



PAUL SCHERRER INSTITUT



PSI Bericht Nr. 02-12

Juni 2002

ISSN 1019-0643

PSI-02-12

Forschungsbereich Teilchen und Materie  
Labor für Radio- und Umweltchemie

---

## Die Flüchtigkeitseigenschaften des Poloniums

B. Eichler

**PLEASE BE AWARE THAT  
ALL OF THE MISSING PAGES IN THIS DOCUMENT  
WERE ORIGINALLY BLANK**

# Die Flüchtigkeitseigenschaften des Poloniums

B. Eichler  
Labor für Radio- und Umweltchemie  
CH-5232 Villigen PSI, Schweiz

# On the volatility of polonium

## Abstract

Thermodynamical constants to describe evaporation processes of polonium are summarized and critically discussed. Additionally, systematic changes of the properties of the chalcogenes are analyzed, empirical correlations are proved and cyclic processes are balanced. Accordingly, the existing values of entropies for polonium are acceptable. Questionable, however, are those values of enthalpies, which have been deduced from results of the experimental investigations of the vapor pressure temperature dependency, of the melting point, and of the boiling temperatures. Technical difficulties and possible error sources of the measurements resulting from the radioactive decay properties of  $^{210}\text{Po}$  are discussed. Using extrapolative standard enthalpies and entropies as well as their temperature dependency, the equilibrium partial pressure of the monomeric and dimeric polonium above the pure condensed phase and the equilibrium constant of the dimerization reaction in the gas phase are calculated:

$$\log p/p_a \text{Po (g)} = (11.797 \pm 0.024) - (9883.4 \pm 9.5)/T; \quad T = 298-600 \text{ K}$$

$$= (10.661 \pm 0.057) - (9328.4 \pm 4.9)/T; \quad T = 500-1300 \text{ K}$$

$$\log p/p_a \text{Po}_2 \text{ (g)} = (13.698 \pm 0.049) - (8592.3 \pm 19.6)/T; \quad T = 298-600 \text{ K}$$

$$= (11.424 \pm 0.124) - (7584.1 \pm 98.1)/T; \quad T = 500-1300 \text{ K}$$

$$\log K \text{ (dim)} = (-4.895 \pm 0.012) + (11071 \pm 6)/T.$$

According to these calculations and in contrast to other works, polonium evaporates in the entire temperature range between 298 and 1300 K in the dimeric state.

Hence, "latent heats" of the volatilization processes are clearly larger compared to literature data. Especially in the temperature range of the solid polonium the calculated vapor pressure curve shifts significantly to lower values, whereas the boiling point was almost reproduced by the calculation. The results of the extrapolation for the standard enthalpy of the gaseous monomeric polonium and the dimerization enthalpy

$$\Delta H_{298}^0 \text{Po (g)} = 188.9 \text{ kJ/mol and } \Delta H_{298}^0 \text{(form) Po}_2 \text{ (g)} = 211.5 \text{ kJ/mol}$$

are clearly different from literature data. The preferred evaporation of the pure polonium in a dimeric state requires new interpretations of the thermodynamic relations of polonium in mixed phases (activity coefficients), if the experimental conditions exclude a formation of the dimers due to low concentrations.

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung .....	3
2.	Thermochemische Grundlagen der Verflüchtigungsprozesse des reinen Poloniums .....	5
3.	Physikalisch-chemische Eigenschaften des Poloniums .....	7
3.1.	Dichte, Struktur und Atomradius .....	7
3.2.	Thermochemische Eigenschaften .....	10
3.2.1	Phasenumwandlungen .....	10
3.2.2	Standardentropien (298 K) .....	10
3.2.2.1	Fester Zustand $\text{Po}(s)$ .....	10
3.2.2.2	Gasförmiger Zustand .....	12
3.2.2.2.1	Monomeres $\text{Po}(g)$ und dimeres $\text{Po}_2(g)$ Polonium .....	12
3.2.2.2.2	Dissoziationsentropie des $\text{Po}_2(g)$ .....	15
3.2.3	Temperaturabhängigkeit der Entropie des Poloniums in den Zuständen gasförmig, flüssig und fest .....	17
3.2.4	Standardenthalpien (298 K) .....	22
3.2.5	Temperaturabhängigkeit der Standardenthalpien in den Zuständen gasförmig, flüssig und fest .....	31
3.3	Sublimations- und Verdampfungsgleichgewicht; Dampfdruck .....	37
4.	Vergleich der kalkulierten Temperaturfunktion des Dampfdruckes mit Literaturdaten .....	42
5.	Schlussfolgerungen bezüglich des Standardzustandes des gasförmigen Poloniums .....	47

## 1. Einleitung

Infolge seiner hohen Radiotoxizität ist das Verflüchtigungsverhalten des Poloniums beim Betrieb kerntechnischer Anlagen von erheblicher Relevanz, wenn diese mit Flüssigmetall-Kühlkreisläufen ausgestattet sind und diese im Wärmeträger schwere Elemente enthalten. Das betrifft die Pb-Li-Kühlung bzw. -Blankets künftiger Fusionsreaktoren, die Bi- bzw. Pb-Bi-Kühlung von U-Boot-Reaktoren sowie die Pb-Kühlkreisläufe künftiger Reaktoren zur Aktinoiden-Verbrennung („Accelerator Driven Systems“ : ADS).

Mit Vorteil kommen Pb-Bi-Legierungen in Spallations-Neutronen-Quellen zum Einsatz. Dabei erfüllt die Pb-Bi-Schmelze sowohl die Funktion des Targets als auch des Wärmeträgers und des „Lösungsmittels“ für die Spallations- und Spaltprodukte sowie die Korrosionsprodukte und Komponenten der Konstruktionsmaterialien.

Entwicklung und Betrieb eines solchen Targets bedeuten deshalb wissenschaftlich-technisches Neuland.

Hinsichtlich des Verhaltens von Kernreaktionsprodukten in einem Flüssigmetallkreislauf existieren nur wenige Erfahrungswerte z.B. aus Schleifenexperimenten mit Uran-Wismut als Reaktorbrennstoff /Rase57/.

Aus Gründen des Personen- und Umgebungsschutzes ist es wichtig, die radiologischen Belastungen durch Polonium einschätzen zu können, die im Betrieb, bei Reparaturen oder im Havarie-Fall sowie im Zusammenhang mit der Entsorgung auftreten können /Grom96/,/Tupp91/,/Pank96/,/Grom97/,/Yefi96/.

Die Freisetzung von Polonium aus derartig komplexen Systemen bedarf der Berücksichtigung einer Reihe von Einflussfaktoren wie der Wechselwirkung mit den Komponenten der Targetschmelze, den Korrosionsprodukten, mit Sauerstoff bzw. gelösten Oxiden, den Spallations- und Spaltprodukten mit Wasserstoff und gegebenenfalls mit Wasserdampf. Durch diese Wechselwirkungen wird der chemische Zustand des Poloniums in der Schmelze sowie in der Gasphase und damit die Natur eines möglichen Verflüchtigungsprozesses determiniert.

Die Flüchtigkeitseigenschaften haben auch in Bezug auf die Präparation von Polonium erhebliche Relevanz d.h. im Zusammenhang mit der Abtrennung von Polonium aus bestrahlten Targets und seiner Feinreinigung durch fraktionierte Verflüchtigung. Die Präparation von Polonium durch fraktionierte Destillation aus neutronenbestrahltem Wismut unter vermindertem Druck wurde bereits vor Jahrzehnten im technischen Massstab realisiert /Ende53/, /Yoy54/, /Brad70/, /Moye56/, /Jenn66/.

Wegen des direkten Zusammenhanges mit dem Valenzzustand und der Bindungsenergie der Atome im kondensierten und im molekularen gasförmigen Zustand ist das Flüchtigkeitsverhalten des Poloniums von fundamentaler Bedeutung für die systematische anorganische Chemie im allgemeinen und die systematische Chemie der Gruppe der Chalkogene im besonderen.

Eine grundsätzliche Voraussetzung zur Lösung dieser Probleme, zum Verständnis der Elementarprozesse bzw. zur Konzipierung technischer Lösungen ist die möglichst genaue Kenntnis der Flüchtigkeitseigenschaften des reinen Poloniums. Das

betrifft ihre Temperaturabhängigkeit, alle Fragen der relativen Flüchtigkeit gegenüber anderen Komponenten, die Verflüchtigung aus kondensierten Mischphasen sowie die Bindungsenergie in intermetallischen Verbindungen, in Verbindungen mit Nichtmetallen und an Metalloberflächen. Von besonderem Interesse ist auch der konkrete Zustand in der Gasphase: das Verhältnis von atomarem Polonium und dimeren Molekülen.

In der vorliegenden Arbeit erfolgt eine Zusammenstellung thermochemischer Daten, die im Zusammenhang mit der Charakterisierung des Verflüchtigungsverhaltens von Interesse sind. Gestützt auf Kreisprozesse, extrapolative Betrachtungen innerhalb der Gruppe der Chalkogene und der Analyse systematischer Trends im Periodensystem der Elemente erfolgt eine Auswahl repräsentativer thermochemischer Daten sowie eine Abschätzung fehlender Werte.

Die Notwendigkeit einer kritischen Analyse resultiert aus den objektiven Schwierigkeiten der Handhabung des Poloniums und der Durchführung physikalisch-chemischer Messungen.

Diese Probleme sind die Folge der ausserordentlich hohen Radiotoxizität, der beschränkten Verfügbarkeit makroskopischer (wägbarer) Mengen sowie die Kumulierung von strahleninduzierten Defekten und des Zerfallsprodukts Blei im festen Polonium. Insbesondere sind aufgrund der hohen Zerfallswärmeleistung solche Messverfahren erschwert oder unmöglich gemacht, die auf eine exakte Temperaturmessung in der kondensierten Phase angewiesen sind.

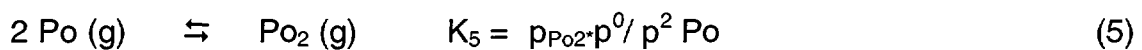
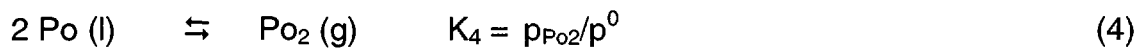
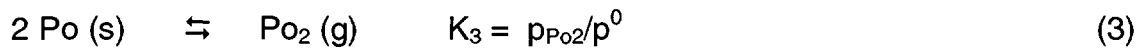
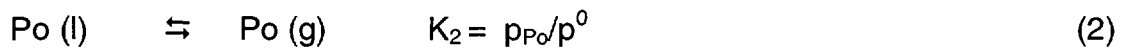
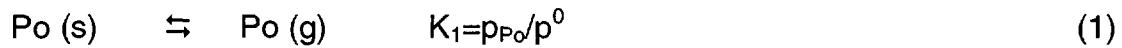
Als Folge der starken Alphaaktivität führt der Sputtereffekt zu einem Stofftransport, der völlig unabhängig vom Sublimations- bzw. Verdampfungsprozess abläuft und dadurch die Interpretation von Verflüchtigungsexperimenten beeinträchtigt.

Deshalb sind näherungsweise Kalkulationen der thermochemischen Eigenschaften nicht nur zweckmässig sondern zur Auswahl eines in sich kohärenten Datensatzes unverzichtbar. In /Eich02/ wurde bereits darauf hingewiesen, dass fundamentale Literaturdaten für die Standardenthalpien der Sublimation in den atomaren und dimeren gasförmigen Zustand und die Standarddissoziationsenthalpie der gasförmigen Dimere nicht kohärent sind.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich vorerst auf die Betrachtung der Flüchtigkeitseigenschaften des Poloniums in reiner Form. Eine Reihe von Aussagen zu den o.g. Wechselwirkungen, zur Stabilität einzelner chemischer Zustände und zur Ermittlung anderer Verflüchtigungspfade haben diese Daten zur Voraussetzung und sind Gegenstand einer nachfolgenden Arbeit.

## 2. Thermochemische Grundlagen der Verflüchtigungsprozesse des reinen Poloniums

Als Grundreaktionen der Verflüchtigung aus reinen kondensierten Phasen und der Teilchenassoziation in der Gasphase werden folgende Gleichgewichtsreaktionen betrachtet:



Als Standarddruck wird  $p^0 = 1$  bar angenommen /Bari95/. Die temperaturabhängigen dimensionslosen Gleichgewichtskonstanten  $K$  stehen in der bekannten Beziehung zum temperaturabhängigen thermodynamischen Potential  $\Delta G^0_T$  der jeweiligen Reaktion:

$$\Delta G^0_T = -RT \ln K_T \quad (6)$$

Mit der temperaturabhängigen Standardenthalpie  $\Delta H^0_T$  und der temperaturabhängigen Standardentropie  $\Delta S^0_T$  der Reaktion folgt wegen

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \Delta S^0_T \quad (7)$$

für den temperaturabhängigen Dampfdruck:

$$\log K_T = \log p = \Delta S^0_T / 2.303R - \Delta H^0_T / 2.303RT \quad (8)$$

und für die Dimerisierungsreaktion (5):

$$\log K_{5,T} = \log p_{\text{Po}_2} - 2 \log p_{\text{Po}} \quad (9)$$

Für die Berechnung der Dampfdrücke und des Assoziationsgleichgewichts sind die temperaturabhängigen thermodynamischen Zustandsgrößen  $\Delta H^0_T$  und  $\Delta S^0_T$  für die Zustände gasförmig (g), flüssig (l) und fest (s) zu ermitteln.

Unter Berücksichtigung möglicher Phasenumwandlungen (trans) bis zum Schmelzpunkt folgen unter Berücksichtigung temperaturabhängiger Molwärmern  $c_p$ :

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^T c_p(T) dT + \sum \Delta H_{\text{trans}} \quad (10)$$

bzw.

