

**Neuartige Verbindungsklassen
der Transactiniden am Beispiel der
Carbonyle und Metallocene
der leichteren Homologen**

Diplomarbeit

am

Institut für Kernchemie

zur Erlangung des Grades eines Diplomchemikers,
dem Fachbereiches Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Lorenz Niewisch

geboren am 14.04.1980

in Fürth (Bayern)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2009 bis April 2010 am Institut für Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter der Anleitung von Prof. Dr. Jens Volker Kratz und Prof. Dr. Christoph E. Düllmann durchgeführt.

“There is a theory which states that if ever anyone discovers exactly what the Universe is for and why it is here, it will instantly disappear and be replaced by something even more bizarre and inexplicable.

There is another theory which states that this has already happened.”

Douglas Adams:
The Restaurant at the End of the Universe

Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, Wege zur Synthese neuer Verbindungsklassen der Transactiniden, in diesem Fall metallorganischer Komplexverbindungen, zu finden.

Durch die neuen technischen Möglichkeiten, die z. B. durch den gasgefüllten Separator **TAS-CA** (Transactinide **S**eparator and **C**hemistry **A**pparatus) des GSI Helmholtzzentrums für Schwerionenforschung gegeben sind, scheint es nun erstmal möglich, auch metallorganische Verbindungen herzustellen.

Durch den Einsatz eines Separators erreicht man ein nahezu strahlungsfreies Umfeld in der Rückstoßkammer (**RTC**, **R**ecoil **T**ransfer **C**hamber), in welchem die Produktion dieser Verbindungen, trotz ihrer geringeren chemischen Stabilität als die bisher synthetisierter Produkte, möglich erscheint.

Als erste Kandidaten für derartige Reaktionen bieten sich die Carbonyl-Komplexe und die Metallocene an, da diese voraussichtlich in der Gasphase synthetisiert werden können, was eine schnelle Reaktion und einen einfachen Transport der Produkte zur Folge hat, so dass mit dieser Methode auch Isotope mit Halbwertszeiten im Bereich weniger Sekunden untersucht werden könnten.

Da die Carbonyl-Komplexe charakteristische Verbindungen der 6. Nebengruppe, sowie die Metallocene charakteristisch für die 8. Nebengruppe sind, besteht begründete Hoffnung, dass sich diese auch mit den schwersten Homologen dieser Gruppen, also Seaborgium (Sg) und Hassium (Hs), bilden lassen.

Um abzuklären, ob diese Art der Synthese in der Gasphase überhaupt funktionsfähig ist, wurde zunächst ein Experiment am **TRIGA**-Reaktor der Johannes Gutenberg-Universität Mainz durchgeführt. Hierzu wurde ein ^{249}Cf -Target im Strahlrohr A des TRIGA-Reaktors platziert. Dieses Target liefert hohe Ausbeuten der Spaltprodukte Molybdän (Mo) und Ruthenium (Ru). Da diese die niederen Homologen der später zu untersuchenden Transactiniden Seaborgium und Hassium sind, wurde dieses Target für die vorgesehenen Experimente ausgewählt.

Inhaltsverzeichnis

ZIELSETZUNG	3
INHALTSVERZEICHNIS	4
1 GRUNDLAGEN	6
1.1 Chemie der Transactiniden (TAN)	6
1.1.1. Seaborgium	10
1.1.2. Hassium.....	10
1.2 Metall-Carbonyl-Komplexe	11
1.3 Metallocene	12
1.4 Cyclopentadien	14
2 AUFBAU DES EXPERIMENTS	15
2.1 TRIGA-Reaktor Mainz und ²⁴⁹Cf-Target	17
2.2 Gasjet	19
2.3 Thermochromatographie	21
3 ABLAUF UND AUSWERTUNG DES EXPERIMENTS	22
3.1 Ablauf	22
3.2 Spaltprodukte	22
3.3 Transport in Abhängigkeit vom CO-Anteil des Gasjets	25
3.4 Druckabhängigkeit	27
3.5 Flussabhängigkeit	28
3.6 Langzeitmessung	29
3.7 Thermochromatographie	30
3.8 Zusammenfassung	32

4	VORBEREITUNG EINES EXPERIMENTS ZUR HERSTELLUNG VON METALLOCELEN	33
4.1	Aufbau.....	33
4.2	Destillation.....	36
5	AUSBLICK	38
	LITERATURVERZEICHNIS	39
	ANHANG	43
	DANKSAGUNG	47

Während die Actiniden größtenteils noch durch hohe Neutronenflüsse in Reaktoren produziert werden konnten, sind die Transactinide nur durch Schwerionenreaktionen an Beschleunigern, wie z. B. dem UNILAC der GSI in Darmstadt, zugänglich.

Wegen der geringen Produktionsraten, verursacht durch die niedrigen Wirkungsquerschnitte der benötigten Kernreaktionen (von 15 nbarn bei der Synthese von ^{257}Rf [Sch06] bis zu 31 fbarn für $^{278}113$ [Mor07]), und der niedrigen Halbwertszeiten (typische Halbwertszeiten von einigen Minuten bis zu wenigen Millisekunden) der Transactinide, stellen Experimente zur Untersuchung von deren chemischen Eigenschaften eine große Herausforderung dar.

Es ist eine sehr schnelle Durchführung der chemischen Experimente erforderlich, was dazu führt, dass nur einige wenige, einfache Reaktionen in Frage kommen, die einen schnellen Transport in einem Gasjet, eine schnelle Reaktion und evtl. schnelle Trennung der Produkte ermöglichen.

Die geringen Wirkungsquerschnitte der Schwerionenreaktionen führen dazu, dass die Bildung der Transactinide nur selten erfolgt, so dass jeweils nur ein einzelnes Atom für das Experiment zur Verfügung steht. Das hat zur Folge, dass das Massenwirkungsgesetz nicht zur Anwendung kommen kann, und man nur die Wahrscheinlichkeit, das Atom in einem bestimmten Zustand zu beobachten, betrachten kann [Gui90].

Besonders geeignet sind Chromatographie/Verteilungs-Experimente, da diese eine sehr schnelle Durchführung der Experimente erlauben.

Es kommen meist zwei verschiedene Arten der **Gaschromatographie** zur Anwendung.

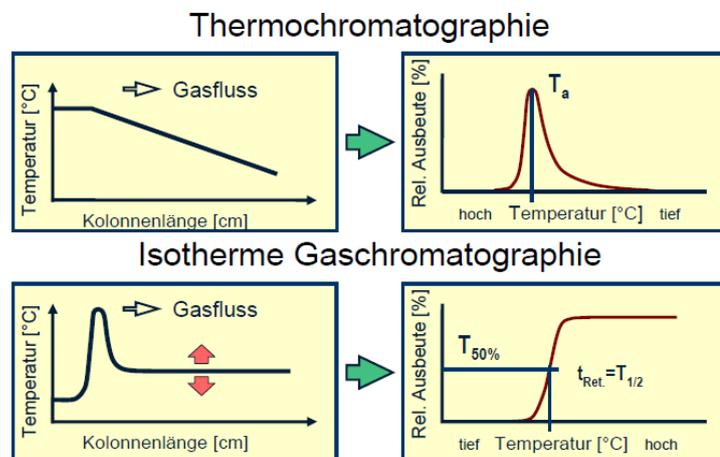


Abbildung 2: Prinzip von Thermochromatographie und isothermer Chromatographie

Quelle: Ch. E. Düllmann

Zum einen die **isotherme Gaschromatographie**. Hierbei befindet sich die gesamte Säule auf der gleichen Temperatur. Bei der Durchführung mehrerer Experimente, bei denen die Säule jeweils eine andere Temperatur hat, wird zunächst der maximale Transport bestimmt, dann die Temperatur, bei der die transportierte Aktivität die Hälfte des Maximalwerts beträgt. In diesem Fall entspricht die Retentionszeit auf der Säule der Halbwertszeit des transportierten Isotops. Ein Beispiel für eine Apparatur, bei der die isotherme Gaschromatographie angewandt

wurde, ist OLGA (**O**n-**L**ine **G**as chromatographic **A**pparatus) [Gäg91], mit der Experimente zur Chemie der Transactiniden von Rutherfordium bis zum Bohrium durchgeführt wurden [Tür02]. Hierbei handelt es sich um die bei Experimenten mit den superschweren Elementen am häufigsten eingesetzte Technik.

Die andere Variante ist die **Thermochromatographie**, bei der an die Chromatographiesäule ein Temperaturgradient angelegt wird. Der Gasjet strömt vom warmen zum kalten Ende der Säule. Es wird die Temperatur bestimmt, bei der sich der Großteil der Produkte abscheidet. Die Herausforderung bei dieser Technik ist, dass die Detektion der Produktzerfälle auf der gesamten Länge der Säule erfolgen muss (und nicht wie bei der isothermen Chromatographie mit nur einem Detektor am Ende der Säule). Für eine optimale Detektion muss die Säule selbst also vollständig aus Detektoren bestehen.

Das erste Experiment, bei dem diese Technik zum Einsatz kam, war das von U. Kirbach et al. durchgeführte Thermochromatographieexperiment mit dem CTS (**C**ryo **T**hermochromatographic **S**eparator) am BGS (**B**erkeley **G**as-filled **S**eparator). Dies war zugleich das erste Experiment, bei dem ein Chemieexperiment hinter einem Separator durchgeführt wurde [Kir02].

Weitere Beispiele für diese Technik sind die Detektoren COLD (**C**ryo **O**n-**L**ine **D**etector) [Dül02] und COMPACT (**C**ryo **O**n-line **M**ultidetector for **P**hysics **A**nd **C**hemistry of **T**ransactinides) [Dvo06].

Aus den Ergebnissen der Gaschromatographie lässt sich mittels **Monte-Carlo-Simulation** die Adsorptionenthalpie der Produkte auf der Chromatographiesäule bestimmen [Zva85]. Hierbei wird für die festen Parameter des Experiments (Druck, Gasfluss, Geometrie und Material der Säule) und für verschiedene Adsorptionenthalpien das Verhalten eines einzelnen Atoms simuliert und die Adsorptionenthalpie durch Anpassung an die experimentellen Daten bestimmt.

Aus dem mikroskopischen Wert der Adsorptionenthalpie lässt sich dann über einen empirischen Zusammenhang die makroskopische Größe der Sublimationenthalpie und damit die Flüchtigkeit bestimmen [Tür99].

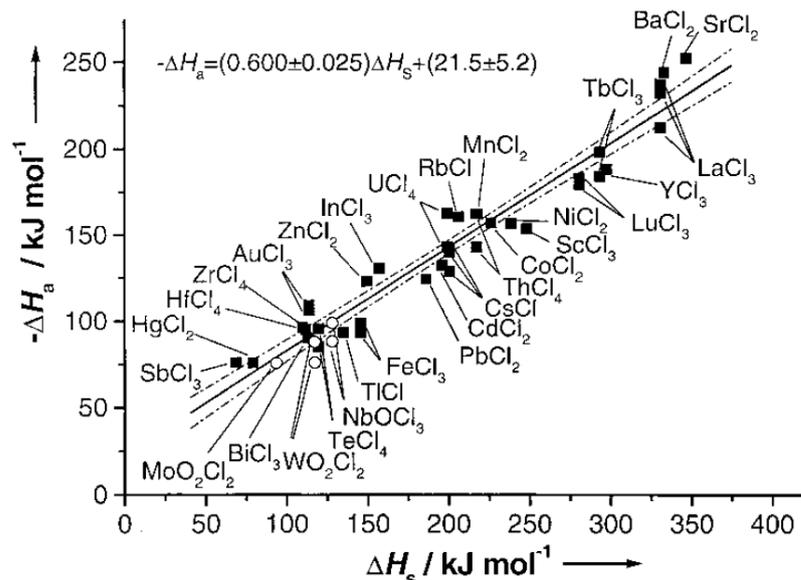


Abbildung 3: Empirischer Zusammenhang zwischen der makroskopischen Sublimationsenthalpie ΔH_s und der Adsorptionsenthalpie ΔH_a einzelner Moleküle (■: Chloride, ○: Oxychloride) auf einer Quarzoberfläche. [Tür99]

Bisher wurden bei vielen Experimenten die Verdampfungsrestkerne direkt hinter dem Target thermalisiert, wo aufgrund des durch den Projektilstrahl erzeugten Plasmas nur die Bildung von sehr stabilen Verbindungen, wie z.B. Oxiden, möglich und außerdem die Detektion der gesuchten Produkte erschwert war. Bei anderen Experimenten wurden die Produkte der Reaktion mit einem Cluster-Gasjet zugeführt, auch hier bestand jedoch das Problem eines hohen Untergrundes durch unerwünschte Nuklide.

Mit den jetzt zur Verfügung stehenden **Vorseparatoren**, wie BGS (**Berkeley Gas-filled Separator**) [Kir02], GARIS (**GA**s-filled **Recoil Ion Separator**, RIKEN) [Hab07], DGFRS (**Dubna Gas-Filled Recoil Separator**) [Wit10] und TASCA (**TransActinide Separator and Chemistry Apparatus**, GSI) [Dül08a] [Eve08b] [Sch07], ergibt sich erstmals die Möglichkeit den Projektilstrahl und den Großteil der Nuklide, die nicht untersucht werden sollen, abzutrennen. Die dadurch gegebenen Bedingungen erlauben es jetzt auch weniger stabile Verbindungen, wie etwa metallorganische Komplex-Verbindungen, herzustellen.

Hierfür bieten sich die 6. und 8. Gruppe des Periodensystems an, da diese mit den Metall-Carbonyl-Komplexen bzw. den Metallocenen stabile und relativ einfach zu synthetisierende metallorganische Verbindungen aufweisen.

Da die Zugehörigkeit der Transactinide Seaborgium und Hassium zur 6. bzw. 8. Gruppe in vorangegangenen Experimenten bereits bestätigt werden konnte, wird erwartet, dass diese wie ihre leichteren Homologen auch die oben genannten metallorganischen Verbindungen bilden.

1.1.1. Seaborgium

Das erste Isotop des Elements Seaborgium wurde 1974 in Berkeley synthetisiert [Ghi74]. Hierbei handelt es sich um das Isotop ^{263}Sg , das aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit ($t_{1/2} = 0,9 \text{ s}$) kaum für Chemieexperimente geeignet ist. Erst ca. zwanzig Jahre später stand mit ^{265}Sg ein Isotop zur Verfügung, das mit den Halbwertszeiten seiner beiden Zustände von 8,9 bzw. 16,2 s, Experimente zur Chemie des Seaborgiums erlaubte [Dül08b].

In den 90er Jahren wurden bei der GSI in Darmstadt und in Dubna bereits einige Chemie-Experimente durchgeführt.

In einem Flüssigphasen-Experiment konnten hier die Oxyfluoride $[\text{SgO}_2\text{F}_3]^-$ und SgO_2F_2 , sowie $[\text{Sg}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^+$ hergestellt, und ein Trend der Hydrolyse ($\text{Mo} > \text{W} > \text{Sg}$) bestimmt werden [Sch97].

Gaschromatographische Experimente ermöglichten die Beobachtung des Oxychlorids SgO_2Cl_2 und die Bestimmung von dessen Adsorptionsenthalpie durch Monte-Carlo-Simulation. Dabei konnte folgende Flüchtigkeitssequenz bestimmt werden: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 > \text{WO}_2\text{Cl}_2 \sim \text{SgO}_2\text{Cl}_2$. Auch das Oxyhydroxid $\text{SgO}_2(\text{OH})_2$ konnte synthetisiert werden [Hüb01].

Seaborgium verhielt sich somit wie ein typisches Mitglied der 6. Gruppe.

1.1.2. Hassium

Hassium wurde erstmals 1984 bei der GSI in Darmstadt mit der Reaktion $^{208}\text{Pb}(^{58}\text{Fe}, 1n)^{265}\text{Hs}$ hergestellt [Mün84]. Die kurze Halbwertszeit des Isotops ^{265}Hs von 1,5 ms ermöglichte allerdings noch keine Experimente zur Chemie des Hassium. Diese wurden erst mit der Entdeckung der langlebigen Isotope ^{269}Hs und ^{270}Hs möglich [Dvo06].

Bei dem ersten Chemieexperiment, das 2001 bei der GSI stattfand, konnte HsO_4 hergestellt und thermochromatographisch untersucht werden. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Flüchtigkeit des HsO_4 entgegen den Erwartungen geringer war, als die des Homologen OsO_4 [Dül02].

Bei einem weiteren Experiment konnte durch Abscheidung des Hassiumtetroxids auf NaOH das Natriumhassat $\text{Na}_2[\text{HsO}_4(\text{OH})_2]$ erzeugt werden [Zwe04].

In diesen Experimenten zeigte sich eine enge chemische Verwandtschaft des Hassiums mit seinem leichteren Homologen Osmium. Die Einordnung in die 8. Gruppe des Periodensystems konnte also bestätigt werden.

