **418**, (2002) 859
- [3] A. von Zweidorf *et al.*, this annual report
- [4] A. von Zweidorf *et al.*, GSI Scientific Report 2001, p. 181
- [5] A. von Zweidorf *et al.*, GSI Scientific Report 1999, p. 236
- [6] A. von Zweidorf *et al.*, this annual report
- [7] Pictures are available at <http://www.callisto.ws>

First results of the CALLISTO-experiment: Evidence for the formation of a hassate(VIII)

A. von Zweidorf¹, R. Angert¹, W. Brüchle¹, S. Bürger², K. Eberhardt², R. Eichler^{1,3}, H. Hummrich², E. Jäger¹, R. Jera², H.-O. Kling², J. V. Kratz², U. Krille², B. Kuczewski², G. Langrock², G. Lehr², M. Mendel², A. Nähler², A. Peil², V. Pershina¹, U. Rieth², M. Schädel¹, B. Schausten¹, E. Schimpf¹, H.-J. Schött¹, E. Stiel¹, P. Thörle², N. Trautmann², K. Tsukada⁴, N. Wiehl², G. Wirth¹

¹Gesellschaft für Schwerionenforschung, Darmstadt, ²Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, ³now at PSI, Villigen, ⁴JAERI, Tokai

In October/November 2002, after an intensive optimization of many experimental parameters, the CALLISTO-project finally led to a hassium chemistry experiment [1] at the UNILAC. Since it has been predicted, that hassium forms a volatile tetroxide [2], which was recently confirmed by C. Düllmann et al. [3], we decided to investigate this compound of hassium.

For the very volatile OsO₄, it is known that it dissolves in strongly basic alkali hydroxide solutions thereby forming red, diamagnetic osmates(VIII) of stoichiometry [OsO₄(OH)₂]²⁻. In previous beamtimes, in which OsO₄ was produced in-situ directly behind the target [4], we demonstrated, that the volatile OsO₄ deposits effectively on NaOH surfaces from humid He gas.

This behaviour was used to design a continuously working system for the formation, transport, deposition and detection of OsO₄ and HsO₄ [1]. This system, which uses 4 computer-controlled valves and 4 detection arrays, each with 4 alpha-detectors [5], combines the advantages of a continuously operating system and adds the possibility to change the deposition material, a thin layer of NaOH on a plate of stainless steel, on a regular basis without interrupting the experiment. Changing the deposition material is necessary, as the deposition efficiency decreases with time [1].

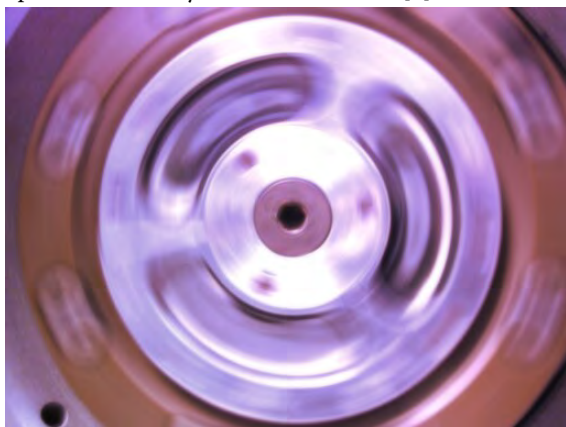


Fig. 1: Rotating target wheel (Photo: W. Brüchle)

A rotating target wheel (Fig. 1), containing two ²⁴⁸Cm-targets of 0.6 mg/cm² each and one ¹⁵²Gd-enriched-Gd-target, was irradiated with 1.18·10¹⁸ ²⁶Mg beam particles at 144-149 MeV. In the second part of the beamtime, the ¹⁵²Gd-target segment was replaced with a ²⁴⁸Cm/¹⁵²Gd-hybrid target to enhance the hassium production. This target wheel was irradiated with a total amount of 1.64·10¹⁸ particles at 142-150 MeV.

Os and Hs recoils, synthesized simultaneously, are stopped in a mixture of He and O₂ inside a recoil chamber especially designed for this purpose. This results in an in-situ formation of volatile oxides, which are carried out with the He-gas jet.

In our experiment, about 290 deposition plates were coated with NaOH and successfully used. The main part of the OsO₄ deposits in the first detection array. The distribution of the activity of OsO₄ in the detection system is shown in Fig. 2.