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^T c_p(T) d \ln T + \sum \Delta S_{\text{trans}} \quad (11)$$



Aus Gleichung (8) folgt für den Temperaturkoeffizienten des Dampfdruckes :

$$d \ln p / dT = \Delta H^0_T / RT^2 . \quad (12)$$

Bei konstantem  $\Delta H^0_T$  gilt im betrachteten Temperaturbereich nach Integration

$$\log p = -\Delta H^0_T / 2.303RT + \text{const} \quad (13)$$

Das entspricht der allgemein üblichen Darstellungsform der „Dampfdruckkurven“

$$\log p = A + B/T \quad (14)$$

Diese Beziehung ist mit der allgemeinen Form von Gleichung (8) identisch, wenn die thermodynamischen Konstanten als temperaturunabhängig betrachtet werden, eine Voraussetzung, die aber nur in engen Temperaturintervallen erfüllt ist.

Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von  $c_p$  und damit von  $\Delta H^0$

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + aT + bT^2 + cT^3 + \dots \quad (15)$$

führt die Integration zu :

$$\log p = \Delta H^0_{298} / 2.303RT + (a/R) \cdot \log T + (b/2.303R) \cdot T + \text{const} \quad (16)$$

bzw. in allgemeiner Form :

$$\log p = A + B/T + CT + D \log T + \dots \quad (17)$$

Beide Formen liegen in der Regel tabelliert vor (s. Pkt. 4).

In der vorliegenden Arbeit wird versucht,  $\Delta H^0_T$  und  $\Delta S^0_T$  des Poloniums aus Literaturdaten der homologen Elemente extrapolativ zu ermitteln. Mit diesen Werten soll der temperaturabhängige Dampfdruck im gesamten interessierenden Temperaturbereich berechnet werden.

Zunächst erfolgt eine Zusammenstellung von Literaturdaten für  $\Delta H^0_{298}$  und  $\Delta S^0_{298}$  für die Zustände gasförmig, flüssig und fest.

Diese Daten werden im Zuge thermochemischer Kreisprozesse auf Kohärenz getestet und ihre Übereinstimmung mit grundsätzlichen Regeln der Abstufung von Eigenschaften der Elemente innerhalb der Gruppen des Periodensystems überprüft.

Zum Vergleich werden Extrapolationen der thermodynamischen Standardgrößen aus der Gruppe der Chalkogene heraus zur Ableitung dieser Größen für Polonium durchgeführt.

Solche Extrapolationen sind bei allen Vorbehalten in Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z$  sowie von  $\ln Z$  und von der Atommasse  $A$  bzw.  $\ln A$  aber auch von jeweils anderen thermodynamischen Größen möglich, wenn die Linearität des Zusammenhanges offensichtlich ist. Wegen des physikalisch begründeten Zusammenhanges zwischen der Entropie und  $\ln A$  sowie des empirisch gesicherten Zusammenhanges zwischen Enthalpie und Entropie bevorzugen wir Extrapolationen in Abhängigkeit von  $\ln A$  bzw. von thermodynamischen Größen.

Zur Demonstration von Trends innerhalb der Gruppen und Perioden sind Darstellungen über Z bzw. A zweifelsfrei informativ.

### 3. Physikalisch – chemische Eigenschaften des Poloniums

Nachfolgend werden Literaturdaten zur Charakterisierung der Struktur der festen Phasen des Poloniums, der Phasenumwandlungstemperaturen, der latenten Wärmen der Standardwerte der thermodynamischen Zustandsfunktionen sowie deren Temperaturabhängigkeit und die Dampfdruckkurven zusammengestellt.

Mit ausgewählten Werten werden Kreisprozesse bilanziert. Datendefizite werden durch Extrapolationen innerhalb der Gruppe der Chalkogene ausgeglichen.

Es ist die Absicht dieser Betrachtung, ausschliesslich auf der Basis der Extrapolation aus der Gruppe der Chalkogene heraus eine plausible temperaturabhängige thermochemische Beschreibung des Verflüchtigungsprozesses des reinen Poloniums aus den kondensierten Phasen zu ermöglichen. Dabei soll sowohl die Verdampfung des dimeren Poloniums als auch das temperaturabhängige Dissoziationsgleichgewicht impliziert werden.

#### 3.1 Dichte, Strukturdaten und Atomradius

Reines festes Polonium existiert in zwei Phasen: das einfach kubische  $\alpha$  - Polonium und der rhomboedrischen  $\beta$ -Phase. Die  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung erfolgt bei  $T_{\text{trans}} = (36 \pm 1.5) ^\circ\text{C}$  unter einer Volumenzunahme von etwa 3%. In einem Temperaturbereich von  $(T_{\text{trans}} \pm 20)$  K koexistieren beide Phasen /Good 51/. In Tabelle 1 sind einige physikalische Eigenschaften der Phasen des Poloniums zusammengestellt.

Mit Sicherheit werden mit Polonium-Proben der Massen 208-209 infolge der weitaus geringeren Zerfallswärmeleistung, des „inneren“ Strahleneinflusses und der geringeren Bleiakkumulation vergleichsweise zu  $^{210}\text{Po}$  die genaueren Strukturdaten gewonnen. In Tabelle 1 erfolgte eine entsprechende Markierung.

Tabelle 2 vermittelt eine Übersicht über die Abstufung der „Atomgrösse“ innerhalb der Gruppe der Chalkogene. Beträchtliche Unsicherheiten existieren bezüglich der Bindungslänge im dimeren Molekül  $\text{Po}_2$ . Auch die Angaben zu den Atomradien, die nach Vereinbarung grundsätzlich dem Radius bei Koordinationszahl 12 („Metallradius“) entsprechen sollten, treten erhebliche Abweichungen auf.

Mit den Stützstellen für Se :  $r_{12} = 0.160$  nm und Te:  $r_{12} = 0.170$  nm /Efim83/ wurden auf der Grundlage empirischer Korrelationen zwischen dem Metallradius und den Orbitalradien ( $r_{\text{orb}}$ ) bzw. der Bindungslänge ( $d_{\text{Po-Po}}$ ) im dimeren Molekül eine Abschätzung des  $r_{12}$  Po durchgeführt. Die Korrelationen sind :

$$r_{12} \text{ (nm)} = (0.1133 \pm 0.0008) + (0.5096 \pm 0.0072) * r_{\text{orb}} \quad (18)$$

$$r_{12} \text{ (nm)} = (0.1156 \pm 0.0780) + (0.2078 \pm 0.0305) * d_{\text{Po-Po}} \quad (19)$$

Daraus folgen für Po als Funktion des Orbitalradius:  $r_{12} = 0.175$   
und als Funktion der Bindungslänge:  $r_{12} = 0.1756$  bzw.  $0.1831$ .

Der letzte Wert ergibt sich auf der Grundlage der Bindungslänge von /Lipp60/. Die beiden anderen Werte stimmen sehr gut überein. In /Gmel90/ erfolgt lediglich eine Aufzählung der Metallradien ohne kritische Bewertung.

Die Kenntnis des Metallradius  $r_{12}$  ist von besonderer Bedeutung, wegen des wechselseitigen Zusammenhanges zwischen  $r_{12}$  und der Standardentropie des festen Poloniums.

Dieser Zusammenhang wird als Radius-Entropie-Korrelation formuliert /Ward76/:

$$S^0(s) A = S^0(s) B * r_{12A}/r_{12B} + 12.57 * \ln M_A/M_B \quad (20)$$

A: unbekanntes Element, B: Bezugselement.

Tab.1: Kristallographische Daten der festen Polonium-Phasen

	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Gitterkonstante (nm)	Metallradius (nm)
Quelle:			
/Efim83/	$\alpha$ Po : 9.32 $\beta$ Po : 9.4		
/Sams76/	$\alpha$ Po : 9.314 $\beta$ Po : 9.523		
/Beam49/		$\alpha$ Po : 0.3345 $\beta$ Po : 0.359 $\alpha = 98^\circ 13'$	
/DeSa66/ ( <sup>208,209</sup> Po)	$\alpha$ Po : 9.142 $\beta$ Po : 9.392	0.3359 0.3368 $\alpha = 98^\circ 14.4'$	0.16795 0.1684
/Land71/	$\alpha$ Po : 9.32 $\beta$ Po : 9.51	0.3352 0.3366 $\alpha = 98^\circ 13'$	
/Good53/	$\alpha$ Po : 9.196 $\beta$ Po : 9.398	0.3359 0.3366 $\alpha = 98^\circ 5'$	
/Lipp60/			0.1644
/Hils64/			0.169
/Brew50/			0.170
/Mats80/			0.176
/Lide99/	$\alpha$ Po : 9.2	$\alpha$ Po: 0.3366 $\beta$ Po: 0.3373 $\alpha = 98.08^\circ$	0.1683

Tab. 2: „Atomradien“ der Chalkogene (Literaturdaten)

Element	Kovalenzradius /Sams(nm)	0.5* Bindungsabstand im Dimeren /Efim83/ (nm)	Orbitalradius /Efim83/ (nm)
O	0.066	0.0603667	0.045
S	0.104	0.09445	0.0810
Se	0.117	0.108295	0.0918
Te	0.137	0.12787	0.1111
Po		0.1445 <sup>/Spir62/</sup> 0.1625 <sup>/Lipp60/</sup>	0.1212

Tab. 3: Korrelation von Radius (nm) und Entropie (J/molK)  
(Gleichung (20) mit Literaturdaten)

r <sub>12</sub>	S(s)Po	
/Gmel90/ 0.1644 0.169 176	54.265 55.903 57.657	
Korrelationen Gl.(18,19) 0.175 0.1756 0.1831	57.360 57.540 59.732	
Lit.	S(s)Po	r <sub>12</sub> Po (nm)
/Sams76/ /Efim83/ /Kara68/ /Kara68/ /Gmel90/ /Gmel90/	62.79 63.00 62.79 64.88 54.60 62.80	0.1936 0.1943 0.1936 0.2007 0.1685 0.1936

Der Masse-Koeffizient der Entropie der festen Chalkogene wurde zu 12.57 bestimmt.

Mit r<sub>12</sub> nach /Gmel90/ ergeben sich die Entropiewerte in Tabelle 3.

Umgekehrt kann versucht werden, mit Literaturdaten für S(s) Po den zugehörigen Metallradius des Poloniums zu berechnen.

Die Radien im zweiten Tabellenteil sind offensichtlich systematisch zu gross. Werden die von gemessenen Strukturdaten abgeleiteten Literaturwerte für r<sub>12</sub> akzeptiert, sind die zitierten sehr grossen Standardentropien kritisch zu werten.

Zur Ueberprüfung der hier verwendeten „r<sub>12</sub> – Stützstellen“ Se und Te wurde S<sup>0</sup> (s) Te mit Gleichung (20) und Ausgangsdaten nach /Efim83/ kalkuliert:

$$S^0(s) \text{ Te} = 42.4 \cdot 0.170/0.160 + 12.57 \cdot \ln(127.6/78.96) = 51.083 \text{ J/molK} \quad (21)$$

und in befriedigender Uebereinstimmung mit S(s)Te = 49.7 J/molK nach /Lide99/ gefunden.

## 3.2. Thermochemische Eigenschaften

Die wichtigsten thermochemischen Parameter des Poloniums im Zusammenhang mit den hier interessierenden Verflüchtigungsprozessen sind die Standardenthalpien der Phasenumwandlungsprozesse und die thermodynamischen Zustandsfunktionen des Poloniums.

### 3.2.1. Phasenumwandlungen

In Tabelle 4 sind die Temperaturen der Phasenumwandlungen und die zugehörigen „latenten Wärmen“ zusammengestellt.

Die direkte Messung von „Molwärmern“ und „latenten Wärmen“ und deren Temperaturabhängigkeit ist wegen der hohen Zerfallswärmeleistung des  $^{210}\text{Po}$  nicht möglich. Bereits die Schmelzpunktsbestimmung ist dadurch erschwert. Die Temperaturmessung in der Bulkphase ist problematisch. Aber auch durch die Akkumulation des Zerfallsprodukts Blei können Ungenauigkeiten (Schmelzpunkterniedrigung) auftreten.

Tab. 4: Temperaturen und Enthalpien der Phasenumwandlungen des Polonium

Phasenumwandlung	T(K)	Enthalpieänderung (kJ/mol)
s-s ( $\alpha$ - $\beta$ )	309 $\pm$ 1.5 /Good51/	
s-l	519 /Volc85/ 526 /Joy50/ 527 /Joy50/ 527 /Sams76/ /Gera77/ 529 /Brew50/ 535 /Davi46/ 527 /Efim83/ 519 /Maxw49/ 519 – 527 /Beam44/ 498 /Hais68/	12.558 12.558 13.000
l-g	1222 /Abak74/ 1235 /Broo55/ Brew50/	102.08 $\pm$ 1.13 104.60 $\pm$ 1.13 103.31 $\pm$ 0.13 122

### 3.2.2 Standardentropien (298 K)

#### 3.2.2.1. Fester Zustand (Po(s))

Wie bereits aus Tabelle 3 ersichtlich, schwanken die Literaturdaten für die Standardentropie des festen Poloniums erheblich. Wir versuchen deshalb eine extrapolative Ableitung aus Literaturwerten der Standardentropien der homologen Chalkogene, die in Tabelle 5 zusammengestellt sind. In guter Näherung kann die Extrapo-

lation als Funktion des Logarithmus der Atommasse  $A$  innerhalb der Gruppe erfolgen /Eich00/. Dabei besteht die Näherung darin, dass gegenüber dem masseabhängigen Term (Schwingungsentropie) alle anderen Entropiebeiträge als konstant bzw. klein angesehen werden. In Tabelle 6 werden die Ausgleichsgeraden zur Demonstration der Variationsbreite der Werte in Abhängigkeit von den jeweiligen Literaturdaten angegeben - zusammen mit dem jeweils extrapolierten Wert für Polonium.

Die Ergebnisse weichen systematisch von den für Polonium angegebenen Werten (s. Tabelle 5) in Richtung kleinerer Beträge ab.

Zur Auswahl ist die Bilanzierung von Kreisprozessen erforderlich, die sich auf weniger widersprüchliche Daten stützen (s. 3.2.2.2.2).