Da somit gezeigt werden konnte, dass sich die Elemente Seaborgium und Hassium in die zugehörigen Gruppen des Periodensystems einordnen lassen, liegt es nahe, mit diesen auch andere für die Gruppen typische Verbindungen zu synthetisieren.

Für die 6. Gruppe sind die Carbonyle, für die 8. Gruppe die Metallocene, eine bedeutende Verbindungsklasse. Es bietet sich somit an, Seaborgium-Carbonyl-Komplexe sowie Hassocen zu untersuchen.

Hierfür soll nun ein geeignetes Online-System entwickelt und mit den leichteren Homologen erprobt werden.

1.2 Metall-Carbonyl-Komplexe

Für fast alle Übergangsmetalle sind Carbonyl-Komplexe bekannt. Hierbei bindet das Kohlenstoffmonoxid-Molekül mit dem freien Elektronenpaar des Kohlenstoffs an das zentrale Metallatom und bildet eine starke σ -Donor- π -Akzeptor-Bindung aus. Im Allgemeinen wird dabei die 18-Elektronen-Regel erfüllt, d.h. die Summe der Valenzelektronen des Metallatoms und der Bindungselektronen beträgt 18. Derartige Komplex-Verbindungen besitzen eine besonders hohe Stabilität. Die Metalle der 6. Gruppe bilden somit Hexacarbonyl-Komplexe, während Metalle der 8. Gruppe Pentacarbonyle bilden. Metalle mit ungerader Zahl von Valenzelektronen neigen zur Bildung mehrkerniger Komplexe, um ebenfalls die 18-Elektronen-Regel erfüllen zu können. Eine der wenigen Ausnahmen ist das Vanadiumhexacarbonyl mit nur 17 Elektronen [Huh95].

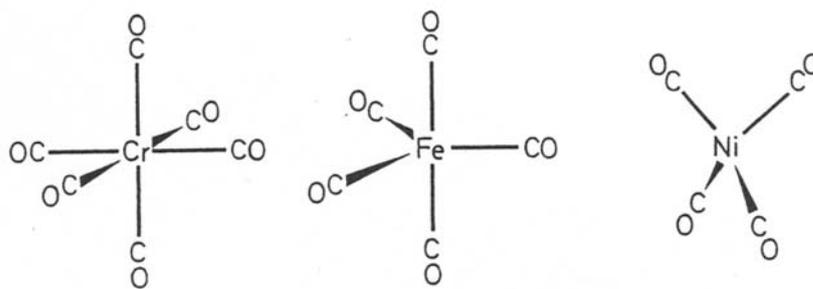


Abbildung 4: Struktur von Carbonylen mit Koordinationszahl 6, 5 und 4 [Huh95]

In einer Periode nehmen im Regelfall die Stabilität der einkernigen Komplexe ab und die Stabilität der mehrkernigen Komplexe, aufgrund der stärkeren Metall-Metall-Bindung, zu. Bei Ru und Os sind z. B. Dreikernkomplexe die beständigsten Verbindungen.

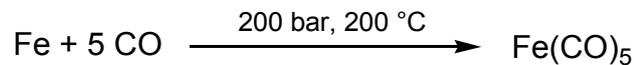
Trotz der genannten Unterschiede sind die Eigenschaften der Verbindungen in einer Periode ähnlicher als bei anderen Koordinationsverbindungen.

Tabelle 1: Eigenschaften einiger einkerniger Carbonyl-Komplexe

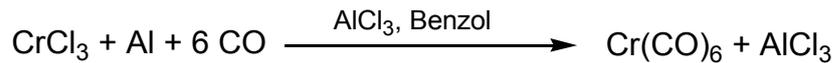
Verbindung	Geometrie	Sublimations-enthalpie $\Delta_{\text{sub}}H_m$ /kJmol ⁻¹	Schmelz-punkt /°C	Siedepunkt /°C	Dampfdruck (20°C) /mbar	Dichte /g*cm ⁻³
Cr(CO) ₆	oktaedrisch	65,7 – 72,0	150	Zersetzung	0,35	1,77
Mo(CO) ₆	oktaedrisch	68,2 – 77,7	Zersetzung		0,13	1,96
W(CO) ₆	oktaedrisch	69,7 – 78,9	169 – 171	175	1,4 (67 °C)	2,65
Fe(CO) ₅	trigonal-bipyramidal	-	-21	105	31	1,45
Ru(CO) ₅	trigonal-bipyramidal	-	-22	<i>instabil, bildet Ru₃(CO)₁₂</i>		
Os(CO) ₅	trigonal-bipyramidal	-	<i>sehr instabil, bildet Os₃(CO)₁₂</i>			
Ni(CO) ₄	tetraedrisch	41,6	-25	43	425	1,32

Quellen: [Bla37], [Chi02], [Els03], [GES10], [Huh95], [Mer01]

Die Darstellung der Carbonyl-Komplexe kann in einigen Fällen direkt aus fein verteiltem Metall und Kohlenstoffmonoxid erfolgen:



Meist muss jedoch das Metall aus einer seiner Verbindungen in Gegenwart von Kohlenstoffmonoxid reduziert werden:



In dem in dieser Arbeit beschriebenen Experiment wurde allerdings ein völlig anderer Weg zur Synthese gewählt. Da die Spaltprodukte hohe Energien besitzen und außerdem monoatomar vorliegen konnte die Reaktion in der Gasphase bei Raumtemperatur und einem Druck von ca. 1400 mbar durchgeführt werden.

Versuche zur Synthese von Carbonylen aus Spaltprodukten wurden auch von F. Baumgärtner et al. durchgeführt. Dabei wurde wiederum ein anderer Ansatz als in dem hier beschriebenen Experiment gewählt. In einer Mischung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und U_3O_8 konnte durch Stoßsubstitution nach Bestrahlung mit thermischen Neutronen $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$ gebildet werden [Bau61b], [Bau61c], [Bau61d].

1.3 Metallocene

Metallocene sind Sandwichverbindungen, bei denen das zentrale Metallatom von zwei aromatischen Ringen, in der Regel Cyclopentadienylanionen, umgeben ist. Hier sollen nun hauptsächlich die Komplexe der Form $\text{M}(\text{Cp})_2$ betrachtet werden. Die 6 π -Elektronen des aromatischen Cyclopentadienyl-Anions binden gleichmäßig an das Metallatom; weil 5 Kohlenstoffatome beteiligt sind, wird dies als η^5 -Haptizität bezeichnet [Huh95].



In der Regel erfüllen die Metallocene die 18-Elektronen-Regel, es gibt hier aber mehrere Ausnahmen. Der Grund liegt in fünf nahe beieinander liegenden Energieniveaus, durch die diese Abweichungen von der Regel energetisch nur schwach beungünstigt sind.

Tabelle 2: Eigenschaften einiger Metallocene

Verbindung	Sublimationsenthalpie $\Delta_{\text{sub}}H_m/\text{kJmol}^{-1}$	Schmelzpunkt /°C
Fe(Cp) ₂	64,6 – 84,0	173 - 174
Ru(Cp) ₂	76,2 – 82,7	
Os(Cp) ₂	72,9 – 80,5	
V(Cp) ₂	57,4 – 58,6	167 - 168
Mn(Cp) ₂	72,4 – 75,7	172 - 173
Cr(Cp) ₂	62,8 – 71,0	172 - 173
Co(Cp) ₂	70,3 – 72,1	173 - 174
Ni(Cp) ₂	70,2 – 72,4	173 - 174

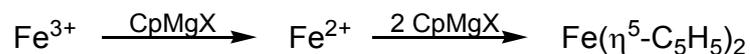
Quellen: [Chi02], [Els03], [GES10], [Huh95], [Mer01]

Tabelle 3: Struktur der Metallocene der 8. Gruppe

	Geometrie	Abstand M-Cp /Å	Abstand M-C /Å	Abstand C-C /Å	Abstand C-H /Å
Fe(Cp) ₂	D _{5d} /D _{5h} (gas)	1,660	2,064	1,44	1,10
Ru(Cp) ₂	D _{5h}	1,816	2,191	1,43	1,08
Os(Cp) ₂	D _{5h}	1,82	2,19	1,454	1,08

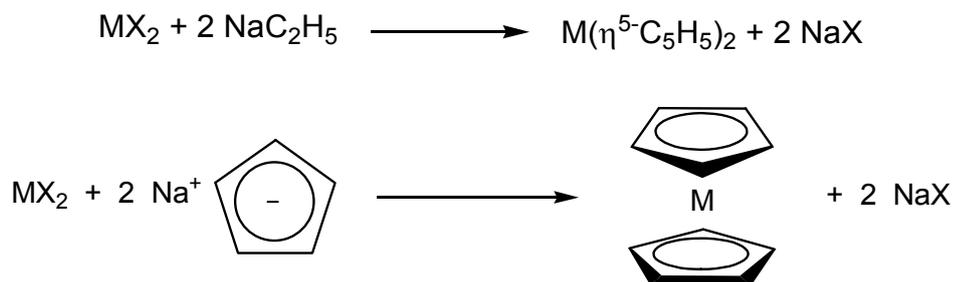
Quellen: [Haa75], [Haa79] (Fe); [Sei80] (Ru); [Boe86] (Os)

Die erste Darstellung eines Metallocens, des Ferrocens, gelang in der Reaktion:



Hierbei wird das Eisen (III) zunächst von der Grignard-Verbindung reduziert bevor das Ferrocen gebildet wird.

Die gebräuchlichste Variante zur Synthese von Ferrocen und anderen Metallocenen ist aber die Verwendung von Natriumcyclopentadienid und Metallhalogeniden:



Das Ferrocen als stabilstes der Metallocene kann auch bei hohen Temperaturen direkt aus Cyclopentadien und elementarem Eisen hergestellt werden. Diese Methode ist für die anderen, weniger stabilen Metallocene aber nicht anwendbar [Huh95].

Auch hierzu wurden von F. Baumgärtner et al. Experimente mit Spaltprodukten durchgeführt. Es wurde Ferrocen mit U₃O₈ vermischt und mit thermischen Neutronen bestrahlt. Hierbei wurde durch Stoßsubstitution trägerfreies Ruthenocen gebildet [Bau61a].

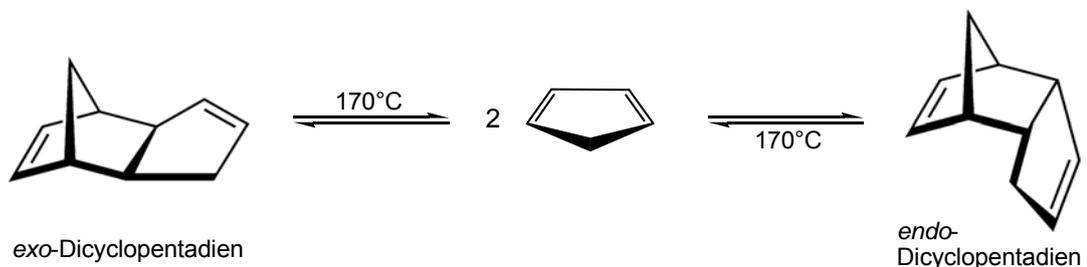
Eine umfassende Übersicht zu Eigenschaften und Chemie der Metallocene bietet [Lon98].

Das geplante Experiment sieht hier, wie bei dem mit CO durchgeführten Experiment, die Reaktion von energiereichen Atomen der Spaltprodukte mit Cyclopentadien in der Gasphase bei Raumtemperatur und Normaldruck vor.

1.4 Cyclopentadien

Das für die Herstellung der Metallocene benötigte Cyclopentadien liegt unter Normalbedingungen in seiner dimeren Form, dem Dicyclopentadien, vor. Dicyclopentadien besitzt zwei stereoisomere Formen: *exo*- und *endo*-Dicyclopentadien.

Hierbei besteht ein Gleichgewicht zwischen der Dimerisierung (Diels-Alder-Reaktion) [Ald33] und der Spaltung (Retro-Diels-Alder-Reaktion).



Bei höheren Temperaturen liegt das Gleichgewicht auf Seiten des Monomeren. Durch reaktive Destillation, bei der das Monomere abdestilliert und somit die erneute Dimerisierung verhindert wird kann reines Cyclopentadien erhalten werden [Cai09].

Reines Cyclopentadien dimerisiert bei 25°C mit einem Geschwindigkeitskoeffizienten von $k = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ [Sch48]. Eine Lagerung ist somit nur bei niedrigen Temperaturen möglich.

Tabelle 4: Eigenschaften von Cyclopentadien und Dicyclopentadien

	Cyclopentadien	Dicyclopentadien
Molare Masse	66,10 g/mol	132,20 g/mol
Dichte	0,80 g/cm ³	0,94 g/cm ³
Schmelzpunkt	-97 °C	11-13 °C (technisch)
Siedepunkt	40 °C	166 °C (Zersetzung)
Dampfdruck	479 mbar	3 mbar

Quelle: [GES10]

Von T. H. Bates wurden Untersuchungen zur Polymerisation von Cyclopentadien in Strahlungsfeldern durchgeführt [Bat63]. Diese lassen den geplanten Einsatz von Cyclopentadien im TRIGA-Reaktor als unkritisch erscheinen.

2 Aufbau des Experiments

Mit dem hier beschriebenen Versuchsaufbau wurde ein Experiment zur Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit Spaltprodukten durchgeführt. Ein weiteres Experiment mit dem gleichen Aufbau zur Reaktion von Cyclopentadien mit Spaltprodukten ist in Planung.

Der Aufbau des Experiments ist in Abbildung 5 dargestellt.

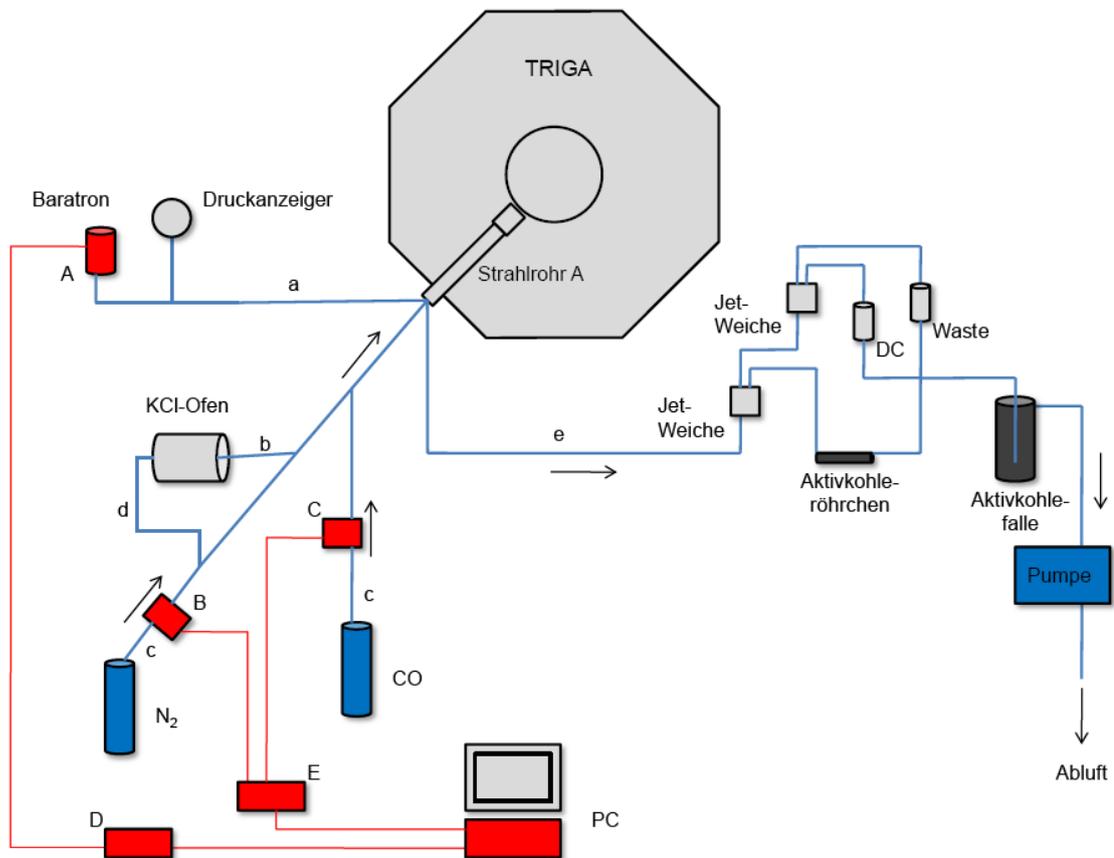


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Gasjet-Systems

- A Baratron MKS Typ 627D23MBC1B
- B Gasflussregler MKS Typ 1179AX23CM1BV – 2000 sccm N₂
- C Gasflussregler MKS Typ 1179B52CM1BV – 500 sccm He
- D Drosselventilregler MKS Typ 651C-D2S1N
- E Betriebsgerät MKS Typ PR4000-F2V2

