

Chemie des Poloniums

Von Dr. F. WEIGEL

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Prof. Dr. O. Hahn zum 80. Geburtstag gewidmet)

Es wird eine Übersicht über die Chemie des Poloniums gegeben, wobei besonders die an wägbaren Mengen des Elementes gewonnenen präparativen Ergebnisse berücksichtigt sind.

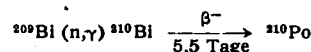
- | | |
|--|---|
| <p>I. Einleitung</p> <p>II. Gewinnung des Poloniums</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Gewinnung aus natürlichen Quellen 2. Bildung von Polonium durch Bestrahlung von Wismut 3. Gewinnung des Poloniums aus bestrahltem Wismut <p>III. Eigenschaften des metallischen Poloniums</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Kristallographische Eigenschaften 2. Thermische und kalorische Daten 3. Diffusionskoeffizienten und elektrische Daten <p>IV. Spektralanalytische Untersuchungen</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Röntgenspektren 2. Optische Spektren <p>V. Chemische Eigenschaften des Poloniums</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Poloniumhydride 2. Poloniumhalogenide | <ol style="list-style-type: none"> a) Poloniumfluoride b) Poloniumchloride c) Poloniumbromide d) Poloniumjodide <p>3. Poloniumchalkogenide</p> <ol style="list-style-type: none"> a) Oxyde b) Sulfide <p>4. Polonide</p> <p>5. Poloniumverbindungen höherer Ordnung</p> <p>6. Lösungsschemie des Poloniums</p> <ol style="list-style-type: none"> a) Kolloidbildung b) Komplexbildung <p>7. Elektrochemie und Polarographie des Poloniums</p> <p>VI. Neutronenquellen und Thermobatterien auf Poloniumbasis</p> <p>VII. Handhabung von Poloniumpräparaten</p> |
|--|---|

I. Einleitung

Die Chemie des 1897 von *P. und M. Curie*¹⁾ entdeckten und Polonium (Po) genannten Elementes 84 war bis vor wenigen Jahren nahezu unerforscht, da man auf natürliche Vorkommen angewiesen war, in denen das Polonium nur in außergewöhnlich kleinen Konzentrationen auftritt. So isolierten *M. Curie und A. Debierne*²⁾ aus 2 t Pechblende 2 mg einer Substanz, die zu ca. 5% aus Polonium-210 bestand. Es ist verständlich, daß unter solchen Bedingungen nur unwägbare Mengen des Elementes untersucht werden konnten^{3, 4)}, was jedoch zu sehr wertvollen Erkenntnissen über die Chemie des Poloniums in wäßriger Lösung geführt hat^{5–19)}.

1942 nahm dann die Monsanto Chemical Company in Dayton, Ohio die Großproduktion von Polonium aus radioaktivem Blei nach einem von *J. H. Dillon*^{20–23)} entwickel-

ten Verfahren in Angriff. Von November 1943 bis Mai 1945 wurden insgesamt 37 t Bleidioxid aus der Ra-Raffinerie Port Hope aufgearbeitet und dabei ca. 40 Curie (ca. 9 mg) reines ²¹⁰Po gewonnen^{24–26)}. Das sehr mühsame Verfahren gab man jedoch wieder auf, als durch die Inbetriebnahme von Reaktoren die Großproduktion von Polonium nach der schon 1935 von *E. Fermi* und Mitarbeitern²⁷⁾ entdeckten Reaktion



möglich wurde (Absorptionsquerschnitt des ²⁰⁹Bi für Neutronen: 0,034 ± 0,002 barn^{28, 29)}). ²¹⁰Po ist so bereits in Gramm-Mengen käuflich.

Zwei weitere langlebige Poloniumisotope, ²⁰⁸Po (Halbwertszeit = 3,0 Jahre)^{28, 30, 31)} und ²⁰⁹Po (Halbwertszeit ca. 100 Jahre)^{30–32)} entstehen durch Bestrahlung von ²⁰⁹Bi mit Protonen^{26–28, 30, 33)} bzw. Deuteronen^{28, 30–33)}, oder durch Bestrahlung von ²⁰⁷Pb mit α-Teilchen:



Ihre Isolierung in Milligramm-Mengen gelang ebenfalls^{31, 34)}.

- ²⁴⁾ *H. v. Moyer, L. B. Gnagay, A. J. Rogers*, TID-5221 (NNES-VII-3) „Polonium“. Technical Inform. Service, US AEC, 1956, S. 1.
- ²⁵⁾ *H. A. Kuivila, H. R. Weimer u. R. G. Yalman*, Report MLM-M-1024, Juli 1945 (klassifiziert).
- ²⁶⁾ *K. W. Bagnall*: The Chemistry of the Rare Radioelements, Butterworth, London 1957.
- ²⁷⁾ *E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rosetti u. E. Segrè*, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 149, 522 [1935].
- ²⁸⁾ *D. H. Templeton, J. J. Howland u. I. Perlman*, Physic. Rev. 72, 758 [1947].
- ²⁹⁾ *D. J. Hughes u. J. A. Harvey*, BNL-325 (2. Aufl.), S. 22 [1958].
- ³⁰⁾ *G. D. Nelson*, Report MLM-617, S. 6, Nov. 1951 (klassifiziert).
- ³¹⁾ *D. J. Hunt u. G. Pish*, Report MLM-735, Aug. 1952 (deklassifiziert).
- ³²⁾ *E. L. Kelly u. E. Segrè*, Physic. Rev. 75, 999 [1949].
- ³³⁾ *K. W. Bagnall*, Quart. Rev. (Chem. Soc., London), 11, 30 [1957].
- ³⁴⁾ *R. S. Livingston u. J. A. Martin*, Report ORNL-1392, Aug. 1952 (deklassifiziert); *R. S. Livingston*, Report ORNL-1192, Dez. 1951 (klassifiziert).

- ¹⁾ *P. u. M. Curie, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 127, 175 [1898].
- ²⁾ *M. Curie u. A. Debierne, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 150, 386 [1910].
- ³⁾ Vgl. *Gmelins Hdb. der anorgan. Chemie, Syst. Nr. 12, Polonium und Isotope*, Verlag Chemie, Berlin 1941.
- ⁴⁾ *L. Haissinski*; Le Polonium, Hermann u. Cie., Paris 1931.
- ⁵⁾ *F. A. Paneth*, Ber. Wien. Radium-Institut Nr. 34 [1912].
- ⁶⁾ *F. A. Paneth*, ebenda Nr. 44 [1913].
- ⁷⁾ *F. A. Paneth*, ebenda Nr. 47 [1913].
- ⁸⁾ *F. A. Paneth*, ebenda Nr. 55 [1913].
- ⁹⁾ *G. v. Hevesy u. F. A. Paneth*, Ber. Wien. Radium-Inst. Nr. 67 [1914].
- ¹⁰⁾ *G. v. Hevesy u. F. A. Paneth*, Mh. Chem. 36, 45 [1915].
- ¹¹⁾ *F. A. Paneth*, Kolloid-Z. 73, 1 [1913].
- ¹²⁾ *O. Erbacher*, Z. physik. Chem. Abt. A 156, 135 [1931].
- ¹³⁾ *O. Erbacher u. E. Küding*, Z. physik. Chem. Abt. A 165, 421 [1933].
- ¹⁴⁾ *O. Erbacher u. K. Philipp*, Z. Physik. 51, 309 [1928].
- ¹⁵⁾ *O. Erbacher*, Naturwissenschaften 20, 390 [1932].
- ¹⁶⁾ *W. Marckwald*, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 4239 [1902].
- ¹⁷⁾ *W. Marckwald*, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2663 [1903].
- ¹⁸⁾ *W. Marckwald*, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 591 [1905].
- ¹⁹⁾ *W. Marckwald*, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 14 [1903].
- ²⁰⁾ *J. H. Dillon*, US-Pat. Nr. 2254169 v. 26. Aug. 1941.
- ²¹⁾ *J. H. Dillon*, US-Pat. Nr. 2254170 v. 26. Aug. 1941.
- ²²⁾ *J. H. Dillon*, Kanad. Pat. Nr. 541302 v. 21. Nov. 1941.
- ²³⁾ *J. H. Dillon*, Kanad. Pat. Nr. 419186 v. 21. März 1944.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht der Kerneigenschaften aller bis heute bekannten Po-Isotope. Die Existenz eines weiteren langlebigen Isotops ist nach neueren Untersuchungen wahrscheinlich³⁵⁻³⁷).

Mas- sen- zahl	Zerfallsart	Halbwertszeit	Teilchen- energien MeV	γ -Energien MeV
200	α , El. Einf.	11 min	5,84	—
201	α , El. Einf.	18 min	5,70	—
202	α , El. Einf.	52 min	5,59	—
203	El. Einf.	47 min	?	—
204	El. Einf. (99 %), α (~1 %)	3,8 h	5,37	—
205	El. Einf. (> 99 %), α (~0,074 %)	1,5 h	5,2	—
206	El. Einf. (~90 %), α (~10 %)	9 d	5,21; 5,06	0,8
207	El. Einf. (> 99 %), α (~10 ⁻³ %)	5,7 h	5,1	1,3
208	α	2,93 a	5,108	—
209	El. Einf. (< 10 %), α (> 90 %)	> 100 a	4,87	0,1–0,87
210	α	138 d	5,298	0,08–0,8
211	α	0,52 sec	6,34–7,43	—
211*	α	25 sec	7,14	—
212	α	3,0·10 ⁻⁷ sec	8,776–10,489	—
213	α	4,2·10 ⁻⁶ sec	8,34	—
214	α	1,5·10 ⁻⁴ sec	7,680	—
215	α (> 99 %), β (5·10 ⁻⁴ %)	1,83·10 ⁻³ sec	7,365	—
216	α (> 99 %), β (0,014 %)	0,158 sec	6,774	—
217	α	?	6,5	—
218	α (> 99 %), β (0,03 %)	3,5 min	5,998	—

Tabelle 1. Kerneigenschaften der Polonium-Isotope³⁸⁾

II. Gewinnung des Poloniums

1. Gewinnung aus natürlichen Quellen

Für die Darstellung des Poloniums aus natürlichem Material kommen nur die Rückstände der Radiumfabrikation in Frage. Für die großtechnische Aufarbeitung hat sich der folgende Prozeß als brauchbar erwiesen, der auf die Arbeitsmethode von M. Curie^{24, 39)} zurückgeht und aus 2 Abschnitten besteht:

1. Aufarbeitung der Pechblende auf Uran, Radium und ²¹⁰Pb-haltiges Blei nach Pochon⁴⁰⁾,

2. Gewinnung des Poloniums entweder durch Abmelken aus ²¹⁰Pb-haltigem Blei oder durch Extraktion der beim ersten Teil des Prozesses anfallenden Kieselsäure-Rückstände.

Pechblende wird im Luftstrom bei 600 °C abgeröstet, wobei sich Schwefel als Schwefeldioxyd, ein geringer Teil des Poloniums wahrscheinlich als PoO₃, Arsen als As₂O₃ und Antimon als Sb₂O₃ verflüchtigen. Das abgeröstete Material wird mit NaCl gesintert, um Silber in AgCl überzuführen, mit Schwefelsäure (1:4) 6 h lang ausgelaugt, Bariumchlorid, Natriumnitrat und Salzsäure zugegeben. Dabei bleibt Uran als UO₂SO₄ in Lösung, Radium und Blei fallen zusammen mit Barium als Sulfate, Silber als AgCl aus. Der Niederschlag enthält außerdem die Hauptmenge des Poloniums und die Kieselsäure. Die überstehende Lösung wird abfiltriert und der Uranraffination zugeführt.

Aus dem Rückstand laugt man das Ag mit Na₂S₂O₃ heraus. Der verbleibende Schlamm enthält Barium, Radium, Blei, Kieselsäure und Polonium und wird mit NaOH gekocht, wobei das Blei als Natriumplumbit, Polonium wahrscheinlich als Polonit oder Polonat und Kieselsäure als Natriumsilicat in Lösung gehen.

³⁵⁾ R. Ripan, R. Paladi u. H. Hulubei, Proc. Int. Conf. Peaceful Uses Atom. Energy, Genf, 7, 392 [1955].

³⁶⁾ I. Perlman, A. Ghiorso u. G. T. Seaborg, Physic. Rev. 77, 26 [1950].

³⁷⁾ I. Perlman u. I. O. Rasmussen, UCRL-3424 [1957].

³⁸⁾ J. M. Hollander, I. Perlman u. G. T. Seaborg, Rev. Mod. Physics, 25, 469 [1953]; vgl. auch D. G. Karraker, A. Ghiorso u. D. H. Templeton, Physic. Rev. 83, 390 [1951].

³⁹⁾ M. Curie: Die Radioaktivität, Deutsche Übersetzung von B. Finkelsteiner, Leipzig 1912, Bd. 1, S. 173.

⁴⁰⁾ M. Pochon, Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 33, 189 [1937].

Radium und Barium bleiben als unlösliche Hydroxyde zurück, werden abfiltriert und der Radium-Raffination zugeführt. Aus der beim Kochen des Sulfatschlammes mit NaOH entstandenen Plumbitlösung fällt man durch Einleiten von Chlor Bleidioxyd aus, das das gesamte ²¹⁰Pb, die Kieselsäure und das Polonium enthält. Das Bleidioxyd wird mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd in Lösung gebracht, wobei ein Kieselsäure-Schlamm hinterbleibt, der die Hauptmenge des ursprünglich in der Pechblende vorhandenen und des im Verlauf der chemischen Abtrennung aus ²¹⁰Pb gebildeten Poloniums enthält. Aus der überstehenden Bleilösung, die das gesamte ²¹⁰Pb enthält, kann durch eine Trägerfällung mit Wismutoxychlorid (Zugabe von Wismutnitrat und Ammoniumchlorid) das Polonium herausgefangen und durch Aufarbeiten des Niederschlages (s. u.) in reinem Zustand gewonnen werden. Die für dieses Abmelkverfahren erforderlichen Bleimengen sind jedoch außerordentlich groß, wenn wägbare Mengen von Polonium gewonnen werden sollen. So wurden z. B. bei der Monsanto Chemical Company aus Pechblende-Rückständen insgesamt ca. 30 t radioaktives Blei gewonnen. In diesen 30 t, die sich in 107646 l Wasser als Nitrat gelöst befanden, waren 0,88 g (= 67 Curie) ²¹⁰Pb enthalten, die 10 Curie (ca. 2,5 mg) ²¹⁰Po pro Monat bildeten. Diese Zahlen lassen ersehen, welche Schwierigkeiten die Isolierung reinen, trägerfreien Poloniums auf diesem Wege bereitet.