Tab. 5: Standardentropien  $S^{\circ}_{298}$  (s) (J/ mol K) der festen Chalkogene (Literaturdaten)

	O	S	Se	Te	Po
/Bari95/		32.056	42.258	49.497	
/Sams76/		31.897	42.488	49.479	62.790
/Efim83/		31.9 (rhomb) 32.6 (monokl)	42.2	49.5	63.0
/Kara68/		32.567 31.814	42.463 42.488 42.115 42.446 48.976	49.52 49.73	62.79 64.88
/Wagm82/		31.8 (rhomb)	42.442	49.71	
/Lide99/		32.1	42.4	49.7	
/Brew50/					54.6
/Kres62/					54.6
/Scha66/					57.35*
/Glus70					62.8 (cub)

\* Der in /Gmel90/ falsch zitierte Wert von 60.55 J/molK /Scha66/ stellt die isochore Atomisierungsentropie dar.

Tab. 6: Regressionsgeraden für  $S^0_{298}(\text{s}) X = f(\ln A)$  (mit Literaturdaten für die Chalkogene; Standardentropie des festen Poloniums (Extrapolation))

Ausgangsdaten	$S^0_{298}(\text{s}) \text{Po}$ (J/molK)
/Bari95/ $S(\text{s}) \text{Po} = (-11.4092 \pm 4.078) + (12.45826 \pm 0.9557) * 5.34233$	55.147
/Sams76/ $S(\text{s}) \text{Po} = (-12.0025 \pm 3.050) + (12.60275 \pm 0.7149) * 5.34233$	55.326
/Efim83/ $S(\text{s}) \text{Po} = (-10.1509 \pm 2.860) + (12.18368 \pm 0.7020) * 5.34233$	54.404
/Kara68/ $S(\text{s}) \text{Po} = (-12.2110 \pm 6.798) + (12.78230 \pm 1.5806) * 5.34233$	56.076
/Wagm82/ $S(\text{s}) \text{Po} = (-12.8788 \pm 3.610) + (12.81693 \pm 0.8470) * 5.34233$	55.593
/Lide99/ $S(\text{s}) \text{Po} = (-11.7628 \pm 4.098) + (12.57255 \pm 0.9604) * 5.34233$	55.404

### 3.2.2.2 Gasförmiger Zustand, (298 K)

#### 3.2.2.2.1 Monomeres (Po (g)) und dimeres Polonium (Po<sub>2</sub> (g))

Im gasförmigen Zustand kann Polonium atomar verteilt oder zumindest als dimeres Molekül assoziiert vorliegen. In Tabelle 7 sind Literaturdaten der Standardentropie für beide Zustände angegeben.

Wie im Falle des festen Zustandes wurden auch mit den Standardentropien des gasförmigen Zustandes Regressionsrechnungen mit Literaturdaten durchgeführt.

In den Tabellen 8 und 9 sind die Ergebnisse der linearen Regression von  $S^0_{298} X$  bzw.  $X_2$  über Logarithmus Atommasse A der Homologen angegeben einschliesslich der Extrapolationsergebnisse für die Standardentropien des gasförmigen Po bzw. Po<sub>2</sub>.

Für die Standardentropie des gasförmigen Polonium (Tabelle 7) wird eine sehr gute Übereinstimmung der Literaturdaten festgestellt. Auch die Extrapolationsergebnisse (Tabelle 8) stimmen sowohl untereinander als auch mit den Literaturdaten sehr gut überein. Im Fall des gasförmigen dimeren Zustandes ist die Übereinstimmung etwas schlechter aber ausreichend gut, um diese Methode der Extrapolation zur Abschätzung thermochemischer Daten des Poloniums als geeignet zu betrachten.

Zur Datenbewertung und -auswahl versuchen wir noch einen anderen Weg - die Aufspaltung in einen rein masseabhängigen Entropieanteil und einen elektronischen Konfigurations- bzw. Bindungsanteil und dessen Prognose für Polonium.

Der nur masseabhängige Anteil kann mit der SACKUR-TETRODE-Gleichung (s. Gl.22) einschliesslich Polonium berechnet werden.

Für die Homologen des Poloniums kann der „elektronische“ Entropieanteil als Differenz ( $\Delta$ ) zwischen der Standardentropie und der Sackur-Tetrode-Entropie ( $S_{ST}$ ) ermittelt werden.

Der für Polonium extrapolierte elektronische Entropieanteil ( $\Delta = f \ln A$ ; s.Tab.10) wird dann zum Sackur-Tetrode-Entropieanteil des Poloniums addiert.

Es zeigt sich, dass der „elektronische“ Entropieanteil für den atomaren Zustand in der Gruppe mit steigendem Z ab Selen etwa konstant bleibt als Zeichen einer übereinstimmenden Grundzustandselektronenkonfiguration.

Im Falle der dimeren Moleküle folgt eine stetige Zunahme des elektronischen Entropieanteils entsprechend der Lockerung der chemischen Bindung der homodinuklearen Moleküle (s.Tabelle 10).

Die Berechnung der Standardentropien der Chalkogene erfolgte mit der Sackur-Tetrode-Gleichung (de facto als monoatomare Edelgase):

$$S_{ST}(\text{g}) X (\text{J/molK}) = 108.7872 + 12.4781 \ln A_X . \quad (22)$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 angegeben. Der Vergleich mit den für diese Verfahren ausgewählten Literaturdaten / Lide99/ zeigt sehr gute Übereinstimmung sowohl für Po (g) als auch Po<sub>2</sub> (g).

Damit wurden die vorliegenden Daten bestätigt.

Tab. 7: Standardentropien der gasförmigen Chalkogenide X im monoatomaren und dimeren Zustand (Literaturdaten)

Ausgangsdaten	X:	O	S	Se	Te	Po
	$S^0_{298}(\text{g}) X (\text{J/molK})$					
/Bari95/	X X <sub>2</sub>	161.058 205.147	167.828 228.165	176.716 243.618	182.699 258.974	188.9
/Sams76/	X X <sub>2</sub>	161.035 205.156	166.774	176.69	182.677	188.9
/Efim83/	X X <sub>2</sub>	160.95 205.04	167.71	176.62	182.60	188.8
/Kara68/	X  X <sub>2</sub>	161.035 161.023  205.143 205.127	167.833 167.817 167.800 227.718 228.179 228.137 228.179 228.154	176.699 176.4 163.338 252.081 251.997 252.416	182.719 182.677 175.4 268.197 268.323	188.9 188.9 188.9 284.2 275.4
/Wagm82/	X X <sub>2</sub>		167.821 228.18	176.72 252.00	182.74 268.14	
/Gmel90/						
/Kres62/	X					189.5
/Glus70/	X X <sub>2</sub>					188.8 284.0
/Lide99/	X X <sub>2</sub>	161.1 205.2	167.8 228.2	176.7 252.0	182.7 268.1	



Tab.8: Regressionsgeraden für  $S_{298}^0(\text{g}) X = f(\ln A(X))$  (Literaturdaten);  
Extrapolation von  $S_{298}^0(\text{g})$  für Polonium

Ausgangsdaten:		$S_{298}^0(\text{g}) \text{Po}$ (J/molK)
/Bari95/	$S(\text{g})\text{Po} = (132.2571 \pm 1.3700) + (10.3036 \pm 0.3473) * 5.34233$	187.3
/Sams76/	$S(\text{g})\text{Po} = (131.3618 \pm 2.2560) + (10.4624 \pm 0.5717) * 5.34233$	187.3
/Efim83/	$S(\text{g})\text{Po} = (130.5120 \pm 2.7770) + (10.6729 \pm 0.6508) * 5.34233$	187.5
/Kara68/	$S(\text{g})\text{Po} = (132.1639 \pm 0.7763) + (10.3090 \pm 0.2010) * 5.34233$	187.2
/Wagm82/	$S(\text{g})\text{Po} = (130.5943 \pm 2.8920) + (10.6814 \pm 0.6779) * 5.34233$	187.7
/Lide99/	$S(\text{g})\text{Po} = (132.3197 \pm 1.4240) + (10.2873 \pm 0.3609) * 5.34233$	187.3
/Mill74/	$S(\text{g})\text{Po} = (130.7240 \pm 2.8453) + (10.6429 \pm 0.6662) * 5.34233$	187.6

Tab.9: Regressionsgeraden der Funktion  $S_{298}^0(\text{g}) X_2 = f(\ln A(X_2))$  (Literaturdaten);  
Extrapolation von  $S(\text{g})$  für dimeres gasförmiges Polonium

		$S_{298}^0(\text{g})\text{Po}_2$ (J/molK)
/Bari95/	$S(\text{g})\text{Po}_2 = (121.941 \pm 0.747) + (24.5817 \pm 2.3220) * 6.0355$	270.3
/Kara68/	$S(\text{g})\text{Po}_2 = (104.383 \pm 2.421) + (29.4633 \pm 0.5317) * 6.0355$	282.8
/Wagm82/	$S(\text{g})\text{Po}_2 = (108.645 \pm 9.059) + (28.6074 \pm 1.8289) * 6.0355$	281.3
/Lide99/	$S(\text{g})\text{Po}_2 = (103.068 \pm 4.666) + (29.6878 \pm 1.0080) * 6.0355$	282.3
/Mill74/	$S(\text{g})\text{Po}_2 = (133.829 \pm 4.980) + (22.8674 \pm 3.0234) * 6.0355$	271.9

Tab.10: Kalkulation des Masse (Sackur-Tetrode) - und elektronischen Anteils der  
Standardentropie (J/molK) des gasförmigen Po und  $\text{Po}_2$  durch Berechnung  
(Gleichung (22)) und Extrapolation innerhalb der homologen Gruppe

X	A	$S_{\text{ST}} X(\text{g})$	$S_{\text{ST}} X_2(\text{g})$	$S_{298}^0(\text{g})X$ /Lide99/	$S_{298}^0(\text{g})X_2$ /Lide99/	Lit- $S_{\text{ST}}X$ $\Delta$	Lit- $S_{\text{ST}}X_2$ $\Delta$
O	15.9994	143.383	152.033	161.1	205.2	17.7	53.17
S	32.068	152.059	160.709	167.8	228.2	15.8	67.49
Se	78.96	163.303	171.953	176.7	252.0	13.4	80.05
Te	127.60	169.292	177.941	182.7	268.1	13.4	90.16
Po	209	175.449	184.099	187.28*	282.25**	(13.4)	(98.16)
				188.85***	282.26****		

\* Korrelation mit  $\ln A$  (Tab.8)

\*\* Korrelation mit  $\ln A_2$  (Tab.9)

\*\*\*  $S_{\text{ST}}\text{Po} + S_{\text{el}}(\Delta)\text{Po}$

\*\*\*\*  $S_{\text{ST}}\text{Po}_2 + S_{\text{el}}(\Delta)\text{Po}_2$

### 3.2.2.2.2 Dissoziationsentropie des $\text{Po}_2$ (298 K)

Die Ermittlung dieser Grösse ist durch Differenzbildung der Standardentropien des gasförmigen Polonium im atomaren und dimeren Zustand möglich.

$$\Delta S_{\text{diss}}^0 = 2S^0(\text{g}) \text{Po} - S^0(\text{g}) \text{Po}_2 \quad (23)$$

Nachfolgend ermitteln wir damit die Standarddissoziationsentropien.

In Tabelle 11 sind als Ausgangsgrössen Extrapolationsergebnisse (s. Tabelle 8 und 9) sowie Literaturangaben (\*) aufgeführt und die mit Gleichung 23 berechneten Werte für die Dissoziationsentropie.

Tab.11: Standarddissoziationsentropie des gasförmigen dimeren Poloniums

Ausgangsdaten	$S_{298}^0(\text{g}) \text{Po}$ (J/molK)	$S_{298 \text{ 14.4s7.4}}^0(\text{g}) \text{Po}_2$ (J/molK)	$\Delta S_{\text{diss}}^0(\text{g}) \text{Po}_2$ (J/molK)
/Bari95/	187.30	270.3	104.30
/Kara68/	187.24	282.8	91.68
/Wagm82/	187.66	281.3	94.02
/Lide99/	187.23	282.3	92.16
/Mill74/	187.58	271.84	103.32
/Kara68/*	188.90	284.146	93.65
/Glus70/*	188.81	284.01	93.61

In /Gmel90/ wird für  $\Delta S_{\text{diss}}^0 \text{Po}_2$  57.5 J/molK als Zitat von /Scha66/ angegeben !

Unter Verwendung ausgewählter Literaturdaten ( O: /d.A/ ; S,Se,Te: /Mill74/; Po: (alle vorliegenden Literaturdaten (Tab.:12)) wird nachfolgend mittels eines Kreisprozesses zwischen den Zuständen fest, gasförmig monoatomar, gasförmig dimer und den beiden Sublimationsenthalpien  $\Delta S_{\text{subl}} X$  und  $\Delta S_{\text{subl}} X_2$  sowie der Dissoziationsentropie  $\Delta S_{\text{diss}} X_2$  die Kohärenz der Daten überprüft. Dazu ist es zunächst erforderlich, die Standardentropie des gasförmigen  $\text{Po}_2$  und die Standardentropienänderungen der Prozesse:

- Sublimation in den atomaren Zustand,
- Sublimation in den dimeren Zustand und
- Dissoziation des dimeren Zustandes

für Polonium extrapolativ abzuleiten. Das geschieht durch lineare Regression über dem Logarithmus der Molmasse.

Da für Sauerstoff sehr genaue Daten vorliegen, kann mit diesen Werten die Leistungsfähigkeit der Methode überprüft werden.