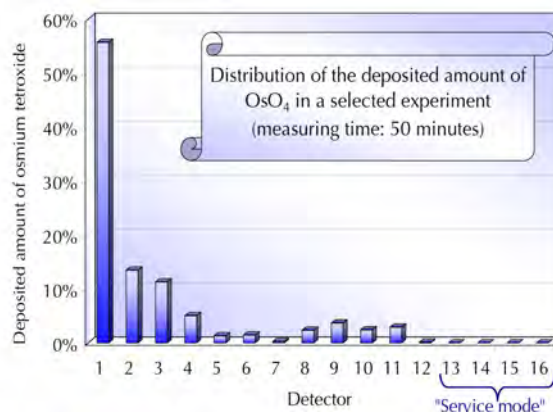
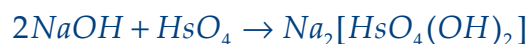


Fig. 2: Distribution of Os in the detection system

The data evaluation is in progress. A first and preliminary analysis shows α - α -decay chains and α -SF correlations which we tentatively attribute to the decay of Hs isotopes. For the first time, a chemical reaction has been performed with hassium tetroxide. Since the observed deposition of HsO₄ under the conditions of this CALLISTO set-up is only possible, if this volatile substance reacts with NaOH, we conclude, that HsO₄ reacted with NaOH. Since very similar properties for OsO₄ and HsO₄ can be expected [2], we suppose, that sodium dihydroxotetraoxohassate(VIII) was formed:



So, if the off-line analysis substantiates the above findings, for the first time in the history of element 108, a classical acid-base-reaction was successfully carried out one-atom-at-a-time using its tetroxide.

Besides it should be noted, that ^{34m}Cl has been produced as a byproduct in the target chamber. It was deposited on the alkaline surface too and was identified via γ -spectroscopy. Generally, the CALLISTO set-up may be able to investigate the chemistry of other volatile substances, which are able to react with reactive surfaces, too.

References

- [1] A. von Zweidorf *et al.*, this annual report
- [2] V. Pershina *et al.*, J. Chem. Phys. **115** (2001), p. 792
- [3] C. Düllmann *et al.*, Nature, 418, (2002) 859
- [4] A. von Zweidorf *et al.*, GSI Scientific Report 2001, p. 181
- [5] Pictures are available at <http://www.callisto.ws>

Vorbereitungen zu elektrochemischen Experimenten mit Polonium

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

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

Zur Vorbereitung von Versuchsreihen zur spontanen Elektrodeposition von ^{210}Po auf verschiedenen Elektrodenmaterialien muss zunächst das verwendete trägerfreie Isotop hergestellt und die Metalloberflächen gereinigt werden.

a. Herstellung von trägerfreiem Po-210

Nach Vorschriften von L.Herforth [1] und J. Korkisch [2] ist trägerfreies Polonium-210 mittels Ionenaustauschchromatographie am Reaktor bestrahltem, natürlichem Bismut herstellbar. Hierzu ist es nötig, die in der Literatur verwendeten Anionenaustauscher Amberlit XE98 oder Wofatit SbU, durch den vorhandenen Austauscher Biorad AG MP-1 (100-200mesh) zu ersetzen. Da sowohl die in der Literatur verwendeten, als auch der vorhandene Ionenaustauscher stark basische Eigenschaften aufweisen, wird die sonstige Vorschrift beibehalten.

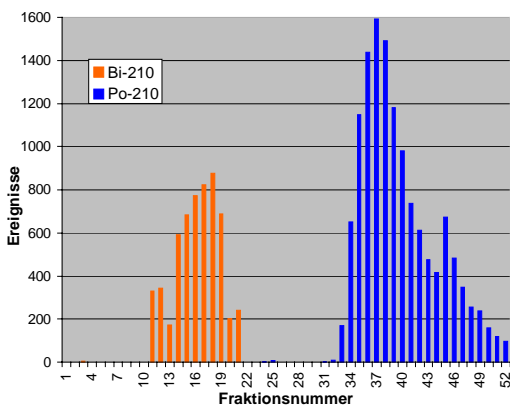


Abbildung 1: Trennung von ^{210}Bi und ^{210}Po .