Im Kieselsäureschlamm, der beim Auflösen des nach dem Pochon-Prozeß gewonnenen Bleidioxyds hinterbleibt, läßt sich das Polonium relativ leicht weiter anreichern; der Kieselsäure-Rückstand wird mit 3 n HCl mehrere Male extrahiert. Etwa kolloidal in Lösung gegangene Kieselsäure wird durch Zugabe von Leim ausgeflockt und die überstehende Lösung, die praktisch das gesamte Polonium enthält, filtriert. Um noch vorhandene HNO₃ zu zerstören, wird vorsichtig Formaldehyd bis zum Verschwinden der braunen Stickoxyde zugegeben und die Lösung mit einem Überschuß an Formaldehyd noch einige Zeit gekocht. Durch Zugabe von feinem Wismutpulver wird vorhandenes Fe³⁺ zu Fe²⁺ reduziert, wobei man durch Einwerfen von festem CO₂ den Zutritt der Luft verhindert. Wenn mit Kaliumrhodanid kein Fe³⁺ mehr nachzuweisen ist, läßt man absetzen und dekantiert.

Nunmehr wird das Polonium durch Zugabe von metallischem Wismut unter CO₂-Atmosphäre auszementiert, wobei sich auch Ag, Au, Hg, Te, Se und andere Elemente abcheiden. Der Niederschlag wird in Königswasser gelöst, mit Formaldehyd von Salpetersäure befreit (s. o.), und Selen und Tellur durch Einblasen von SO₂ ausgefällt. Nach dem Filtrieren wird SO₂ mit Salpetersäure oxydiert, die Salpetersäure mit Formaldehyd beseitigt, und durch Zugabe von kleineren Mengen Wismut das Polonium erneut auszementiert, wobei sich Silber und noch zurückgebliebenes Tellur mit abcheiden. Der Niederschlag wird wieder in Königswasser gelöst, die Salpetersäure mit Formaldehyd entfernt, und nach Abkühlen auf Raumtemperatur das Tellur und Polonium zusammen mit den Edelmetallen durch Zugabe von SnCl₂-Lösung gefällt⁴¹⁾. Der Niederschlag, der das gesamte Polonium enthält, wird in Königswasser gelöst, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 300 ml konz. Ammoniak, das etwa 10 g Ammoniumchlorid enthält, extrahiert. Dabei gehen Polonium und Tellur wahrscheinlich als Polonit und Tellurit in Lösung. Durch Zugabe von H₂O₂ fällt man Tellurdioxyd aus, das nahezu das gesamte Polonium mitführt. Der Niederschlag wird in 6 n HCl gelöst, und das Tellur durch Zugabe von Hydrazinhydrat ausgefällt. Unter diesen Bedingungen verbleibt das Polonium in Lösung und kann von den noch vorhandenen Verunreinigungen (Cu, Sn, Ca, Mg, Si und Bi) elektrolytisch auf einer Platin Kathode bei einem Potential von 0,0 Volt gegenüber der normalen Kalomelektrode abgeschieden werden²⁸⁾.

Man sieht, daß die Gewinnung von Polonium aus natürlichen Erzen eine außerordentlich mühsame Aufgabe ist. Seit durch die Entwicklung des Wismut-Bestrahlungsprozesses (s. u.) das Element sehr viel bequemer zugänglich geworden ist, wird eine Aufarbeitung natürlicher Erze auf Polonium deshalb auch nicht mehr durchgeführt. Immerhin zeigt das Beispiel, daß es durchaus möglich ist, aus natürlichen Erzen Polonium in wägbaren Mengen zu isolieren.

2. Bildung von Polonium durch Bestrahlung von Wismut

Abb. 1 zeigt das Anwachsen des Polonium-Gehaltes in bestrahltem Wismut als Funktion der Bestrahlungsdauer, wobei der Grenzwert des Po-Gehaltes gegeben ist durch den Ausdruck:

$$C_S = \frac{F \cdot \sigma \cdot N_L}{M \cdot 3,7 \cdot 10^7}$$

⁴¹⁾ P. M. Hamilton u. C. L. Rollinson, Report MLM-M-167, Juni 1947 (klassifiziert).

Darin bedeuten: F = Neutronenstrom, σ = Neutronenaktivierungsquerschnitt ($0,019 \pm 0,002$ barn) für die Reaktion $^{209}\text{Bi} (n, \gamma) ^{210}\text{Bi}$, N_L = Loschmidtsche Zahl = $6,03 \cdot 10^{23}$ und M = Atomgewicht des ^{209}Bi . Da N_L , σ und M Konstanten sind, hängt mithin c_s lediglich vom Neutronenstrom F ab. Nach Moyer, Gnagey und Rogers²⁴⁾ wurden z. B. bei 25-tägiger Bestrahlung mit einem Strom von $1,3 \cdot 10^{11}$

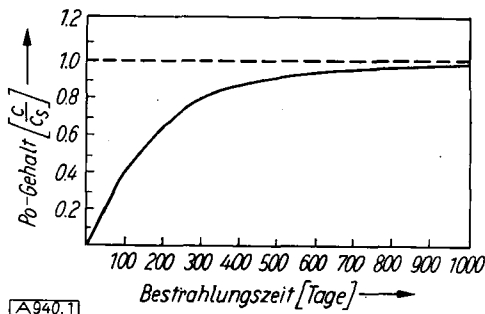


Abb. 1. Polonium-Gehalt von bestrahltem Wismut in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer

Neutronen/cm²·sec 0,014 Curie = $3 \mu\text{g Po/kg Bi}$ erhalten^{41a)}. Aus Abb. 1 geht bei ganz grober Abschätzung hervor, daß in einem Jahr etwa das 8-fache dieser Menge entsteht, d. h. 0,112 Curie = $24 \mu\text{g Po/kg Bi}$. Ein Reaktor von der Stärke des Material Testing Reactor in Arco, Idaho (10^{14} n/sec·cm²) würde im kg Bi also 112 Curie = rd. 24 mg Polonium pro Jahr erzeugen.

Aus dem Einfangsquerschnitt für die Reaktion $^{209}\text{Bi} (n, \gamma) ^{210}\text{Bi}$ ($\sigma = 0,034 \pm 0,002$ barn) errechnet sich jedoch ein sehr viel höherer Wert für die Bildung von Po. Der kleinere experimentelle Wert beruht möglicherweise auf einer Selbstbeschattung des bestrahlten Wismuts.

Für praktische Bedürfnisse hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Bestrahlung so lange fortzuführen, bis die Polonium-Konzentration im Wismut etwa 50% des Sättigungswertes erreicht hat, d. h. etwa für die Dauer einer Halbwertszeit (138,5 Tage). Als Ausgangsmaterial dient hochgereinigtes ^{209}Bi in Stangen von etwa 3,75 cm Durchmesser, die in Aluminium-Kapseln eingeschlossen werden. Die notwendige Reinheit des Wismuts ergibt sich aus folgender Tabelle⁴²⁾:

Bi	> 99,9 %
As	< 0,1 ppm
Fe	< 10 ppm
Pb	< 1000 ppm
Sb	< 0,1 ppm
Ag	< 0,1 ppm

Außer Wismut-Stäben wurden vorübergehend auch Wismutziegel von $30,5 \cdot 9,5 \cdot 9,5$ cm³ und einem Stückgewicht von 26,3 kg verwendet, jedoch erwies sich ihre Aufarbeitung wegen der großen Volumina und der infolge Selbstbeschattung geringen Polonium-Ausbeute als nicht lohnend⁴³⁾.

Die Handhabung der bestrahlten Wismut-Stäbe macht keine Schwierigkeiten, solange der Polonium-Gehalt kleiner als 0,1 ppm ist. Bei größeren Polonium-Gehalten sind unbedingt die Vorsichtsmaßnahmen zu beachten, die für die Handhabung von α - und γ -Strahlern erforderlich sind.

Zur Bestimmung des Polonium-Gehaltes entnimmt man dem Wismut-Stab eine Probe, löst sie und mißt die α -Strahlung des Po⁴⁴⁾. Es ist auch möglich, den Gehalt direkt aus der von den bestrahlten Stäben emittierten γ -Strahlung des ^{210}Bi in der integrierenden Ionisationskammer zu ermitteln⁴⁵⁻⁴⁷⁾, und schließlich kann man kalorimetrische Messungen verwenden²⁴⁾.

^{41a)} Spezifische Aktivität von ^{210}Po = 4,5 Curie/mg.

⁴²⁾ S. K. Allison, Report MLM-43-7-11, Juli 1943 (klassifiziert).

⁴³⁾ G. Mahfuz u. P. M. Cherry, Report MLM-644, Dez. 1951 (klassifiziert).

⁴⁴⁾ S. DeBenedetti, Report MLM-M-1322, Juni 1944 (klassifiziert).

⁴⁵⁾ S. DeBenedetti, E. Larsen, E. Kaerver u. J. Payne, Report MLM-M-418, Jan. 1946 (klassifiziert).

⁴⁶⁾ S. DeBenedetti, Report MLM-45-1-57, Jan. 1945 (klassifiziert).

⁴⁷⁾ J. H. Payne Jr., Report MLM-335, Juli 1949 (klassifiziert).

3. Gewinnung des Poloniums aus bestrahltem Wismut

Zur chemischen Aufarbeitung müssen die bestrahlten Stäbe zunächst von der Aluminium-Hülle befreit werden. Das kann mit Hilfe einer Walkmaschine geschehen, in der sich die Aluminium-Hülle wie eine Wurstpelle ablösen läßt⁴⁸⁾. Es ist auch möglich, das Wismut aus den Aluminium-Behältern auszuschmelzen^{49, 50)}, was jedoch den Nachteil hat, daß ein Teil des geschmolzenen Wismuts fest an der Kapsel haftet und sich nicht ohne weiteres davon abtrennen läßt. Schließlich kann man die Aluminium-Hülle in Natriumhydroxyd⁵¹⁾ oder Säuren^{51, 52)} lösen.

Die Aufarbeitung der bestrahlten Wismut-Stäbe ist auf nassem oder trockenen Wege möglich. Von dem nassen Aufbereitungsverfahren, die im wesentlichen auf den klassischen Methoden beruhen, ist man jedoch fast völlig abgekommen. Das wichtigste Verfahren zur trockenen Trennung des Poloniums vom Wismut ist die Destillation, die sich leicht durchführen läßt, wie ein Vergleich der Dampfdrucke beider Metalle⁵³⁾ zeigt (Abb. 2).

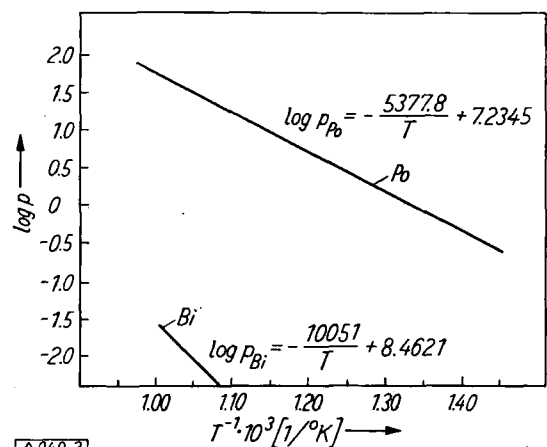


Abb. 2. Dampfdrucke von Po und Bi

Die vollständige Entfernung des Poloniums aus dem Wismut ist auf diesem Wege jedoch schwierig. Möglicherweise treten im System Bi—Po intermetallische Phasen auf, die dafür verantwortlich sind. Auch scheint die Existenz eines azeotrop siedenden Gemisches nicht ganz ausgeschlossen. Ein zusätzliches Problem bei der Polonium-Destillation ist die Aggressivität von geschmolzenem Wismut^{53, 54)}. Es ist daher schwierig, ein geeignetes Gefäßmaterial zu finden. Als günstig erwies sich die Verwendung von Gefäßen aus Edelstahl mit einer eingebauten Fritte, durch die ständig ein Strom eines inerten Gases (meist Helium) geblasen wird. Abb. 3 zeigt eine solche Destillationsapparatur.

Zur Voranreicherung von Polonium aus bestrahltem Wismut wird dieses in einen Tiegel eingeschmolzen, der an den Beschickungstutzen A fest angeschraubt wird. Durch einen gelinden Gasdruck wird das geschmolzene polonium-haltige Wismut in den Destillationskolben B gedrückt. Nach Evakuierung der Apparatur bläst man durch den Abblasestutzen C und die Frittenplatte D Helium durch das geschmolzene Metall. Dabei wird das Polonium zusammen mit etwas Bi verflüchtigt und scheidet sich in dem herausnehmbaren Kühler E ab. Nach mehrstündigem Abblasen wird der Kühler herausgenommen und in die Apparatur

⁴⁸⁾ D. C. Hale, Report MLM-485, Juli 1950 (klassifiziert).

⁴⁹⁾ F. J. Leitz Jr., W. C. Fernelius u. L. B. Silverman, Report MLM-M-1204, Jan. 1944 (klassifiziert).

⁵⁰⁾ W. C. Fernelius u. F. J. Leitz Jr., Report MLM-M-1250, März 1944 (klassifiziert).

⁵¹⁾ R. F. Meehan, Report MLM-M-772, März 1946 (klassifiziert).