Die verwendeten Literaturdaten einschliesslich Vergleichsdaten für Po sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tab.12: Standard-, Sublimations- und Dissoziationsentropien der Chalkogene X bei 298 K

Element	$S^0_{298}(\text{s})X$	$S^0_{298}(\text{g})X$	$0.5S^0_{298}(\text{g})X_2$	$\Delta S^0_{\text{subl}}X$	$0.5\Delta S^0_{\text{subl}}X_2$	$0.5\Delta S^0_{\text{diss}}X_2$
X:	(J/molK)					
O	(20) (23)	161.00 167.80	102.55	141.0 138.0	82.55 79.55	58.45 65.25
S	32.99	168.24	114.05	135.25	81.06	54.19
Se	42.28	176.69	126.00	134.4	83.72	50.69
Te	49.78	182.68	134.50	132.9	84.72	48.18
Po	63 54.6 60.55 62.8 55.3 56.7	188.90 (187.50)	142.00 (141)	125.9 134.3 128.35 126.1 133.2	79.00 87.40 81.45 79.20 86.70	46.9 (46.5)

Die Extrapolationsergebnisse für die drei Grundprozesse und den gasförmigen Zustand des Dimeren sind nachfolgend zusammengestellt, einschliesslich der Gleichungen für die Regressionsgeraden und der Korrelationskoeffizienten  $r_k$  sowie der Standardabweichung SD:

- Sublimation in den monoatomaren gasförmigen Zustand unter Standardbedingungen:

$$\Delta S^0_{\text{subl}} X = (140.96188 \pm 2.39915) - (1.60228 \pm 0.56228) \cdot \ln A;$$

$$r_k = -0.944; \text{SD} = 0.56;$$

$$\Delta S^0_{\text{subl}} \text{Po} = 132.4 \text{ J/molK};$$

$$(\Delta S^0_{\text{subl}} \text{O} = 136.52 \text{ J/molK})$$

- Sublimation in den dimeren gasförmigen Zustand unter Standardbedingungen:

$$0.5 \cdot \Delta S^0_{\text{subl}} X_2 = (71.79839 \pm 0.94017) + (2.6885 \pm 0.22033) \cdot \ln A;$$

$$r_k = 0.9966; \text{SD} = 0.22;$$

$$0.5 \cdot \Delta S^0_{\text{subl}} \text{Po}_2 = 86.16 \text{ J/molK};$$

$$(0.5 \cdot \Delta S^0_{\text{subl}} \text{O}_2 = 79.25 \text{ J/molK}).$$

- Dissoziation des dimeren gasförmigen Zustandes unter Standardbedingungen:

$$0.5 \cdot \Delta S^0_{\text{diss}} X_2 = (69.1635 \pm 1.45898) - (4.29078 \pm 0.34192) \cdot \ln A;$$

$$r_k = -0.997; \text{SD} = 0.339;$$

$$0.5 \cdot \Delta S^0_{\text{diss}} \text{Po}_2 = 46.24 \text{ J/molK}$$

$$(0.5 \cdot \Delta S^0_{\text{diss}} \text{O}_2 = 57.267 \text{ J/molK}; \text{ zum Vergleich /Sams76/ : } 58.45 \text{ J/mol})$$

- Dimerer gasförmiger Zustand unter Standardbedingungen:

$$0.5 \cdot S^0(\text{g}) X_2 = (63.08923 \pm 4.82366) + (14.60589 \pm 1.13044) \cdot \ln A;$$

$$r_k = 0.997; \text{SD} = 1.12;$$

$$0.5 \cdot S^0(\text{g}) \text{Po}_2 = 141.12 \text{ J/molK};$$

$$(0.5 \cdot S^0(\text{g}) \text{O}_2 = 103.59 \text{ J/molK}; \text{ zum Vergleich /Sams76/ : } 102.58 \text{ J/molK})$$

Diese Daten ermöglichen im Zuge der Beschreibung von Kreisprozessen auch eine Präzisierung der Werte für die Standardentropien des festen Poloniums z.B.:

$$S^0(s) \text{ Po} = S^0(g) \text{ Po} - 0.5 \cdot \Delta S^0_{\text{subl}} \text{ Po}_2 - 0.5 \cdot \Delta S^0_{\text{diss}} \text{ Po}_2 \quad (24)$$

$$S^0(g) \text{ Po} = 0.5 \cdot \Delta S^0_{\text{diss}} + 0.5 \cdot S^0(g) \text{ Po}_2 \quad (25)$$

Mit den oben angeführten extrapolativ erhaltenen Werten ergeben sich aus den Kreisprozessen zwischen den Zuständen Po(s), Po(g) und Po<sub>2</sub>(g) die Werte für:

$$S^0_{298} \text{ Po}(s) = 55.0 \text{ J/molK bzw.}$$

$$S^0_{298} \text{ Po}(g) = 187.4 \text{ J/molK.}$$

Diese Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den in den Tabellen 6 und 8 zusammengestellten Daten.

### 3.2.3. Temperaturabhängigkeit der Entropie des Poloniums in den Zuständen gasförmig, flüssig und fest

Die positiven Ergebnisse der Prognose der Standardentropie des Polonium bei 298 K ermutigen zu dem Versuch, auch die temperaturabhängigen Werte der Entropien durch Extrapolation innerhalb der homologen Gruppe zu ermitteln.

Bekanntlich besteht eine strenge Korrelation der Entropie der gasförmigen Chalkogene mit dem Logarithmus der Atommasse. Zur Demonstration wurden die tabellierten Werte von /Bari95/ in Abb. 1 dargestellt. Die isothermen Geraden wurden durch lineare Regression erhalten. Auf dieser Grundlage wurden die temperaturabhängigen Werte der Standardentropie des gasförmigen monoatomaren Poloniums  $S^0_T(g) \text{ Po}$  ermittelt und in Tabelle 13 zusammengestellt.

Auf analoge Weise wurden die Werte der Standardentropien des festen und flüssigen Poloniums ermittelt. Dazu war es wegen der unterschiedlichen Phasenstabilität der Homologen im Vergleich zu Polonium erforderlich, die Entropiewerte der kondensierten Phasen der Chalkogene S, Se und Te über ihre individuellen Stabilitätsbereiche hinaus bis zu den Phasenumwandlungstemperaturen des Poloniums extrapolativ abzuschätzen. Das erfolgte ebenfalls auf der Basis der in /Bari95/ tabellierten Daten. Unter Einbeziehung dieser abgeschätzten Werte wurden zunächst die Gleichungen für die Regressionsgeraden ermittelt (Abb.:2) und damit die temperaturabhängige Standardentropie des festen Poloniums  $S^0_T(s) \text{ Po}$  berechnet (s.Tab.13).

Im Fall der flüssigen Elemente existiert keine lineare Beziehung zwischen Entropie und lnA. Die Ursache dafür ist in der unterschiedlichen Gitterstruktur begründet und damit verbundenen unterschiedlichen Schmelzentropie der Chalkogene. Die Extrapolation wird deshalb über einen Umweg realisiert.

Als abhängige Variable für die Extrapolation wird die Differenz der Entropien der flüssigen Chalkogene ( $S^0_T(l) \text{ X}$ ) und der Schmelzentropien ( $\Delta S(\text{trans}) \text{ X}$ ) angenommen. Im Falle des Schwefels wird noch die Entropie der  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung mit in  $\Delta S(\text{trans})$  einbezogen. Dieser Verfahrensweise liegt die Überlegung zugrunde, dass im Schmelzprozess die im Kristall ausgebildeten jeweils strukturspezifischen Nahordnungen zumindest partiell abgebaut werden.

Diese Differenz  $S_{T,diff}^0(l)$  ist in Abb.:3 als Funktion von  $\ln A$  dargestellt. Regressionsrechnung und lineare Extrapolation führen zu den temperaturabhängigen Werten für  $S_{T,diff}^0(l)$  des Poloniums.

Zu diesen Beträgen muss ein für rhomboedrische Gitter typischer Wert der Schmelzentropie addiert werden /Eich00/:

$$S_T^0(l) Po = S_{T,diff}^0(l) Po + \Delta S(s-l) Po. \quad (26)$$

Zur Abschätzung der Schmelzentropie können verschiedene Wege gegangen werden.

Die Schmelzentropien sind in bestimmten Grenzen strukturspezifische Größen. Nach /Gsch64/ gilt für rhomboedrische Gitter (As-Typ)  $\Delta S(s-l) = 22.4 \pm 3 \text{ J/molK}$ .

Eine Abschätzung kann auch durch Vergleich mit den Schmelzentropien solcher Elemente erfolgen, die ebenfalls am Schmelzpunkt mit isotyper Struktur vorliegen (s.Tabelle 12).

Entsprechend ihrer Definition mit:

$$\Delta S(s-l) = \Delta H(s-l) / T_{s-l} \quad (27)$$

kann die Schmelzentropie als Quotient der Schmelzenthalpie  $\Delta H(s-l)$  und der absoluten Schmelztemperatur  $T_{s-l}$  bestimmt werden.

Aus den Daten in 3.2.5 wird für die Schmelzenthalpie  $\Delta H(s-l)$  ein Wert von 12.25 kJ/mol ermittelt. Bei einer Schmelztemperatur von  $T_{s-l} = 527 \text{ K}$  /Efim83/ folgt daraus mit Gleichung (26) eine Schmelzentropie von  $\Delta S(s-l) = 23.24 \text{ J/molK}$ . Damit wurden die Standardentropien der flüssigen Phase des Poloniums nach Gleichung (26) bestimmt und in Tabelle 13 aufgenommen.

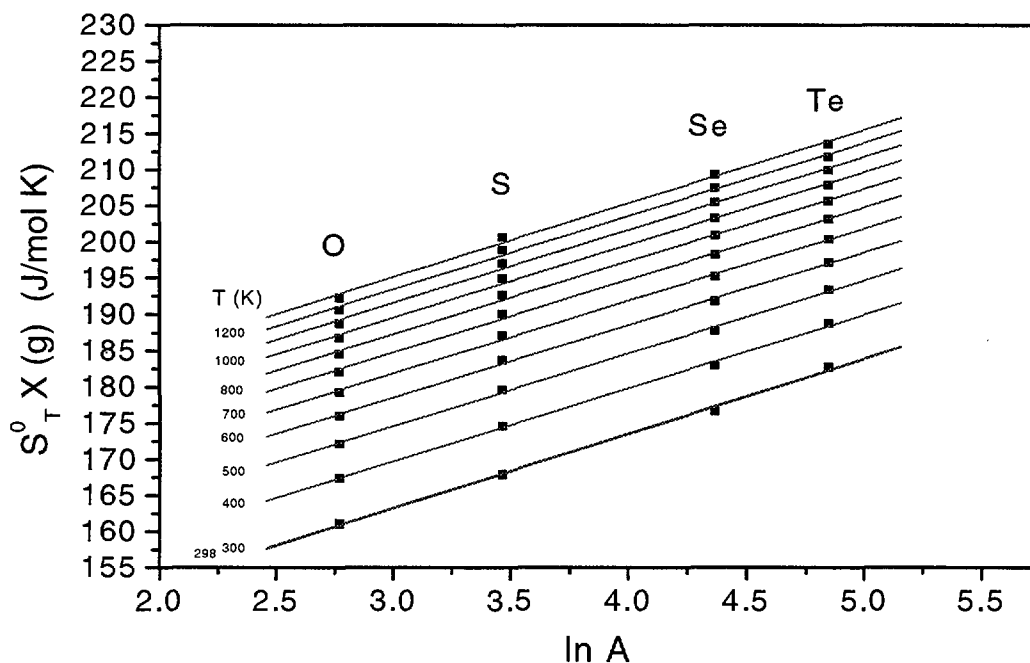


Abb. 1: Standardenthalpie der gasförmigen monoatomaren Chalkogene bei 298-1300 K /Bari95/ in Abhängigkeit vom Logarithmus der Atommasse

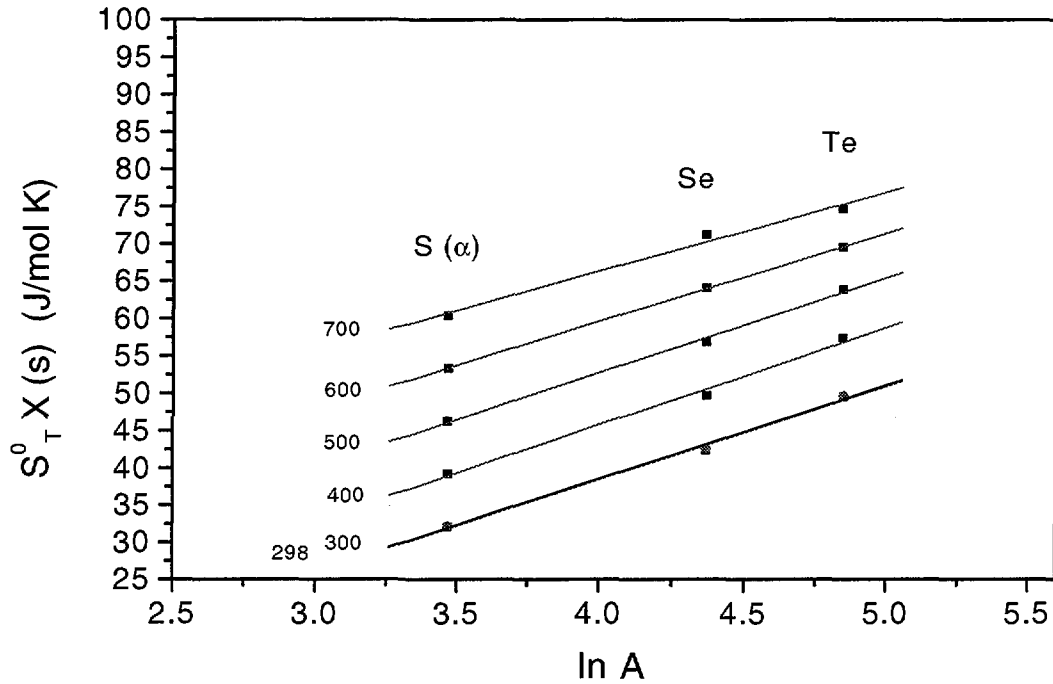


Abb. 2: Standardentropie fester Chalkogene /Bari95/ im Temperaturbereich 298-700 K in Abhängigkeit vom Logarithmus der Atommasse A