- a PE-Schlauch, AD 8 mm, Länge 5 m
- b PE-Schlauch, AD 9 mm, Länge 7 m
- c PTFE-Schlauch, AD 6 mm, Länge 3 m
- d PE-Schlauch, AD 6 mm, Länge 2 m
- e PE-Schlauch, Kapillare, ID 0,8 mm, Länge ~10 m

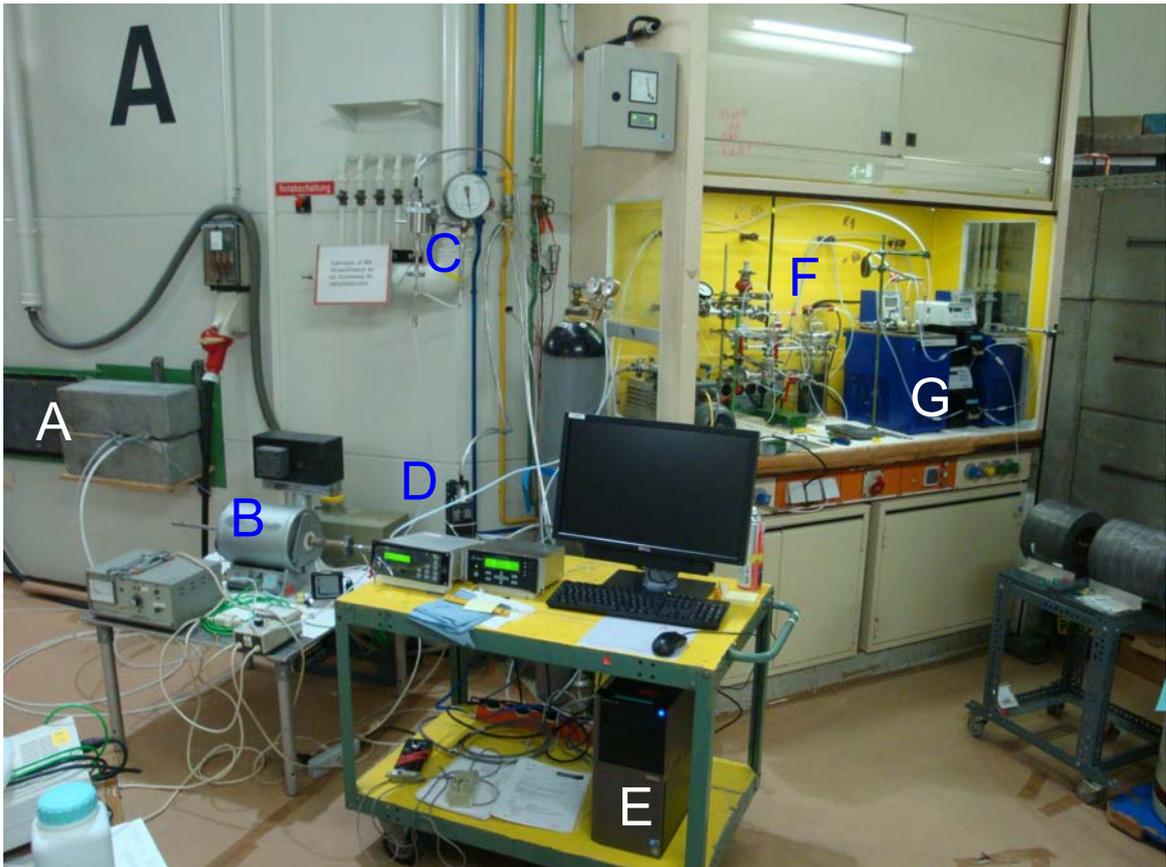


Abbildung 6: Gesamtansicht des Experiments am TRIGA-Reaktor
 A: Strahlrohr A, B: KCl-Cluster-Ofen, C: Baratron und Druckanzeiger, D: Massenflussregler, E: Steuer-PC,
 F: Gasjet-Regelung, G: Testweise aufgebautes Experiment zur Synthese von Metallocenen

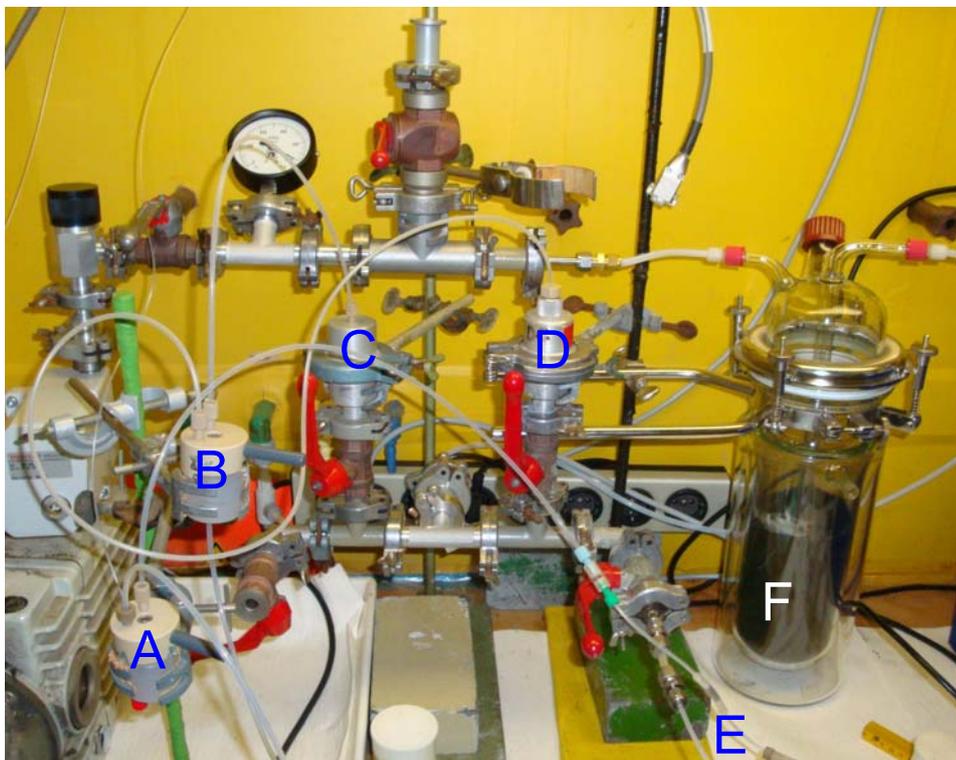


Abbildung 7: Gasjet-Regelung
 A: Jet-Weiche I, B: Jet-Weiche II, C: Waste, D: Direct Catch, E: Aktivkohleröhrchen, F: Aktivkohlefall

2.1 TRIGA-Reaktor Mainz und ^{249}Cf -Target

Die Auswahl des Targets erfolgte über den Vergleich der Spaltausbeuten der zur Verfügung stehenden Targets (^{235}U , ^{239}Pu und ^{249}Cf). Für die in diesem Experiment benötigten Spaltprodukte, Molybdän zur Untersuchung der Bildung von Carbonyl-Komplexen, sowie Ruthenium für die Bildung von Ruthenocen, ist ^{249}Cf am besten geeignet. ^{239}Pu und ^{249}Cf erzielen für die Molybdän-Isotope etwa gleiche Ausbeuten, bei den Ruthenium-Isotopen weist ^{239}Pu gegenüber ^{249}Cf jedoch eine um fast eine Größenordnung niedrigere Ausbeute auf. ^{235}U ist als Target weniger geeignet, da es deutlich geringere Ausbeuten liefert. (Siehe Anhang 1 und 2)

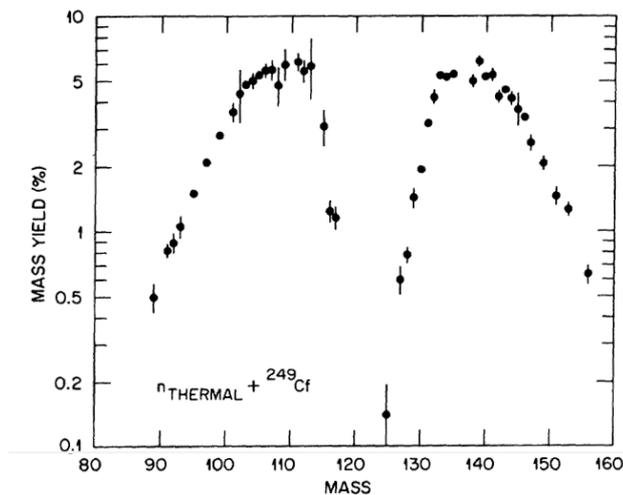


Abbildung 8: Massenverteilung der Produkte der Spaltung von ^{249}Cf mit thermischen Neutronen [Dic81]

Das Target, das $350\ \mu\text{g}$ ^{249}Cf auf einem Titan-Backing enthält, wurde in der Targetkammer an der Spitze von Strahlrohr A montiert, und somit in der unmittelbaren Nähe des Reaktorkerns bestrahlt. Um das Target vor Beschädigung durch den Gasjet zu schützen und um die schwereren Spaltfragmente zurückzuhalten, wurde dieses mit einer Aluminium-Folie (Dicke $15\ \mu\text{m}$) abgedeckt.

In der Targetkammer wird das Target von hinten mit dem Transport- bzw. Reaktivgas umströmt und die Produkte durch eine Kapillare aus der Kammer transportiert.

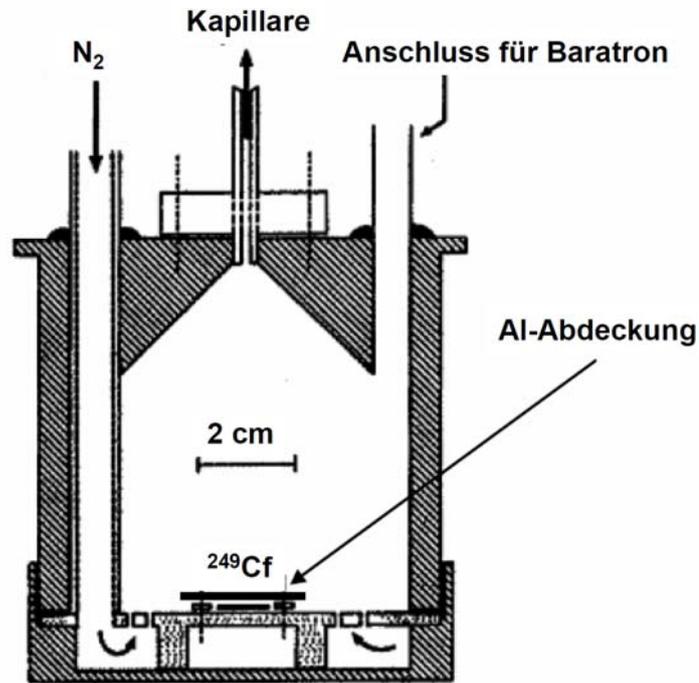


Abbildung 9: Schema der Targetkammer [Hum06]

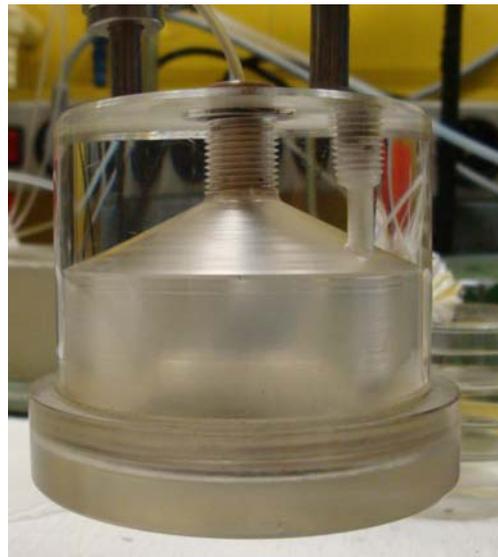


Abbildung 10: Modell der Targetkammer

Die Experimente wurden am TRIGA-Reaktor des Instituts für Kernchemie durchgeführt, wobei dieser sowohl im Dauer- also auch im Pulsbetrieb eingesetzt wurde.

Im Dauerbetrieb bei 100 kW beträgt der thermische Neutronenfluss an der Spitze von Strahlrohr A, wo die Bestrahlung des Targets erfolgte, $9,8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Der Pulsbetrieb wurde fast ausschließlich mit 2,0 \$ Pulsen durchgeführt. Bei einem 2,0 \$ Puls beträgt die Spitzenleistung 250 MW und die Pulsdauer 30 ms [TRIGA89].

2.2 Gasjet

Zum Transport der Spaltprodukte aus dem Reaktor wurde ein computergesteuertes Gasjet-System aufgebaut, das zwei Betriebsvarianten besitzt.

Zum einen ist dies der N₂-KCl-Cluster-Jet, der zur Bestimmung von Absolutwerten aus dem an Cluster gebundenen Transport der Spaltfragmente dient.

Die andere Betriebsvariante ist ein N₂-CO-Jet ohne Aerosolteilchen, bei dem das Mischungsverhältnis von Stickstoff und Kohlenstoffmonoxid variiert werden kann.

Die Regelung des Gasjets erfolgte über zwei Massenflussregler (MKS Typ 1179AX23CM1BV – 2000 sccm N₂ und Typ 1179B52CM1BV – 500 sccm He), die vom Computer aus mit LabVIEW gesteuert wurden.

Der aus der Targetkammer kommende Gasjet konnte über zwei Jet-Weichen in die jeweils benötigten Positionen geleitet werden. Dies ist zum einen die Position, in der auf einem Glasfaserfilter ein „direct catch“ mit dem N₂-KCl-Cluster-Jet gesammelt werden konnte, um Absolutwerte zu messen, zum anderen die Position, in der für die meisten Messungen ein Aktivkohleröhrchen angebracht wurde. Wenn keine Messungen erfolgten, wurde der Jet in die „waste“-Position geleitet. Die mit dem Jet transportierte Aktivität wurde dann auf einem Glasfaserfilter zurückgehalten.

Bevor das Transportgas in die Pumpe gelangte wurde der Jet durch eine Aktivkohlefaller geleitet um weitere, eventuell verbliebene Spaltprodukte abzutrennen. Die Aktivkohlefaller bestand aus einer mit Aktivkohle befüllten Waschflasche.

Für den Einsatz im Reaktor wurden, anders als ursprünglich geplant, PE-Schläuche verwendet. Die eigentlich vorgesehenen chemisch inerten PTFE-Schläuche erwiesen sich bei einer Testbestrahlung als ungeeignet. Nach einer 6-stündigen Bestrahlung im Karussell des TRIGA-Reaktors bei 100 kW, was einer Bestrahlungszeit in Strahlrohr A von etwa 90 Stunden entspricht, war die PTFE-Probe so brüchig geworden, dass sie sich leicht von Hand zerstören lies. Dadurch wäre die Gefahr von Undichtigkeiten während der Strahlzeit zu groß geworden. Auf den Einsatz von PTFE-Schläuchen wurde deshalb verzichtet.

Für den Gasjet wurden folgende Gase verwendet:

Kohlenstoffmonoxid 2.0 (Linde und Westfalen), 99% CO

Stickstoff 4.8 (Westfalen), 99,998% N₂

Zum Betrieb des Gasjets mit KCl-Clustern wurde der N₂-Strom in einem Ofen über ein auf 680°C erhitztes Schiffchen mit Kaliumchlorid geleitet.

Diese Temperatur erwies sich allerdings als zu hoch und führte zur Verunreinigung des Gasjet-Systems mit KCl. Um dies zu vermeiden sollte der Ofen in Zukunft mit nicht mehr als 650°C betrieben werden.

Die in der Targetkammer gebildeten Produkte wurden in mit Aktivkohle gefüllten Röhrcchen gesammelt.