⁵²⁾ G. D. Nelson, J. H. Payne Jr. u. W. S. Stringham, Report MLM-510, März 1950 (klassifiziert).

⁵³⁾ Liquid Metals Handbook, NAVEXOS-P-733, 1951 (deklassifiziert).

⁵⁴⁾ H. A. Pray, R. S. Peoples u. W. K. Boyd, Report BMI-773, Oktober 1952.

der Abbildung 3b in der bezeichneten Weise eingesetzt. Die Destillation wird wiederholt, diesmal jedoch ohne Durchblasen von Helium, wobei sich das Polonium im wassergekühlten Auffänger absetzt. Auch dieses Polonium ist noch mit Wismut verunreinigt, allerdings nur noch so wenig, daß die weitere Aufbereitung mit chemischen Mitteln vor sich gehen kann.

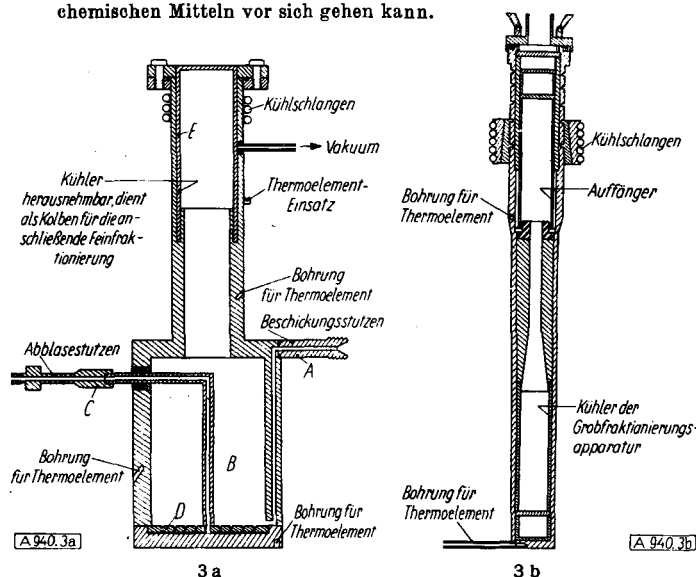


Abb. 3. a) Apparatur zur Voranreicherung von Po aus Po-Bi-Gemischen^{64a)}
b) Apparatur zur Feindestillation von angereichertem Polonium^{64a)}

III. Eigenschaften des metallischen Poloniums

Polonium ist ein silberweißes, glänzendes Metall, das infolge seiner starken Radioaktivität im Dunkeln mit einem hellblauen Licht leuchtet.

1. Kristallographische Eigenschaften

Polonium tritt in 2 allotropen Phasen auf. Die bei Zimmertemperatur beständige α -Phase kristallisiert im kubischen System mit der Raumgruppe O_h und der Gitterkonstanten $a = 3,345 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Die bei höherer Temperatur beständige β -Phase kristallisiert in der Raumgruppe D_{3d}^5 im rhomboedrischen System mit der Gitterkonstanten $a = 3,359 \pm 0,02 \text{ \AA}$ und dem Winkel $\alpha = 98^\circ 13' \pm 3'$. Die Werte der Gitterkonstanten wurden von Goode⁶⁵⁾ nach der asymmetrischen Filmmethode von Straumanis bestimmt. Beamer und Maxwell⁶⁶⁾ fanden mittels Elektronenbeugung für α -Polonium $a = 3,345 \text{ \AA}$, für β -Polonium $a = 3,359 \text{ \AA}$ und $\alpha = 89^\circ 13'$. Aus diesen Daten berechneten sie für den Durchmesser des Poloniumatoms in der metallischen Bindung einen Wert von $3,288 \text{ \AA}$. Goode⁶⁷⁾ findet dafür den Wert $3,38 \text{ \AA}$.

Die röntgenographische Dichte des α -Poloniums beträgt $9,196 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$, die des β -Poloniums $9,398 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$. Brody⁶⁸⁾ fand durch direkte Dichtemessung die Werte $9,34 \pm 0,14$, $9,34 \pm 0,21$ und $9,20 \pm 0,17 \text{ g/cm}^3$. Da diese Werte bei 75°C gemessen wurden, müßte das Polonium in der β -Phase vorgelegen haben. Der niedrige Dichtewert von $9,20$ läßt es jedoch möglich erscheinen, daß in diesem einen Fall α -Polonium auch noch bei der höheren Temperatur vorlag. Die erste experimentelle Bestimmung der Dichte des Poloniums stammt von Maxwell⁶⁹⁾, der einen Wert von $9,4 \pm 0,5 \text{ g/cm}^3$ fand. Aus Röntgendaten wurde von Beamer und Maxwell⁶⁰⁾ ein Wert von $9,32 \text{ g/cm}^3$ berechnet.

Die Temperatur der Phasenumwandlung $\alpha\text{-Po} \rightarrow \beta\text{-Po}$ und $\beta\text{-Po} \rightarrow \alpha\text{-Po}$ ist Gegenstand einer sehr sorgfältigen röntgenographischen Untersuchung Goodes⁶¹⁾ gewesen.

^{64a)} R. W. Endebrook u. P. M. Engle, AECD-4146 [1953] (deklassifiziert).

⁶⁵⁾ J. M. Goode, Report MLM-808, Jan. 1953 (deklassifiziert).

⁶⁶⁾ W. H. Beamer u. C. R. Maxwell, Report LA-604 (LADC-284; MDCC-721), August 1946; J. chem. Physics 17, 1293 [1949].

⁶⁷⁾ J. M. Goode, Report MLM-877, April 1952 (deklassifiziert).

⁶⁸⁾ B. Brody, Report MLM-230, Nov. 1948 (klassifiziert).

⁶⁹⁾ C. R. Maxwell, J. chem. Physics 17, 1288 [1949].

⁶⁰⁾ W. H. Beamer u. C. R. Maxwell, J. chem. Physics 14, 569 [1946].

⁶¹⁾ J. M. Goode, Report MLM-615, Oktober 1951 (deklassifiziert); J. chem. Physics 26, 1269 [1957].

Dazu wurde das auf eine vergoldete Messingplatte gedampfte Polonium-Präparat in einer von einem inerten Gas durchströmten Rückstrahlkamera (Abb. 4) langsam aufgeheizt (bzw. abgekühlt) und mit Hilfe eines außerhalb der Kamera befindlichen Zählrohrgoniometers die Intensitätszunahme bzw. -abnahme der (100)-Interferenz von α -Polonium und der (111)-Interferenz von β -Polonium gemessen.

Abbildung 4 zeigt eine Rückstrahlkamera zur Anfertigung von Röntgenrückstreuenaufnahmen an Polonium ohne Gefahr der Kontamination. Das Poloniumpräparat wird auf einen vergoldeten Messingträger sublimiert und zu einem verlaufenden Tropfen angeschmolzen. Der Träger, der auf dem Kammerteil A sitzt, wird nun in den Kammerteil B so eingeschoben, daß sich der das Polonium tragende Teil in die Öffnung einpaßt. Die Kammer wird dann in die Präparatenhalterung eines normalen Röntgenzählrohrgoniometers eingesetzt. Durch das Fenster F_1 tritt die Primärstrahlung aus der Röntgenröhre ein, vor dem Fenster F_2 kann das Goniometerdetektorsystem, das zum Nachweis der Interferenzen benutzt wird, verschwenkt werden. Durch entsprechende Winkelseinstellung zwischen Röntgenröhre, Kammer und Detektor lassen sich fast alle Glanzwinkel des Debyogramms erfassen.

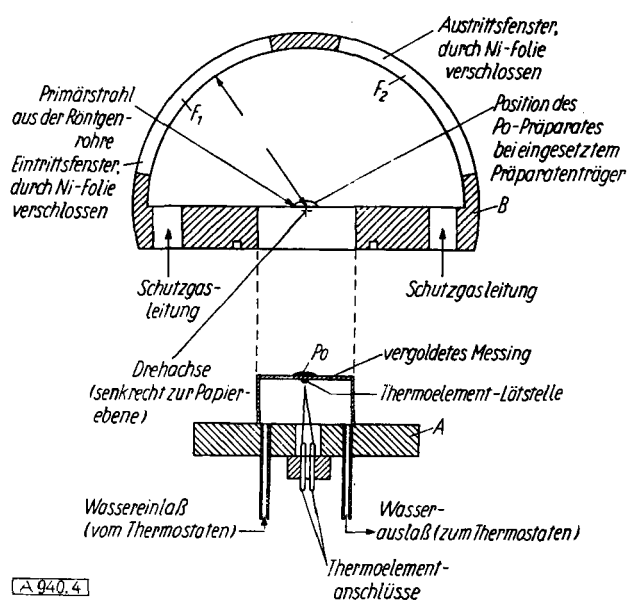


Abb. 4. α -Kontaminations-sichere Streukammer für Röntgen-Untersuchungen an Polonium⁶¹⁾.

Gefunden wurde $T_{\alpha\text{-Po} \rightarrow \beta\text{-Po}} = 54,0 \pm 1,5^\circ \text{C}$, $T_{\beta\text{-Po} \rightarrow \alpha\text{-Po}} = 18 \pm 1,5^\circ \text{C}$, woraus sich eine mittlere Umwandlungstemperatur von 36°C ergibt. Dieser Wert ist zweifellos mit erheblichen Unsicherheiten behaftet, die auf folgenden Ursachen beruhen dürften:

1. adiabatische Eigenerwärmung des Polonium-Präparates durch den α -Zerfall, die eine Ungenauigkeit der Temperaturbestimmung bedingt,
2. Koexistenz der α - und β -Phase über einen begrenzten Temperaturbereich,
3. Hysteresiseffekt, bedingt durch die Methode der Temperaturbestimmung mit einem an die Rückseite der Polonium-Trägerplatte angelöteten Thermoelement.

2. Thermische und kalorische Daten

Der Schmelzpunkt des Poloniums wurde erstmals von Maxwell⁵⁹⁾ zu $246\text{--}254^\circ \text{C}$ angegeben. Joy⁶²⁾ bestimmte ihn durch direkte mikroskopische Beobachtung auf einem Koflerschen Heiztisch zu $252 \pm 2^\circ \text{C}$. Ein weiterer Wert ($262 \pm 5^\circ \text{C}$) stammt von Davis⁶³⁾. Dampfdruck und Siedepunkt des Poloniums bestimmte Brooks⁶⁴⁾ mit der in Abb. 5 gezeigten Apparatur.

⁶²⁾ E. F. Joy, Report MLM-443-1, S. 42, 1950 (klassifiziert).

⁶³⁾ R. Davis, Report MLM-M-583, 1946 (klassifiziert).

⁶⁴⁾ L. S. Brooks, Report MLM-189, September 1948 (deklassifiziert); J. Amer. chem. Soc. 77, 3211 [1955].

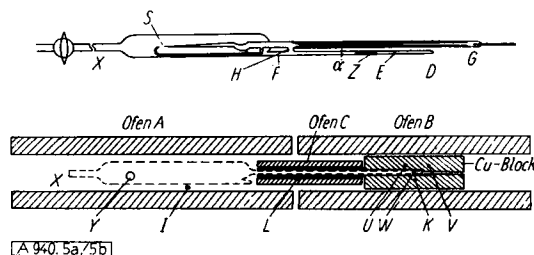


Abb. 5. Apparatur zur Dampfdruckbestimmung an Se, Te, Po^{64a)}
a) Sichelmanometer aus Quarz; b) Differentialofen-System

Metallisches Polonium befindet sich anfänglich in dem am einen Ende geschlossenen und mit dem Zerschlagventil E versehenen Röhren D, das (nach Einführung des Zerschlaghammers Z) bei α an das Sichel-Manometer angesetzt wird. Nach der Zertrümmerung von E wird das ganze System durch X evakuiert. Danach schmilzt man bei F ab und sublimiert das Polonium aus dem Rohr D über die noch bestehende Verbindung H nach G. Dann schmilzt man bei H ebenfalls ab und setzt das Manometer in die Öffen A, B, C ein, derart daß die Manometerspitze S unmittelbar hinter das Ofenfenster Y zu liegen kommt und durch dieses beobachtet werden kann. An den Punkten I, K, L, U, V, W befinden sich Thermoelementfühler. Nunmehr werden die Ofen aufgeheizt, wobei das Polonium verdampft und im Manometer einen Ausschlag bewirkt. Durch einen Kompensationsdruck über X wird das Manometer in die Null-Stellung zurückgedrückt. Der an einem außerhalb des Ofensystems befindlichen Manometer abgelesene Kompensationsdruck muß gleich dem Dampfdruck des Poloniums sein.

Die von *Brooks* im Bereich von 438 °C bis 745 °C gemessene Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur läßt sich durch die Gleichung:

$$\log p = \frac{-5377,8 \pm 6,7}{T} + 7,2345 \pm 0,0068$$

darstellen, woraus sich die Siedetemperatur $962,04 \pm 1,93^\circ\text{C}$ extrapolieren läßt. Als Verdampfungswärme erhält man $\Delta H_v = 24597 \pm 31 \text{ cal/Mol}$.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient des α -Poloniums wurde von Brocklehurst und Vassamillet⁵⁵) röntgenographisch zu $(22,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ bestimmt. Goode⁵⁶) fand zwischen $-196 \text{ } ^\circ\text{C}$ und $+30 \text{ } ^\circ\text{C}$ einen mittleren Wert von $(23,5 \pm 2) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Beamer und Maxwell⁵⁶) fanden $(50 \pm 25) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ für β -Polonium.

Die starke Diskrepanz zwischen den einzelnen Werten dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß es infolge der ständigen adiabatischen Selbsterwärmung durch die hohe α -Aktivität eines Po-Präparates außerordentlich schwierig ist, dessen Temperatur genau zu bestimmen. Zweifellos ließen sich die Werte durch Verwendung des langlebigen Isotops ^{209}Po wesentlich verbessern.