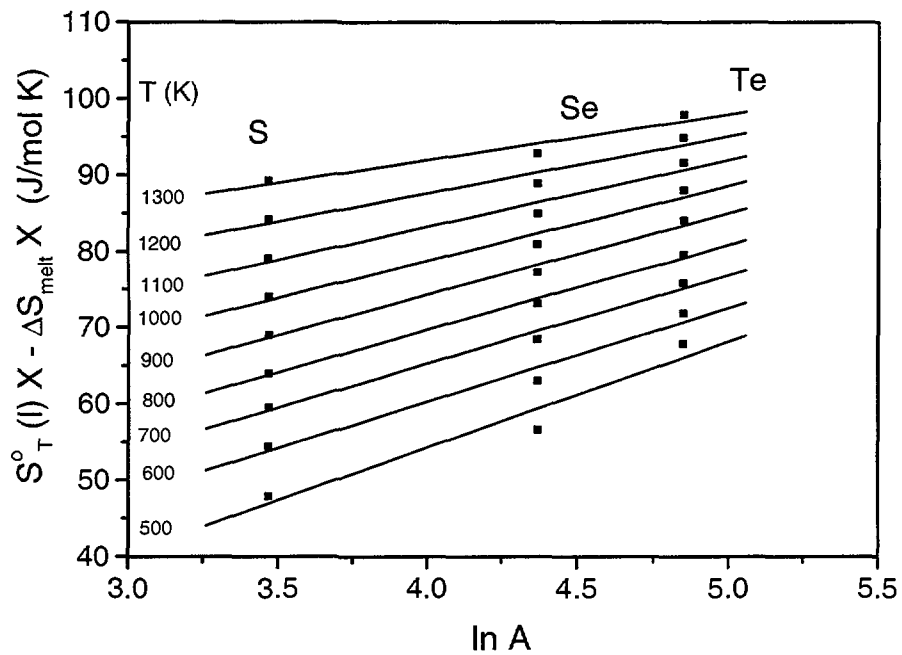


Abb. 3: Differenz der Standardentropie flüssiger Chalkogene und ihrer Schmelzentropie als Funktion des Logarithmus der Atommasse A

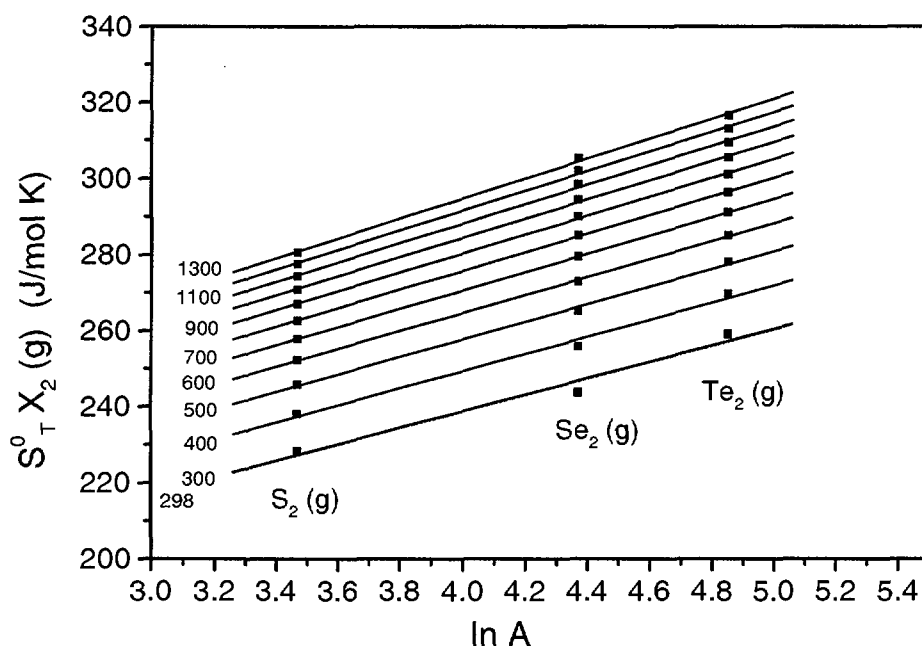


Abb. 4: Standardentropie gasförmiger dimerer Chalkogene /Bari95/ bei 298-1300 K in Abhängigkeit vom Logarithmus der Atommasse A

Tab.12: Schmelzentropien isotyper Elemente des  $\beta$ -Poloniums und homologer Elemente des Poloniums /Barin95;/Efim83/)

Element	Struktur am Schmelzpunkt	Schmelzentropie $\Delta S$ (s-l) (J/molK)
As	rhomb.(As-Typ)	20.0
Sb	rhomb.(As-Typ)	21.99
Bi	rhomb.(As-Typ)	20.75
Hg	rhomb.(Hg-Typ)	9.83
S	monoklin ( $\alpha \rightarrow \beta$ )	4.43 1.09*
Se	trigonal	11.88
Te	trigonal	24.20

\* Umwandlung in fester Phase

Die Standardentropien des gasförmigen dimeren Poloniums wurden - wie die des monomeren Po-Gases - durch lineare Extrapolation der Werte für die dimeren Chalkogene  $S_2$ ,  $Se_2$  und  $Te_2$  /Bari95/ in Abhängigkeit von  $\ln A$  ermittelt (s.Abb.:4) und in Tabelle 13 zusammengestellt. Der Vergleich der Extrapolationsergebnisse untereinander zeigt, dass

$$S_{298}^0 \text{Po}_2 (\text{g}) = 282.25 \text{ J/molK}$$

in Tabelle 9 /Lide99/ gesicherter erscheint wegen der guten Uebereinstimmung mit dem Ergebnis unter Anwendung der Sackur-Tetrode-Gleichung auf Polonium

(Tab.:10). Deshalb wurde in Spalte  $S^0_{298} \text{Po}_2$  (g) (korrigiert) dieser Wert für 298 K aufgenommen und die Temperaturabhängigkeit nach /Bari95/ beibehalten.

Auf dieser Datenbasis ergeben sich für die Standardentropien des Polonium folgende Konstanten der Temperaturfunktionen des allgemeinen Typs:

$$S^0_T \text{ (J/molK)} = A + BT + CT^2 \quad (28)$$

	A	B	C
$S^0_T$ (s) Po:	$27.31241 \pm 0.73613$	$0.10689 \pm 0.00326$	$-4.4223 \cdot 10^{-5} \pm 3.3279 \cdot 10^{-6}$
$S^0_T$ (l) Po:	$69.83212 \pm 1.02054$	$0.05865 \pm 0.00240$	$-1.3445 \cdot 10^{-5} \pm 1.3202 \cdot 10^{-6}$
$S^0_T$ (g) Po:	$170.92376 \pm 1.0000$	$0.06226 \pm 0.00292$	$-1.9878 \cdot 10^{-5} \pm 1.8546 \cdot 10^{-6}$
$S^0_T$ (g) <sub>2</sub> Po:	$249.82656 \pm 1.83733$	$0.12443 \pm 0.00536$	$-4.0428 \cdot 10^{-5} \pm 3.4068 \cdot 10^{-6}$

Tab.13: Temperaturabhängigkeit der Entropien des Poloniums

Temperatur	$S^0_T$ (g)	$S^0_{T,diff}$	$S^0_T$ (l)	$S^0_T$ (s)	$(S^0_T$ (g) $\text{Po}_2$ )	$S^0_T$ (g) $\text{Po}_2$ (korrigiert)
K	(J/molK)					
298	187.13			55.20	267.66	282.24
300	187.28			55.36	267.91	282.49
400	193.20			63.16	279.64	294.22
500	197.89	72.89	96.13	69.68	288.82	303.40
600	201.75	76.73	99.97	75.39	296.40	310.98
700	205.06	80.84	104.08	80.54	302.89	317.47
800	207.36	84.70	107.94		308.57	323.15
900	210.52	88.70	111.94		313.64	328.22
1000	212.88	91.96	115.20		318.22	332.80
1100	215.02	94.96	118.20		322.42	337.00
1200	216.99	97.61	120.85		326.30	340.88
1300	218.83	99.98	123.22		329.91	344.49

Zur Demonstration der Fehlerbereiche wurden damit die folgenden Werte für die Standardentropien bei 298 K berechnet, die mit den entsprechenden Daten in Tab. 13 verglichen werden können:

$$S^0_{298} \text{ (s) Po} = (55.2 \pm 2.1) \text{ J/molK};$$

$$S^0_{298} \text{ (g) Po} = (187.7 \pm 2.0) \text{ J/molK};$$

$$S^0_{298} \text{ (g) Po}_2 = (286 \pm 4) \text{ J/molK}.$$

Diese Daten sind in sehr guter Übereinstimmung mit den auf andere Weise (s.o) abgeleiteten Entropiedaten. Wir bewerten diesen Sachverhalt als Nachweis ausreichender Genauigkeit der praktizierten Methode zur Abschätzung auch der temperaturabhängigen Entropiedaten des Poloniums.



### 3.2.4 Standardenthalpien des Poloniums ( 298 K)

Die Standardenthalpien  $\Delta H^0_{298} X (g)$  der monoatomaren gasförmigen Chalkogene einschliesslich des Poloniums haben eine gewisse Schlüsselfunktion in der Thermochemie dieser Elemente und ihren Verbindungen. Die Grösse ist identisch mit der Standardsublimationsenthalpie beim Uebergang in den Zustand des atomaren Gases. Sie charakterisiert die Flüchtigkeit eines Elements beim Uebergang in den atomaren gasförmigen Zustand.

**Inwieweit sich Polonium vorrangig im atomaren Zustand verflüchtigt, ist eine offene Frage.**

Die Flüchtigkeit des Poloniums wird natürlich von der Summe der Partialdrücke aller gasförmigen Partikel, die miteinander im Gleichgewicht stehen, bestimmt. Im Falle der Homologen des Poloniums *dominieren* die molekularen Spezies.

Darüberhinaus hat der Wert der Standardsublimationsenthalpie gravierenden Einfluss auf die Bildungsenthalpien der Verbindungen des Poloniums sowohl im gasförmigen als auch im kondensierten Zustand. Das betrifft auch den gasförmigen dimeren Zustand des Poloniums. Von der genauen Kenntnis dieser Grösse hängt die Präzision der thermochemischen Beschreibung aller Verflüchtigungsvorgänge ab. Aus diesem Grund werden die vorliegenden Literaturdaten zusammengestellt und geprüft, inwieweit diese Daten den üblichen Regeln und empirischen Korrelationen entsprechen sowie in Kreisprozessen Bestand haben. Tabelle 14 vermittelt eine Uebersicht über Literaturdaten.

Offensichtlich existieren bereits schon längere Zeit Hinweise /Efim83/ darauf, dass die Werte für die Standardenthalpie des monoatomaren gasförmigen Poloniums zwischen 143 und 147 kJ/mol (Tab.:14) nicht belastbar sind. In /Eich02/ wurde mit enthalpischen Kreisprozessen gezeigt, dass die Literaturdaten für die Zustände monoatomares und dimeres Gas und die Dissoziationsenthalpie des gasförmigen Dimeren nicht kohärent sind. Da alle weiteren thermochemischen Kalkulationen von diesen fundamentalen Grössen abhängen, sind eingehendere Datenanalysen erforderlich.

Wie bereits in früheren Arbeiten /Eich76/ gezeigt, folgt der Ausdruck

$$\Delta H^0_{298} X (g) - 0.5 \Delta H^0_{298} X_2 (\text{diss}) / \Delta H^0_{298} X (g) = m \quad (29)$$

innerhalb der homologen Gruppen der Nichtübergangsmetalle einer linearen Funktion der Ordnungszahl Z.

Tab. 14: Standardenthalpie des monoatomaren gasförmigen Poloniums  $\Delta H^0_{298} \text{Po}(g)$  (Literaturdaten)

Quelle	$\Delta H^0_{298} \text{Po} (g)$ (kJ/mol)	Quelle	$\Delta H^0_{298} \text{Po} (g)$ (kJ/mol)
/Gurv74/	146.091	/Nesm63/	139.39
/Kara68/	144.208 147.054	/Honi57/ /Stul56/	144.42 144.42
/Sams76/	144.417	/Shai81/	147.7
/Gsch64/	144.417	/Lang85/	145.67
/Kres62/	143.0	/Efim83/	146±21 !
/Glus70/	146.988	/Eich02/	(164...199)
/Fore58/	145.507		

Dieser Ausdruck charakterisiert das Bestreben gasförmiger monoatomarer Elemente, sich bevorzugt in dichten Packungen in Gittern hoher Koordinationszahl abzuscheiden oder sich in molekularen Strukturen zu assoziieren, die bei der Bildung kondensierter Phasen z.T. noch erhalten bleiben. Der Verlauf dieser Funktion „m“ über Z zeichnet demnach die graduellen Änderungen des metallischen Charakters innerhalb der Gruppen der p-Elemente nach. Entsprechend der allgemeinen Regel nimmt der metallische Charakter mit steigendem Z innerhalb der Gruppen der p-Elemente zu. Mit steigender Zahl der p-Elektronen nimmt die Steigung zu.

Abb.:5a demonstriert diesen Sachverhalt.

Innerhalb der Gruppe der Chalkogene kann mit hoher Sicherheit ein analoger Zusammenhang angenommen werden. Mit seinem positiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes /Maxw49/ ist für Po eindeutig der metallische Zustand nachgewiesen.

Inwieweit die Literaturdaten diese Regel in der Gruppe der Chalkogene erfüllen, bedarf der Ueberprüfung.

Die dafür erforderlichen Daten sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Abb.: 5b zeigt Werte für m nach Gleichung (29), die sich aus den angegebenen Literaturdaten ableiten lassen. Bereits dabei wird offensichtlich, dass die bei /Gurv74/ und /Sams76/ zitierten Daten zu Werten für m führen, die nicht die erwarteten Bedingungen – Linearität der Abhängigkeit von Z - erfüllen. In Abb.: 5c und 5d sind sowohl die Literaturdaten für die Homologen dargestellt als auch die Extrapolationsergebnisse, die durch lineare Regression für die Grösse m des Poloniums ermittelt wurden. In Tabelle 16 sind diese Extrapolationsergebnisse nochmals zusammengefasst.