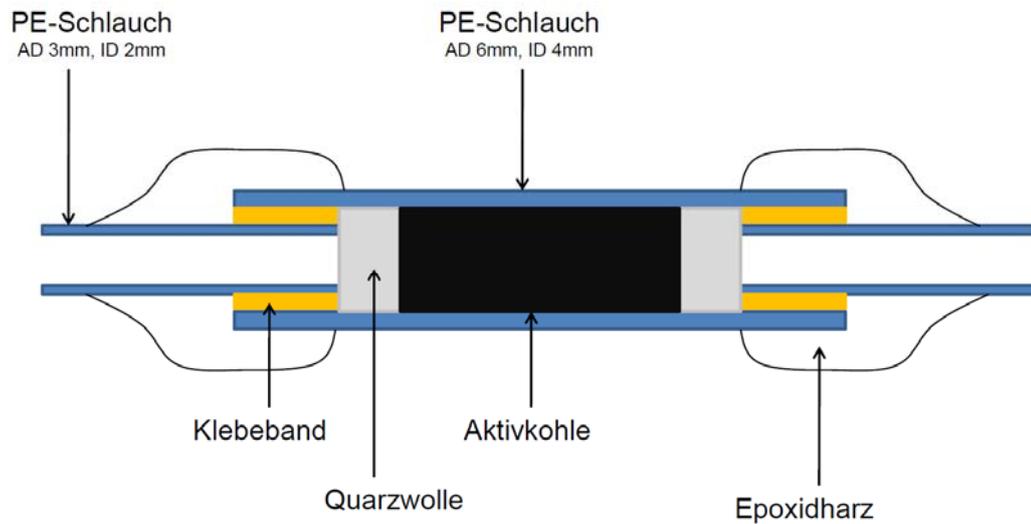


Abbildung 11: Aufbau des Aktivkohleröhrchens



Abbildung 12: Aktivkohleröhrchen
(Die Seitenlänge eines Kästchens beträgt 5 mm.)

Die Aktivkohle-Röhrchen bestanden aus ineinander geschobenen PE-Schläuchen mit unterschiedlichen Durchmessern (Äußerer Schlauch: AD 6 mm, ID 4 mm; Innerer Schlauch: AD 3 mm, ID 2 mm), die mit Klebeband und Epoxidharzkleber fixiert wurden. Die Aktivkohle (~100 mg, Korngröße 20-40 mesh) im Inneren wurde jeweils mit Quarzwolle fixiert.

Die Messung der Proben erfolgte mit dem Gamma-Detektor MOPS 47 (EG&G ORTEC GEM-50195-S, Betriebsspannung 3800 V pos, Nachweiswahrscheinlichkeit 53,5%, Auflösung: ^{57}Co 747 eV, ^{60}Co 1,88 keV). Hierbei wurde eine speziell an die Aktivkohle-Röhrchen angepasste Halterung verwendet, die es ermöglichte diese mittig direkt vor dem Detektor zu platzieren. Die Entfernung des Aktivkohle-Röhrchens von der Detektor-Stirnfläche betrug hierbei für die meisten Messungen ca. 1 cm. Für einige Messungen wurde der Abstand auf bis zu 17 cm erhöht, um die Totzeit zu reduzieren.

2.3 Thermochromatographie

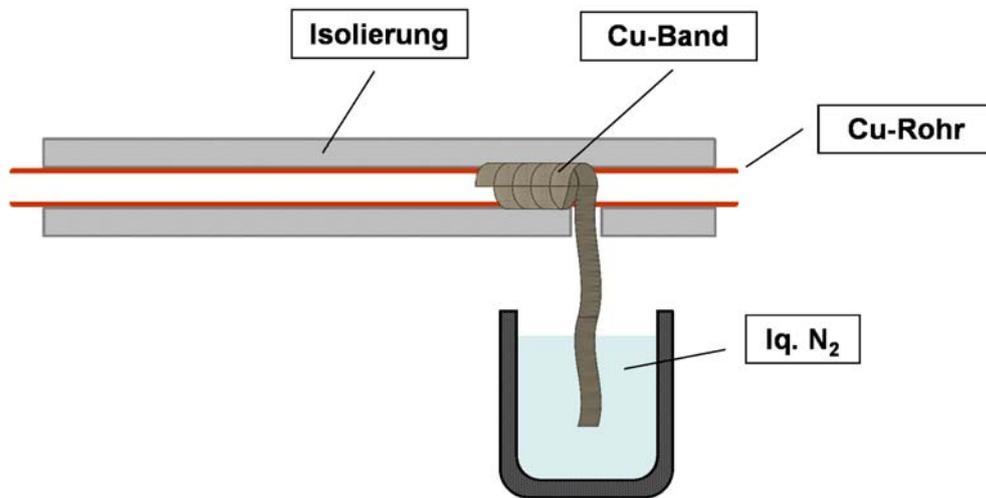


Abbildung 13: Aufbau der Thermochromatographie-Apparatur



Abbildung 14: Thermochromatographie-Apparatur mit Detektor

Die verwendete Thermochromatographiesäule bestand aus einem 90 cm langen Kupferrohr mit 6 mm Außen- und 4 mm Innendurchmesser und wurde vom warmen zum kalten Ende vom Gasjet durchströmt. Die Kühlung erfolgte über ein geflochtenes Kupferband, das um das eine Ende des Kupferrohrs gewickelt wurde und in ein Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff eintauchte.

Der sich so einstellende Temperaturgradient in der Säule erlaubt es, die temperaturabhängige Abscheidung der Produkte zu bestimmen.

3 Ablauf und Auswertung des Experiments

Bei allen Messungen beträgt der Fehler etwa 15-20%, dabei handelt es sich sowohl um statische als auch systematische Fehler. Auf die Darstellung mit Fehlerbalken wurde aber aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit dem Programm MCA von Nuclear Data/CANBERRA, die Auswertung mit dem Programm Genie 2000 von CANBERRA.

Der Untergrund wurde abgezogen und eine Totzeitkorrektur durchgeführt.

3.1 Ablauf

Nach dem Einbau des Targets und der Dichtigkeitsprüfung des Gasjet-System wurde zunächst der Transport der Spaltprodukte mit einem He-KCl-Jet getestet. Hierzu wurden die Produkte auf einem Glasfaserfilter gesammelt.

Hierbei konnte festgestellt werden, dass die Fähigkeit des Heliums die Spaltprodukte abzuhalten in dem zugänglichen Druckbereich der Targetkammer (1000-2000 mbar) zu gering ist und somit kein Transport erfolgt. Deshalb wurde mit Stickstoff auf ein Gas mit höherer „Stopping Power“ gewechselt. Hier konnte dann ein erfolgreicher Transport der Spaltprodukte mit KCl-Clustern beobachtet werden.

Nach weiteren Anpassungen des Gasjet-Systems, wie dem Kürzen der Transportkapillare und dem Austausch eines Adapters, konnten dann die Experimente mit dem Kohlenstoffmonoxid-Jet gestartet werden.

3.2 Spaltprodukte

Zunächst wurde untersucht, ob und welche Spaltprodukte mit dem N₂-CO-Jet transportiert werden können. Hierbei zeigte sich sehr schnell, dass der Transport prinzipiell möglich ist und auch gute Ausbeuten liefert.

Im Vergleich mit dem N₂-KCl-Jet ist zu sehen, dass die meisten Spaltprodukte schlechter als im KCl-Jet transportiert werden, einige Linien jedoch im Gamma-Spektrum sogar deutlich höhere Intensitäten aufweisen.

Besonders deutlich wird dies bei folgenden Gamma-Energien:

68,4 keV (¹⁰⁴Mo), 135,7 keV (¹⁰³Tc), 164,7 keV (¹⁰⁸Ru), 326,3 keV (¹⁰⁹Rh), 345,7 keV (¹⁰³Tc), 357,3 keV (¹⁰⁴Tc), 433,8 keV (¹⁰⁸Rh).

Die Beobachtung der Molybdän- und Technetium-Linien ist ein starker Hinweis auf die Bildung der gesuchten Carbonyl-Komplexe. Der Transport erfolgt hier wohl als Molybdän-Carbonyl-Komplex, während das Technetium als Zerfallsprodukt des Molybdäns erst nach dem Transport gebildet wird.

¹⁰³Mo (T_{1/2} = 67,5 s), ¹⁰³Tc (T_{1/2} = 54,2 s)

¹⁰⁴Mo (T_{1/2} = 60 s), ¹⁰⁴Tc (T_{1/2} = 18,3 min)

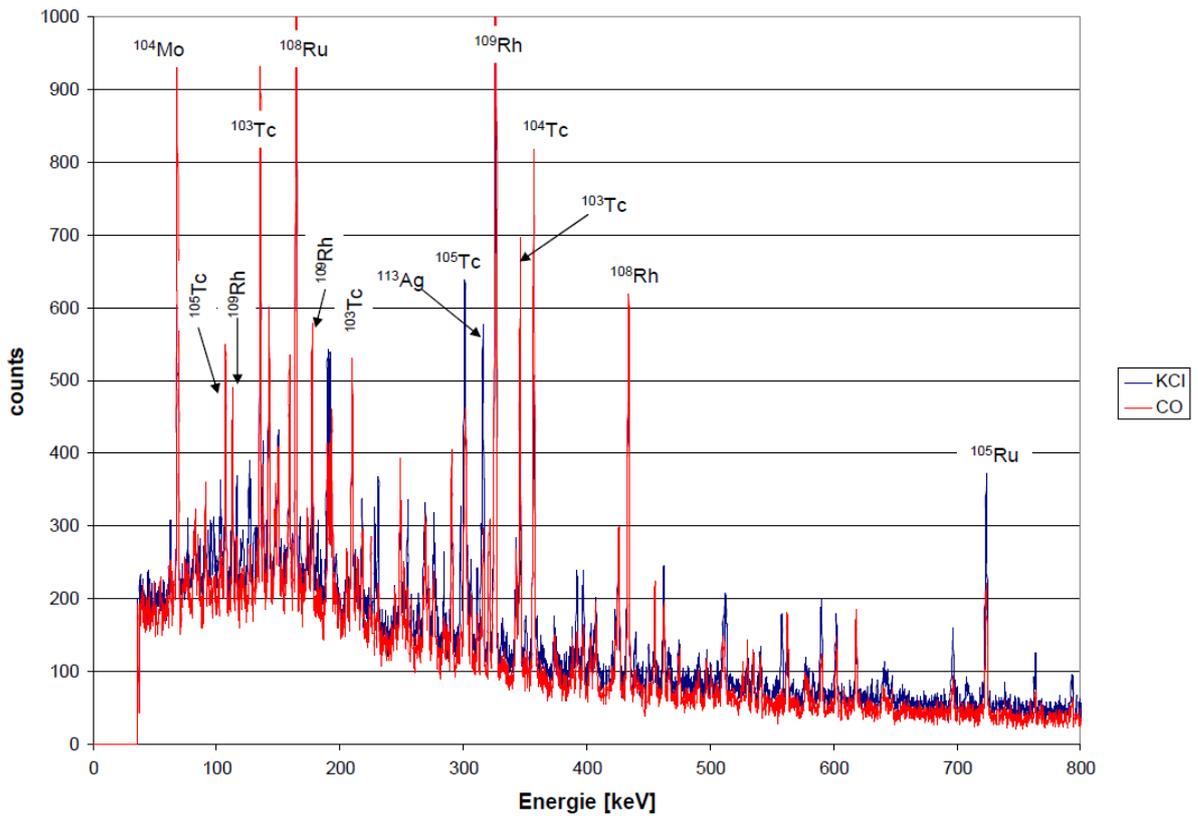


Abbildung 15: Vergleich des Transports der Spaltprodukte mit KCl- bzw. CO-Jet Gasfluss: 300 ml/min, Reaktor: 100 kW, Sammeln: 120 s, Pause: 120 s, Messung: 120 s, Druck in der Targetkammer: 1350 mbar, Mischungsverhältnis N₂:CO=1:1, Temperatur des Clusterofens: 680 °C

Tabelle 5: Vergleich der im KCl- bzw. CO-Spektrum beobachteten Linien

Linie /keV	Isotop	Counts KCl	Counts CO	Counts CO /Count KCl
68,5	¹⁰⁴ Mo	2719	7526	2,77
107,8	¹⁰⁵ Tc	955	2134	2,23
113,2	¹⁰⁹ Rh	802	1763	2,20
127,1	^{134m} Cs	1066	-	-
135,7	¹⁰³ Tc	2136	5655	2,65
143,1	¹⁰⁵ Tc	1291	2574	1,99
150,1	¹⁰⁸ Ru	911	1829	2,01
159,3	¹⁰⁵ Tc	644	2350	3,65
164,7	¹⁰⁸ Ru	4018	8985	2,24
177,7	¹⁰⁹ Rh	859	3168	3,69
190,1	¹⁴¹ Ba	1834	1823	0,99
191,6	¹⁰¹ Mo	1765	1929	1,09
193,7	¹⁰⁷ Ru	994	2224	2,24
210,1	¹⁰³ Tc	1206	3225	2,67
231,4	¹⁴² Ba	987	-	-
249,0	¹⁰⁹ Rh	765	2224	2,91

255,0	¹⁴² Ba	787	851	1,08
269,5	¹⁰⁵ Mo	1126	2058	1,83
276,4	¹¹¹ Rh	944	1244	1,32
291,0	¹⁰⁹ Rh	1273	2688	2,11
301,4	¹⁰⁵ Tc	3412	5278	1,55
315,8	¹¹³ Ag	3096	-	-
326,4	¹⁰⁹ Rh	7276	18013	2,48
345,7	¹⁰³ Tc	1956	5298	2,71
357,4	¹⁰⁴ Tc	2700	7286	2,70
426,1	¹⁰⁹ Rh	825	2315	2,81
433,9	¹⁰⁸ Rh	3176	6608	2,08
462,7	¹⁰⁵ Tc	692	985	1,42
724,0	¹⁰⁵ Ru	2444	2145	0,88

Die Isotope, die mit CO besser als mit KCl-Clustern transportiert werden sind grün, die Isotope, die mit KCl-Clustern besser transportiert werden, rot dargestellt.

Auch die beobachteten Ruthenium- und Rhodium-Isotope wurden wahrscheinlich als Molybdän-Carbonyl-Komplexe transportiert. Die Mo- und Tc-Vorläufer besitzen hier zwar kurze Halbwertszeiten, da die abgeschätzte Transportzeit im Gasjet jedoch kurz ist (< 1 s, vgl. z. B. [Eib10]), ist dies trotzdem möglich. Die Bildung von Ruthenium-Carbonyl-Komplexen ist chemisch ebenfalls möglich.

Die hier beobachteten Spaltprodukte aus dem schweren Ast der Spaltprodukt-Massenverteilung (vgl. Abbildung 5) sollten durch das Abdecken des ²⁴⁹Cf-Targets mit einer 15 µm dicken Al-Folie eigentlich zurückgehalten werden. Eine Erklärung für deren Auftreten ist die Existenz eines kleinen Loches in der Mitte der Al-Folie.

Eine Tabelle aller beobachteten Spaltprodukte findet sich in Anhang 3.

3.3 Transport in Abhängigkeit vom CO-Anteil des Gasjets

Nachdem die Möglichkeit des Transports von Spaltprodukten mit einem N₂-CO-Jet prinzipiell nachgewiesen worden war, wurden zwei Messreihen durchgeführt um die Abhängigkeit des Transports vom Anteil des Kohlenstoffmonoxids im Jet zu bestimmen.

Im ersten Messdurchgang konnte hier eine deutliche Zunahme des Transports mit steigendem Kohlenstoffmonoxid-Anteil im Transportgas beobachtet werden, wobei eine Sättigung auftrat.

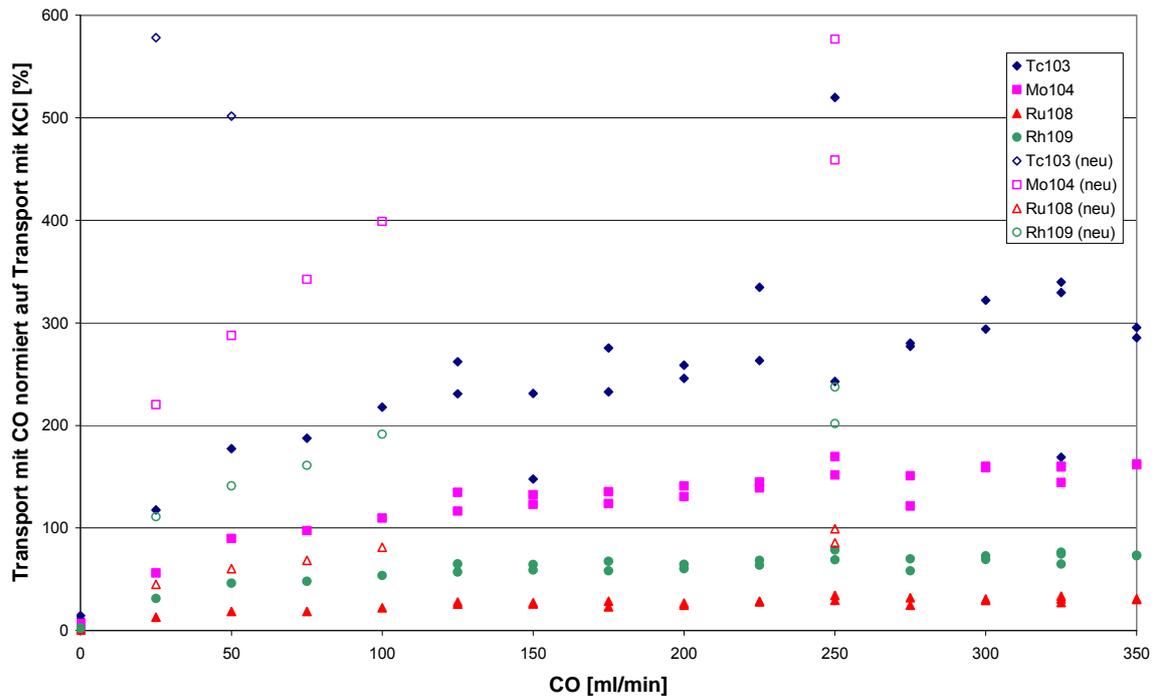


Abbildung 16: Abhängigkeit des Transports vom Anteil des Kohlenstoffmonoxids im Transportgas
Gesamtgasfluss: 500 ml/min, Reaktor: Pulsbetrieb, Sammeln: 120 s, Pause: 120 s, Messung: 120 s,
Druck in der Targetkammer: ~1400 mbar

Während eines zweiten Messdurchgangs, der mit abnehmendem CO-Anteil gemessen wurde, wurde ein Wechsel der CO-Gasflasche vorgenommen, was unerwartet zu einem deutlichen Anstieg des Transports führte. Die Messwerte, die nach dem Wechsel der CO-Flasche genommen wurden, sind in obiger Abbildung mit dem Vermerk „(neu)“ gekennzeichnet.