3. Diffusionskoeffizienten und elektrische Daten

Die Diffusionskoeffizienten von Polonium in Aluminium, Armeo-18-8-rostoffreiem Stahl und Wismut wurden von *Foster und Eyles*⁶⁷⁾ mit Hilfe autoradiographischer Methoden gemessen. Sie fanden in Aluminium: $3 \cdot 10^{-13}$ cm²/sec bei Zimmertemperatur, $5 \cdot 10^{-22}$ cm²/sec bei 500 °C, in Armeostahl: $1 \cdot 10^{-22}$ cm²/sec bei 300 °C, $5 \cdot 10^{-23}$ cm²/sec bei 750 °C, in Wismut: $5 \cdot 10^{-22}$ cm²/sec bei 150 °C und $5 \cdot 10^{-10}$ cm²/sec bei 200 °C. Wie weit die Größenordnung dieser Werte durch Polonidbildung beeinflusst ist, läßt sich gegenwärtig nicht sagen.

Der spezifische elektrische Widerstand von Polonium wurde erstmals von *Maxwell*⁶⁹⁾ zu $42 \pm 10 \mu\Omega\text{-cm}$ für α -Polonium und $44 \pm 10 \mu\Omega\text{-cm}$ für β -Polonium gemessen. Die Werte beziehen sich auf 0°C. Sie liegen wesentlich tiefer als die später von *Manring* und *Wehmeyer*⁶⁸⁾ ($95,5 \mu\Omega\text{-cm}$) und von *Manring*⁶⁹⁾ ($140 \pm 10 \mu\Omega\text{-cm}$, α -Polonium, 20°C) gefundenen.

Maxwell⁵⁹) gab als Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes von α -Polonium 0,0046 °C und von β -Polonium 0,0070 °C an. Manning⁶⁰) fand in guter Übereinstimmung damit zwischen -56 °C und + 68 °C für α -Polonium einen Wert von 0,00421 °C.

^{64a}) L. S. Brooks, Report MLM-188; Report MLM-189; J. Amer. chem. Soc. 74, 228 [1952].

⁶⁵⁾ R. E. Brocklehurst u. L. E. Vassamillet, Report MLM-112, Mai 1948 (deklassifiziert); J. chem. Physics 27, 985 [1957].

⁶⁶⁾ J. M. Goode, Report MLM-484-1, S. 55, 1950 (klassifiziert).

67) K. W. Foster u. T. E. Eyles, Report MLM-569, Juli 1951 (deklassifiziert).

⁶⁸⁾ E. R. Manring u. D. B. Wehmeyer, Report MLM-509, 1950 (klassifiziert).

⁶⁹) E. R. Manring, Report TID-280, S. 61, 1949 (klassifiziert).

Manning und Wehmeyer⁶⁸⁾ konnten für die Hall-Spannung eine obere Grenze von 0,03 mV festlegen, was darauf hindeutet, daß in je 10 Poloniumatomen ein Leitungsträger vorhanden ist. Jedoch wird auch dieser Wert stets unsicher sein, da die hohe α -Aktivität des Poloniums Störungen im Kristallgitter und damit zusätzliche Leitungsträger erzeugt.

IV. Spektralanalytische Untersuchungen

1. Röntgenspektren

Das Röntgenspektrum des Poloniums wurde erstmals von *Hulubei, Cauchois und Cotelle*⁷⁰⁾ sowie von *Siegbahn und Frian*⁷¹⁾ untersucht, doch konnten nur einige Linien der L-Serie identifiziert werden. Die Aufklärung des vollständigen Röntgenspektrums des Poloniums gelang *Peed, Burkhart, Staniforth und Fable*⁷²⁾. Das Termschema ist in Abb. 6 wiedergegeben. Tabelle 2 enthält die Wellenlängen der K- und L-Serie, verglichen mit den nach dem *Moseleyschen* Gesetz berechneten und den von *Hulubei*⁷⁰⁾ und Mitarb. gemessenen Werten.

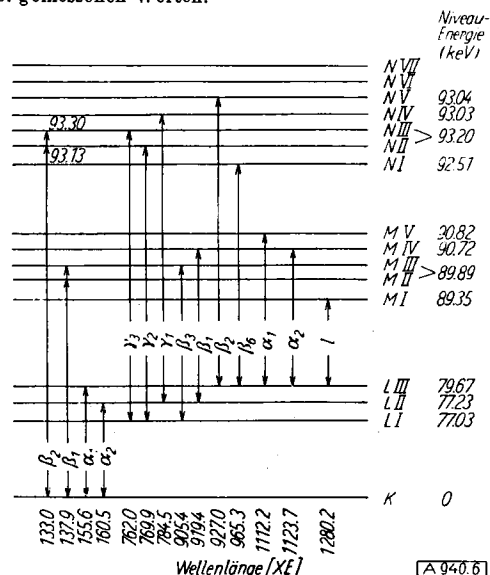


Abb. 6
Termschema des K- und L-Spektrums von Polonium⁷²⁾

2. Optische Spektren

Das optische Spektrum des Poloniums wurde zuerst von *Curie und Döberne*⁷²⁾ gemessen. Sie ordneten ihm die Linien bei 4170,5 Å, 4642,0 Å, 3919,6 Å und 3652,1 Å zu. Eine weitere Funkenlinie fand *Czapek*⁷³⁾ bei 2450,0 Å. *Karlik und Pettersson*⁷⁴⁾ beobachteten in der Gasentladung bei Gegenwart von Wasserstoff, Helium und Neon 2 Linien bei 2450,0 Å und 2558,1 Å, die eindeutig dem Polonium zugeordnet werden konnten. Eine ausführliche Untersuchung des Bogenspektrums führten *Staniforth, Beasecker und Economides*⁷⁵⁾ durch. Die wohl eingehendste Arbeit über das Polonium-Spektrum stammt von *Charles, Hunt, Pish und Timma*⁷⁶⁾, die in einer elektronenlosen Entladung insgesamt 147 Linien zwischen 1920 Å und 9375 Å fanden. Weitere 13 Linien enthält das Funkenentladungsspektrum. Eine Termalanalyse ergab für das niedrigste Niveau im Poloniumatom die Konfiguration $6s^2 6p^4$.

Eine praktische Anwendung der optischen Spektren zur Analyse des Isotopengehaltes von $^{208}\text{Po}/^{209}\text{Po}$ -Gemischen findet sich bei *Hunt und Pish⁷⁶⁾*. Zur Anregung des Spektrums dienten elektrodienlose Entladungsröhren. Gemessen wurden die Bandenköpfe der Molekülspektren⁷⁷⁾ von $(^{208}\text{Po})_2$ und $(^{208}\text{Po}^{209}\text{Po})$. Die Genauigkeit einer solchen Analyse ohne Vergleichspräparat beträgt etwa $\pm 20\%$.

⁷⁰⁾ H. Hulubei, Y. Cauchois u. S. Cotelle, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 207. 1204 [1938].

⁷¹⁾ M. Siegbahn u. E. Friman, Physik. Z. 17, 61 [1916].

⁷²⁾ W. F. Peed, L. E. Burkhart, R. A. Staniforth u. L. G. Fauble, Report ORNL-1317, 1952 (deklassifiziert).

^{78a)} A. Czapek, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa 139, 593 [1930].

⁷⁴⁾ B. Karlik u. H. Pettersson, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa, 143, 379 [1934].

⁷⁵⁾ R. A. Staniforth, D. R. Beasecker u. M. Economides, Report MLM-M-673, S. 7, 1946 (klassifiziert).

⁷⁸⁾ G. W. Charles, P. J. Hunt, G. Pish u. D. L. Timma, Report MLM-941, Januar 1954 (deklassifiziert); J. opt. Soc. America 45, 869 [1955].

77) G. W. Charles u. D. L. Timma, Report MLM-1004, August 1954 (deklassifiziert).

Serie u. Linie	Gemessen ⁷⁸⁾ [XE]	Theoretisch [XE]	Ältere Messungen ⁷⁹⁾ [XE]
K-Serie			
K α_1	155,6 ± 0,2	156,12	
K α_2	160,5 ± 0,3	160,89	
K β_1	137,9 ± 0,3	138,28	
K β_2	133,0 ± 0,5	134,04	
L-Serie			
L-Kante	1280,2 ± 0,4		
L α_1	1112,2 ± 1	1111,59	1111,52
L α_2	1123,7 ± 1	1123,10	1123,29
L β_1	919,4 ± 0,7	919,79	919,89
L β_2	927,0 ± 1,7	927,31	927,44
L β_3	905,4		
L β_4	965,3		
L γ_1	784,5 ± 0,1	785,52	785,86
L γ_2	769,9		
L γ_3	762,0		

Tabelle 2. K- und L-Serie des Polonium-Röntgenspektrums

V. Chemische Eigenschaften des Poloniums

Die chemischen Eigenschaften des Poloniums zeigen große Ähnlichkeit mit denen des Tellurs. Polonium tritt in seinen Verbindungen bevorzugt 2- und 4-wertig auf, das Vorkommen der 6-Wertigkeit ist noch nicht sichergestellt, das Auftreten 3-wertiger Verbindungen ist unwahrscheinlich. Im folgenden wird ein Überblick über die bisher dargestellten Verbindungen des Poloniums gegeben.

1. Poloniumhydride

Entsprechend seiner Stellung in der 6. Hauptgruppe des Periodensystems sollte Polonium eine Wasserstoff-Verbindung vom Typ PoH₂ bilden. *Paneth* und Mitarb.⁷⁸⁻⁸⁰⁾ zeigten schon 1922, daß bei der Einwirkung von 0,2 n HCl auf Magnesiumfolie, auf der Polonium in unwägbarer Menge niedergeschlagen war, sich ein flüchtiges Hydrid bildet, das sich aus der Lösung im Stickstoff-, Wasserstoff- oder Sauerstoff-Strom entfernen ließ. Nach *Paneth*, *Johannsen* und *Matthies*⁸¹⁾ entsteht Poloniumhydrid in 0,2-proz. Ausbeute, wenn Magnesium-Pulver zu sauren Lösungen von Spuren Mengen Polonium gegeben wird, in noch schlechterer Ausbeute bei der Einwirkung von Säure auf Zink, das mit unwägbarer Mengen Polonium plattiert ist. Es läßt sich ferner durch Bogenelektrolyse (220 Volt) von 0,2 n Schwefelsäure mit einer polonium-plattierten Kathode darstellen^{80, 82, 83)}. Durch gemeinsames Erhitzen der Elemente läßt sich die Verbindung nicht darstellen⁸⁴⁾. Nach *Paneth* und Mitarb.^{78, 79)} läßt sich PoH₂ bei -84 °C kondensieren, wobei es sich jedoch rasch zu zersetzen scheint. Auch Trockenmittel (CaCl₂, P₂O₅) scheinen die Verbindung zu zerstören.

Folgende physikalische Konstanten lassen sich aus den Untersuchungen *Paneths* näherungsweise angeben: Fp ca. -36 °C, Kp ca. +37 °C, $\Delta H_v = 6,19$ kcal/Mol, *Trouton*-sche Konstante $\frac{L_s}{T_b} = 20,06$.

2. Poloniumhalogenide

a) Poloniumfluoride

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, ein Poloniumfluorid darzustellen, umso mehr als sich aus thermodynamischen Daten durch Extrapolation für ein flüchtiges PoF₆ eine Bildungswärme in der Größenordnung von 300 kcal/Mol er-

⁷⁸⁾ F. A. Paneth, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa 127, 1729 [1918].

⁷⁹⁾ F. A. Paneth, Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 1704 [1918].

⁸⁰⁾ F. A. Paneth u. A. Johannsen, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2622 [1922].

⁸¹⁾ F. A. Paneth, A. Johannsen u. M. Matthies, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 769 [1922].

⁸²⁾ F. A. Paneth, Z. Elektrochem. 26, 452 [1920].

⁸³⁾ F. A. Paneth, Chemiker-Ztg. 44, 341 [1920].

⁸⁴⁾ J. J. Burbage, Recent Chem. Progr. 14, 157 [1953]; Report MLM-885, 1953 (klassifiziert).

gibt. *Leitz* und *Coulter*⁸⁵⁾ versuchten die Darstellung nach 2 Methoden: 1. Fluorierung von auf Gold- oder Platinfolien abgeschiedenem Polonium bei Temperaturen von 25 °C bis 700 °C. 2. Fluorierung von Gemischen aus Polonium und großen Mengen Selen oder Tellur. In keinem Fall konnte jedoch das Auftreten eines flüchtigen Poloniumfluorids beobachtet werden. *Wehrmann*⁸⁶⁾ fand, daß Polonium in HF leicht löslich ist, und daß Lösungen mit 2 Curie Po pro ml 1 n HF noch ungesättigt sind. Dies deutet darauf hin, daß mindestens in wäßriger Lösung ein Poloniumfluorid oder eine Fluorpoloniumsäure existiert. Es erscheint aussichtsreich, die Darstellung des Poloniumhexafluorids mit modernen Arbeitsmethoden, wie sie sich bei der Darstellung von Plutoniumhexafluorid⁸⁷⁻⁸⁹⁾ und Platinhexafluorid⁹⁰⁾ bewährt haben, erneut zu versuchen.

b) Poloniumchloride

*Joy*⁹¹⁾ sowie *LaChapelle* und Mitarb.⁹²⁾ stellten Poloniumchlorid durch direkte Synthese aus den Elementen bei 1 atm Chlordruck und 125–200 °C erstmals dar. Es entstand ein Gemisch von PoCl₂ und PoCl₄. Durch Variation des Chlor-Partialdruckes und der Temperatur läßt sich das Verhältnis der beiden Chloride so verschieben, daß entweder hauptsächlich das rubinrote PoCl₂ (niedriger Druck und Temperatur) oder das zitronengelbe PoCl₄ (hoher Druck und Temperatur) entsteht. PoCl₂ ist leichter flüchtig als das Tetrachlorid und kann daher durch Sublimation von diesem getrennt werden.

