

GASPHASENTRANSPORT VON POLONIUM UNTER VERWENDUNG VON ÄTHYL-RADIKALEN

W. TRAUTMANN, P. HOFFMANN* und K. BÄCHMANN

*Fachbereich für Anorganische Chemie und Kernchemie, Technische Hochschule,
Darmstadt (B.R.D.)*

(Eingegangen den 3. Januar 1975)

Summary

An investigation of the transfer of polonium produced by a ^{228}Th source to a detector position using ethyl radicals is described. This transport is due to the formation of a volatile compound, probably diethylpolonium, which has not been previously reported.

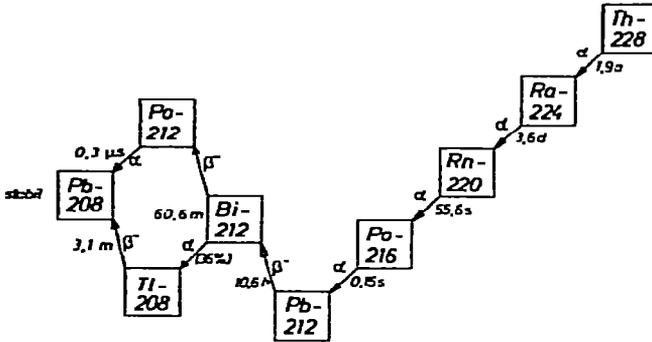
Zusammenfassung

Beschrieben wird der Transport von Polonium von einer ^{228}Th -Quelle zu einer Messstelle unter Verwendung von Äthylradikalen. Dieser Transport beruht auf der Bildung einer bisher nicht beschriebenen, flüchtigen Verbindung, wahrscheinlich dem Poloniumdiäthyl.

Einleitung

Aufgrund der Stellung des Poloniums im Periodensystem der Elemente kann man annehmen, dass es Dialkyl- und Diaryl-Verbindungen bildet. Bisher sind nur wenige Arbeiten über Dialkylverbindungen bekannt, in denen eine gezielte [1,2] bzw. zufällige [3] Poloniumdimethyl-Synthese beschrieben wird.

In anderem Zusammenhang sind Untersuchungen durchgeführt worden, die sich mit der Abtrennung von ^{212}Pb , ^{212}Bi und ^{208}Tl von einer ^{228}Th - oder ^{224}Ra -Quelle unter Verwendung von Methyl- oder Äthylradikalen beschäftigen [4,5]. Beim radioaktiven Zerfall von ^{228}Th bzw. ^{224}Ra entstehen die sehr kurzlebigen Poloniumisotope ^{216}Po und ^{212}Po (Fig. 1). In den aufgeführten Arbeiten [4,5] konnte bisher keine Aussage über das Verhalten des Poloniums gemacht werden, da dessen auftretende Isotope mit Hilfe eines γ -empfindlichen GeLi-Detektors nicht identifiziert werden können (im Gegensatz zu den anderen abgetrennten Nukliden).

Fig. 1. Zerfallsschema von ^{228}Th .

Experimenteller Teil

Aus diesem Grund wurde die Apparatur modifiziert und ein α -empfindlicher Halbleiterzähler in das Gasphasentransportsystem eingebaut. Dieser Versuchsaufbau ist in Fig. 2 skizziert. Das mit dem Trägergas Argon mitgeführte Bleitetraäthyl wird an der Heizung 1 zersetzt, die entstehenden Äthylradikale reagieren mit den Folgeprodukten des ^{228}Th zu Alkylverbindungen, die aufgrund ihrer Leichtflüchtigkeit schnell weitertransportiert, an der Heizung 2 zersetzt und in der Heizfalle (Messingkammer) festgehalten werden. Die Messingkammer ist separat herausgezeichnet (Fig. 3). Der vakuumdicht eingesetzte α -Detektor wurde gegen den thermischen Störeinfluss von der Heizung 2 geschützt, indem eine intensive Kühlung an der Kammer angebracht war. Die α -Teilchen der sich in der Kammer niederschlagenden Nuklide werden während des gesamten Versuchs registriert. Durch die angeschlossene leistungsstarke Pumpe (DIFF 1000L mit Vorpumpe D 12A der Fa. Leybold-Heraeus) wurde ein Druck von etwa 1 Torr aufrechterhalten. Dieser Druck ist notwendig, um die kurzlebigen Äthylradikale von ihrem Entstehungsort bis zur ^{228}Th -Quelle ohne grosse Verluste zu transportieren.