Da die zunächst benutzte CO-Gasflasche vor Verwendung über mehrere Jahre gelagert wurde besteht die Möglichkeit, dass dies einen Einfluss auf die Reinheit des Gases hatte. Da die beiden verwendeten Gasflaschen von unterschiedlichen Lieferanten (Linde und Westfalen) stammten, ist auch ein Einfluss von eventuell unterschiedlichen Restgasanteilen nicht auszuschließen.

Auf jeden Fall kann man eine deutliche Abhängigkeit des Transports von der Reinheit/Beschaffenheit des Gases erkennen.

Unter Berücksichtigung der Änderung der Bedingungen durch den Flaschenwechsel ist auch hier deutlich eine Abnahme des Transports bei abnehmendem CO-Anteil zu beobachten. Die Ergebnisse der ersten Messreihe konnten also bestätigt werden.

Tabelle 6: Halbwertszeiten einiger beobachteter Isotope

	103	104	105	106	107	108	109
Mo	67,5 s	60 s	35,6 s	8,7 s	3,5 s	1,1 s	0,53 s
Tc	54,2 s	18,2 min	7,6 min	36 s	21,2 s	5,17 s	0,86 s
Ru	39,35 d	stabil	4,44 h	373,6 d	3,8 min	4,5 min	34,5 s
Rh	stabil		35,4 h	2,2 h	21,7 min	5,9 min	80 s

Quelle: [Nuk06]

Aus den obigen Ergebnissen kann man mit schließen, dass Molybdän als Carbonyl-Komplex transportiert werden kann. Dies kann man vor allem aus den, im Vergleich zum Transport mit KCl-Clustern, hohen Werten für ^{104}Mo und ^{103}Tc folgern.

Ein Transport von Ruthenium als Carbonyl-Komplex erscheint möglich, besitzt aber eine deutlich geringere Effizienz als der Transport von Molybdän. Die relativ hohen Werte des ^{109}Rh , dessen Vorläufer ^{109}Mo eine sehr kurze Halbwertszeit besitzt, also kaum als CO-Komplex transportiert werden kann, lassen allerdings einen Transport als ^{109}Ru -CO-Komplex möglich erscheinen.

3.4 Druckabhängigkeit

Es wurde auch eine Messreihe zur Bestimmung der Abhängigkeit des Transports der Spaltprodukte vom Druck in der Targetkammer durchgeführt.

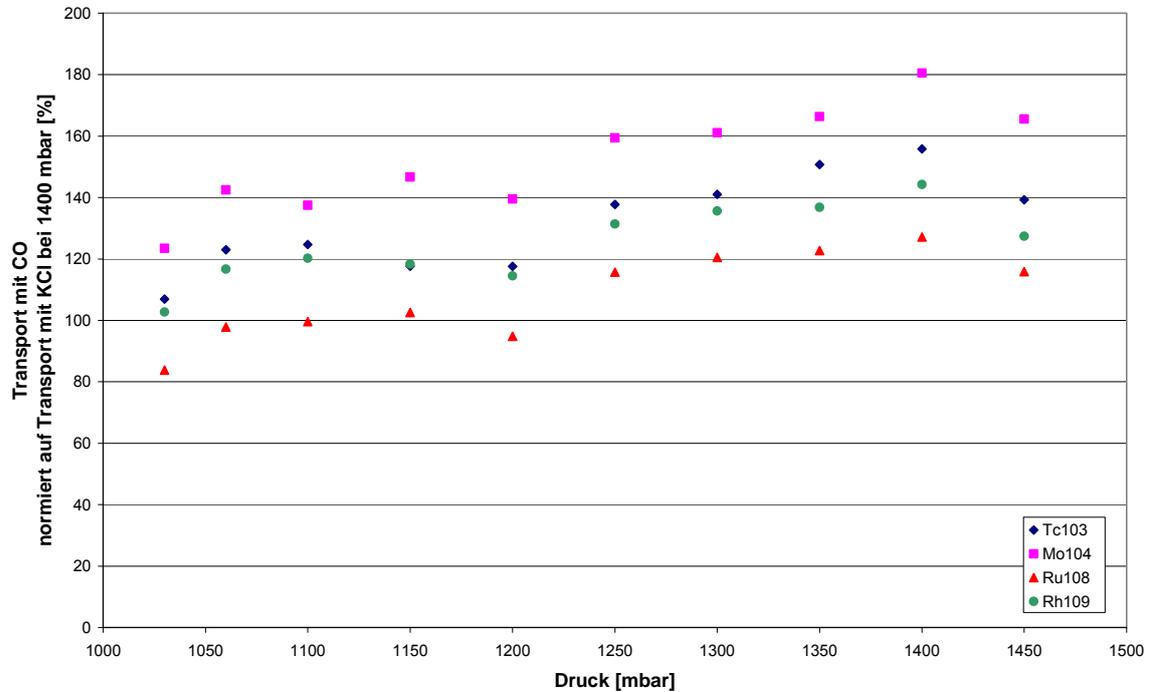


Abbildung 17: Abhängigkeit des Transports vom Druck in der Targetkammer

Fluss N₂: 250 ml/min, Fluss CO: 250 ml/min, Reaktor: 100 kW, Sammeln: 120 s, Pause: 120 s, Messung: 120 s

Hierbei konnte gezeigt werden, dass der Transport im Bereich 1300-1400 mbar, in dem die meisten Messungen durchgeführt wurden, näherungsweise konstant ist. Erst bei Annäherung an 1000 mbar sinkt die Transportfähigkeit des Gasjets, vermutlich aufgrund unzureichender Abbremsung der Spaltprodukte in der Targetkammer.

3.5 Flussabhängigkeit

Unter Berücksichtigung der Abhängigkeit vom Druck müssen auch die Ergebnisse der Messung des Transports in Abhängigkeit vom Gasfluss betrachtet werden.

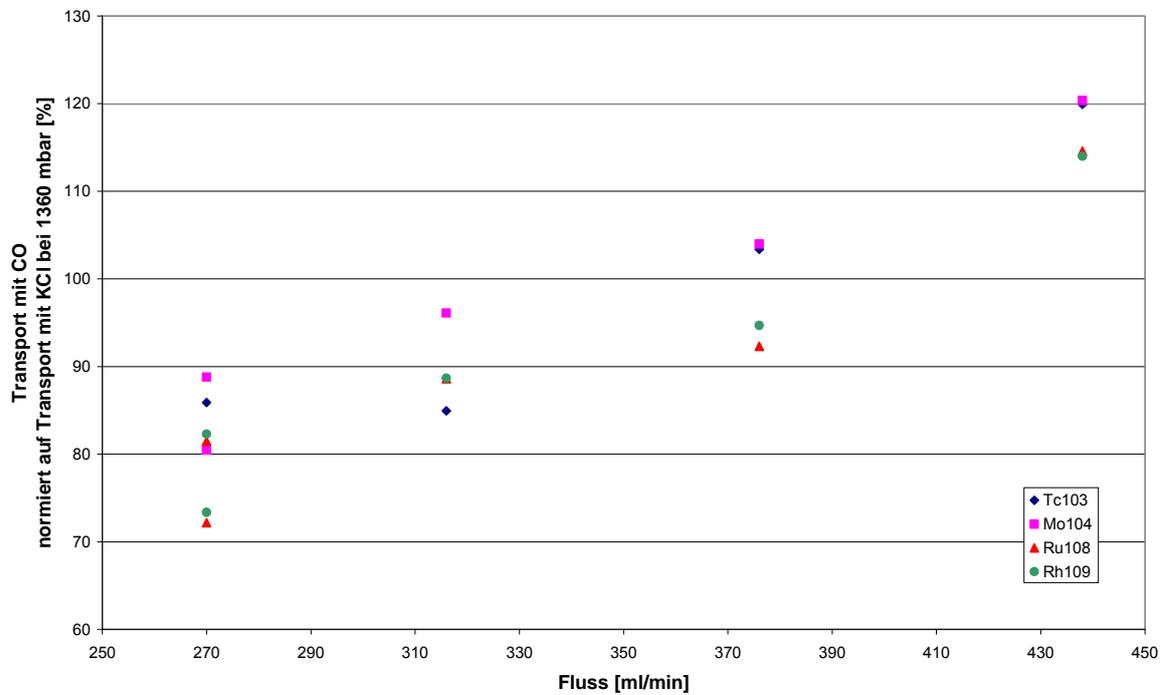


Abbildung 18: Abhängigkeit des Transports vom Gasfluss

Fluss N₂:Fluss CO = 1:1, Reaktor: Pulsbetrieb, Sammeln: 120 s, Pause: 120 s, Messung: 120 s

Mit der Erhöhung des Gasflusses wird auch der Transport der Spaltprodukte erhöht. Hierbei ist aber zu beachten, dass sich der Druck bei den Messungen mit niedrigen Flüssen in einem Bereich (1000-1200 mbar) befindet, der eine vollständige Abbremsung der Spaltprodukte nicht mehr gewährleistet.

Die hier erzielten Ergebnisse lassen also nur die Bestimmung einer prinzipiellen Abhängigkeit des Transports vom Gasfluss zu.

3.6 Langzeitmessung

Es wurde eine Langzeitmessung zur Bestimmung des Verhaltens der längerlebigen Transportprodukte durchgeführt.

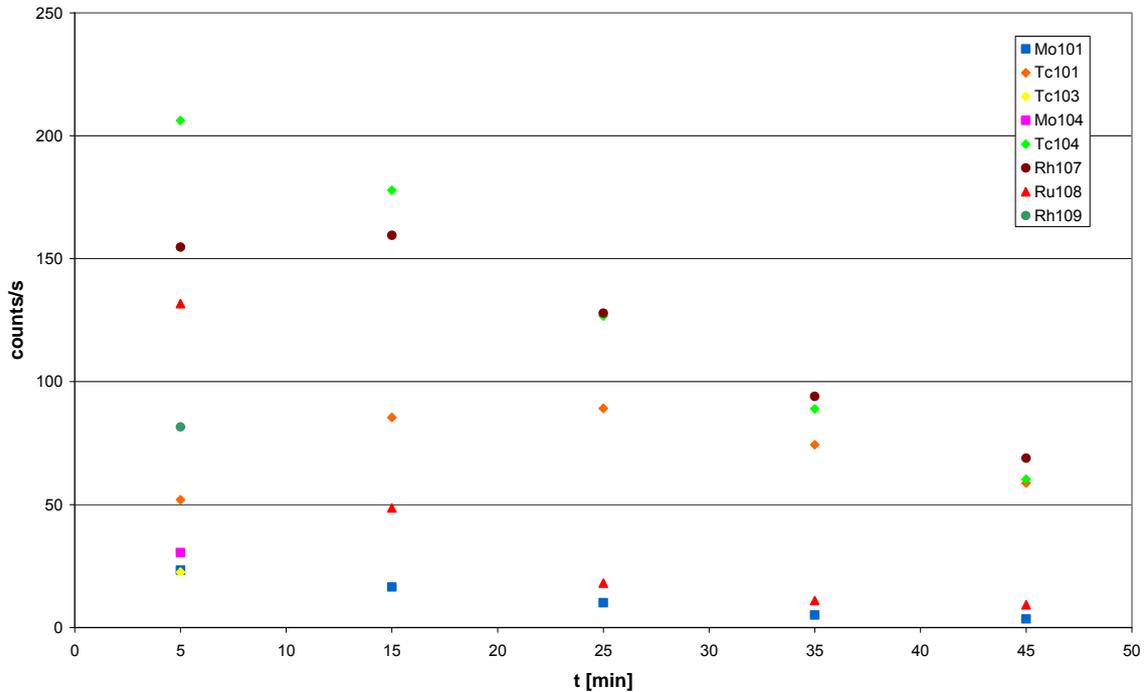


Abbildung 19: Aktivität der Transportprodukte

Fluss N₂: 250 ml/min, Fluss CO: 250 ml/min, Reaktor: 100 kW, Sammeln: 10 min, Messung: 5x 10 min

Druck in der Targetkammer: 1400 mbar

Hierbei ist sehr gut die Nachbildung des ¹⁰¹Tc aus ¹⁰¹Mo zu erkennen. Auch die Aktivität des Isotops ¹⁰⁷Rh wächst zunächst an, dessen Vorläufer konnten in diesen Spektren allerdings, aufgrund ihrer geringen Intensität, nicht ausgewertet werden.

3.7 Thermochromatographie

Bei diesem Versuch zur Bestimmung der Adsorptionsenthalpie wurde der Gasjet für 30 min über die Thermochromatographiesäule geleitet.

Anschließend wurde die Säule in 5 cm Abständen jeweils 2 min vor dem Gamma-Detektor gemessen. Für den Weitertransport der Säule zwischen den einzelnen Messpunkten wurden Zeiten von 27-60 s benötigt.

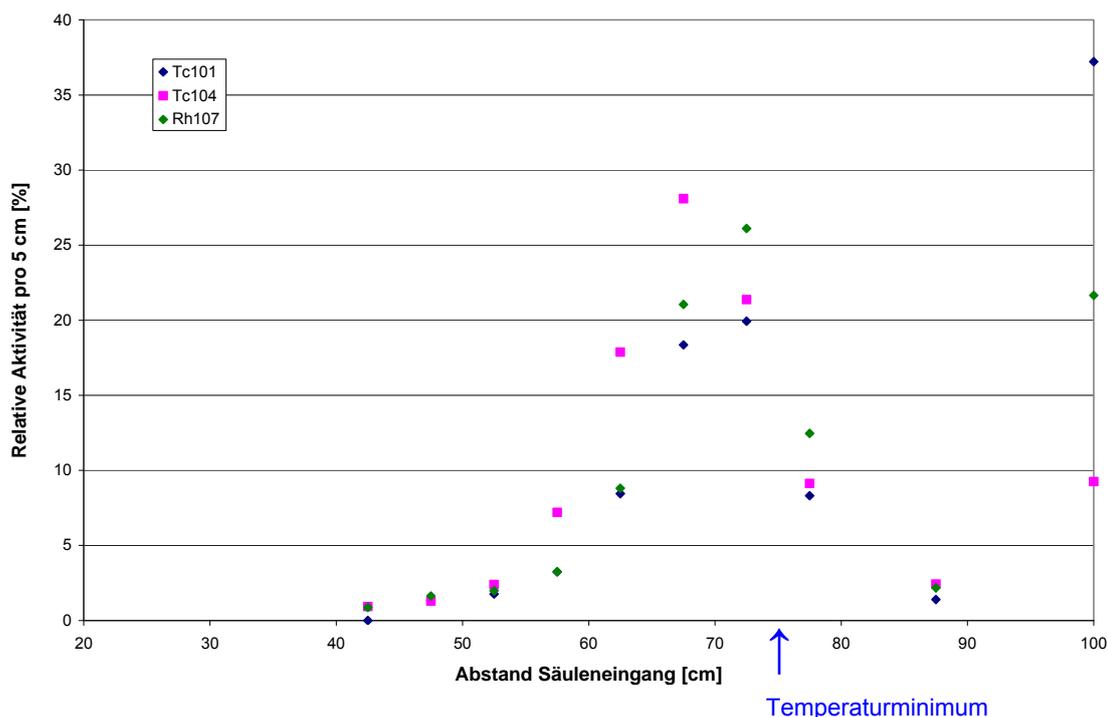


Abbildung 20: Thermochromatographie

Fluss N₂: 75 ml/min, Fluss CO: 75 ml/min, Reaktor: 100 kW, Sammeln: 30 min, Messung jeweils 120 s
Druck in der Targetkammer: 1200 mbar

Die in der Abbildung angegebene relative Aktivität wurde mit dem Programm Genie 2000 errechnet. Das Programm berechnet aus den zum Zeitpunkt der einzelnen Messungen bestimmten Zählraten die Aktivität zum Ende des Sammelvorgangs. Dabei unterblieben allerdings eine Geometriekorrektur und die Berücksichtigung der Neubildung von Aktivität aus dem Zerfall der Mutternuklide. Die berechnete Größe wird deshalb als „relative Aktivität“ bezeichnet und liefert nur eine qualitative Aussage.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Großteil der Aktivität in der Säule deponiert wird, während nur noch ein kleiner Teil im Aktivkohle-Röhrchen hinter der Säule (Werte dargestellt bei 100 cm) aufgefangen wird.