Eigenschaften:

Poloniumdichlorid kristallisiert orthorhombisch und zeigt im makroskopischen Kristall Zonenwinkel von 77 ° und 141 °. *Bagnall* und Mitarb.⁹³⁾ fanden die Gitterkonstanten $a = 3,66$, $b = 4,34$, $c = 4,49$; *Joy*^{91, 94)} gibt eine größere Elementarzelle mit $a = 4,33$, $b = 8,94$ und $c = 7,29$ kX an. PoCl₂ schmilzt bei 355 °C im zugeschmolzenen Rohr und sublimiert bei 190 °C. Außer aus den Elementen läßt es sich darstellen durch thermische Zersetzung des Tetrachlorids im Vakuum^{84, 93, 94)} bei 200 °C, durch Reduktion des Tetrachlorids mit Wasserstoff bei 200 °C^{84, 94)}, mit SO₂ oder Hydrazin in der Kälte, mit As₂O₃ in der Wärme oder durch H₂S oder CO bei 150 °C⁹⁵⁾. Hydroxylamin und Oxalsäure reduzieren das Tetrachlorid selbst bei Siedetemperatur nicht. Bei weiterem Erhitzen im H₂-^{84, 94)} oder H₂S-Strom⁹⁶⁾ wird das Dichlorid zum Metall reduziert. In verd. HCl löst sich PoCl₂ zu einer rosafarbenen Lösung, in welcher das Po²⁺ durch die Oxydationswirkung der starken α -Strahlung in wäßriger Lösung in wenigen Minuten zum Po⁴⁺ oxidiert wird. H₂O₂ und Chlorwasser oxydieren ebenfalls sofort zu Po⁴⁺. In 0,1 n HNO₃ löst sich PoCl₂ zu einer dunkelroten Lösung, die sich unter Abscheidung eines weißen, flockigen Niederschlages unbekannter Zusammensetzung zersetzt⁹⁷⁾. Dichlorid und Tetrachlorid reagieren mit Ammoniak bei 200 °C unter Bildung brauner Substanzen, die sich im Röntgendiagramm als identisch erwiesen. Es handelt sich möglicherweise um ein Ammin, PoCl₂·2NH₃.

Poloniumtetrachlorid schmilzt in einer Chlor-Atmosphäre bei 300 °C zu einer strohgelben Flüssigkeit^{93, 94)}. Bei 350 °C schlägt die Farbe der Schmelze in scharlachrot um. Sie siedet bei 390 °C unter Bildung eines purpurbraunen Dampfes, der oberhalb 500 °C blaugrün wird⁹⁸⁾. Die Farbänderungen beruhen wahrscheinlich auf thermischer Zersetzung, wobei sich niedere, noch nicht näher definierbare Halogenide bilden, möglicherweise ist auch eine Änderung des Assoziationsgrades die Ursache.

PoCl₄ kristallisiert monoklin oder triklin, seine Kristallstruktur konnte bisher noch nicht bestimmt werden. Es läßt sich darstellen aus den Elementen, durch Auflösen von metallischem Polonium in HCl^{84, 93, 94)}, durch Erhitzen des Dioxids in CCl₄-Dampf auf

⁸⁵⁾ F. Leitz jr. u. L. Coulter, Report MLM-M-198, Juli 1947 (klassifiziert).

⁸⁶⁾ R. Wehrmann, Report MLM-18, November 1947 (klassifiziert).

⁸⁷⁾ A. E. Florin, I. R. Tannenbaum u. J. F. Lemons, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 368 [1956].

⁸⁸⁾ C. J. Mandleberg, H. K. Rae, R. Hurst, G. Long, D. Davis u. K. E. Francis, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 358 [1956].

⁸⁹⁾ B. Weinstock u. J. G. Malm, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 380 [1956].

⁹⁰⁾ B. Weinstock, H. H. Claassen u. J. G. Malm, J. Amer. chem. Soc. 79, 5832 [1957].

⁹¹⁾ E. F. Joy, Report MLM-205 (deklassifiziert).

⁹²⁾ T. J. LaChapelle jr., J. J. Howland jr., B. B. Brody, L. Niedrach, B. M. Abraham u. A. Martin, Report MLM-529, Mai 1946 (klassifiziert).

⁹³⁾ K. W. Bagnall, R. W. M. D'Eye u. J. H. Freemann, J. chem. Soc. [London] 1955, 2320.

⁹⁴⁾ E. F. Joy, Report M-4123, 1947 (deklassifiziert).

200 °C^{84, 94}), in trockenem HCl-Gas, mit SOCl₂-Dampf oder mit PCl₅⁹⁵). PoCl₄ ist hygroskopisch wie TeCl₄ und hydrolysiert in feuchter halogenfreier Luft rasch zu einer weißen Substanz undefinierbarer Zusammensetzung⁹⁴). Möglicherweise handelt es sich um ein basisches Chlorid oder ein hydratisiertes Oxyd⁹⁵). Bei der Hydrolyse in kochendem Wasser wird ein ähnliches Produkt erhalten.

PoCl₄ löst sich in HCl, SOCl₂ und H₂O (unter Hydrolyse). In Äthanol, Aceton und einigen anderen Ketonen ist es mäßig löslich. Durch 0,1 n HNO₃ wird es zu einer weißen, chlorfreien Substanz zersetzt, die möglicherweise ein basisches Nitrat darstellt. Durch Erhitzen in Luft oder Sauerstoff auf 300 °C oder nach längerem Stehen in trockenem Sauerstoff⁹³) bildet sich das Dioxyd. Lösungen des Tetrachlorides sind leuchtend gelb, besonders salzsaure Lösungen, in denen die Säure H₂PoCl₆ existiert. *Staritzky*⁹⁵) konnte aus solchen Lösungen durch Zugabe von Cäsium-, Rubidium-, Kalium-, Ammonium- oder Tetramethylammoniumchlorid die entsprechenden Hexachloropolonate ausfällen. Diese Salze kristallisieren alle kubisch-raumzentriert, sind von gelbgrüner Farbe und mit den analogen Hexachlorotelluraten und Hexachloroplatinaten isomorph. Cs₂PoCl₆ kristallisiert kubisch-flächenzentriert mit $a = 10,59 \text{ \AA}$, besitzt die Dichte $3,82 \text{ g/cm}^3$ und einen Brechungsindex von 1,86. (NH₄)₂PoCl₆ ist gleichfalls kubisch-flächenzentriert mit $a = 10,33 \text{ \AA}$ und einer Dichte von $2,76 \text{ g/cm}^3$. [(CH₃)₄N]₂PoCl₆ (ebenfalls kubisch-flächenzentriert) hat einen Brechungsindex von 1,618. Es wird in wenigen Minuten durch Strahlungsschäden des Kristallgitters optisch inhomogen, wobei eine Farbvertiefung eintritt. Diese Erscheinung wurde auch bei den übrigen Poloniumhalogeniden festgestellt. Die äußere, makroskopische Kristallform bleibt dabei pseudomorph erhalten, während das bei frisch hergestellten Kristallen noch scharfe Röntgendiagramm innerhalb kurzer Zeit diffus wird.

c) Poloniumbromide⁹⁶)

Poloniumdibromid ist eine purpurbraune Substanz, die bei einem Druck von 0,03 Torr und 110 °C unter leichter Zersetzung sublimiert und sich beim Schmelzen in einer N₂-Atmosphäre im zugeschmolzenen Rohr bei 270–280 °C zu disproportionieren scheint.

Es läßt sich aus PoBr₄ durch thermischen Abbau bei 200 °C oder durch Reduktion mit H₂S in der Kälte darstellen⁹⁶). SO₂ reduziert das feste Dibromid beim Erhitzen teilweise. PoBr₃-Lösungen lassen sich durch Reduktion von PoBr₄-Lösungen mit Hydrazin in der Kälte darstellen. Im Gegensatz zum Chlorid scheint keine Autoxydation zu Po⁴⁺ aufzutreten. In Bromwasserstoff und einer Reihe von Ketonen ist PoBr₃ löslich unter Bildung purpurfarbener Lösungen, die rasch zu Po⁴⁺ oxydiert werden. Das feste Salz wird durch Ammoniak ohne Bildung eines intermediären Diammins glatt zum Metall reduziert. Seine Kristallstruktur ist noch nicht bekannt.

Poloniumtetrabromid wurde erstmals von *Joy*^{97–99}) und später auch von *Bagnall*⁹⁸) beschrieben.

Es entsteht direkt aus den Elementen^{84, 97}) bei 200 mm Druck und 250 °C, durch Erhitzen des Metalls in einem trockenen Bromdampfstrom bei 200–250 °C, beim Auflösen von metallischem Polonium oder von PoO₂ in HBr und Eindampfen der Lösung zur Trockne oder durch Erhitzen des Dioxyds in trockenem HBr. In der Kälte reagiert metallisches Polonium mit Brom nur langsam. Es löst sich in verd. HBr, eine 10^{–3}-molare Lösung ist orangefarben, eine 0,025-molare karminrot. In diesen Lösungen liegt offenbar die Säure H₂PoBr₆ vor. Die Zugabe von Cäsiumbromid führt zur Abscheidung von ziegelrotem Cs₂PoBr₆. Beim Abkühlen einer Lösung von PoBr₄ in verd. HBr auf –30 °C scheidet sich ein schwarzbrauner Niederschlag ab, der wahrscheinlich aus der freien Säure H₂PoBr₆ besteht und beim Erwärmen auf Zimmertemperatur wieder in Lösung geht. Hydrolytisch reagiert das Tetrabromid genau wie das Tetrachlorid. Es löst sich in denselben Lösungsmitteln, in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist es unlöslich. Es reagiert mit Ammoniak bei Zimmertemperatur unter Bildung eines gelben Ammins, das sich beim Stehen zu einer Mischung von PoBr₃ und dem Metall zersetzt. Unter bestimmten Bedingungen entsteht auch ein flüchtiges, farbloses Ammin⁹⁹). Bei 100 °C führt die Behandlung mit Ammoniak zu (NH₄)₂PoBr₆, das orangefarben und isomorph mit dem Cäsiumsalz ist. Wird es im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, so färbt es sich schwarz und detoniert. Möglicherweise bildet sich dabei primär ein explosives Nitrid.

⁹⁵) E. Staritzky, Report LA-1286, 1951 (deklassifiziert).

⁹⁶) K. W. Bagnall, R. W. M. D'Eye u. J. H. Freeman, J. chem. Soc. [London] 1955, 3959.

⁹⁷) E. F. Joy, Chem. Engng. News 32, 3848 [1954].

⁹⁸) E. F. Joy, Report MLM-175, 1948 (klassifiziert).

⁹⁹) E. F. Joy, Report MLM-252, 1948 (klassifiziert).

PoBr₄ kristallisiert kubisch-flächenzentriert mit einer Gitterkonstante von 5,60 kX. Die Elementarzelle enthält nur eine Molekel PoBr₄, und es ist nicht ausgeschlossen, daß der Wert der Gitterkonstante zu verdoppeln ist. Cäsiumhexabromopolonat ist kubisch-flächenzentriert mit $a = 10,99 \text{ kX}$ und der berechneten Dichte $4,75 \text{ g/cm}^3$, das Ammoniumsalz hat die Gitterkonstante $a = 10,82 \text{ kX}$, die berechnete Dichte beträgt $3,78 \text{ g/cm}^3$.

Durch Einwirkung von elementarem Brom auf Poloniumdichlorid entsteht das nicht näher charakterisierte lachsrote PoCl₂Br₂.

d) Poloniumjodide

Die ersten Versuche zur Darstellung binärer Verbindungen aus Polonium und Jod wurden von *Marchi* und *Mitarb.*¹⁰⁰) unternommen, denen es jedoch nicht gelang, stöchiometrisch definierte Verbindungen zu erhalten. Heute kennt man das Tetrajodid, PoJ₄, und Hexajodopolonate (IV).

Poloniumtetrajodid¹⁰¹) ist eine schwarze, flüchtige Verbindung, die im Stickstoffstrom bei 200 °C unter partieller Zersetzung zu Metall sublimiert. Es läßt sich aus den Elementen beim Erhitzen auf 40 °C unter 1 mm Druck darstellen, ferner durch Reaktion von Poloniumoxyd oder -hydroxyd mit 0,1 n HJ sowie durch Zugabe von 0,1 n HJ zu einer Lösung von PoCl₄ in verd. HCl. Als schwarzes Sublimat entsteht es beim Erhitzen von Poloniumoxyd in trockenem HJ bei etwa 200 °C. Eine schwarze Additionsverbindung wird in der Kälte gebildet. Poloniummetall reagiert nicht mit in CCl₄ gelöstem Jod, bildet jedoch eine nicht weiter identifizierte Verbindung, wenn es mit in Benzol gelöstem Jod behandelt wird.

Poloniumtetrajodid löst sich in Aceton und Äthanol (1 g PoJ₄/l), ist jedoch unlöslich in 2 n HCl, 1 n und 2 n HNO₃, Essigsäure, Chloroform, CCl₄, Diäthyläther und Dibutyläther. Beim Stehen in Wasser hydrolysiert es langsam unter Bildung einer weißen, nicht näher definierten Substanz, die beim Stehen braun wird. Durch Behandlung mit Chlor, heißer, konz. HNO₃, NaOCl- oder angesäuertes Natriumnitritlösung und langsamer durch konz. KOH wird es zersetzt. Die Löslichkeit in HJ wurde von *Bagnall* und *Mitarb.*¹⁰¹) untersucht. Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $\text{PoJ}_4 + 2 \text{J}^- \rightleftharpoons \text{PoJ}_6^{2-}$ ist $K = 5,9 \cdot 10^{-8} \pm 0,2 \cdot 10^{-8}$ bei 22 °C.