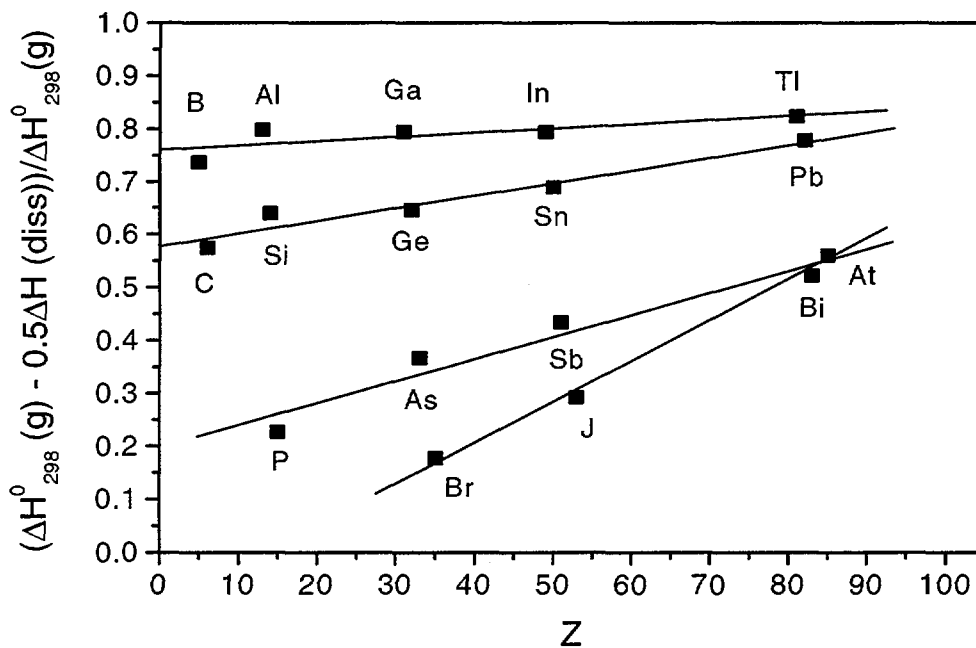


Abb. 5a: „Metallcharakter“ m der p-Elemente nach Gleichung (29) als Funktion der Ordnungszahl Z ; Ausgangsdaten: /Efim83/,/Sams74/.

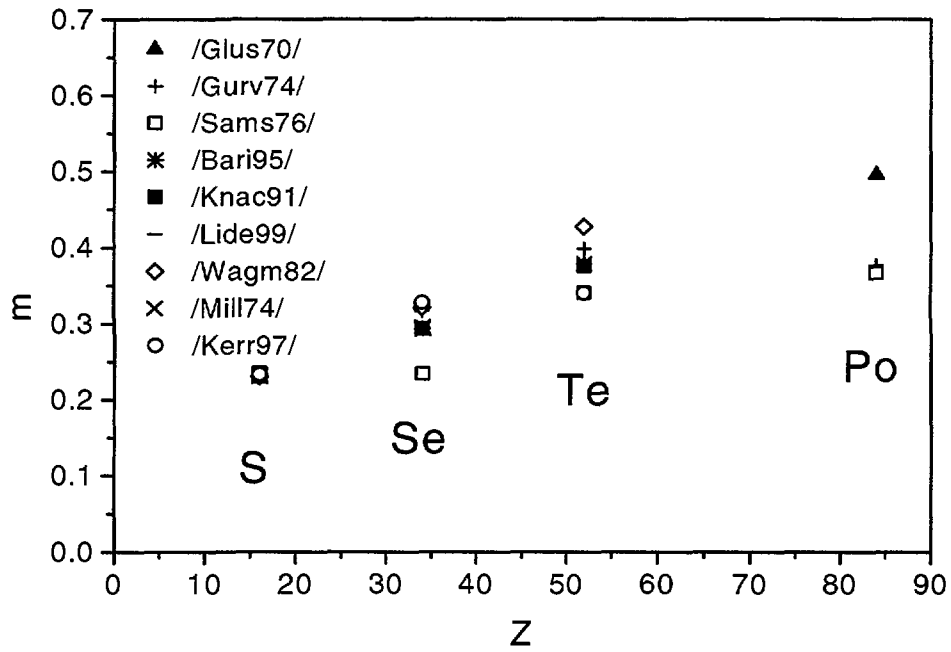


Abb. 5b: „Metallcharakter“  $m$  der Chalkogene nach Gleichung (29) als Funktion der Ordnungszahl  $Z$ ; (Literaturdaten)

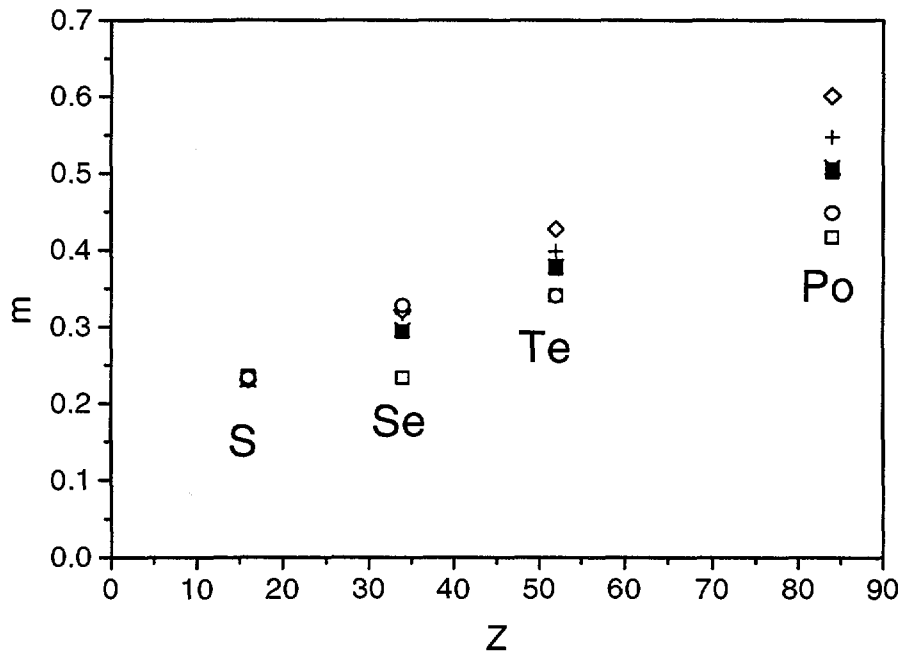


Abb. 5c: „Metallcharakter“  $m$  der Chalkogene nach Gleichung (29) als Funktion der Ordnungszahl  $Z$ ; (Polonium: aus Literaturdaten extrapolierte Werte)

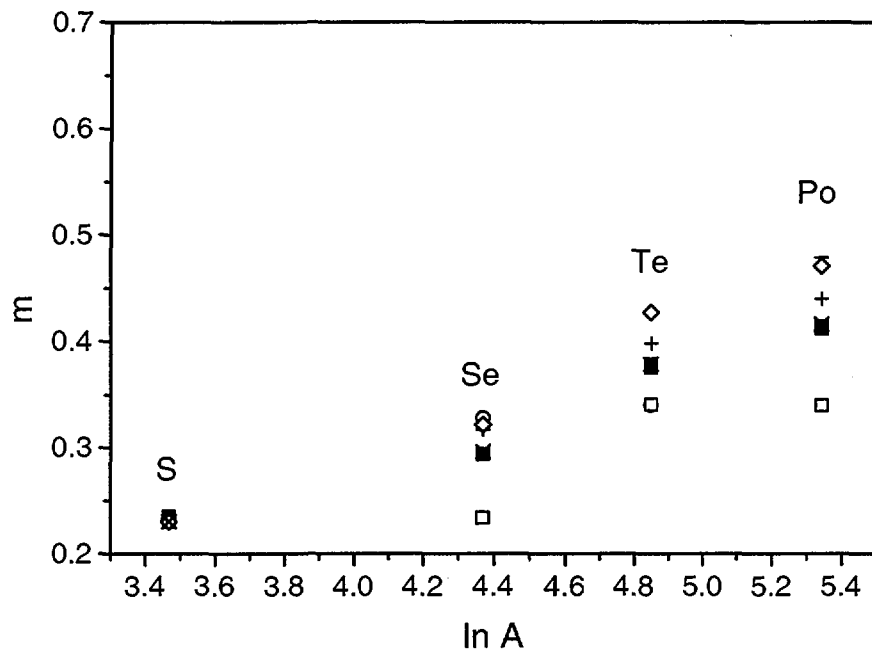


Abb.5d: „Metallcharakter“  $m$  der Chalkogene nach Gleichung (29) als Funktion des Logarithmus der Atommasse  $A$ ; (Polonium: aus Literaturdaten extrapoliert)

Tab. 15: Standardenthalpien der gasförmigen monoatomaren und dimeren Chalkogene sowie Standarddissoziationsenthalpie des gasförmigen Dimeren bei 298 K; (Literaturangaben)

	$\Delta H^0_{298} X(g)$ (kJ/mol)				
Element	O	S	Se	Te	Po
Quelle					
/Gurv74/	249.11	277.113	223.5	215.74	146.1
/Sams76/	249.31	273.05	206.78	194.65	144.4
/Efim83/	249.2	277.0	223.4	215.6	146.0
/Bari95/		276.98	235.35	211.71	-
/Knac91/		279.54	235.463	211.811	-
/Lide99/		277.2	227.1	196.7	-
/Wagm82/		278.805	227.07	196.7	-
/Mill74/		274.6	235.463	211.812	-
	$\Delta H^0_{298} X_2(g)$ (kJ/mol)				
Element		S <sub>2</sub>	Se <sub>2</sub>	Te <sub>2</sub>	Po <sub>2</sub>
Quelle:					
/Kara68/		129.096	146.091	167.695	145.6
		128.426	139.394	165.766	137.7
			142.826	168.277	-
				138.707	-
/Bari95/		128.6	138.185	160.373	-
/Glus70/					145.5
/Knac91/		128.719	138.25	159.194	-
/Lide99/		128.6	146	168.2	-
/Wagm82/		128.37	146	168.2	-
/Mill74/		129.05	139.394	160.449	-
/Honi57/					144.4
/Stul56/					136.9
	$\Delta H^0_{298} X_2(diss)$ (kJ/mol)				
Element	O <sub>2</sub>	S <sub>2</sub>	Se <sub>2</sub>	Te <sub>2</sub>	Po <sub>2</sub>
Quelle					
/Sams76/	498.636	417.76	316.88	256.6	182.9
/Gurv74/	498.590	425.674	305.33	259.53	182.1
/Radz80/	493.993	424.500	305.32	41.2	183.3
/Lipp60/	522.412	339.485	274.183	207.626	114.7
/Moye56/					195.9
/Waps51/					115.0
/Kerr99/	498.4	425.8	332.6	259.8	187.0
/Kerr97/	498.36	425.30	332.6	259.8	187.0
/Kerr74/	497.55	426.55	332.79	264.56	185.9
/Char57/					182.8
/Gayd53/	490.599	422.786	272.090	221.858	-
/Herz50/	490.181	424.460	341.996	306.415	183.3
/Lang85/	493.82	425.3	272.09	217.67	-

Tab. 16: „Metallcharakter“ des Poloniums  $m_{\text{Po}}$  (s.Gleichung 29)

Ausgangsdaten	$m_{\text{Po}}$ (aus zitierten Po-Daten)	$m_{\text{Po}}$	
		Extrap.als f(Z)	Extrap.als f(lnA)
/Gurv74/	0.3768	0.547	0.440
/Sams76/	0.3667	0.417	0.340
/Bari95/	-	0.505	0.414
/Knac91/	-	0.502	0.412
/Lide99/	-	0.598	0.479
/Wagm82/	-	0.600	0.480
/Mill74/	-	0.508	0.416
/Kerr99/	-	0.449	0.390
/Glus70/	0.4950		

Aus f (Z) (s.Abb.:5c) kann  $m_{\text{Po}}$  näherungsweise zu:  $m_{\text{Po}} \sim 0.53$  abgeschätzt werden.

Eine analoge Abschätzung von m als Funktion von ln A zeigt Abb.:5d. Diese führt zu  $m_{\text{Po}} \sim 0.44$ .

Mit Gleichung (29) kann nun die Kohärenz einiger Daten überprüft werden.

Mit einem Literatur - Wert für  $\Delta H^0(\text{diss}) \text{Po}_2 (\text{g})$  von gerundet 183 kJ/mol (s. Tabelle 15) folgen damit aus Gleichung (29) für die Standardenthalpie des gasförmigen monoatomaren Po:

$$\Delta H^0_{298} \text{Po} (\text{g}) \sim 195 \text{ kJ/mol mit } m = 0.53$$

$$\text{bzw. } \sim 163 \text{ kJ/mol mit } m = 0.44.$$

Diese Werte stehen im krassen Widerspruch zu den in den Tabellen 14 und 15 zusammengestellten Literaturdaten für  $\Delta H^0_{298} \text{Po} (\text{g})$ .

Ebenso widersprüchlich sind die Enthalpiewerte, die den Dissoziationsprozess des Dimeren charakterisieren /Eich02/. Mit Angaben von /Sams76/ und /Gurv74/ für den monomeren Zustand und die Dissoziationsenthalpie (s.Tabelle 14 und 15) folgen für die Standardenthalpie des Dimeren 105.9 bzw. 110.09 kJ/mol.

/Gluc70/ gibt dafür 145.507 kJ/mol an (s. Tab.:15).

Auffällig ist der Widerspruch zu den übrigen Literaturdaten aber auch zum Trend in der Gruppe.

Deshalb ist es nötig, andere empirische Zusammenhänge zu suchen, die eine Auswahl aus den Literaturwerten bzw. eine extrapolative Abschätzung ermöglichen. In Abb.: 6 sind Literaturwerte für die Standardenthalpien der gasförmigen monoatomaren Chalkogene S, Se und Te in Abhängigkeit von lnA dargestellt. Offensichtlich existieren lineare Beziehungen. Aus der Regressionsrechnung folgen die in Tabelle17 zusammengestellten Poloniumdaten. Auf gleiche Weise wurde mit den Literaturdaten für  $\Delta H^0_{298} \text{Po}_2 (\text{g})$  verfahren.