Es ist auch zu erkennen, dass die Maxima der Verteilungen der drei dargestellten Isotope leicht gegeneinander verschoben sind. Diese Verschiebung ist im Moment nicht erklärbar, da zumindest die Isotope ¹⁰¹Tc und ¹⁰⁴Tc beide in gleicher Weise als Mo-Carbonyl-Komplexe transportiert und abgeschieden worden sein sollten. Die Halbwertszeiten der Vorläufer ¹⁰¹Mo

($T_{1/2} = 876$ s) und ^{104}Mo ($T_{1/2} = 60$ s) sind lange im Vergleich zur Transportzeit und lassen eigentlich keine andere Art des Transports zu.

Bei dem Isotop ^{107}Rh hingegen könnte die Verschiebung des Peaks durch eine unterschiedliche Art des Transports zu erklären sein. Bei der kurzen Halbwertszeit des Vorläufers ^{107}Mo ($T_{1/2} = 3,5$ s) kommt hier auch die Möglichkeit der Bildung von Ru-Carbonyl-Komplexen in Betracht.

Um den Aktivitäten die entsprechenden Temperaturen zuordnen zu können, wurde die Temperatur im Inneren der Säule gemessen.

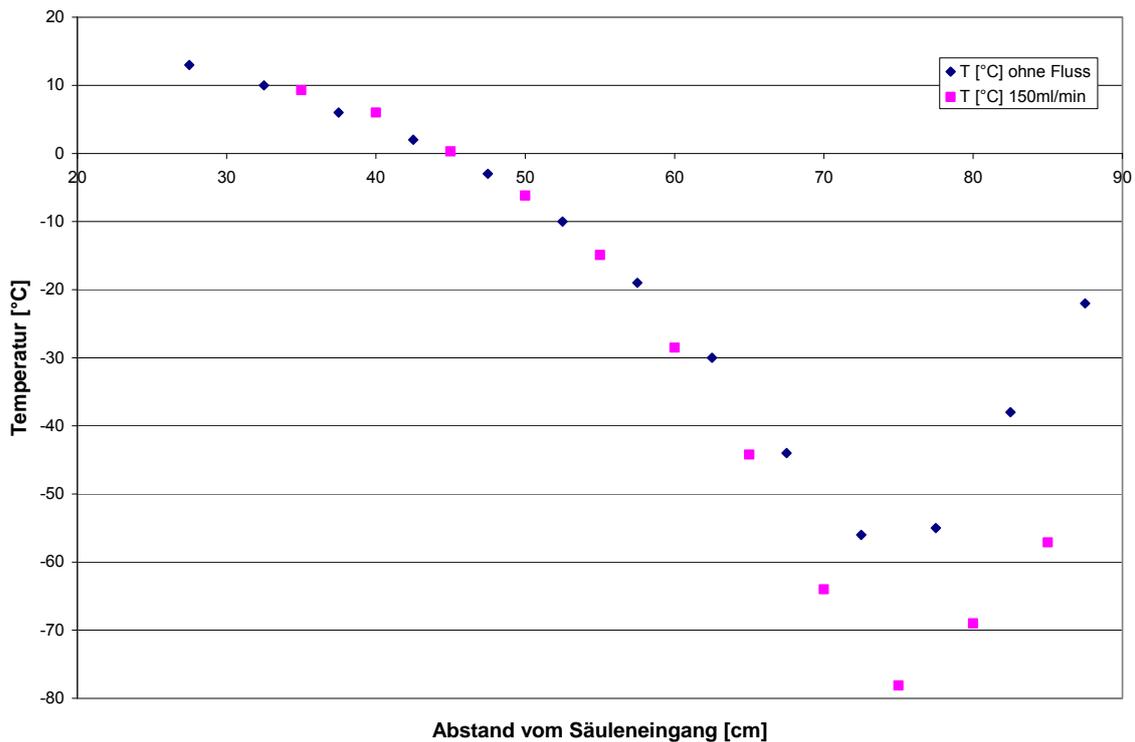


Abbildung 21: Temperaturgradient der Thermochromatographiesäule

Es wurden zwei Messungen durchgeführt: Die erste Messung wurde kurz nach dem Experiment an der ausgebauten Säule, also ohne Gasfluss, durchgeführt. Die zweite Messung wurde später an der von 150 ml/min Stickstoff durchströmten Säule vorgenommen.

Beim Vergleich der Messungen zeigt sich ein deutlicher Unterschied der Temperaturen, der darauf beruht, dass die Temperatur der Säule stark vom Füllstand des Dewar-Behälters und der Eintauchtiefe des Kupferbands abhängt. Leider sind diese Bedingungen für den Zeitpunkt des Experiments nicht bekannt, die Temperatur der Säule kann somit nicht exakt reproduziert werden.

Unter diesen Bedingungen kann natürlich auch die Bestimmung der Adsorptionenthalpie durch Monte Carlo Simulation nur bedingt verlässliche Ergebnisse liefern.

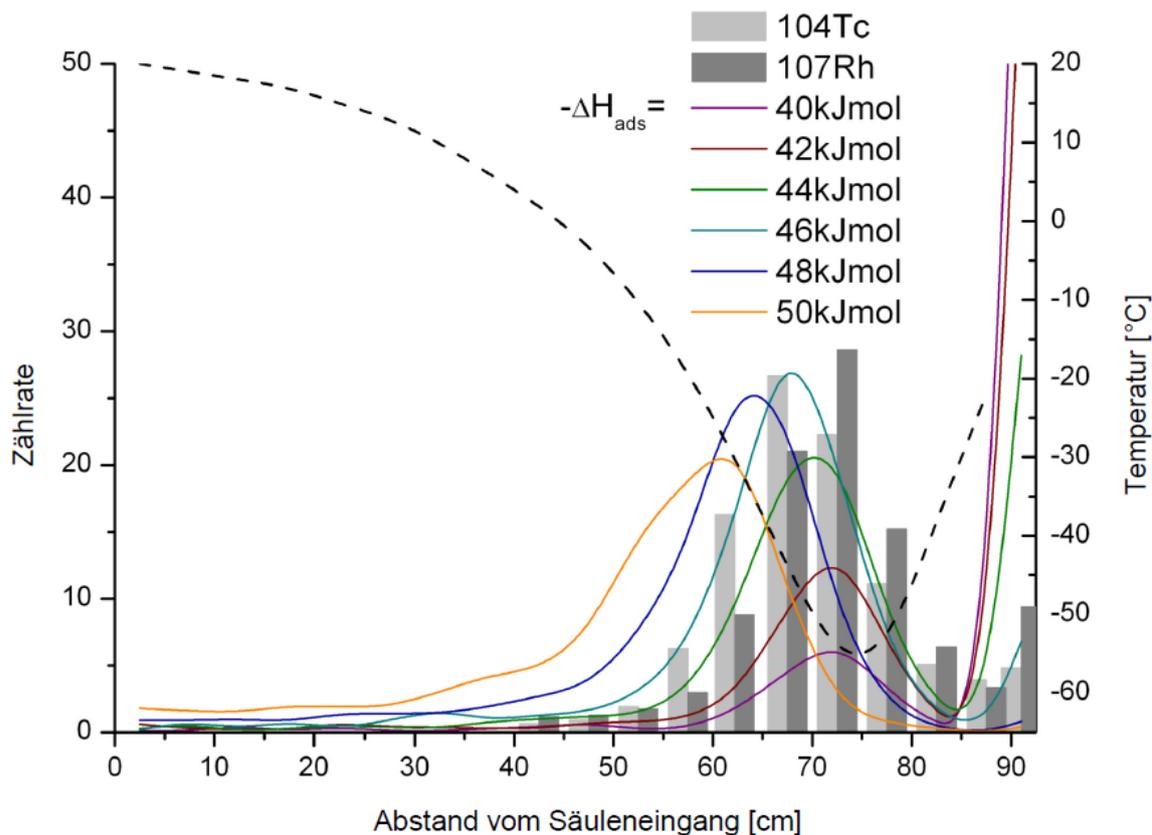


Abbildung 22: Bestimmung der Adsorptionsenthalpie durch Monte Carlo Simulation
Die Graphik wurde von A. Yakushev erstellt.

Nach den oben dargestellten Ergebnissen der Monte-Carlo-Simulation ergibt sich für $^{104}\text{Mo}(\text{CO})_6$, das zum Zeitpunkt der Messung bereits zu ^{104}Tc zerfallen war, also eine Adsorptionsenthalpie von etwa -46 kJ/mol .

Wie bereits erwähnt ist dieses Ergebnis aufgrund der unsicheren Bestimmung des Temperaturgradienten allerdings nicht zuverlässig.

3.8 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann man sagen, dass der Nachweis des Transports von Spaltprodukten erfolgreich war. Die Bildung von Mo-Carbonyl-Komplexen ist mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit erfolgt. Die Bedingungen, die zur Bildung dieser Komplexe erforderlich sind konnten näher bestimmt werden.

Über die eventuell erfolgte Bildung von Ru- und Rh-Carbonyl-Komplexen kann auf der Basis der erzielten Daten noch keine Aussage gemacht werden, diese erscheint jedoch möglich.

Auch die Thermochromatographie der transportierten Produkte lieferte vielversprechende Ergebnisse. Zur Bestimmung der Adsorptionsenthalpie muss das Experiment allerdings unter genauer definierten Bedingungen wiederholt werden.

4 Vorbereitung eines Experiments zur Herstellung von Metallocenen

Neben dem durchgeführten Experiment zur Herstellung von Carbonyl-Komplexen der Spaltprodukte des ^{249}Cf , wurde auch ein weiteres Experiment vorbereitet, dass die Bildung von Metallocenen am Beispiel des Ruthenocens untersuchen sollte.

Der Aufbau konnte abgeschlossen werden, das Experiment selbst aber nicht mehr durchgeführt werden.

4.1 Aufbau

Zentrales Bauteil dieses Versuchsaufbaus ist eine Glasapparatur zur Verflüchtigung von Cyclopentadien. In dieser Apparatur soll das Cyclopentadien durch einen Gasstrom aufgenommen werden.

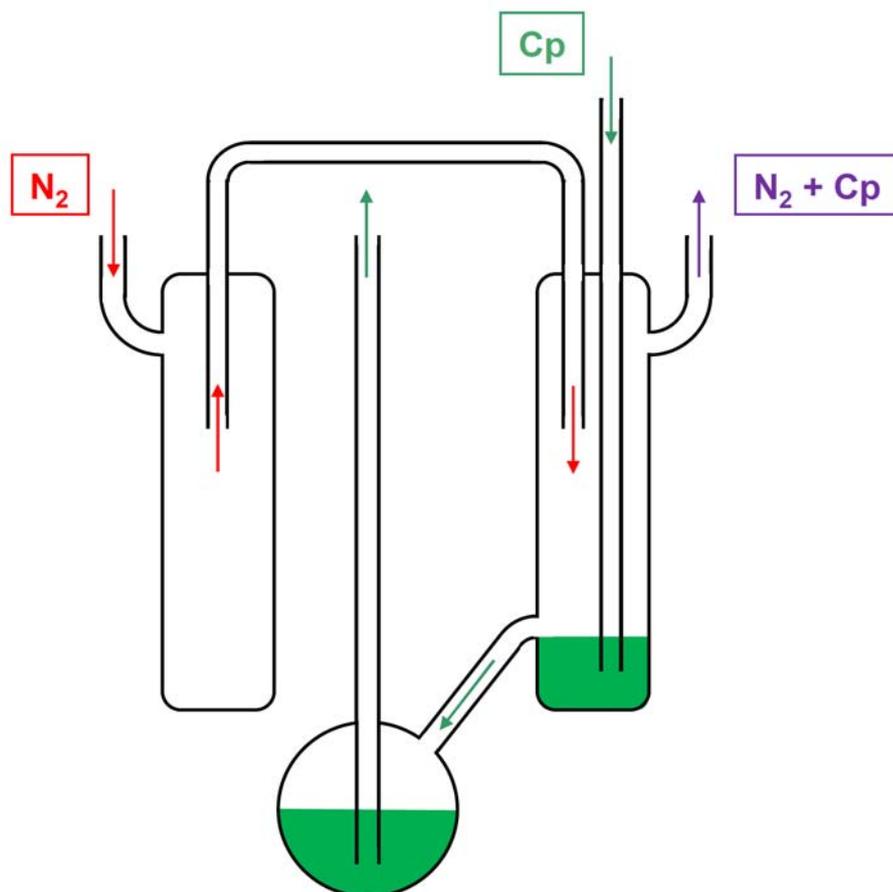


Abbildung 23: Apparatur zur Verflüchtigung von Cyclopentadien



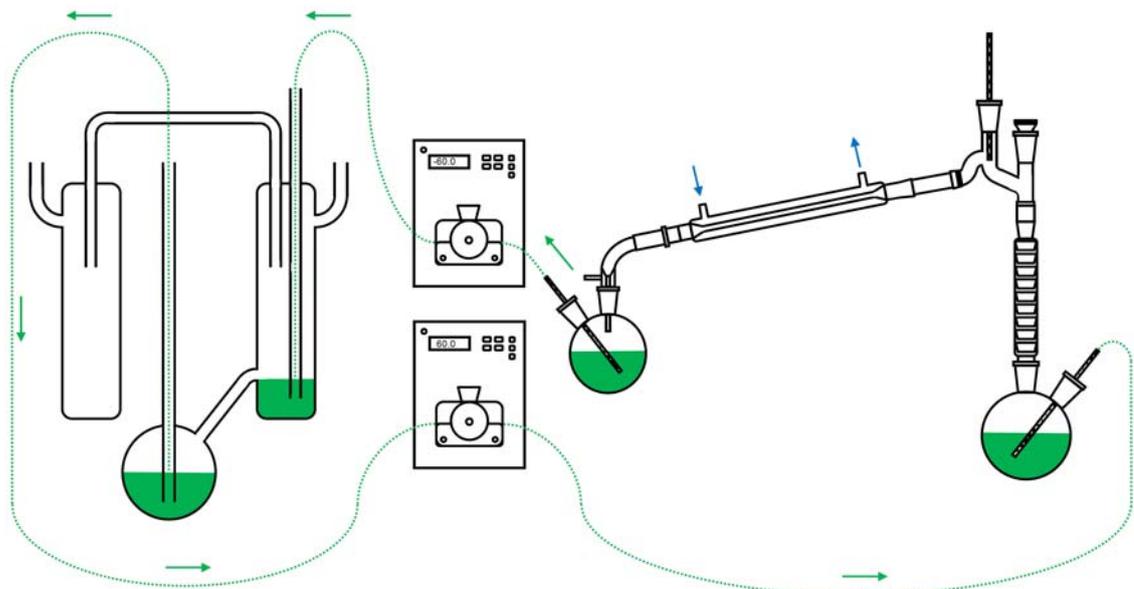
Abbildung 24, 25: Apparatur zur Verflüchtigung von Cyclopentadien

Die Apparatur besteht aus einem zylinderförmigen Glaskolben, in den das frisch destillierte Cyclopentadien mit einer Pumpe zugeführt wird. Um das Cyclopentadien in den Gasstrom aufzunehmen wird das Transportgas (für Experimente am TRIGA erscheint hier, wie auch im vorangegangenen Experiment, Stickstoff als geeignet) über die Oberfläche geleitet. Um einen kontinuierlichen Gasstrom zu gewährleisten, wird das Transportgas zuvor durch einen weiteren zylindrischen Kolben geleitet.

Das überschüssige Cyclopentadien läuft in einen Rundkolben ab, aus dem es wiederum abgepumpt und einer erneuten Destillation zugeführt wird. Die Apparatur ist somit in einen Kreislauf eingebunden, der die kontinuierliche Erneuerung des Cyclopentadiens ermöglicht.

Der Anschluss an den Gas-Jet und den Cyclopentadien-Kreislauf erfolgt mit Swagelok-Verschraubungen aus PTFE.