Bei niedrigen HJ-Konzentrationen (< 0,02 n) kann gemäß $\text{PoJ}_4 + \text{J}^- \rightarrow \text{PoJ}_5^-$ das Pentajodopolonat-Ion gebildet werden. Für diese Reaktion beträgt die Gleichgewichtskonstante etwa $6,7 \cdot 10^{-8}$ bei 22 °C. Lösungen von H₂PoJ₆ in HJ sind bei 0 °C grün gefärbt und werden bei 20 °C rotbraun. Das Tetrajodid läßt sich durch Erhitzen in H₂S zu Metall reduzieren und reagiert nicht mit gasförmigem NH₃. Suspensionen in 0,1 n HJ werden durch Hydrazin oder SO₂ selbst beim Kochen nicht reduziert, auch tritt bei Zugabe von wäßrigem Jodwasserstoff oder KJ zu einer Lösung von PoCl₄ in verd. HCl keine Reaktion ein. Mithin ist kein Anzeichen für die Bildung von PoJ₃ vorhanden (*Bagnall*¹⁰¹)).

Beim Vermischen von CsJ mit PoJ₄ in 2 n HJ bildet sich Cäsiumhexajodopolonat(IV), Cs₂PoJ₆^{101, 102}), das kubisch-flächenzentriert mit $a = 11,77 \text{ kX}$ kristallisiert und mit Cs₂TeJ₆ isoster ist. Beim Erhitzen im Vakuum zersetzt es sich in CsJ und PoJ₄. PoJ₄ geht in wäßriger KJ mit tiefroter Farbe in Lösung; es wird angenommen, daß dabei Kaliumhexajodopolonat(IV) entsteht, das jedoch noch nicht in reinem Zustand isoliert werden konnte.

3. Poloniumchalkogenide

a) Oxyde

Polonium-monooxyd ist nur ungenügend bekannt. Es scheint jedoch, daß eine schwarze, feste Verbindung, die bei der Zersetzung von PoSO₃ und PoSeO₃¹⁰³) entsteht, als PoO anzusehen ist. Polonium-dioxyd ist als einziges Poloniumoxyd gut charakterisiert.

Es bildet sich aus den Elementen bei 250 °C, und seine Zusammensetzung konnte durch thermischen Abbau einwandfrei sichergestellt werden. Es wurde erstmalig von *Martin*¹⁰⁴) dargestellt, später auch von *Moulton* und *Farr*¹⁰⁵) und *Bagnall*¹⁰⁶). Polonium-

¹⁰⁰) L. Marchi, M. M. Haring u. M. B. Hicks, Report MLM-M-636, August 1946 (klassifiziert).

¹⁰¹) K. W. Bagnall, R. W. M. D'Eye u. A. J. Freeman, J. chem. Soc. [London] 1956, 3385.

¹⁰²) K. W. Bagnall, Proc. Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf, 7, 386 [1955].

¹⁰³) K. W. Bagnall u. H. J. Freeman, J. chem. Soc. [London] 1956, 4579.

¹⁰⁴) A. W. Martin, Report MLM-855, Juli 1953 (deklassifiziert); Report M-4122, Aug. 1947 (deklassifiziert).

¹⁰⁵) G. Moulton u. J. Farr, Report LA-1523, März 1953 (deklassifiziert).

¹⁰⁶) K. W. Bagnall u. R. W. M. D'Eye, J. chem. Soc. [London] 1954, 4295.

dioxyd existiert in zwei Kristallmodifikationen^{104,106}), einer tetragonalen, rot gefärbten und einer kubisch-flächenzentrierten, gelben. Letztere existiert bei niedriger Temperatur, die Phasenumwandlung ist reversibel, die kubisch-flächenzentrierte Modifikation kristallisiert im UO_2 -Typ mit wechselndem Sauerstoff-Gehalt, wobei die Gitterkonstante von 5,626 bis 5,687 kX variiert¹⁰⁶). Die Dichte wird von *Bagnall*¹⁰⁶) zu 9,96 g/cm³, von *Martin*¹⁰⁴) zu 9,18 g/cm³ angegeben. Die tetragonale Modifikation kristallisiert mit $a = 5,44$ kX und $c = 8,34$ kX.

Das Verhältnis der Ionenradien $\text{Po}^{4+}/\text{Po}^{2+}$ beträgt 0,73 entsprechend der unteren Stabilitätsgrenze für kubische Koordination, was das Auftreten zweier Kristallformen erklärt. Frisch bereitete Präparate von PoO_2 bestehen stets aus der tetragonalen Form, die kubische Form entsteht erst nach einigem Stehen oder beim starken Abkühlen des Präparates.

Poloniumdioxyd wird beim Erhitzen schokoladebraun. Bei 885 °C sublimiert es, bei 500 °C im Vakuum zersetzt es sich in die Elemente¹⁰⁶), bei 200 °C wird es im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert¹⁰⁵). Seine Bildungswärme wird von *Brewer*¹⁰⁷) zu etwa 30 kcal/mol angegeben.

Poloniumtrioxyd: *Hevesy* und *Paneth*^{102, 108, 109}) konnten wahrscheinlich machen, daß bei der anodischen Oxydation einer Lösung, die eine unwägbare Menge Polonium enthielt, PoO_3 abgeschieden wurde.

b) Sulfide

Bereits in ihren ersten Arbeiten über das Polonium^{1,2}) beschrieben *P.* und *M. Curie*, daß das Element beim analytischen Trennungsgang in der Schwefelwasserstoff-Gruppe ausfällt und mithin ein Sulfid bilden muß. In neuerer Zeit konnte PoS beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von PoCl_2 oder PoCl_4 als schwarzer Niederschlag erhalten werden¹¹⁰). In stark saurer Lösung (6n HCl) tritt dabei eine Reduktion von Po^{4+} zu Po^{2+} auf. PoS ist löslich in konz. HCl und unlöslich in Äthanol, Aceton, Toluol. Es wird durch Brom, NaOCl und Königswasser zersetzt. Entgegen älteren Annahmen ist es in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ unlöslich. Das Löslichkeitsprodukt beträgt $5,5 \cdot 10^{-29}$ ¹¹⁰). PoS zerfällt bei 275 °C und einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ Torr in die Elemente. Als Rückstand hinterbleibt stets PbS , das durch den Zerfall $\text{Po} \xrightarrow{\alpha} \text{Pb}$ entsteht¹¹⁰).

4. Polonide

Untersuchungen auf diesem Gebiet führten vor allem *Goode*⁵⁷) sowie *Witteman*, *Giorgi* und *Vier*¹¹¹) durch, deren präparative Methode allgemein zur Darstellung binärer Polonium-Verbindungen geeignet ist. Als Ausgangsmaterial dient auf Platindrahtnetz plattiertes Polonium, das in eine Quarzkapillare destilliert und darin zusammen mit dem zweiten Metall erhitzt wird.

Zinkpolonid, ZnPo , wurde erstmals 1947 von *Fauble*¹¹²) dargestellt. Es kristallisiert als kubisch-flächenzentriertes Gitter vom ZnS -Typ mit $a = 6,28 \pm 0,02$ Å und $\rho = 7,93$ g/cm³. Im Vakuum ist es bei 400 °C flüchtig.

Bleipolonid, PbPo , findet sich stets in Poloniumpräparaten, da beim α -Zerfall des Po Blei entsteht. *Witteman* und Mitarb.¹¹¹) erhielten es als schwarze kristalline Substanz bei 3-stündigem Erhitzen von Blei in Polonium-Dampf auf 350 °C. PbPo kristallisiert als kubisch-flächenzentriertes Gitter vom NaCl-Typ mit $a_0 = 6,60$ Å und $\rho = 9,64$ g/cm³^{111, 118–117}). Seine Röntgenlinien

können in frischem Poloniummetall bereits 3 Tage nach der Darstellung beobachtet werden. Bei Temperaturen um 600 °C wird es zersetzt.

Natriumpolonid, Na_2Po . In einem älteren Poloniumpräparat wurden, nachdem etwa 32 % des ursprünglich vorhandenen Poloniums zerfallen waren, Röntgenlinien beobachtet, die einer kubisch-flächenzentrierten Struktur vom CaF_2 -Typ mit $a_0 = 7,473 \pm 0,004$ Å entsprachen und dem Na_2Po zugeschrieben werden⁶¹). Vermutlich hatte es sich aus dem Na der Pyrex-Kapillare, in der das Präparat eingeschlossen war, gebildet. Die errechnete Gitterkonstante paßt sehr gut in die Reihe der übrigen Natriumchalkogenide. Die Dichte des Na_2Po wird zu $\rho = 4,08$ g/cm³ angegeben.

Platinpolonid, PtPo_2 . *Martin*¹¹⁸) konnte 1949 eine Verbindung aus Platin und Polonium mit hexagonaler Struktur, vermutlich vom $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Typus¹¹⁸), herstellen ($a_0 = 4,104 \pm 0,004$ Å; $c = 1,366$ Å; $\rho = 12,47$ g/cm³). Die Formel PtPo_2 wurde in Analogie zum Sulfid, Selenid und Tellurid angenommen. PtPo_2 zersetzt sich zwischen 450 °C und 600 °C.

Nickelpolonid, NiPo , wurde von *Martin* und *Lanz*¹²⁰) dargestellt. *Witteman* und Mitarb.¹¹¹) erhielten es durch Erhitzen von Nickel im Poloniumdampf auf Temperaturen zwischen 300 °C und 800 °C als metallisch schwarzglänzende Plättchen vom Fe 625 ± 15 °C. Es hat hexagonale Struktur ($a_0 = 3,973 \pm 0,001$ Å; $c = 1,425$ Å; $\rho = 11,53$ g/cm³). Die Formel NiPo wird ebenfalls in Analogie zum Sulfid, Selenid und Tellurid angenommen.

Silberpolonid, Ag_2Po (?), wurde erstmals 1950 hergestellt und röntgenographisch untersucht¹¹⁹). Es kristallisiert orthorhombisch mit a_0 Å = 1,327, c = 1,404 Å, $b = 5,565 \pm 0,008$ Å. Es ist möglich, daß neben der orthorhombischen noch eine monokline Form auftritt. Die Verbindung zerfällt bei 559 ± 5 °C in die Elemente.

Wismutpolonid. Bei der Reaktion zwischen metallischem Bi und metallischem Po tritt eine rhomboedrische Struktur mit $a_0 = 4,456 - 4,503$ Å und $c = 1,325 - 1,391$ Å, sowie eine kubisch-flächenzentrierte Struktur mit $a_0 = 3,602 \pm 0,008$ Å auf⁶⁷). Beide Strukturen werden einer Bi-Po-Phase zugeschrieben, doch ist eine einwandfreie Zuordnung bisher nicht erfolgt. Das System Bi-Po ist bei der Darstellung des Poloniums durch Destillation aus bestrahltem Wismut von Bedeutung.

Tantalpolonid, Molybdänpolonid, Wolframpolonid, Goldpolonid. *Witteman* und Mitarb.^{111, 121}) haben die Metalle 5–8 Tage bei 500 °C im Polonium-Dampf gehalten, konnten jedoch in keinem Falle eine Reaktion beobachten.

Beryllumpolonid wurde als schwarze Substanz bei 7-stündigem Erhitzen von Beryllium im Polonium-Dampf auf 600 °C erhalten¹²¹). Es kristallisiert kubisch-flächenzentriert ($a_0 = 5,827$ Å und $\rho = 7,35$ g/cm³).

Magnesiumpolonid konnten *Witteman* und Mitarb.¹¹¹) durch 5-stündiges Erhitzen von Magnesium in Poloniumdampf auf 450 °C als schwarze Substanz gewinnen. Es kristallisiert hexagonal in dichtester Kugelpackung mit den Gitterkonstanten $a_0 = 4,345 \pm 0,0010$ Å und $c_0 = 7,077 \pm 0,02$ Å. Diese Abmessungen der Elementarzelle sind kleiner als die der Elementarzelle des Magnesiumtellurids, MgTe . Da der Radius des Poloniumatoms größer als der des Telluratoms ist, sollte man beim MgPo eine größere Elementarzelle erwarten, wenn beide Verbindungen miteinander isomorph wären. Offenbar sind sie es aber nicht, mithin kristallisiert MgPo auch nicht im ZnO -Typ, sondern es scheint eine Nickelarsenidstruktur vorzuliegen.

Calciumpolonid konnte von *Witteman* und Mitarb.^{111, 121}) durch 7-stündiges Erhitzen von Calcium in Poloniumdampf auf 550 °C als graue Substanz erhalten werden. Es kristallisiert kubisch-flächenzentriert im NaCl-Typus mit einer Gitterkonstante von $6,514 \pm 0,004$ Å bei etwa 25 °C.

Quecksilberpolonid bildet sich beim Erhitzen von Polonium in Hg-Dampf auf 325 °C als schwarze kryptokristalline Substanz^{111, 121}). Es kristallisiert kubisch im NaCl-Typus und hat die Gitterkonstante $a = 6,520 \pm 0,003$ Å und die Dichte $\rho = 11,1$ g/cm³.

Manganpolonid. Im System Po-Mn scheint eine größere Zahl von Phasen aufzutreten, von denen bisher eine röntgenographisch untersucht wurde. Gefunden wurde eine hexagonal dichteste Kugelpackung mit $c/a = 1,6$ und $c = 6,86$ Å¹²²).

¹¹⁸) A. W. Martin, Mound Laboratory, unveröffentlichte Untersuchungen.

¹¹⁹) J. M. Goode, Report MLM-379-1, S. 133, Oktober 1949 (klassifiziert); MLM-405-2, S. 57, Januar 1950 (klassifiziert); MLM-484-1, S. 76, September 1950 (klassifiziert); MLM-509, S. 29, Dezember 1950 (klassifiziert); MLM-535, S. 15, Februar 1951 (klassifiziert).

¹²⁰) A. W. Martin u. L. K. Lanz, unveröffentl.

¹²¹) W. G. Witteman, A. L. Giorgi u. D. T. Vier, Report LA-1890, [1955] (unklassifiziert).

¹²²) D. C. Timma, Report MLM-929 (Del. 2) S. 5, Dezember 1953 (deklassifiziert).

¹⁰⁷) L. Brewer, Chem. Reviews 52, 1 [1953].

¹⁰⁸) G. Hevesy u. F. A. Paneth, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa 123, 1619 [1914].