Zuerst wird eine Probe natürliches Bismut (Bi-209) im Reaktor bestrahlt. Das gebildete ^{210}Bi zerfällt durch β^- -Zerfall mit $T_{1/2}=5\text{d}$ in das ebenfalls radioaktive ^{210}Po . Nach etwa $10 \cdot T_{1/2}$ ist die Sättigungsaktivität des ^{210}Po erreicht und die Aufarbeitung kann durchgeführt werden. Hierzu wird die Probe in HNO_3 (1:1) gelöst und anschließend mehrfach mit konz. HCl (12 mol/l) abgeraucht. Die erhaltene HCl -saure Lösung aus Bismut und Polonium wird auf die mit konz. HCl vorkonditionierte Anionenaustauschersäule ($d=13\text{mm}$, $h=50\text{mm}$) aufgebracht. In einem ersten Elutionsschritt wird mittels konz. HCl (100ml, Flussrate 1.5ml/min) die Bismutfraktion eluiert ($K_d \approx 30$) während das Polonium vom Austauscher zurückgehalten wird ($K_d > 10^3$). Im zweiten Schritt wird das Polonium mittels HNO_3 (1:1)

(300ml, Flussrate 1.5ml/min) von der Säule gespült. Zur Überprüfung der Trennleistung werden jeweils Fraktionen von 5ml gesammelt und mittels Flüssigszintillation untersucht. Abb. 1 zeigt den Verlauf der Aktivität von Bismut und Polonium in den einzelnen Fraktionen. Man sieht sehr gut, dass eine vollständige Trennung der beiden Elemente erreicht wird. Zur Verwendung des Poloniums in den elektrochemischen Untersuchungen, werden die entsprechenden Fraktionen vereinigt, eingedampft und im gewünschten Lösungsmittel aufgenommen.

b. Reinigung von Metallelektroden

Für die geplanten Versuche zur spontanen Elektrodeposition von Polonium sind saubere Metallelektroden erforderlich. Ein einfaches Verfahren zur Reinigung von Oberflächen stellt das Ausglühen in einer Wasserstoffatmosphäre dar. Hierzu werden die Oberflächen der benötigten Metallfolien zunächst mit Aceton von anhaftenden Fetten befreit. In einem zweiten Schritt erfolgt dann die Reduktion der oberflächlichen Oxidschichten durch thermische Behandlung im Argon/Wasserstoff-Strom (95:5). Nach ca. 2 Stunden bei 400°C erhält man eine extrem reine Oberfläche. Um eine mögliche Wasserstoffadsorption zu entfernen, wird während des Abkühlens der Elektroden kontinuierlich Argon übergeleitet. Als weitere Maßnahme zum Entfernen von Wasserstoffadsorptionen, kann eine leichte thermische Behandlung unter Vakuum abgeschlossen werden. Die so erhaltenen Elektroden (Abb.2) sind über mehrere Wochen ohne erkennbare Oberflächenveränderungen haltbar.

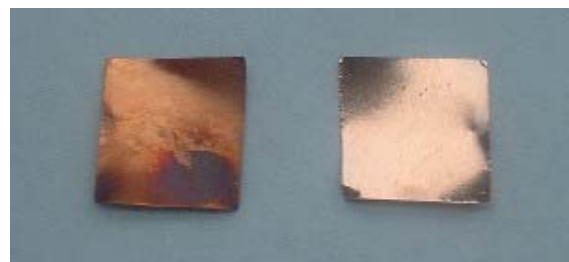


Abbildung 2: Cu-Elektroden vor und nach der Oberflächenbehandlung.

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

[2] J. Korkisch, *Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry*, Volume VI, CRC Press, Boca Raton (1989)

Elektrodeposition von Po-210 auf verschiedenen Elektrodenmaterialien

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

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

Mit einer Lösung von ^{210}Po in 0.1M HNO_3 wurde eine Versuchsreihe zur spontanen Elektrodeposition auf verschiedenen Elektrodenmaterialien durchgeführt. Diese Experimente sind die Fortführung entsprechender Versuche mit ^{207}Bi , die aufgrund von trägerhaltigen Aktivitäten zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt hatten [1].