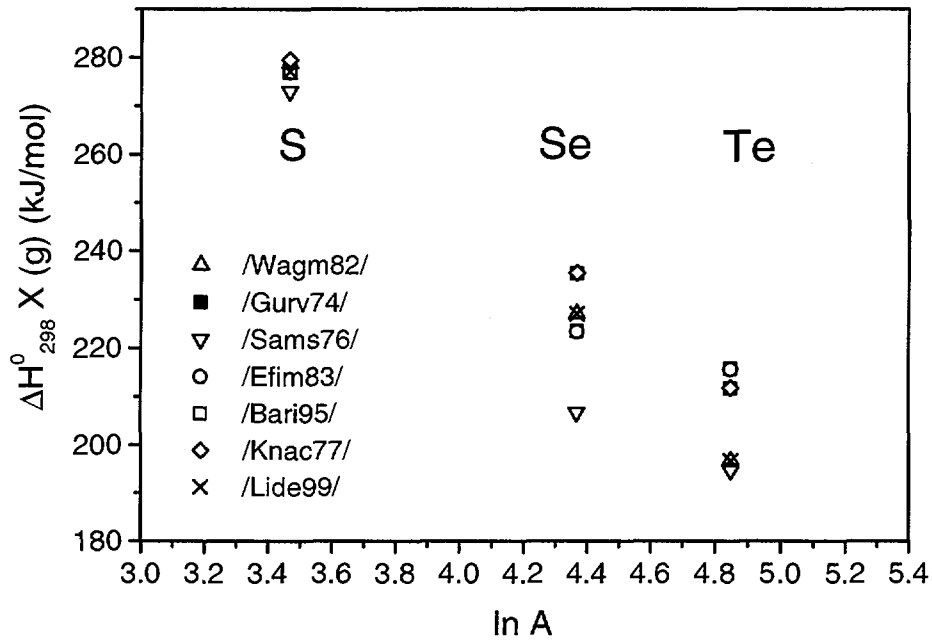


Abb. 6: Standardenthalpien der gasförmigen monoatomaren Chalkogene S, Se, und Te (Literaturdaten);

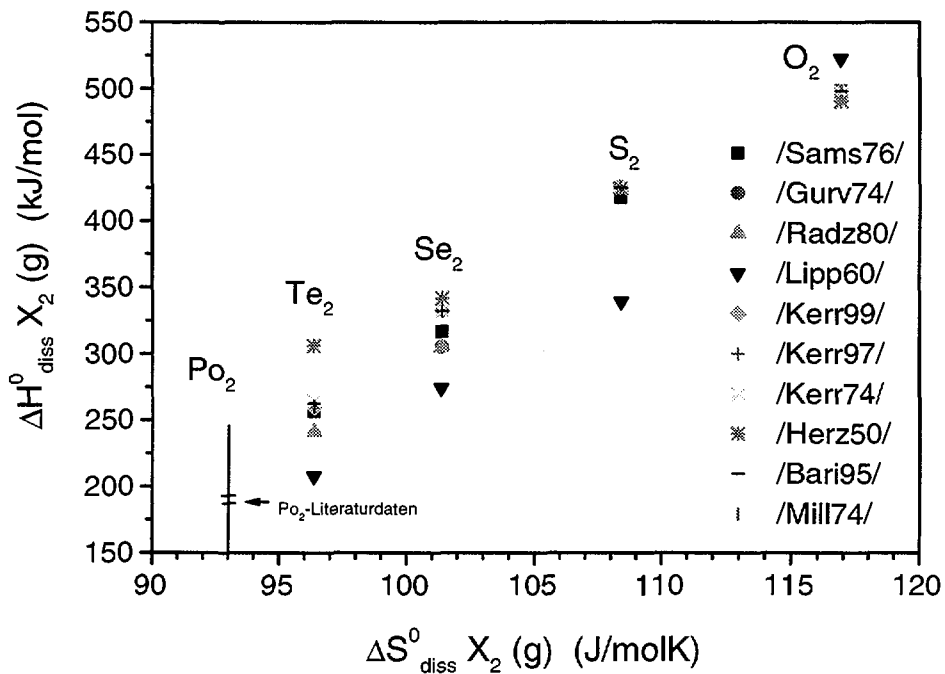


Abb. 7: Standarddissoziationsenthalpie der gasförmigen dimeren Chalkogene  $\Delta H^{\circ}_{298}(\text{diss}) X_2(\text{g})$  als Funktion ihrer Standarddissoziationsentropie

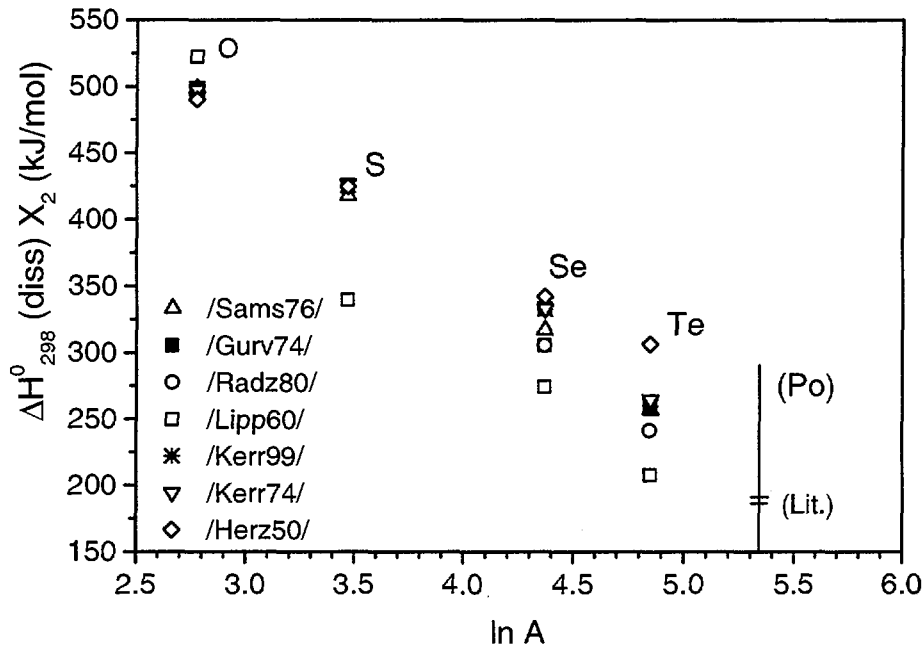


Abb. 8: Standarddissoziationsenthalpie der gasförmigen dimeren Chalkogene als Funktion des Logarithmus der Atommasse A

**Verglichen mit den in den Tabellen 14 und 15 angegebenen Literaturwerten ergeben sich bei den Extrapolationen der empirischen Funktionen grundsätzlich grössere Werte für das Polonium. Das betrifft besonders  $\Delta H^{\circ}_{298} \text{Po}(\text{g})$  aber auch  $\Delta H^{\circ}_{298} \text{Po}_2(\text{g})$ . Im Falle der Standardenthalpie des gasförmigen dimeren Poloniums stimmen die tabellierten Literaturdaten nicht einmal mit dem Trend in der Gruppe überein (s.Tab:15).**

Die Extrapolationsergebnisse für  $\Delta H^{\circ}_{298} \text{X}_2(\text{diss})$  mit den Literaturdaten für  $\text{O}_2, \text{S}_2, \text{Se}_2$  und  $\text{Te}_2$  sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Für diese Reaktionsenthalpie wurde auch die Korrelation mit  $\Delta S^{\circ}_{\text{diss}} \text{X}_2(\text{g})$  (Abbildung 7) geprüft.

Bei dem für  $\Delta S^{\circ}_{\text{diss}} \text{Po}_2(\text{g})$  extrapolativ abgeschätzten Wert von 93 J/molK wurden die Literaturwerte für  $\Delta H^{\circ}_{\text{diss}} \text{Po}_2(\text{g})$  markiert. Dabei zeigt sich deutlich, dass diese im Vergleich mit den Homologen zu niedrig sind wenn die offensichtlich zu niedrigen Werte von /Lipp60/ ausgeschlossen werden. Der Erwartungswert liegt zwischen 200 und 230 kJ/mol für  $\Delta H^{\circ}_{\text{diss}} \text{Po}_2(\text{g})$ .

In Abbildung 8 ist die Abhängigkeit der Standarddissoziationsenthalpie der dimeren gasförmigen Chalkogene vom Logarithmus der Atommasse A dargestellt. Dabei zeigt sich ebenfalls bei Ausschluss von /Lipp60/ deutlich, dass die vorliegenden Literaturwerte für  $\Delta H^{\circ}_{298} \text{Po}_2(\text{diss})$  unter dem Erwartungswert im Bereich zwischen ~200 und ~230 kJ/mol - bei Annahme einer linearen Korrelation - liegen.



Tab.17: Extrapolationsergebnisse für  $\Delta H^0_{298} \text{Po (g)}$  aus empirischen Funktionen

Ausgangsdaten	$\Delta H^0_{298} \text{Po (g)}$ (kJ/mol)		$\Delta H^0_{298} \text{Po}_2 \text{(g)}$ (kJ/mol)	
	f(lnA)	f(lnZ)	f(lnA)	f(lnZ)
/Gurv74/	187.2	183.8		
/Sams76/	159.2	154.9		
/Efim83/	187.0	183.6		
/Bari95/	188.9	185.2	166.2	168.1
/Knac91/	187.7	183.9	165.0	166.7
/Lide99/	169.1	164.7	178.2	180.6
/Wagm82/	168.3	163.7	178.3	180.6
/Kara68/			179.6	179.6
/Kara68/			172.5	174.6
/Mill74/			166.8	168.7

Tab. 18: Extrapolationsergebnisse für  $\Delta H^0_{298} \text{X}_2 \text{(diss)}$  mit empirischen Funktionen

Ausgangsdaten	$\Delta H^0_{298} \text{X}_2 \text{(diss)}$ (kJ/mol)			
	f(lnA)	f(lnZ)	f( $\Delta H^0_{298} \text{X (g)}$ )	f( $\Delta S^0_{\text{diss}} \text{Po}_2 \text{(g)}$ )
/Sams76/	201.4	197.9	213.2	219.7
/Gurv74/	197.8	194.4	203.9	217.2
/Radz80/	184.5	181.2	188.9	204.9
/Lipp60/	127.8	121.2	183.8	145.4
/Kerr99/	212.8	209.5	222.4	230.7
/Kerr97/	212.8	209.5	222.4	230.7
/Kerr74/	217.1	213.8	226.1	234.7
/Herz50/	258.9	256.1	268.9	273.0
/Bari95/	215.4	212.1	-	233.0
/Mill74/	208.7	199.4	-	215.6
/Gayd53/	152.1	148.7	151.0	175.2
/Lang85/	147.5	144.0	146.1	171.2

Die Extrapolationen dienen nicht dazu, Werte mit höchster Genauigkeit abzuleiten. Das ist prinzipiell nicht möglich. Ihr Zweck besteht in der Eingrenzung realistischer Wertebereiche, die nicht die Regeln des Periodensystem verletzen und die möglichst widerspruchsfreie Bilanzierung von Kreisprozessen ermöglichen.

Die Extrapolationsergebnisse gestatten eine kritische Bewertung bzw. kritische Auswahl von Literaturdaten, die zur Charakterisierung der Flüchtigkeit des Poloniums und der Stabilität seiner Verbindungen erforderlich sind, oder den Ausschluss völlig realitätsfremder Daten. Bei Datendefiziten stellen sie erste Abschätzungen dar.

***Auch bei Berücksichtigung aller Vorbehalte und Einschränkungen scheint im Falle des Poloniums eine neue Abschätzung des Gesamtsystems der Enthalpiendaten unumgänglich zu sein.***

### 3.2.5 Temperaturabhängigkeit der Standardenthalpien im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand

Zur Ableitung der temperaturabhängigen Standardenthalpien des gasförmigen, festen und flüssigen Zustandes werden die temperaturabhängigen Daten von /Barin95/ für die homologen Elemente S, Se und Te verwendet. Das bedeutet de facto, dass implizit die Temperaturabhängigkeit der Molwärmern  $c_p$  der homologen Chalkogene extrapolativ auf Polonium übertragen wird.

Die Verfahrensweise zur Durchführung der Extrapolationen und Berechnungen wird nachfolgend erläutert. Da die Datenbasis von /Bari95/ verwendet wird, ist es zweckmässig, auch die Definitionen dieser Quelle für die thermochemischen Konstanten zu übernehmen.

Nach /Bari95/ gilt bei Standardtemperatur:

$$H_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 \text{ (form)}. \quad (30)$$

Die Standardenthalpie der Elemente in ihrem Standardzustand bei  $p=1$  bar und  $T = 298$  K ist definitionsgemäss Null.

Für die Standardenthalpie der Verbindungen B gilt:

$$\Delta H_T^0 \text{ (form) B} = H_T^0 \text{ B} - \sum \mu_i H_T^0 i \quad (31)$$

Die Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_T^0 \text{ (form) B}$  im Standardzustand bei  $p=1$  bar und der jeweiligen Temperatur ist definiert als Differenz der Standardenthalpie der Verbindung im Standardzustand und der Summe der Produkte der Stöchiometriefaktoren  $\mu_i$  der Elemente und deren Standardenthalpien  $H_T^0 i$  bei den gleichen Bedingungen.

Die Standardbildungsenthalpie der Elemente in ihrem Standardzustand ist bei allen Temperaturen Null.

Für Reaktionsenthalpien gilt :

$$\Delta H_r = \sum \nu_i H_i \quad (32)$$

mit  $\nu$  als Stöchiometriefaktor.

Dabei ist  $\nu_i$  positiv für die Produkte und negativ für die Reaktionspartner.