¹⁰⁹) G. Hevesy u. F. A. Paneth, Mh. Chem. 36, 45 [1915].

¹¹⁰) K. W. Bagnall u. D. S. Robertson, J. chem. Soc. [London] 1957, 1044.

¹¹¹) W. G. Witteman, A. L. Giorgi u. D. T. Vier, Report LA-1562 (AECD-4237), 1953.

¹¹²) L. G. Fauble, Progress Report September 1947 (klassifiziert).

¹¹³) R. E. Brocklehurst u. L. F. Vassamillet, Report MLM-66, März 1948 (klassifiziert).

¹¹⁴) R. E. Brocklehurst u. L. F. Vassamillet, Report MLM-113, Mai 1948 (klassifiziert).

¹¹⁵) R. E. Brocklehurst u. L. F. Vassamillet, Report MLM-132, Juni 1948 (klassifiziert).

¹¹⁶) R. E. Brocklehurst u. L. F. Vassamillet, Report MLM-221, Oktober 1948 (klassifiziert).

¹¹⁷) R. E. Brocklehurst, Report MLM-206, September 1948 (klassifiziert).

5. Polonium-Verbindungen höherer Ordnung

Poloniumschwefeltrioxyd¹⁰³⁾

Polonium löst sich in rauchender H_2SO_4 oder in SO_3 unter Bildung einer instabilen, tiefroten, festen Substanz, bei der es sich analog zu den schon lange bekannten Verbindungen S_2O_3 , SeSO_3 und TeSO_3 wahrscheinlich um Poloniumschwefeltrioxyd PoSO_3 handelt. Sie zersetzt sich schon nach wenigen Minuten unter Bildung eines schwarzen festen Stoffes, der sich rasch in $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ umwandelt. In konz. H_2SO_4 löst sich PoSO_3 mit roter Farbe, die beim Verdünnen blaßrosa wird. Wahrscheinlich enthält die Lösung also Po^{3+} , das aber sehr rasch unter Gelbfärbung zu Po^{4+} oxydiert wird.

$\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ entsteht beim Auflösen von PoCl_4 oder Poloniumhydroxyd in 0,5 bis 5,0 n H_2SO_4 und anschließendem Eindampfen der Lösung, wobei sich deren Farbe mehrmals ändert, was wahrscheinlich durch das Auftreten instabiler Hydrate des Sulfates bedingt ist. Das schließlich hinterbleibende wasserfreie $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ ist weiß und liefert ein kompliziertes noch nicht ausgedeutetes Röntgendiagramm. Es ist stabil bis zu 400 °C und zersetzt sich bei 550 °C zu PoO_2 und SO_3 . In verd. HCl ist es leicht löslich.

Basisches Poloniumsulfat, $2\text{PoO}_2 \cdot \text{SO}_3$, wurde von *Bagnall* und *Freeman*¹⁰³⁾ beim Lösen von PoCl_4 oder Poloniumhydroxyd in 0,02–0,25 n H_2SO_4 oder durch Hydrolyse des Disulfates erhalten. Es ist weiß, oberhalb 250 °C gelb und stabil bis zu 550 °C, bei welcher Temperatur es sich unter Abscheidung von PoO_2 zersetzt.

Poloniumselenitrioxyd¹⁰³⁾

PoSeO_3 bildet sich wie die gleichartige Schwefelverbindung aus Poloniummetall und konz. H_2SeO_4 bzw. SeO_3 . Es ist tiefrot, fest, und zersetzt sich in kurzer Zeit zu schwarzem PoO (?).

Basisches Poloniumselenat, $2\text{PoO}_2 \cdot \text{SeO}_3$, wurde von *Bagnall* und *Freeman*¹⁰³⁾ aus PoCl_4 oder Poloniumhydroxyd durch Eindampfen mit 0,015–5 n H_2SeO_4 erhalten. Es ist weiß, oberhalb 250 °C tiefgelb, stabil bis über 400 °C, sehr leicht löslich in verd. HCl.

Nitrate des Poloniums

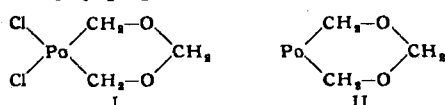
Polonium löst sich in HNO_3 zu einer gelben Lösung¹²³⁾, die wahrscheinlich $\text{Po}(\text{NO}_3)_4$ enthält. Bei höherer Säurekonzentration existiert möglicherweise eines der Ionen $[\text{Po}(\text{NO}_3)_5]^-$ oder $[\text{Po}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$. Feste Nitrate oder Nitratokomplexe sind nicht bekannt mit Ausnahme einer weißen Verbindung, die beim Verdünnen salpetersaurer Po-Lösungen ausfällt und bei der es sich wahrscheinlich um ein durch Hydrolyse gebildetes basisches Nitrat $\text{PoO}(\text{NO}_3)_2$ handelt.

Poloniumcyanid entsteht beim Behandeln von festem $\text{Po}(\text{OH})_4$ oder PoCl_4 mit wäßriger HCN als weiße, feste Substanz, die sich unter der Einwirkung der α -Strahlung rasch zersetzt¹²⁴⁾.

Poloniumacetat bildet sich aus $\text{Po}(\text{OH})_4$ oder festem PoCl_4 mit wäßriger Essigsäure als weiße, kristalline Substanz unbekannter Zusammensetzung¹²⁴⁾.

Polonium-acetylacetonate

Aus PoCl_4 und Acetylaceton bildet sich nach *Bagnall*¹²⁴⁾ eine gelbe Verbindung $\text{PoC}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$, die die cyclische Struktur I haben soll. In heißer wäßriger KOH entsteht infolge der hohen α -Aktivität des ^{210}Po daraus durch strahlenchemische Reduktion purpurfarbendes $\text{PoC}_3\text{H}_6\text{O}_2$, dem *Bagnall* die Struktur II zuschreibt. Aus PoBr_4 entsteht orange-farbenes $\text{PoC}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$.



Das purpurfarbene Produkt II entsteht auch aus den Dihalogeniden mit Acetylaceton.

¹²³⁾ E. Orban, Report MLM-973, 1954 (unklassifiziert).

¹²⁴⁾ K. W. Bagnall u. J. H. Freeman, J. chem. Soc. [London] 1957, 2161.

Nach *Servigne*¹²⁵⁾ reagiert alkoholische Camphersäure-Lösung mit alkalischen Po-Suspensionen. Das entstehende Produkt (Poloniumcamphorat) läßt sich mit Benzol oder Chloroform extrahieren.

Chlopin und *Samarzewa*^{126, 127)} erhielten bei der Einwirkung von Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid auf Gemische von Natriumpolonid und Natriumtellurid in H_2 -gesättigtem Wasser Poloniumdiphenyl in unwägbarer Menge. Es ließ sich aus dem Reaktionsgemisch mit Äther extrahieren.

Poloniumdimethyl entsteht bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf ein Na-Polonid-Tellurid-Gemisch in ca. 10% Ausbeute. Es soll sich auch beim Zerfall von $^{210}\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ bilden¹²⁸⁾.

Poloniumdiäthyl-dithiocarbonat. In Gegenwart von Cu, Ni, Bi oder Co als Träger lassen sich unwägbare Mengen von Po aus wäßrigen, schwach alkalischen Lösungen durch Natriumdiäthyl-dithiocarbonat fällen. Die Verbindung ist mit Chloroform extrahierbar¹²⁹⁾.

Poloniumdithizonat. Die Existenz eines Poloniumdithizonats ist sowohl mit unwägbaren^{130, 131)} als auch mit wägbaren Mengen¹³²⁾ durch Extraktion nachgewiesen worden. Nach *Bagnall*¹³²⁾ handelt es sich um eine Verbindung der Formel $\text{PoO}(\text{Dithizon})_2$ mit Po^{4+} , die bei 120 °C und 1 atm Druck sublimiert.

6. Lösungsschemie des Poloniums

Die Chemie des Poloniums in wäßriger Lösung ist z. T. schon an Spuren-Mengen recht gut untersucht worden, wobei vor allem auf die eingangs erwähnten Arbeiten von *Paneth*^{5–11)}, *Erbacher*^{12–15)} und *Marckwald*^{16–19)} verwiesen sei.

a) Kolloidbildung in Po-Lösungen

Schon frühzeitig wurde festgestellt, daß Salze des 2- und 4-wertigen Poloniums zur Hydrolyse neigen, vor allem in Abwesenheit von Säure. Auch an den Wänden von Glasgefäßen, in denen Polonium-Lösungen aufbewahrt werden, scheidet sich Po in Form sog. Radiokolloide aus. Nach dem, was man heute aus Untersuchungen mit wägbaren Po-Mengen weiß, dürfte es ziemlich sicher sein, daß auch die Bildung der Radiokolloide eine Hydrolyseerscheinung mit dem Alkali des Glases ist. Die Kolloidbildung wurde im pH -Bereich 0–14 untersucht^{133–135)}.

Bei Dialyseuntersuchungen fanden *Fainberg* und Mitarb.^{133, 135)} charakteristische Verteilungskurven für das Po zwischen Lösung und Kolloid. Während bei $\text{pH} = 1–5$, 7–8 und 12–14 Po hauptsächlich als Ion gelöst ist, liegt es bei $\text{pH} = 6$, 9 und 10 nahezu ganz in kolloidaler Form vor; bei $\text{pH} = 11$ ist der größte Teil als Kolloid vorhanden. Sedimentationsuntersuchungen der gleichen Autoren bestätigten im wesentlichen dieses Verhalten.

b) Komplexbildung

Nach *Hunt*¹²⁶⁾ ergibt sich aus dem Absorptionsspektrum von Po^{4+} in HCl, daß mindestens 2 verschiedene Ionenformen auftreten, von denen eine das Anion $[\text{PoCl}_6]^{2-}$ ist. Entsprechendes gilt für HBr- und HJ-Lösungen^{96, 101)}.

Die Löslichkeit von Po in HNO_3 nimmt von 0,1 m HNO_3 bis 7,8 m HNO_3 etwa um den Faktor 2 zu. Auch in HNO_3 scheint Po^{4+} in mehreren Ionenarten zu existieren. Bei der leichten Oxy-

¹²⁵⁾ M. Servigne, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 198, 731 [1934].

¹²⁶⁾ V. A. Chlopin u. A. Samarzewa, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 4, 433 [1934].

¹²⁷⁾ A. G. Samarzewa, Trav. Inst. État Radium 4, 253 [1938].

¹²⁸⁾ R. A. Mortensen u. P. A. Leighton, J. Amer. chem. Soc. 56, 2397 [1934].

¹²⁹⁾ M. Guillot, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 190, 127, 1553 [1930]; J. Chim. physique 28, 14 [1931].

¹³⁰⁾ T. Ishimori, Bull. chem. Soc. Japan 27, 520 [1954].

¹³¹⁾ K. Kimura u. H. Mabuchi, Bull. chem. Soc. Japan 28, 535 [1955].

¹³²⁾ K. W. Bagnall u. D. S. Robertson, J. chem. Soc. [London] 1957, 509.

¹³³⁾ A. Fainberg, S. Barth u. M. M. Haring, Report MLM-M-467, März 1946 (klassifiziert).

¹³⁴⁾ S. Barth, A. Fainberg, M. M. Haring u. R. A. Staniforth, Report MLM-M-197, Juli 1947 (klassifiziert).

¹³⁵⁾ S. Barth u. W. H. Power, Report MLM-196, Sept. 1948 (klassifiziert); Report MLM-216, Okt. 1948 (klassifiziert); Report MLM-238, Nov. 1948 (klassifiziert); Report MLM-253, Dez. 1948 (klassifiziert).

¹³⁶⁾ D. J. Hunt, Report MLM-979, Juni 1954 (unklassifiziert).

dierbarkeit des Po^{3+} ist sein Vorkommen in salpetersaurer Lösung unwahrscheinlich^{128,127}).

Schulte¹³⁸) untersuchte die Löslichkeit von Polonium in verdünnter H_2SO_4 , in H_3PO_4 , Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure. In den beiden ersten Säuren scheint keine Komplexbildung aufzutreten. Bei Zugabe von H_3PO_4 zu einer Lösung von Po-Nitrat oder -Chlorid trat ein flockiger Niederschlag auf, der wahrscheinlich Po-Phosphat ist, aber nicht näher charakterisiert wurde.

Das Löslichkeitsverhalten von Po^{4+} in Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure und Citronensäure läßt eindeutig auf Komplexbildung schließen, doch wurden bisher keine definierten Verbindungen isoliert.

Wehrmann⁸⁶) untersuchte das Verhalten von Po^{4+} in Perchlorsäure. Hier scheinen sich keine Komplexe zu bilden. Beim Eindampfen einer perchlorsauren Lösung von Po^{4+} scheidet sich ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der in verd. HClO_4 unlöslich ist.

7. Elektrochemie und Polarographie des Poloniums

Die elektrochemischen Eigenschaften des Poloniums wurden schon sehr frühzeitig an unwägbar Mengen untersucht¹²⁻¹⁵).

In neuester Zeit konnte Schulte¹³⁸) zeigen, daß sich das Metall am besten aus 1,5 n HNO_3 elektrolytisch abscheiden läßt. Au, Ag, Hg und Pt scheiden sich zusammen mit Po ab. Als Kathode verwendet man daher Au oder Pt-Blech.