Ergebnisse und Diskussion

In Fig. 4 sind zwei typische α -Spektren aufgezeichnet, die unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhalten wurden. Während das obere die Verhältnisse

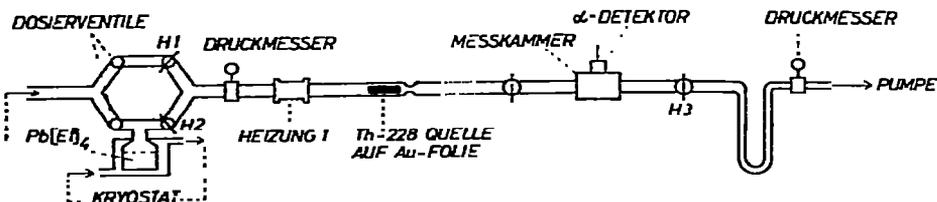


Fig. 2. Apparatur zur Abtrennung von Folgeprodukten des ^{228}Th unter Verwendung von Äthylradikalen. Die Ausschnittszeichnung (Fig. 3) zeigt die Vorrichtung zur Messung mit Hilfe eines α -empfindlichen Detektors.

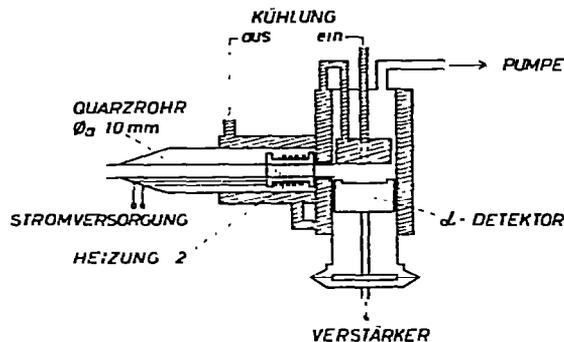
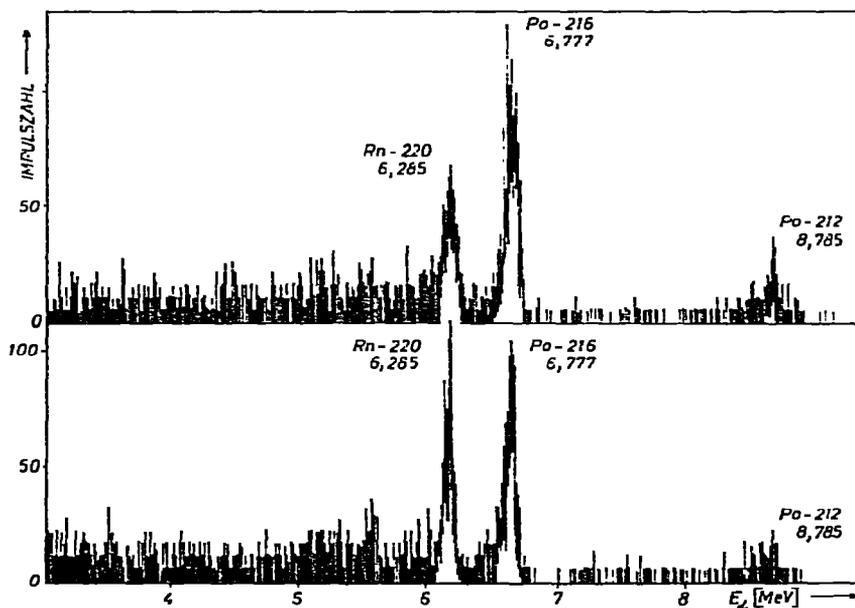


Fig. 3. Die Messingkammer.

wiedergibt, die beim Einsatz von Äthylradikalen erhalten werden, entsteht das untere bei Verwendung von reinem Argon und geschlossenem Hahn H2. In beiden Spektren sind die typischen α -Peaks von ^{220}Rn , ^{216}Po und ^{212}Po zu erkennen. Das untere Spektrum ist charakteristisch für den Transport (in reinem Argon) von ^{220}Rn , dessen α -aktive Folgeprodukte mitgemessen werden. Der intensivste Peak liegt bei 6.285 MeV und ist dem ^{220}Rn zuzuordnen. Die anderen Peaks sind niedriger, darunter auch derjenige, der dem ^{216}Po zuzuordnen ist.