Die Apparatur zur Verflüchtigung befindet sich in einem Thermostatbad, da mit der Temperatur die Menge des im Gasstrom aufgenommenen Cyclopentadiens beeinflusst werden kann.



Verflüchtigung

Monomerisierung

Abbildung 26: Apparatur zur Destillation und Verflüchtigung von Cyclopentadien



Abbildung 27: Apparatur zur Destillation und Verflüchtigung von Cyclopentadien

Der Kreislauf besteht aus der Apparatur zur Verflüchtigung, einer Destille (mit Heizrührer Heidolph MR 2002), zwei Kühlthermostaten (Fisher FBC735) und zwei Peristaltik-Pumpen (ISMATEC MCP ISM 404B mit Aufsatz für PTFE-Schlauch MF0330 / ISM 727). Das Cyclopentadien wird durch PTFE-Schläuche (AD 4 mm, ID 2 mm) gepumpt.

Das frisch destillierte Cyclopentadien wird direkt aus der Destillatvorlage abgepumpt. Diese wird mit einem Kältebad gekühlt, Temperaturen im Bereich -35 bis -20 °C erscheinen hier geeignet. Hiermit kann eine schnelle Dimerisierung des Cyclopentadiens verhindert werden.

Aus dem Überlauf des Vergasers wird das überschüssige Cyclopentadien abgepumpt und der erneuten Destillation zugeführt.

Bei geringem zur Verfügung stehendem Raum für die Apparatur kann man auch einfach einen gekühlten Kolben mit frisch destilliertem Cyclopentadien verwenden, während die Destillations-Apparatur an einem anderen Ort betrieben wird. Hierbei sollte der Kolben aber möglichst oft, mindestens alle 2-3 Stunden, ausgetauscht werden.

Zum Pumpen wurden zwei Peristaltik-Pumpen (Ismatec MCP ISM 404) eingesetzt. Als Pumpleistung erscheint eine Rate von 60 U/min als geeignet. Ein hierbei zu beachtendes Problem stellt die Reibungswärme der Pumpe dar. Diese kann dazu führen, dass das Cyclopentadien aufgrund seines niedrigen Siedpunktes von 42 °C in der Pumpe Bläschen bildet und somit eine exakte Pumpleistung nicht mehr gewährleistet ist. Eine genau definierte Pumpleistung ist für dieses Experiment aber nicht notwendig.

4.2 Destillation

Für die reaktive Destillation zur Spaltung des Dicyclopentadiens in monomeres Cyclopentadien wurde eine Destillations-Apparatur mit Vigreux-Kolonnen und Liebig-Kühler verwendet.

In der Apparatur kamen Glasgeräte mit Normschliff 14 zum Einsatz. Die Länge der Vigreux-Kolonnen betrug 20 cm, die des Liebig-Kühlers ebenfalls 20 cm. Die Destillation erfolgte im Ölbad aus einem 250 ml-Dreihals-Kolben.

Die Temperatur des Ölbad sollte während der Destillation $180-200$ °C betragen, da die Spaltung des Dimeren bei 170 °C einsetzt.

Bei der Destillation tritt in geringem Maße auch Polymerisation auf, was sich durch eine Braunfärbung äußert. Dies führt allerdings lediglich zu einer Verunreinigung der Apparatur, die Destillation selbst wird dadurch nicht behindert. Eventuell dienen leichte Verunreinigungen sogar als Katalysator.

Ein Versuch mit Eisenpulver als Katalysator führte nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Hierbei trat eine sehr starke Braunfärbung der Vorlage (vermutlich durch Polymerisation) auf, die Destillation selbst wurde hingegen nicht beschleunigt.

Um den Eintrag von Feuchtigkeit und Sauerstoff in das Destillat zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Apparatur vor der Destillation eventuell mit Stickstoff zu fluten. Versuche, während der Destillation einen schwachen Stickstoff-Strom durch die Apparatur zu leiten, erwiesen sich als ungeeignet, da die Destillation durch den Gasstrom stark beeinträchtigt wurde und außer-

dem nicht unerhebliche Mengen des Cyclopentadiens mit dem Gasstrom aus der Apparatur transportiert wurden.

Es wurde auch eine qualitative Bestimmung der Dimerisierungsgeschwindigkeit durchgeführt. Hierzu wurde das Destillat nach der Lagerung bei einer Ölbadtemperatur von ca. 80 °C erneut destilliert. Bei dieser Temperatur destilliert nur das Monomer ab, es findet keine Spaltung des Dimers statt. Natürlich ist dieses Verfahren zur Bestimmung des Dimerisierungsgrades nur sehr bedingt geeignet, da während der Destillation bei 80 °C starke Dimerisierung stattfindet.

Es konnten jedoch Obergrenzen des Anteils des Dimers bestimmt werden:

- Lagerung 2 Tage bei 0 °C: <8% Dimer
- Lagerung 4 Tage bei -4 °C: <43% Dimer
- Lagerung 3 Tage bei -20 bis -7 °C: <37% Dimer
- Lagerung 8 Tage bei -20 °C: <22% Dimer
- Lagerung 4 Wochen bei -20 °C: <33% Dimer
- Lagerung 5 Wochen bei -20 bis -10 °C: <55% Dimer

Daraus konnte abgeleitet werden, wie lange das Monomer bei welchen Temperaturen gelagert werden kann, um für dieses Experiment verwendbar zu bleiben.

Eine Lagerung für wenige Tage bei unter -20 °C sollte also möglich sein, ohne dass das Cyclopentadien so stark dimerisiert, dass es für diese Anwendung nicht mehr geeignet ist.

5 Ausblick

Als nächster Schritt ist eine Wiederholung des Experiments unter genauer kontrollierten Bedingungen notwendig. Hierbei empfiehlt sich der Einsatz von Gasen höherer Reinheit, da sich in diesem Experiment gezeigt hat, dass diese einen großen Einfluss hat. Die sonstigen Bedingungen des Experiments könnten durch den Einsatz eines Drosselventils zur Druckregulierung stabilisiert werden.

Um die Kinetik der Reaktion zur Bildung der Metall-Carbonyl-Komplexe zu untersuchen, sollte man in einem weiteren Experiment die chemische Ausbeute der Mo-CO-Komplexe als Funktion der Halbwertszeit der Isotope bestimmen.

Dies war bei dem hier beschriebenen Experiment aufgrund ungenügender Genauigkeit der Messwerte nicht möglich. (Siehe hierzu Tabelle drei, in der zum Teil für verschiedene Linien desselben Isotops deutlich unterschiedliche chemische Ausbeuten gemessen wurden.)

Durch die Untersuchung der Nachbildung der Tc-Isotope könnte man bestimmen, ob Tc-CO-Komplexe gebildet und transportiert wurden, oder ob die beobachteten Tc-Isotope nur durch den Zerfall der als Mo-CO-Komplexe transportierten Mo-Vorläufer entstanden sind.

Ähnliches bietet sich für Ru und Rh an.

Das Thermochromatographie-Experiment sollte unter stabilen Temperaturbedingungen wiederholt werden um die Bestimmung der Adsorptionenthalpien zu ermöglichen.

Auch die Durchführung einer isothermen Chromatographie wäre von Interesse.

Des Weiteren steht die Durchführung des bereits vorbereiteten Experiments zur Synthese von Metallocenen an. Das Messprogramm sollte dabei ähnlich wie in dem hier durchgeführten Experiment mit Kohlenstoffmonoxid aussehen.

Der nächste Schritt, nach den Experimenten mit Molybdän und Ruthenium am TRIGA-Reaktor, wäre dann die Untersuchung von deren höheren Homologen Wolfram und Osmium am TASCAs der GSI.

Hier könnte dann anstelle der hier verwendeten einfachen Thermochromatographie Säule COMPACT zum Einsatz kommen.

Anschließend könnte dann das eigentliche Ziel, die Untersuchung der Transactiniden Seaborgium und Hassium, angegangen werden.

Literaturverzeichnis

- [Ald33] K. Alder, G. Stein, Justus Liebig's Annalen der Chemie **504**, 216 (1933).
- [Bat63] T. H. Bates, Nature **197**, 1101 (1963).
- [Bau61a] F. Baumgärtner, P. Reichold, **16a**, 374 (1961).
- [Bau61b] F. Baumgärtner, P. Reichold, Z. Naturforschg. **16a**, 945 (1961).
- [Bau61c] F. Baumgärtner, Kerntechnik **3**, 297 (1961).
- [Bau61d] F. Baumgärtner, P. Reichold, International Atomic Energy Agency, 319 (1961).
- [Bau64] F. Baumgärtner, A. Schön, Radiochim. Acta **3**, 141 (1964).
- [Bla37] A. A. Blanchard, Chem. Rev. **21**, 3 (1937).
- [Boe86] J. C. A. Boeyens, D. C. Levendis, M. I. Bruce, M. L. Williams, J. Cryst. Spectr. Res. **16**, 519 (1986).
- [Cai09] Z. Cai, B. Shen, W. Liu, Z. Xin, H. Ling, Energy & Fuels **23**, 4077 (2009).
- [Chi02] J. S. Chickos, W. E. Acree, 1910–2001. J. Phys. Chem. Ref. Data **31**, 537 (2002).
- [Dic81] J. K. Dickens, J. W. McConnell, Phys. Rev. C **24**, 192 (1981).
- [Dül02] Ch. E. Düllmann, W. Bröchle, R. Dressler, K. Eberhardt, B. Eichler, R. Eichler, H. W. Gäggeler, T. N. Ginter, F. Glaus, K. E. Gregorich, D. C. Hoffman, E. Jäger, D. T. Jost, U. W. Kirbach, D. M. Lee, H. Nitsche, J. B. Patin, V. Pershina, D. Piguët, Z. Qin, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, H.-J. Schött, S. Soverna, R. Sudowe, P. Thörle, S. N. Timokhin, N. Trautmann, A. Türler, A. Vahle, G. Wirth, A. B. Yakushev, P. M. Zielinski, Nature **418**, 859 (2002).
- [Dül08a] Ch. E. Düllmann, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **266**, 4123 (2008).
- [Dül08b] Ch. E. Düllmann, A. Türler, Phys. Rev C **77**, 064320 (2008).
- [Dül09] Ch. E. Düllmann, K. E. Gregorich, G.K. Pang, I. Dragojevic, R. Eichler, C. M. Folden, M. A. Garcia, J. M. Gates, D. C. Hoffman, S. L. Nelson, R. Sudowe, H. Nitsche, Radiochim. Acta **97**, 403 (2009).
- [Dvo06] J. Dvorak, W. Bröchle, M. Chelnokov, R. Dressler, Ch. E. Düllmann, K. Eberhardt, V. Gorshkov, E. Jäger, R. Krücken, A. Kuznetsov, Y. Nagame, F. Nebel, Z. Novackova, Z. Qin, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, A. Semchenkov, P. Thörle, A. Türler, M. Wegrzecki, B. Wierczinski, A. Yakushev, A. Yerebin, Phys. Rev. Lett. **97**, 242501 (2006).

- [Eib10] M. Eibach, T. Beyer, K. Blaum, M. Block, K. Eberhardt, F. Herfurth, Ch. Geppert, J. Ketelaer, J. Ketter, J. Krämer, A. Krieger, K. Knuth, Sz. Nagy, W. Nörtershäuser, C. Smorra, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **613**, 226 (2010).
- [Els03] Ch. Elschenbroich: *Organometallchemie*, 4. Auflage, Teubner (2003).
- [Eve08a] J. Even, Diplomarbeit, Universität Marburg (2008).
- [Eve08b] J. Even, J.V. Kratz, J. Ballof, R.A. Buda, K. Eberhardt, E. Gromm, D. Hild, D. Liebe, M. Mendel, P. Reichert, P. Thörle-Pospiech, N. Wiehl, T. Wunderlich, W. Bröchle, Ch.E. Düllmann, E. Jäger, J. Krier, M. Schädel, B. Schausten, A. Semchenkov, D. Nayak, A. Toyoshima, A. Türler, A. Yakushev, *GSI Sci. Rep.* 2008,143 (2009).
- [Gäg91] H.W. Gäggeler, D. T. Jost, U. Baltensperger, A. Weber, A. Kovacs, D. Vermeulen, A. Türler, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **309**, 201 (1991).
- [GES10] GESTIS-Stoffdatenbank, www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank, Stand April 2010.
- [Ghi74] A. Ghiorso, M. Nitschke, J. R. Alonso, M. Nurmia, G. T. Seaborg, E. K. Hulet, R.W. Loughheed, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1490 (1974).
- [Gui90] R. Guillaumont, A. Peneloux, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles* **143**, 275 (1990).
- [Haa75] A. Haaland, *Top. Curr. Chem* **53**, 1 (1975).
- [Haa79] A. Haaland, *Inorg. Nucl. Chem Lett.* **15**, 267 (1979).
- [Hab07] H. Haba, D. Kaji, H. Kikunaga, T. Akiyama, N. Sato, K. Morimoto, A. Yoneda, K. Morita, T. Takabe, A. Shinohara, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **8**, 55 (2007).
- [Hec64] U. Heck, Diplomarbeit, Universität Mainz (1964).
- [Her88] G. Herrmann, *Angew. Chem.* **100**, 1417 (1988).
- [Hof05] S. Hofmann, *Physik Journal* **4**, 37 (2005).
- [Hüb01] S. Hübener, S. Traut, A. Vahle, R. Dressler, B. Eichler, H. W. Gäggeler, D. T. Jost, D. Piguet, A. Türler, W. Bröchle, E. Jäger, M. Schädel, E. Schimpf, U. Kirbach, N. Trautmann, A. B. Yakushev, *Radiochim. Acta* **89**, 737 (2001).
- [Huh95] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter: *Anorganische Chemie*, 2. Auflage, de Gruyter (1995).
- [Hum06] H. Hummrich, Dissertation, Universität Mainz (2003).
- [Kir02] U. W. Kirbach, C. M. Folden III, T. N. Gintera, K. E. Gregorich, D. M. Lee, V. Ninov, J. P. Omtvedt, J. B. Patina, N. K. Seward, D. A. Strellis, R. Sudowe, A. Türler, P. A. Wilk, P. M. Zielinski, D. C. Hoffman, H. Nitsche, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **484**, 587 (2002).
- [Kra99] J. V. Kratz: *Chemical Properties of the Transactinide Elements*, in: W. Greiner, R. K. Gupta (Hrsg.), *Heavy Elements related New Phenomena*, Vol. 1, Chapter 4, 129 (1999).
- [Kra03a] J. V. Kratz, *Pure Appl. Chem.* **75**, 103 (2003).

- [Kra03b] J. V. Kratz: Chemistry of Transactinides, in A. Vertes, S. Nagy, Z. Klencsar (Hrsg.), Handbook of Nuclear Chemistry, Vol. 2, Chapter 9, 324 (2003).
- [Lon98] Nicholas J. Long: Metallocenes: An Introduction to Sandwich Complexes, 1st edition, Wiley-Blackwell (1998).
- [Mer01] ChemDAT - Die Merck Chemie Datenbank, Stand 2001.
- [Mor07] K. Morita, K. Morimoto, D. Kaji, T. Akiyama, S. Goto, H. Haba, Ideguchi, R. Kanunogo, K. Katori, H. Koura, H. Kikunaga, H. Kudo, T. Ohnishi, A. Ozawa, N. Sato, T. Suda, K. Sueki, F. Tokanai, T. Yamaguchi, A. Yoneda, A. Yoshida, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 045001 (2007).
- [Mün84] G. Münzenberg, P. Armbruster, H. Folger, F. P. Heßberger, S. Hofmann, J. Keller, K. Poppensieker, W. Reisdorf, K.-H. Schmidt, H.-J. Schött, M. E. Leino, R. Hingmann, Z. Phys. A **317**, 235 (1984).
- [Nuk06] Karlsruher Nuklidkarte, 7. Auflage (2006).
- [Oga07] Y. T. Oganessian, J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. **34**, 165 (2007).
- [Oga10] Y. T. Oganessian, F. S. Abdullin, P. D. Bailey, D. E. Benker, M. E. Bennett, S. N. Dmitriev, J. G. Ezold, J. H. Hamilton, R. A. Henderson, M. G. Itkis, Y.V. Lobanov, A. N. Mezentsev, K. J. Moody, S. L. Nelson, A. N. Polyakov, C. E. Porter, A. V. Ramayya, F. D. Riley, J. B. Roberto, M. A. Ryabinin, K. P. Rykaczewski, R. N. Sagaidak, D. A. Shaughnessy, I.V. Shirokovsky, M. A. Stoyer, V. G. Subbotin, R. Sudowe, A. M. Sukhov, Y. S. Tsyganov, V. K. Utyonkov, A. A. Voinov, G. K. Vostokin, and P. A. Wilk, Phys. Rev. Lett. **104**, 142502 (2010).
- [Ono02] S. Ono, T. Kaneko, S. Goto, H. Kudo, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **255**, 571- (2002).
- [Per01] V. Pershina, T. Bastug, J. V. Kratz, Radiochim. Acta **89**, 729 (2001).
- [Sch48] H. Schmid, F. Kubassa, R. Herdy, Monatshefte für Chemie **79** (5), 430 (1948).
- [Sch97] M. Schädel, W. Bröchle, R. Dressler, B. Eichler, H. W. Gäggeler, R. Günther, K. E. Gregorich, D. C. Hoffman, S. Hübener, D. T. Jost, J. V. Kratz, W. Paulus, D. Schumann, S. Timokhin, N. Trautmann, A. Türler, G. Wirth, A. Yakushev, Nature **55**, 388 (1997).
- [Sch03] M. Schädel, Acta Phys. Pol. A 2003, 34, 1701.
- [Sch06] M. Schädel, Angew. Chem. **118**, 378 (2006).
- [Sch07] M. Schädel, Eur. Phys. J. D **45**, 67 (2007).
- [Sch09] M. Schädel, A. Türler, Physik Journal **8**, 35 (2009).