Die ersten Experimente der Reihe wurden mit den Elektrodenmetallen Cu, Ag, Ti, Pd und Ni in Form 6x6mm großer Folien durchgeführt. Die Folien wurden zunächst wie in [2] beschrieben vorbehandelt. Die gereinigten Metallfolien wurden dann in die spezielle Elektrodepositionszelle eingebracht und mit 200 μl der ^{210}Po Lösung kontaktiert. Um den ^{210}Po -Ionen das Durchdringen der elektrolitischen Doppelschicht (Helmholtzschicht) zwischen Elektrolyt und Elektrodenoberfläche, die einen Elektronenaustausch an der Elektrode behindert, zu ermöglichen, wurde die Reaktion im Ultraschallbad und bei 70°C durchgeführt. Die bei den ersten Versuchen gewählte Reaktionszeit von 15min startet mit dem Einbringen der ^{210}Po Lösung und endet mit dem Herausnehmen der Elektrode aus der Zelle. Zum endgültigen Abbrechen der Reaktion, wird die Elektrode mit destilliertem Wasser gespült und anschließend getrocknet. Zur Bestimmung der abgeschiedenen Po-Aktivität wurden die Elektroden alpha-spektroskopisch vermessen. Als Referenzwert diente eine Probe von 20 μl Po-Lösung, die auf einem Tantalblech eingedampft wurde.

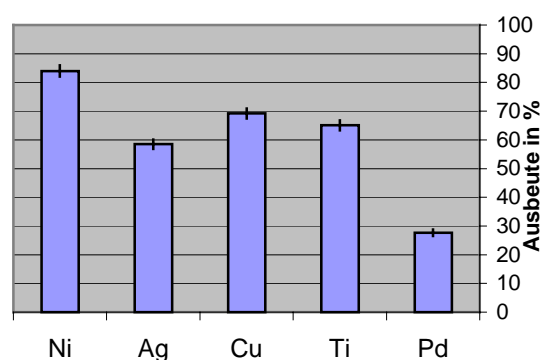


Abbildung 1: Abscheideausbeuten von Po-210 auf Metallfolien.

Die bei der Reaktionszeit von 15min für die Metalle Cu, Ag, Ti, Pd und Ni ermittelten Abscheideausbeuten sind in Abb. 1 dargestellt. Es fällt sofort auf, dass eine Abscheidung von

Polonium auf Palladium nur sehr schlecht stattfindet. Dies steht in direktem Widerspruch zu einer theoretischen Vorhersage von Eichler et al. [3]. Da die Theorie nur für Elektrodenbedeckungen von unter einer Monolage gilt, wurde mit den experimentellen Parametern (Elektrodenfläche, Aktivität im Elektrolyten) eine Abschätzung der Bedeckung vorgenommen. Die Rechnung ergibt eine Bedeckung von $7 \cdot 10^{-6}\%$ was dem Kriterium der Monolage entspricht.

Aufgrund der beobachteten positiven Abscheidungsmerkmale der Elektrodenmetalle Ni, Cu und Ag, wird mit diesen in weiteren Experimenten versucht, die Reaktionszeit drastisch zu reduzieren. Diese Reduktion ist für eine geplante Anwendung der Elektrodepositionstechnik in Experimenten mit super-schweren Elementen dringend erforderlich.

In einem ersten Schritt soll hierzu die Dielektrizitätskonstante des Elektrolyten reduziert werden. Durch diese Maßnahme soll ein weiterer Abbau bzw. ein Aufbrechen der Helmholtzschicht um die Elektrode erreicht werden. Geeignete Lösungsmittelgemische und ihre Dielektrizitätskonstanten [4] sind in Tabelle 1 aufgelistet. Dabei sind jeweils Werte für 5 verschiedene Massenanteile angegeben. Der Massenanteil entspricht dem Verhältnis aus der Masse des zugesetzten oder gelösten Stoffes und der gesamten Masse der Lösung oder des Gemisches.

Tabelle 1: Relative Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmittelgemischen in Einheiten von $1/\epsilon_0$ ($\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$)

Massenanteil in Wasser	0.0	0.2	0.5	0.7	1.0
Aceton	80.4	68.6	49.5	36.5	19.6
Ethanol	80.4	68.7	50.4	39.1	25.0
Dioxan	80.4	62.4	35.3	18.2	2.1

[1] U.Rieth et al., Institut für Kernchemie der Universität Mainz, *Jahresbericht 2001*, A12.

[2] U.Rieth et al., Institut für Kernchemie der Universität Mainz, *dieser Bericht*.