Meßmethode	Lösung	Po [Mol/l]	Po/ Po^{2+} [Volt]	Po/ Po^{3+} [Volt]	Po/ Po^{4+} [Volt]	$\text{Po}^{3+}/\text{Po}^{4+}$ [Volt]
Krit. Absch.-Potential	HNO_3	$\sim 1 \times 10^{-8}$	0,632–0,89	0,53–0,81	0,563–0,72	$\sim 1,5$
	0,5 n H_2SO_4	$6 \cdot 10^{-9}$	0,87	0,79	0,75	
	> 4 n H_2SO_4	$6 \cdot 10^{-9}$	0,61	0,53	0,49	
	0,3 n $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$3 \cdot 10^{-9}$	0,88	0,80	0,76	
	1,12 n $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$3 \cdot 10^{-9}$	0,72	0,64	0,60	
	1 n $(\text{COOH})_2$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	0,54	0,46	(0,41)	
Absch. an Metallen bis z. Gleichgew. .	HNO_3	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$	$\sim 0,8$			
	1,5 n NaOH				0,37–0,59	
Aus d. chem. Verh.	HNO_3	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$			0,4–0,75	
Polarographisch	HNO_3	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$	0,668	0,639	0,624	
	HCl	$9 \cdot 10^{-8}$ – $9 \cdot 10^{-4}$			0,784	
	NaOH	$3,6 \cdot 10^{-4}$	–0,315	–0,360	–0,382	
Oxydation u. Fällung	HCl	$1,3 \cdot 10^{-2}$		0,498	0,556	0,739

Tabelle 3. Normalpotentiale des Poloniums

Schichten von 3 Curie/cm² können bei einem Potential von 0,0 Volt (gegen die Normal-Kalomel-Elektrode) erhalten werden. Etwa 85 % des Poloniums werden in ca. 6 h, 99 % in etwa der doppelten Zeit abgeschieden. Im Gegensatz zu früher^{108, 110}) an unwägbar Mengen gemachten Beobachtungen trat beim Arbeiten mit wägbar Mengen keine Po-Abscheidung an der Anode ein.

Die Normal-Potentiale von Polonium wurden unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Tabelle 3 gibt eine Übersicht²⁴). Durch Komplexbildung werden die Verhältnisse sehr kompliziert. — Das polarographische Verhalten des Poloniums ist ebenfalls ausführlich untersucht worden²⁴).

VI. Neutronenquellen und Thermobatterien auf Polonium-Basis

Als starker α -Strahler ist ^{210}Po gut für die Herstellung von Neutronenquellen geeignet^{139, 140}). Nachteilig ist lediglich die kurze Halbwertszeit des Isotopes, die einen täglichen Verlust von ca. 0,5 % der vorhandenen Gesamt-

Tage	% vorh. ^{210}Po	Tage	% vorh. ^{210}Po
0	100	80	66,99
10	95,12	90	63,71
20	90,47	100	60,60
30	86,05	110	57,64
40	81,84	120	54,82
50	77,85	130	52,15
60	74,04	138,39	50,00
70	70,43		

Tabelle 4. Zerfall von ^{210}Po

¹²⁷) E. Orban, Report MLM-M-159, Juni 1947 (klassifiziert).

¹²⁸) J. W. Schulte, Report MLM-M-573, Mai 1946 (klassifiziert).

¹³⁹) Report MLM-641 (unklassifizierte Ausgabe: TID-5087), Juli 1952.

¹⁴⁰) Report TID-79, Nov. 1948, überholt durch TID-5087.

menge (Tabelle 4) und eine proportional damit verlaufende Abnahme der Neutronenintensität bedingt.

Tabelle 5 gibt eine Übersicht von Elementen, die auf ihre Eignung als Neutronenspender in Po-Neutronenquellen untersucht wurden¹³⁸).

Die Darstellung von einigen der in Tabelle 5 aufgeführten Neutronenquellen sei im folgenden beschrieben:

Po-Be-Neutronenquellen erhält man durch elektrolytische Abscheidung von Po auf Berylliumplättchen. Die Po-tragenden Plättchen werden dann zwischen unbehandelte Berylliumscheiben leckdicht eingepreßt. Infolge ihrer Inhomogenität haben diese Quellen den Nachteil geringer Neutronenausbeute bei hohem Poloniumverbrauch.

Eine bessere Verteilung des Poloniums im Quellenmaterial erreicht man durch Eintragen von feinem Beryllium-Pulver (230–325 mesh) in eine Lösung von Po in 1,5–3 n HNO_3 und Schütteln des Gemisches, bis sich kein Po mehr auf dem Be abscheidet. Das Beryllium-Pulver wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen, in eine Metallkapsel eingefüllt und leckdicht verschlossen^{24, 141, 142}).

Po-B-Neutronenquellen werden durch Eindampfen von Poloniumsalz-Lösungen auf gepulvertem, metallischem Bor bei <150 °C erhalten. Aufdampfen von metallischem Polonium auf Bor führt nicht zu günstigen Ergebnissen.

Element od. Verb.	Neutr./10 ⁶ α -Teilchen	Neutr./sec. Curie ^{210}Po	Höchstster Wirkungsgrad [%]	Mittl. Wirkungsgrad [%]
Be	77	$2,85 \cdot 10^5$	95	80–90
B	22	$8,14 \cdot 10^5$	89	75–85
F	12	$4,44 \cdot 10^5$		
Li	2,7	$1,00 \cdot 10^6$	65	50
Na	1,5	$5,55 \cdot 10^4$		90
BeF_2	28,7	$1,06 \cdot 10^6$		
BeO	33	$1,22 \cdot 10^6$		
Na_2BeF_4	15,2	$5,62 \cdot 10^5$		
K_2BeF_4	13,4	$4,96 \cdot 10^5$		
BF_3	14,0	$5,18 \cdot 10^5$	35	24
NaBF_4	11,3	$4,18 \cdot 10^5$	60	
KBF_4	10,4	$3,85 \cdot 10^5$		
LiBF_4	12,4	$4,59 \cdot 10^5$	62	56
NaF	6,5	$2,41 \cdot 10^6$		
KF	4,93	$1,82 \cdot 10^6$		
LiF	8,50	$3,15 \cdot 10^5$	89	75
CaF_2	6,95	$2,57 \cdot 10^5$		
AlF_3	8,90	$3,26 \cdot 10^5$		
SbF_5	7,97	$2,95 \cdot 10^5$	76	
„Mock-Fission“*)	11,5	$4,26 \cdot 10^5$	73	60
POF_4	6,55	$2,42 \cdot 10^5$		
PoO_2	0,025	$9,2 \cdot 10^3$		

*) Ein Gemisch von NaBF_4 + Na_2BeF_4 (Na:Be = 1:24) liefert ein dem Neutronenspektrum der Uranspaltung ähnliches Spektrum.

Tabelle 5. Eignung leichter Elemente für Po-Neutronenquellen

Po-Neutronenquellen auf der Basis von Alkali- und Erdalkali-Fluoriden und -Fluorboraten werden durch Eindampfen von wäßrigen, flußsauren Po-Lösungen mit den entsprechenden Fluoriden oder Fluorboraten hergestellt.

Po-Alkalimetall-Neutronenquellen (Po-Na, Po-Li) lassen sich durch gemeinsames Erhitzen der Komponenten in der Bombe herstellen.

¹⁴¹) J. H. Birden, Report MLM-187, September 1948 (klassifiziert).

¹⁴²) J. H. Birden, Report MLM-297, März 1949 (klassifiziert).

Da ^{210}Po heute in Gramm-Mengen zugänglich ist (1 Gramm = 4500 Curie α -Aktivität), ist der Größe von Po-Neutronenquellen keine Grenze gesetzt. Bei größeren Quellen macht sich jedoch die adiabatische Eigenerwärmung durch die Po- α -Strahlung unangenehm bemerkbar. 1 Curie ^{210}Po liefert 0,032 Watt bzw. 27,54 Kalorien/Std. Eine Po-Be-Quelle, die durch Aufdampfen von Po auf Ni-plattiertes Be erhalten wurde und 25 Curie Po enthielt, erreichte im Vakuum eine Temperatur von ca. 150°C ¹⁴³⁾. Angaben über die durch diesen Aufheizeffekt bedingte obere Größengrenze sind gegenwärtig noch nicht verfügbar.

Die starke Selbsterhitzung von ^{210}Po durch seine α -Strahlung läßt das Element zur Stromerzeugung geeignet erscheinen. An 2 Thermosäulen, die mit 57 bzw. 126 Curie ^{210}Po beladen waren, betrug die abzapfbare elektrische Energie etwa 0,1–0,2% der vom Po abgegebenen thermischen Energie¹⁴³⁾.

VII. Handhabung von Polonium-Präparaten

Das National Bureau of Standards¹⁴⁴⁾ betrachtet die in Tabelle 6 angegebenen Po-Mengen als maximal zulässig.

Da mithin 1 mg ^{210}Po etwa der 10^3 -fachen Toleranzdosis entspricht, sind für das Arbeiten mit dem Element besondere Sicherheitsmaßnahmen erforderlich. Zweckmäßigerweise arbeitet man in Glovebox-Trakten, deren Abluft durch Cambridge-Absolutfilter oder durch Vokes Nr. 55 Absolutfilter gereinigt wird. Da Polonium durch Gummi-

¹⁴³⁾ K. C. Jordan u. J. H. Birden, Report MLM-984, Juni 1954 (unklassifiziert).

¹⁴⁴⁾ NBS-Handbook No. 52., Washington 1952.

	Maximal zul. Dauerkonz. in Luft		Maximal zul. Ganzkörperdosis	
	[$\mu\text{C}/\text{ml}$ Luft]	[$\mu\text{g}/\text{ml}$ Luft]	[μC]	[μg]
^{210}Po (lösliche Verbindungen)	2×10^{-10}	$4,4 \times 10^{-14}$	0,02	$4,4 \times 10^{-6}$
^{210}Po (Element u. unlösliche Verbindungen)	7×10^{-11}	$1,6 \times 10^{-14}$	0,007	$1,6 \times 10^{-6}$

Tabelle 6. Maximal zulässige Po-Mengen

handschuhe diffundiert, müssen die Gloveboxen mit Neopren-Handschuhen ausgerüstet sein, unter denen zusätzlich Handschuhe zu tragen sind. Besonders zu beachten ist, daß Polonium aus festen Präparaten herauszudiffundieren und so die gesamte Umgebung zu verunreinigen vermag, ein Effekt, der möglicherweise auf einen Rückstoß infolge der starken α -Aktivität, vielleicht auch auf eine echte Flüchtigkeit zurückzuführen ist. Es empfiehlt sich daher stets, Po-Präparate in geschlossenen Apparaten zu handhaben. Präparate für röntgenographische Untersuchungen müssen sorgfältig getrocknet (Knallgasentwicklung, Explosionsgefahr!) und möglichst rasch untersucht werden, da Kristallstrukturen unter dem Einfluß der α -Strahlung bald zusammenbrechen. Glasgefäße, in denen starke Po-Lösungen stehen, werden rasch zerstört, und es ist daher erforderlich, die Lösungen öfter umzufüllen. Gefäße, in denen sich wäßrige Po-Lösungen befinden, müssen eine Öffnung zum Druckausgleich haben, da die Lösungen ständig Knallgas entwickeln.

Eingegangen am 12. November 1958 [A 940]

Selektivität der flüssigen Phase bei der Gasverteilungs- chromatographie und Wahl der Trägersubstanz

Von Priv.-Dozent Dr. ERNST BAYER

Institut für Organische Chemie der T.H. Karlsruhe

Verbindungen gleichen oder ähnlichen Siedepunktes lassen sich gaschromatographisch am besten mittels selektiver flüssiger Phasen auftrennen. Zur quantitativen Erfassung der Selektivität wird der Selektivitätskoeffizient definiert und dessen Werte für verschiedene in der Gaschromatographie gebräuchliche Phasen angegeben. Es werden für einige Trennprobleme in der organischen Chemie die selektivsten Phasen angegeben und allgemeinere Anhaltspunkte zur Selektivität erhalten. Als inerte Trägersubstanz für die flüssige Phase ist Kieselgur am besten geeignet.

Stationäre Phase und Selektivität

Die außerordentlich große Trennwirksamkeit von Säulen zur Gaschromatographie ist auf die leichte Herstellung von Säulen mit einer großen Anzahl theoretischer Böden und die Verwendung selektiver, stationärer Phasen zurückzuführen.

Neben der analytischen Anwendung ist der organisch arbeitende Chemiker besonders an der Benutzung der selektivierenden Eigenschaften der stationären flüssigen Phase bei Konstitutionsermittlungen interessiert. Denn selektive flüssige Phasen zeichnen sich dadurch aus, daß sich mit ihrer Hilfe Verbindungen gleichen oder nahezu gleichen Siedepunktes, aber verschiedenen chemischen Aufbaues, auf Grund ihrer verschiedenen Verteilungskoeffizienten auftrennen lassen. Durch Gaschromatographie einer flüchtigen Substanz unbekannter Konstitution an zwei oder mehr Trennsäulen unterschiedlicher Selektivität erhält man Aussagen über die Struktur der chemischen Verbindung. Solche Aussagen sind definitiv, wenn man über die Selektivität der jeweils verwendeten Säulenfüllungen genaue Angaben machen kann.

Keulemans und Kwantes¹⁾ haben diese Selektivität erkannt und deren theoretische Grundlagen diskutiert. In der Folgezeit sind eine große Anzahl solcher flüssiger Phasen beschrieben worden²⁾ und es fällt schwer, die für die Trennung bestimmter Substanzklassen am besten geeignete Phase auszusuchen.

Zur praktischen Ausnutzung dieser selektivierenden Eigenschaften wäre ein exakter, zahlenmäßiger Vergleich notwendig. Da die theoretische Behandlung der Lösungserscheinungen vorläufig noch nicht völlig geklärt erscheint, wird hier zunächst eine Definition und Angabe der Selektivität gegeben, welche sich aus den experimentell ermittelten Daten ableitet.

Besonders markant tritt die Selektivität einer stationären Flüssigkeit bei sich stark unterscheidenden Retentionsvolumina von Substanzen gleichen oder nahezu gleichen Siedepunktes in Erscheinung. Man kann demnach folgendes charakteristische Merkmal für die Selektivität definieren:

¹⁾ A. I. M. Keulemans u. A. Kwantes, *Analyt. chim. Acta* 13, 357 (1955).
²⁾ Vgl. z. B. Zusammenstellungen in A. I. M. Keulemans: *Gaschromatographie*, Verlag Chemie, Weinheim 1958, S. 189 und in E. Bayer: *Gaschromatographie*, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, S. 20.