Im oberen Spektrum liegen die Intensitätsverhältnisse derselben Peaks anders. Der intensivste Peak liegt bei 6.777 MeV und ist dem ^{216}Po zuzuordnen, während die Intensität des Peaks von ^{220}Rn niedriger ist.

Fig. 4. α -Spektren bei Transport mit Äthylradikalen (oberer Teil) und bei Transport mit reinem Argon (unterer Teil).

Dies bedeutet, dass im Versuch mit Äthylradikalen nicht nur ^{216}Po registriert wurde, das Folgeprodukt des leichtflüchtigen, transportierten ^{220}Rn ist, sondern auch direkt transportiertes ^{216}Po .

Zur chemischen Form, in der das Polonium transportiert wird, ist folgendes zu sagen. Theoretisch kann es elementar, als Poloniumdihydrid oder als Poloniumdiäthyl transportiert werden. Elementares Polonium kann ausgeschlossen werden, da bei Fehlen von Äthylradikalen unter sonst gleichen Bedingungen (Strömungsgeschwindigkeit, Gaszusammensetzung, Temperatur an Heizung 2) nur derjenige Anteil an ^{216}Po festgestellt wird, der aus dem ^{220}Rn entstehen muss.

Poloniumdihydrid (eine besonders leichtflüchtige Verbindung) sollte unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht direkt entstehen, da kein atomarer Wasserstoff vorliegt. Die vorgegebenen Temperaturen ergeben keine Zersetzung in atomare Bruchstücke. Es soll jedoch auch noch die Bildung von Poloniumdihydrid als Folge der thermischen Zersetzung von primär gebildetem Poloniumdiäthyl diskutiert werden (Gl. 1):



Dadurch könnte PoH_2 (unter Umständen auch $\text{PoH}(\text{C}_2\text{H}_5)$) zum transportierten Spezies werden.

Dem widersprechen folgende Versuchsbedingungen und Eigenschaften der Hydride und Alkylverbindungen:

(1). Da die Reaktion der Äthylradikale mit dem Polonium und der Transport bei Raumtemperatur erfolgen, ist die thermische Zersetzung einer Verbindung, die in Bezug auf ihre Stabilität zwischen Wismuttriäthyl und Athylastatid liegen muss, nicht zu erwarten. Wismuttriäthyl kann über 100°C unzerlegt gehandhabt werden [6], während Athylastatid dem homologen Äthyljodid sehr ähnlich ist [7].

(2). Sollte trotzdem eine Zersetzung eintreten, so ist eine solche nicht nach Gl. 1 zu erwarten. Die darin formulierte Zersetzung findet für Äthylverbindungen der Elemente Natrium, Beryllium, Magnesium und Aluminium (bei $100\text{--}200^\circ\text{C}$) statt [8]. Die thermische Zersetzung von Äthylverbindungen der Elemente der Gruppen IIIB, IVB, VB, IA und IIA findet dagegen unter der Bildung von Radikalen und elementaren Metallen statt [6]. In dem angeführten Beispiel sollte elementares Polonium entstehen, das nicht leichtflüchtig ist (Sdp. 962°C):



(3). Sollte die Zersetzung von $\text{Po}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ unerwarteterweise dennoch nach Gl. 1 erfolgen, so wäre zu erwarten, dass das entstehende PoH_2 infolge seiner niedrigeren Stabilität im Vergleich zu den Alkylverbindungen ebenfalls zersetzt wird und schwerflüchtiges elementares Polonium entsteht. Dies ist aus den atomaren Bildungswärmen und aus den Bindungs- und Dissoziationsenergien (nicht alle Werte sind vergleichbar, da verschiedene Definitionen für diese Grössen verwendet werden) der Hydride und Äthylverbindungen der Elemente der 4. [9,10], 5. und 6. Hauptgruppe [11] zu schliessen.

Für Poloniumdiäthyl als transportierte Spezies spricht die Flüchtigkeit, da der vorausgesagte Siedepunkt bei $162 \pm 5^\circ\text{C}$ liegt [12].