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

[4] C. Wohlfarth in Landolt-Börnstein, *Physical Chemistry*, 6.Teil: Static Dielectric Constants of Pure and Binary Liquid Mixtures, Ed.: O. Madelung, Springer-Verlag, Berlin (1991)

Herstellung eines Zr(²²⁸Th)-Stearat Emanierpräparates zur Gewinnung von ²¹²Pb

H. Hummrich, P. Thörle, U. Rieth, J.V. Kratz, N. Trautmann
 Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Für Experimente zur elektrochemischen Abscheidung von Pb an Metalloberflächen wurde bisher eine ²¹²Pb-Lösung eingesetzt, die durch Elution von einem mit ²²⁸Th beladenen Kationenaustauscher hergestellt wurde [1]. Zur Verbesserung der Reinheit sollte nun ²¹²Pb durch Einsatz der Emaniermethode gewonnen werden. Hierbei verwendet man ein Radon freisetzendes Präparat und sammelt das nach dem α -Zerfall des Radons gebildete Polonium an einer geeigneten Kathode. Von dieser können die trägerfreien Folgeprodukte mit Säure abgelöst werden.

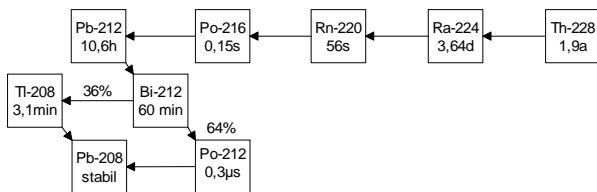


Abb. 1: Ausschnitt aus der Th-Zerfallsreihe

Hahn definiert das Emaniervermögen EV als den Anteil der in einem Feststoff gebildeten radioaktiven Rn-Atome, der aus diesem Feststoff entweicht [2]. Zur Messung des EV wird das Präparat in ein gasdichtes Behältnis eingebracht. Die nach dem Zerfall des Rn freigesetzten Folgeprodukte schlagen sich an den Gefäßwänden nieder. Nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts wird die Aktivität A1 des Behältnisses inklusive Präparat gemessen, anschließend wird das Präparat entnommen und die Aktivität A2 des leeren Behältnisses bestimmt. EV ist dann der Quotient von A1 und A2.

Als Ausgangsnuklid für ein Emanierpräparat ist das relativ langlebige ²²⁸Th geeignet. Das herzustellende Präparat sollte sowohl eine große chemische Mitfällausbeute für ²²⁸Th als auch ein hohes und über lange Zeit stabiles Emaniervermögen aufweisen. In der Vergangenheit wurden zur Herstellung von ²²⁰Rn-emanierenden Präparaten Hydroxid-Mitfällungen von ²²⁸Th an Eisen, „natürlichem Thorium“ oder auch an Zirkonium durchgeführt [2,3]. Für ²²⁶Ra-haltige Präparate wurden hoch emanierende Bariumsalze eingesetzt, insbesondere Palmitate und Stearate [4].

Daher wurden Mitfällversuche an Fe(OH)₃, Zr(OH)₄, sowie an Ba-Stearat und Zr-Stearat durchgeführt. Die eingesetzte Trägermenge betrug jeweils 1 mg. Die Hydroxid-Fällungen wurden mit Ammoniak durchgeführt, die Stearat-Fällungen mit einer heißen, alkalischen Na-Stearat-Lösung 0,2%. Anschließend wurde über 0,6 µm Membranfilter abgesaugt und gasdicht verpackt, um das Entweichen von ²²⁰Rn zu verhindern. In zeitlichen Abständen

wurden die nachgebildeten Tochteraktivitäten (²¹²Pb und ²⁰⁸Tl) γ -spektrometrisch gemessen. Mittels der Bateman-Gleichungen wurde dann auf die im Filter vorhandene ²²⁸Th-Aktivität zurückgerechnet und so die chemische Fällausbeute ermittelt. Für Fe(OH)₃, Zr(OH)₄, und Zr-Stearat wurden Werte von 85-100% erreicht, Ba-Stearat hingegen fällt nur ein Drittel der ²²⁸Th-Aktivität mit.