- [Sei80] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Cryst. B* **36**, 2946 (1980).
- [TRIGA89] Technische Unterlagen für die Bestrahlung am TRIGA Mainz, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1989).
- [Tür99] A. Türler, W. Bröchle, R. Dressler, B. Eichler, H. W. Gäggeler, M. Gärtner, J.-P. Glatz, K. E. Gregorich, S. Hübener, D. T. Jost, V. Y. Lebedev, V. G. Pershina, M. Schädel, S. Taut, S. N. Timokhin, N. Trautmann, A. Vahle, A. B. Yakushev, *Angew. Chem.* **111**, 2349 (1999).
- [Tür02] A. Türler, *Eur. Phys. J. A* **15**, 271 (2002).
- [Tür03] A. Türler, K. E. Gregorich in *The Chemistry of Superheavy Elements*, Kluiver Academic Publishers, Dordrecht, 117 (2003).
- [Wac00] M. Wachsmuth, B. Eichler, L. Tobler, D. T. Jost, H. W. Gäggeler, M. Ammann, *Radiochim. Acta* **88**, 873 (2000).
- [Wac01] M. Wachsmuth, Dissertation, Universität Bern (2001).
- [Wac02] M. Wachsmuth, B. Eichler, L. Tobler, F. Hänsler, H. W. Gäggeler, M. Ammann, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **254**, 201 (2002).
- [Wit10] D. Wittwer, F. S. Abdullin, N. V. Aksenov, Y. V. Albin, G. A. Bozhikov, S. N. Dmitriev, R. Dressler, R. Eichler, H. W. Gäggeler, R. A. Henderson, S. Hübener, J. M. Kenneally, V. Y. Lebedev, Y. V. Lobanov, K. J. Moody, Y. T. Oganessian, O. V. Petrushkin, A. N. Polyakov, D. Piguet, P. Rasmussen, R. N. Sagaidak, A. Serov, I. V. Shirokovsky, D. A. Shaughnessy, S. V. Shishkin, A. M. Sukhov, M. A. Stoyer, N. J. Stoyer, E. E. Tereshatov, Y. S. Tsyganov, V. K. Utyonkov, G. K. Vostokin, M. Wegrzecki, P. A. Wilk, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **268**, 28 (2010).
- [Zva85] I. Zvara, *Radiochim. Acta* **38**, 95 (1985).
- [Zwe03] A. v. Zweidorf, Dissertation, Universität Mainz (2003).
- [Zwe04] A. von Zweidorf, R. Angert, W. Bröchle, S. Bürger, K. Eberhardt, R. Eichler, H. Hummrich, E. Jäger, H.-O. Kling, J. V. Kratz, B. Kuczewski, G. Langrock, M. Mendel, U. Rieth, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, P. Thörle, N. Trautmann, K. Tsukada, N. Wiehl, G. Wirth, *Radiochim. Acta* **92**, 855 (2004).

Anhang

Anhang 1: Spaltausbeuten der verschiedenen möglichen Targets

Ausbeuten der Molybdän-Isotope

		U-235		Pu-239		Cf-249	
	$T_{1/2}$	Ind. Yield	Cum. Yield	Ind. Yield	Cum. Yield	Ind. Yield	Cum. Yield
Mo-99	2.748d	4.28E-02	6.11E+00	3.75E-02	6.21E+00	1.98E-02	2.80E+00
Mo-100	stable	7.30E-02	6.29E+00	1.42E-01	6.77E+00	1.20E-01	3.24E+00
Mo-101	14.6 m	1.86E-01	5.17E+00	1.38E-01	6.01E+00	4.31E-01	3.68E+00
Mo-102	11.3 m	6.51E-01	4.28E+00	1.76E+00	6.06E+00	1.49E+00	4.15E+00
Mo-103	1.13 m	1.04E+00	2.95E+00	3.81E+00	6.74E+00	2.36E+00	4.57E+00
Mo-104	60 s	1.13E+00	1.79E+00	4.29E+00	5.53E+00	3.36E+00	4.35E+00
Mo-105	36 s	6.68E-01	9.16E-01	3.51E+00	4.00E+00	2.59E+00	2.99E+00
Mo-106	8.4 s	3.59E-01	3.75E-01	2.17E+00	2.20E+00	1.77E+00	1.89E+00
Mo-107	3.5 s	1.21E-01	1.24E-01	5.86E-01	5.96E-01	6.63E-01	6.87E-01
Mo-108	1.5 s	3.02E-02	3.03E-02	2.15E-01	2.16E-01	4.37E-01	4.42E-01
Mo-109	1.41 s	1.55E-02	1.60E-02	5.92E-03	5.92E-03	7.07E-02	7.12E-02
Mo-110	2.77 s	3.89E-03	3.90E-03	8.32E-06	8.32E-06	1.36E-02	1.36E-02
Mo-111	0.466s	2.28E-04	2.28E-04	2.53E-07	2.53E-07	1.23E-03	1.23E-03
Mo-112	0.975s	9.65E-06	9.65E-06	5.95E-09	5.95E-09	9.08E-04	9.08E-04
Mo-114	0.377s	4.40E-09	4.40E-09	5.44E-07	5.44E-07	3.77E-07	3.77E-07
Mo-116				1.16E-11	1.16E-11	2.45E-10	2.45E-10

Daten von <http://ie.lbl.gov/fission.html>

Fission Product Yields per 100 Fissions Thermal Neutron Induced Fission Decay, T.R. England and B.F. Rider, LA-UR-94-3106, ENDF-349

Anhang 2: Spaltausbeuten der verschiedenen möglichen Targets

Ausbeuten der Ruthenium-Isotope

		U-235		Pu-239		Cf-249	
	T _{1/2}	Ind. Yield	Cum. Yield	Ind. Yield	Cum. Yield	Ind. Yield	Cum. Yield
Ru-101	stable	1.62E-08	5.17E+00	2.43E-06	6.02E+00	2.71E-05	3.69E+00
Ru-102	stable	9.76E-07	4.30E+00	7.65E-05	6.13E+00	5.51E-04	4.21E+00
Ru-103	39.27d	2.36E-05	3.03E+00	1.26E-03	6.99E+00	4.99E-03	4.93E+00
Ru-104	stable	3.27E-04	1.88E+00	2.44E-02	6.09E+00	3.84E-02	5.09E+00
Ru-105	4.44 h	1.11E-07	9.64E-01	4.54E-02	5.64E+00	2.55E-01	5.43E+00
Ru-106	1.020y	9.07E-07	4.02E-01	3.24E-01	4.35E+00	9.08E-01	5.60E+00
Ru-107	3.8 m	4.94E-06	1.46E-01	8.37E-01	3.25E+00	1.68E+00	5.61E+00
Ru-108	4.5 m	1.67E-05	5.41E-02	1.28E+00	2.12E+00	2.93E+00	5.41E+00
Ru-109	34.5 s	1.71E-03	3.12E-02	9.96E-01	1.41E+00	3.04E+00	4.43E+00
Ru-110	15 s	9.89E-03	2.53E-02	5.74E-01	6.14E-01	3.10E+00	3.55E+00
Ru-111	1.5 s	1.18E-02	1.65E-02	2.45E-01	2.52E-01	1.55E+00	1.69E+00
Ru-112	4.5 s	9.92E-03	1.06E-02	9.21E-02	9.27E-02	1.14E+00	1.32E+00
Ru-113	2.7 s	6.05E-03	6.19E-03	3.77E-02	3.78E-02	3.10E-01	3.15E-01
Ru-114	8.14 s	1.73E-03	1.73E-03	1.58E-02	1.61E-02	8.99E-02	9.03E-02
Ru-115	0.878s	2.57E-04	2.57E-04	1.80E-03	1.80E-03	1.66E-02	1.66E-02
Ru-116	1.70 s	2.46E-05	2.46E-05	1.95E-04	1.96E-04	1.67E-03	1.67E-03
Ru-117	0.343s	2.52E-06	2.52E-06	8.56E-06	8.56E-06	5.27E-05	5.27E-05
Ru-118	0.662s	6.92E-08	6.92E-08	2.23E-07	2.23E-07	1.35E-05	1.35E-05
Ru-119	0.195s	6.55E-10	6.55E-10	3.11E-09	3.11E-09	8.30E-07	8.30E-07
Ru-120	0.350s	3.03E-10	3.03E-10	3.33E-11	3.33E-11	2.39E-07	2.39E-07
Ru-122						1.17E-10	1.17E-10

Daten von <http://ie.lbl.gov/fission.html>

Fission Product Yields per 100 Fissions Thermal Neutron Induced Fission Decay, T.R. England and B.F. Rider, LA-UR-94-3106, ENDF-349

Anhang 3: Liste der beobachteten Nuklide

Nuklid	Halbwertszeit	Energie	γ -Emissions- wahrscheinlichkeit
	(s)	(keV)	(relative Intensität)
Nb-99	15,0	97,60	43,10
		137,72	90,60
Nb-99m	156,0	97,79	7,00
Mo-101	876,0	191,92	18,00
		505,92	11,62
		590,10	19,20
Tc-101	853,2	306,86	89,00
		545,12	5,96
Tc-103	54,2	136,08	16,60
		210,21	6,80
		210,64	3,10
		343,46	4,04
		346,38	17,50
Mo-104	60,0	68,80	55,00
		69,70	17,80
Tc-104	1098,0	349,30	2,50
		358,00	89,00
		530,50	15,60
		535,10	14,70
Mo-105	35,6	76,50	19,30
		85,40	25,00
		147,80	14,80
		269,20	4,30
Ru-105	15984,0	724,21	47,00
Tc-105	456,0	107,90	14,10
		143,30	16,00
		159,50	16,00
		301,61	
		321,50	11,10
		462,70	4,40
Tc-106	35,6	270,07	56,00
		522,22	7,50
Mo-107	3,5	384,40	57,60
		400,30	100,00
		483,60	41,60
Rh-107	1302,0	302,77	66,00
		392,47	8,80
Ru-107	465,0	194,05	9,90
		268,36	1,22
Tc-107	21,2	102,70	21,00
		106,31	7,60
		177,00	9,20
Mo-108	1,1	240,50	11,20
		268,30	22,00
		372,40	10,30

Rh-108	16,8	433,90	43,00
Rh-108	16,8	497,22	5,20
		618,84	15,10
Rh-108m	360,0	433,90	88,00
		581,10	60,00
		947,27	49,00
Ru-108	273,0	150,46	7,80
		164,95	28,00
Tc-108	5,2	242,25	82,00
		465,60	14,30
Rh-109	80,0	113,40	5,70
		178,00	7,60
		249,20	5,80
		291,40	7,50
		326,90	54,00
		426,10	7,70
Ru-109	34,5	206,29	22,00
		225,98	19,60
		358,79	13,60
		426,84	10,50
Rh-110	3,2	373,80	54,00
Rh-111	11,0	275,40	100,00
Rh-112	2,1	348,70	33,40
Ag-113	19332,0	316,21	1,34
Cs-134m	10450,8	127,50	13,00
Ba-141	1096,2	190,33	46,00
Ba-142	636,0	231,61	12,12
		255,30	20,50
La-144	40,8	397,44	94,30
		541,20	39,20
		844,80	22,30

Quelle: <http://nucleardata.nuclear.lu.se/nucleardata/toi/>

Danksagung

Ich möchte allen danken, die mich während der Jahre meines Studiums und ganz besonders bei dieser Diplomarbeit unterstützt haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt natürlich meinen Eltern.

Größten Dank schulde ich Prof. Dr. Jens Volker Kratz, der mir, trotz aller Probleme und Verzögerungen meinerseits, immer einen Platz am Institut für Kernchemie freigehalten und mir damit diese Diplomarbeit erst ermöglicht hat.

Prof. Dr. Christoph E. Düllmann möchte ich für das interessante Thema und die Unterstützung während dieser Arbeit vielmals danken. Er hat trotz seiner Beanspruchung durch Strahlzeiten und Berufungsverhandlungen immer Zeit für mich gefunden.

Dipl.-Chem. Julia Even schulde ich sehr großen Dank für die viele Zeit und Arbeit, die sie aufgewandt hat, um mich zu unterstützen – sowohl bei Aufbau und Durchführung des Experiments, als auch beim Schreiben dieser Arbeit. Ohne sie wäre das alles so niemals möglich gewesen! Ich wünsche ihr viel Erfolg bei der Weiterführung dieses Themas.

Auch Dr. Norbert Wiehl möchte ich vielmals meinen Dank aussprechen. Trotz seiner anderweitigen Verpflichtungen hat er viel Zeit investiert, um die Steuerung des Gas-Jets zu erstellen und mich während des Experiments zu unterstützen.

PD Dr. Alexander Yakushev, Prof. Dr. Andreas Türler und Dr. Jan Dvorak möchte ich ebenfalls für ihre Unterstützung während des Experiments danken.

Der größte Dank gebührt hier PD Dr. Alexander Yakushev, der während des laufenden Experiments eine Thermo chromatographie-Apparatur aufgebaut und damit diese Arbeit um einen bedeutenden Aspekt erweitert hat.

Mein Dank geht auch an Prof. Dr. Norbert Trautmann, Dr. Klaus Eberhardt und Dipl.-Chem. Jörg Runke für Bereitstellung und Einbau des ^{249}Cf -Targets.

Dr. Klaus Eberhardt danke ich auch dafür, dass er mir auf meine vielen Fragen stets geduldig Auskunft gegeben hat.

Einen entscheidenden Anteil am Gelingen des Experiments hatten natürlich auch die Operateure des TRIGA-Reaktors, Jürgen Breuel, Dipl.-Ing. Hans-Otto Kling, Arno Schmidt und Heinz-Martin Schmidt, die stets für optimale Bedingungen während des Experiments gesorgt haben. Auch dafür vielen Dank!

Matthias Mendel und Heinz-Martin Schmidt danke ich für die Bereitstellung der Messtechnik und der benötigten Gase.

Ein Dankeschön geht auch an die Mitarbeiter der mechanischen Werkstatt, Ullrich Krille, Gerhard Lehr und Attila Peil, die meine Wünsche stets schnell und mit guten Ideen umgesetzt haben.

Rainer Jera danke ich vielmals für den Bau der in Kapitel 4.1 beschriebenen Glasapparatur, die ihn und mich einige Nerven gekostet hat, aber am Ende perfekt geworden ist.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises J. V. Kratz möchte dafür danken, dass sie mich in ihrer Mitte so herzlich willkommen geheißen und mich stets unterstützt haben.

Auch an alle übrigen Mitarbeiter des Instituts für Kernchemie geht ein Dankeschön dafür, dass sie mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Bei Dipl.-Ing. Egon Jäger, Dr. Matthias Schädel und Brigitta Schausten von der Kernchemie-Gruppe des GSI Helmholtzzentrums für Schwerionenforschung bedanke ich mich vielmals für die Unterstützung bei der Vorbereitung des Experiments.

Meinen Bürokollegen Michael Hammen, Bastian Sieber und Dr. Christian Novotny danke ich für die freundschaftliche Atmosphäre und gute Stimmung im Büro.

Ein Dank geht auch noch an Dr. Holger Hummrich, bei dem ich im Rahmen des KCII-Praktikums erste Erfahrungen mit der Chemie der schwersten Elemente sammeln konnte.

Nicht zuletzt möchte ich auch allen meinen Freunden danken, die mir während des Studiums und der Diplomarbeit stets zur Seite standen. Besonders hervorzuheben ist hierbei natürlich Dr. Mathias J. Ringler, der mich bei der Erstellung dieser Arbeit sehr unterstützt hat.



Noch einmal vielen Dank an Alexander Yakushev, Julia Even, Andreas Türler, Norbert Wiehl und Jens Volker Kratz für die Hilfe bei der Durchführung des Experiments.