Interessant ist folgende Beobachtung: schaltet man die Heizung 2 in der Messkammer aus, so nimmt die registrierte Menge an ^{216}Po deutlich zu. Dieser

TABELLE 1

 ^{216}Po -IMPULSRATEN BEI MESSUNGEN AN VERSCHIEDENEN POSITIONEN

Versuch (Nr.)	I(Pos. 1) (imp.) (^{228}Th -quellennah)	I(Pos. 2) (imp.) (^{228}Th -quellenfern)
1	2615	—
1a	—	832
2	2455	—
2a	—	800
3	2370	—
3a	—	640
4	2310	—
4a	—	637
5	2298	—
5a	—	653
6	2298	—
6a	—	635

Effekt kann auf zwei Arten erklärt werden: entweder die Poloniumdiäthylverbindung wird bei niedrigen Temperaturen in der metallischen Messkammer katalytisch zersetzt und das Polonium in günstiger Geometrie vor dem Detektor niedergeschlagen oder das Poloniumdiäthyl wird unzersetzt am Detektor vorbeitransportiert und nur deshalb registriert, da aufgrund der Halbwertzeit des ^{216}Po von $t_{1/2} = 0.15$ sec und aufgrund der Verweilzeit des Gases in der Messkammer optimale Messbedingungen entstehen. Um diesen Sachverhalt zu testen, wurden in der Apparatur (Fig. 2) zwei Messkammern eingebaut (Abstand: ca. 65 cm), in die abwechselnd der α -Detektor eingebaut werden konnte (in der jeweiligen anderen Position wurde der α -Detektor durch einen Blindflansch ersetzt). So wurden in einer Reihe von Versuchen die Impulsraten an ^{216}Po für beide Positionen gemessen. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

Für je 6 der 12 Versuche kann man einen Mittelwert berechnen: Pos. 1: 2391 imp. und für Pos. 2: 699 imp. Diese Werte müssen korrigiert werden, indem der aus ^{220}Rn entstehende ^{216}Po -Anteil subtrahiert wird. Dann ergeben sich folgende Impulsraten für ^{216}Po , das direkt als Äthylverbindung transportiert wurde: Pos. 1: 2134 ± 250 imp. und Pos. 2: 553 ± 150 imp. Wie gross ein Anteil an Poloniumdiäthyl ist, der in den Messkammern katalytisch zersetzt wird, kann nicht angegeben werden, da die Strömungsgeschwindigkeit (ca. 5 m/sec) und damit die Aufenthaltsdauer eines Volumenelements zwischen den beiden Messkammern nicht genau genug bekannt ist, aber aus den obenstehenden Werten geht hervor, dass der grösste Teil des ^{216}Po als unzersetztes $\text{Po}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ durch die Messkammern hindurchströmt und der Teil gemessen wird, der in der Registrationszone des Detektors zerfällt.

Literatur

- 1 R.A. Mortensen und P.A. Leighton, J. Amer. Chem. Soc., 56 (1934) 2397.
- 2 A.G. Samartsewa, Trav. Inst. Etat Radium URSS, 4 (1938) 253.
- 3 K.W. Bagnall und J.H. Freeman, J. Chem. Soc., (1957) 2161.
- 4 P. Hoffmann, K. Bächmann, W. Bögl, H. Klenk und K.H. Lieser, Radiochim. Acta, 16 (1971) 172.
- 5 P. Hoffmann, K. Bächmann, H. Klenk, W. Trautmann und K.H. Lieser, Z. Anal. Chem., 267 (1973) 277.

- 6 S.J.W. Price in C.H. Bamford und C.F.H. Tipper, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 4 (Decomposition of inorganic and organometallic compounds), Elsevier, Amsterdam, 1972, S. 197ff.
- 7 G. Samson und A.H.W. Aten, *Radiochim. Acta*, 13 (1970) 220 und M. Geschewa, A. Kolatschkovskij und Y.W. Norsejev, Dubna-Report, JINR-R6-5683 (1971).
- 8 G.E. Coates, M.L.H. Green und K. Wade, *Organometallic Compounds*, Volume 1, The Main Group Elements, Methuen, London, 1967.
- 9 W.P. Neumann und K. Kühlein, *Advan. Organometal. Chem.*, 7 (1968) 241.
- 10 M.Ch. Karapetianz und M.L. Karapetianz, *Wichtige thermodynamische Konstanten anorganischer und organischer Substanzen* (russ.), Verlag Chemie, Moskau, 1968.
- 11 *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co, 53rd Edition, Cleveland, 1972-1973.
- 12 K. Bächmann und P. Hoffmann, *Radiochim. Acta*, 15 (1971) 153.