Von Metallhydroxid-Mitfällungen ist bekannt, dass auf Grund von Alterung unter Umständen eine Abnahme des Emaniervermögens auftreten kann. Daher wurde das Emaniervermögen von Fe(OH)₃, Zr(OH)₄, und Zr-Stearat, sowie von elektrolytisch an Titan abgeschiedenem ²²⁸Th untersucht. Hierbei zeigt sich über mehr als 200 Tage ein Emaniervermögen von 80-100% bei Fe(OH)₃, Zr(OH)₄, und Zr-Stearat, wobei auch eine Lagerung über Blaugel (d.h. 0% rel. Luftfeuchte) nach etwa 100 Tagen keinen negativen Einfluss hatte. Das Emaniervermögen des elektrolytisch abgeschiedenen ²²⁸Th beträgt hingegen nur rund 35%.

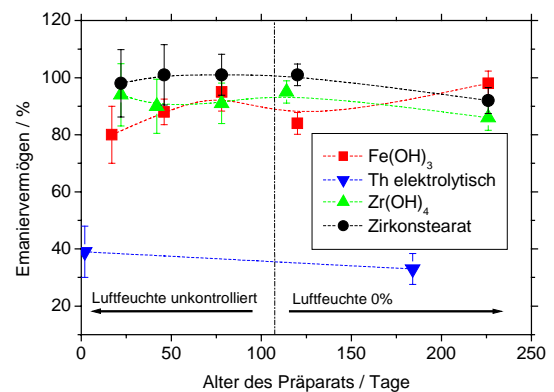


Abb. 2: Vergleich des Emaniervermögens verschiedener ²²⁸Th-Präparate im zeitlichen Verlauf

Auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse wurde ein Emanierpräparat mit 500 KBq ²²⁸Th auf der Basis von Zr-Stearat hergestellt und in einen Emanierapparat mit Pt-Sammelkathode eingebracht. Bei einer Spannung von 300 V und 72 Stunden Sammelzeit werden hier bis zu 55% der emanieren Aktivität abgeschieden. Die ²¹²Pb-Aktivität kann durch 15-minütiges Kochen mit halbkonzentrierter HNO₃ oder HCl zu 80-90% abgelöst werden.

- [1] H. Hummrich, Jahresbericht des Instituts für Kernchemie Mainz (2001)
- [2] O. Hahn, *Applied Radiochemistry*, Cornell University Press, New York (1936)
- [3] G. Graue, *Kolloidchem. Beihefte* 3 (1931)
- [4] F. Strassmann, *Z. physik. Chem.* B26, 362 (1934)

Bestimmung des kritischen Potentials der Pb-Abscheidung an einer Pt-Elektrode

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

Um die elektrochemische Abscheidung von Spuren von Metallionen auf Fremdelektroden und eine mögliche Anwendung zur Abtrennung superschwerer Elemente eingehender zu untersuchen, wurden Experimente unter kontrollierten Potenzialbedingungen durchgeführt. Das Potenzial an der Arbeitselektrode wird mit Hilfe eines Potentiostaten auf einem vorgegebenen Sollwert relativ zu einer Ag/AgCl-Referenzelektrode gehalten. Die Zählelektrode (Pt) dient dazu, Ströme abzuleiten und so eine Polarisierung der Referenzelektrode zu verhindern.

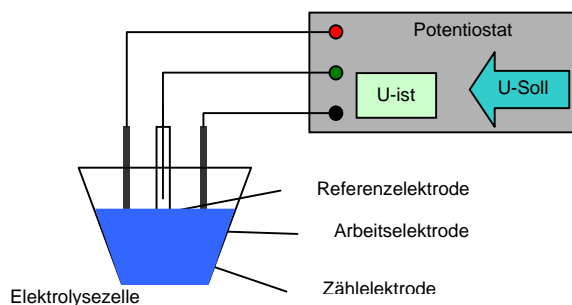


Abb. 1: Prinzip des potentiostatischen Regelkreises

Es wurde die Abscheidung von ^{212}Pb aus 20 ml 0,1 M HCl an einer Pt-Kathode untersucht. Die Fläche der Pt-Elektrode betrug 2 cm^2 , eine Durchmischung erfolgte durch Einleiten von Stickstoff.

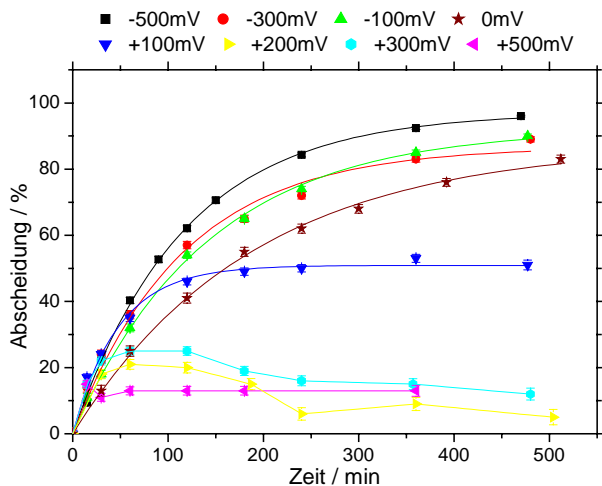


Abb. 2: Abscheidung als Funktion der Elektrolyse-dauer und des Elektrodenpotentials

Um den zeitlichen Verlauf der Abscheidung an der Kathode in-situ zu messen, verwendete Joliot bei Experimenten mit Po Proportionalzähler, die sich unmittelbar hinter der Elektrode befanden [1]. Da eine ^{212}Pb -Lösung immer auch durch Tochteraktivitäten verunreinigt ist, musste im vorliegenden Experiment anders vorgegangen werden. Es wurde die

Abnahme der ^{212}Pb -Aktivität in der Lösung während der Elektrolyse gemessen. Die Abscheideversuche wurden bei verschiedenen Elektrodenpotenzialen durchgeführt (Abb. 2). Da die Steigung der Kurven unterschiedlich ist, wird erst nach mehrstündiger Elektrolysedauer ein Zusammenhang zwischen Abscheidung und Potenzial sichtbar, eine zu kurze Experimentierdauer würde zu Fehlern führen. Die Kurven nähern sich einer maximalen Abscheidung, die nach Joliot [1] berechnet werden kann.

Die maximale Abscheidung als Funktion des Elektrodenpotentials (Abb. 3) liegt bei hohen Potenzialen bei wenigen Prozent, steigt dann sprunghaft an und nähert sich 100%. Das „kritische Potenzial“ kann durch Anlegen von Tangenten wie dargestellt, erhalten werden. In diesem Experiment wurde ein Wert von 190 mV (bezogen auf Ag/AgCl) ermittelt.

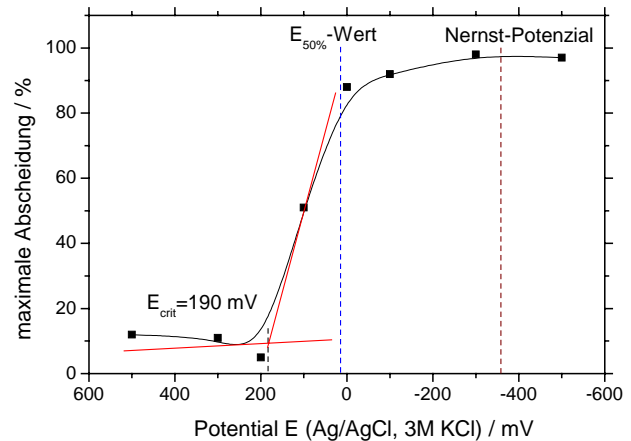


Abb.3: Bestimmung des kritischen Potentials für ^{212}Pb an Pt

Im Vergleich dazu kommen Ziv et al. für die Abscheidung von ^{212}Pb an Pt aus 1M HNO_3 zu einem kritisches Potenzial von 255 mV [2]. Eichler und Kratz errechnen aus physikalischen Konstanten einen $E_{50\%}$ -Wert von 10 mV für die Abscheidung von Pb an Pt [3].

In zukünftigen Experimenten werden durch Einsatz einer Micro-Bezugselektrode mit $450\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser Elektrolysen in sehr kleinen Volumina ($100\text{ }\mu\text{l}$) möglich, was zu einer starken Beschleunigung der Abscheidung führen sollte. Außerdem ist geplant, gemessene kritische Potentiale mit cyclovoltammetrischen Messungen von Unterpotenzialverschiebungen zu vergleichen.

[1] F. Joliot, J. Chim. Phys. **27**, 119 (1930)
 [2] D.M. Ziv, G.M. Sukhodolov, V.F. Fateev, L.I. Lastochin, Radiochemistry **8**, 182 (1966)
 [3] B. Eichler, J.V. Kratz, Radiochimica Acta **88**, 475 (2000)