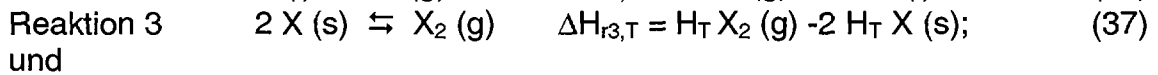
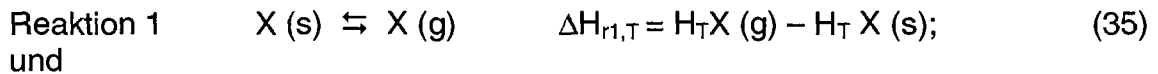
Die Temperaturabhängigkeit der Standardenthalpien einer reinen Substanz folgt zu:

$$H_T = H_{298} + \int_{298}^T c_p(T) dT + \Delta H_{\text{trans}} + \dots \quad (33)$$

Entsprechend folgt für die Standardentropie:

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T \frac{c_{p,T}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{trans}}}{T_{\text{trans}}} + \dots \quad (34)$$

Im Zusammenhang mit dem Verflüchtungsverhalten des Poloniums sind die Verflüchtungsprozesse (analog Gleichung (1-5)) aus dem festen und flüssigen Zustand von Interesse :



sowie der Dimerisierungsprozess in der Gasphase:



Zunächst werden die Temperaturfunktionen der H-Werte für S, Se und Te für den festen und flüssigen Zustand ermittelt. Dabei wird auf analoge Weise verfahren, wie im Fall der Kalkulation der Temperaturabhängigkeit der Standardentropie. Da sich die Phasenstabilitätsbereiche der Homologen von denen des Poloniums unterscheiden, wurden die H-Werte der Homologen bis zu den entsprechenden Phasenumwandlungstemperaturen des Poloniums ermittelt. Dadurch wurden die Extrapolationen für Polonium in den erforderlichen Temperaturbereichen möglich.

Die Extrapolationen für  $H_T \text{Po} (g)$  wurden als lineare Regressionen in Abhängigkeit von  $\ln A$  und  $\ln Z$  im Temperaturbereich von 298 K bis 1300 K durchgeführt.

Ausgangsdaten sind die H-Werte der Homologen nach /Bari95/. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Auf analoge Weise wurden die  $H_T (s)$  - Werte für die feste Phase bestimmt (Tabelle 21).

Die Extrapolationen für  $H_T \text{Po} (l)$  sind nicht direkt in der für den gasförmigen und festen Zustand angegebenen Weise möglich. Die Ursache liegt in der unterschiedlichen von der jeweiligen Gitterstruktur abhängigen Schmelzenthalpie.

Deshalb wurde die individuellen Schmelzenthalpie von den Enthalpiewerten für die flüssigen Chalkogene subtrahiert und die Extrapolationen auf der Grundlage der Differenzen ausgeführt. Zum Extrapolationsergebnis  $H_{T,diff}$  für Po wurde dann die Schmelzenthalpie des Poloniums – als Literaturwert 12.558 kJ/mol /Gera78/ - addiert. Die Ergebnisse ( mit  $H_{T,diff} = f(\ln A)$ ) sind ebenfalls in Tabelle 21 aufgenommen worden. Zur Demonstration zeigt Abb. 9 die genannten Differenzen  $H_{T,diff}$  für S, Se und Te als Funktion von  $\ln A$  bzw.  $\ln Z$ .

Tab.19: Enthalpie des Poloniums im monoatomaren gasförmigen Zustand  
(Extrapolation aus Daten für S,Se und Te nach /Barin95/)

Temperatur (K)	H (T) Po (g) (kJ/mol)		
	f(lnA)	f (lnZ)	f(S X (g))
298	188.9	185.2	191.0
300	188.9	185.2	191.1
400	190.9	187.2	192.0
500	192.9	189.2	193.0
600	194.9	191.2	194.3
700	197.0	193.3	195.8
800	199.1	195.4	198.0
900	201.3	197.6	199.4
1000	203.4	199.7	201.2
1100	205.6	201.9	203.2
1200	207.9	204.2	205.3
1300	210.1	206.4	207.5

Die Ermittlung der Enthalpie des gasförmigen dimeren Poloniums erfolgte ebenfalls nicht auf direktem Wege. Zunächst wurde die Reaktionsenthalpie der Dimerisierungsreaktion  $\Delta H_{r5}$  extrapolativ als Funktion von  $\ln A$  aus den entsprechenden Werten für die Homologen S, Se und Te ermittelt. Daraus wurde mit der Beziehung

$$\Delta H_{r5,T} + 2 H_T \text{Po (g)} = H_T \text{Po}_2 \text{(g)} \quad (40)$$

die Enthalpie des gasförmigen dimeren Poloniums temperaturabhängig berechnet.

Für  $H_T \text{Po (g)}$  wurden die Ergebnisse der Extrapolation über  $\ln A$  (s.Tab.:19) ausgewählt. Der Wert bei Standardtemperatur entspricht einem mittleren Betrag dieser Grösse, die auch aus den Extrapolationen für die Standardenthalpie des gasförmigen monoatomaren Poloniums auf der Basis weiterer Literaturdaten folgen (s. Tabelle 17). Mit den o.g. Daten und Gleichung(40) ergaben sich die in Tabelle 22 zusammengefassten Werte für  $H_T \text{Po}_2 \text{(g)}$ .

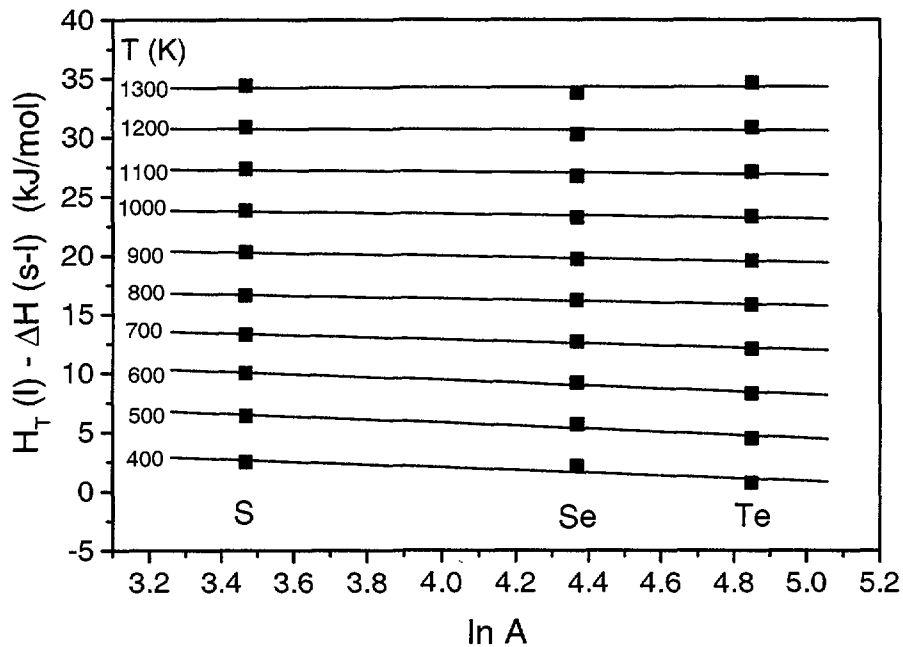
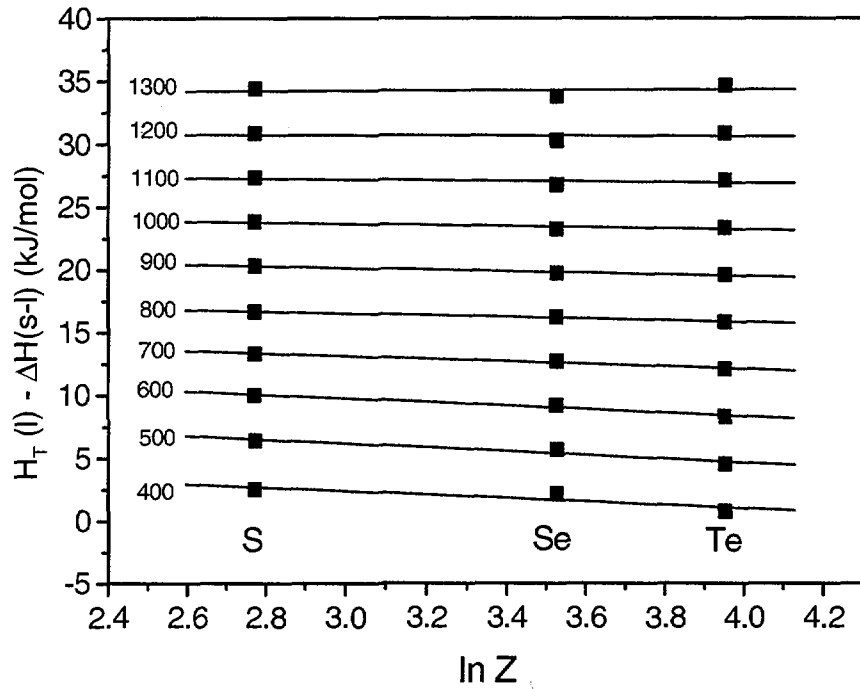


Abb. 9: Differenz der Standardenthalpien der flüssigen Chalkogene und ihrer Schmelzenthalpien als Funktion des Logarithmus der Ordnungszahl  $Z$  und des Logarithmus der Atommasse  $A$  im Temperaturbereich 400-1300 K

Tab.20: Standardenthalpie des gasförmigen monoatomaren Poloniums – ermittelt aus der Beziehung  $H_T^0 = f(S_T^0)$  für S, Se und Te (Datenbasis: /Bari95/)

T (K)	$S_T^0$ (J/ mol K) (s.Tab.12)	$H_T^0$ (kJ/mol) $\Delta H_T^0 = f(S_T^0)$
298	187.130	191.132
300	187.281	191.132
400	193.200	191.948
500	197.878	193.030
600	201.748	194.334
700	205.060	195.815
800	208.000	197.500
900	210.517	199.400
1000	212.886	201.154
1100	215.023	203.176
12000	216.996	205.283
1300	218.828	207.486

Extrapolationsergebnisse bedürfen der kritischen Ueberprüfung. Am Beispiel der extrapolativen Ermittlung der Grösse  $m$  war bereits ersichtlich, dass in Abhängigkeit von der jeweils gewählten unabhängigen Variablen ( $Z$ ,  $\ln A$  u.a.) unterschiedliche Werte erhalten werden können. Die grundsätzlichen Trends in der Gruppe werden aber richtig wiedergespiegelt. Die Sicherheit der extrapolativen Aussage steigt aber ausserordentlich, wenn der Extrapolationsfunktion ein physikalisch begründeter Zusammenhang zugrunde liegt. Das ist der Fall für die Abhängigkeit der Entropie von  $\ln A$  innerhalb der Gruppen.

Aus diesem Grunde erscheint es zweckmässig, die Extrapolationsergebnisse für die Enthalpien anhand einer Korrelation zwischen den Entropien und Enthalpien der Chalkogene zu überprüfen. In Abb.10 sind die Enthalpien der gasförmigen monoatomaren Elemente Schwefel, Selen und Tellur für verschiedene Temperaturen als Funktion ihrer Entropien dargestellt.

Die Enthalpiewerte für Polonium wurden durch Extrapolation der Funktion  $H_T(g) = f(S_T(g))$  für S, Se und Te ermittelt und in Abb.11 dargestellt.

Sowohl die relative Lage der Werte für Polonium zu den übrigen Chalkogenen als auch die Beträge für Po stützen die Auffassung, dass der Gruppentrend realistisch wiedergegeben wird. Auch der Vergleich der Ergebnisse der Extrapolationen von  $H_T = f(\ln Z)$  und  $H_T = f(\ln A)$  ermutigt zur Verwendung dieser Daten im Rahmen thermochemischer Berechnungen.

Die Extrapolationsergebnisse für die Zustände fest (s) und flüssig (l) wurden in Tabelle 21 aufgelistet.

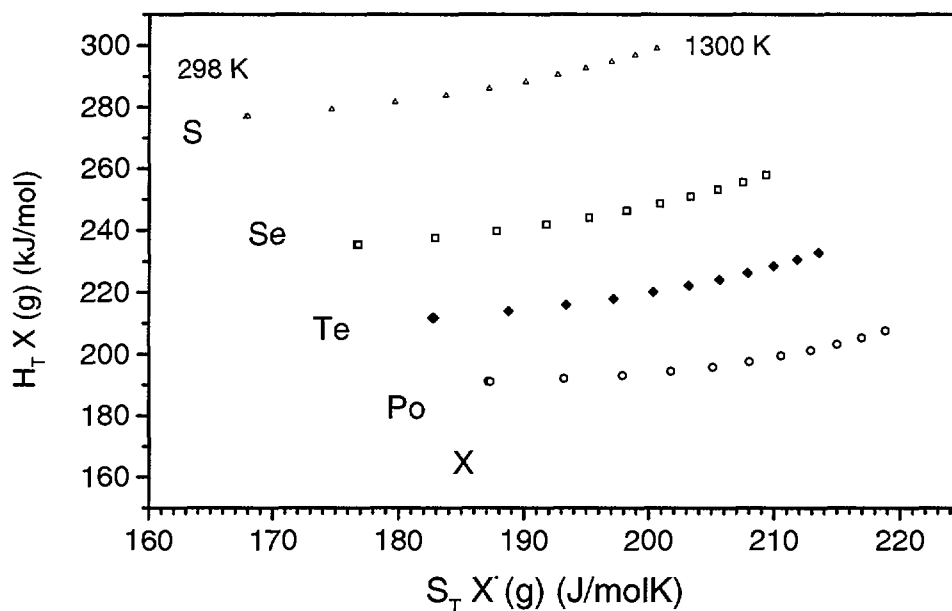


Abb. 10: Temperaturabhängige Standardenthalpien gasförmiger monomerer Chalkogene X in Abhängigkeit von ihren temperaturabhängigen Standardentropien

Tab. 21: Enthalpien des Poloniums (kJ/mol) in fester und flüssiger Phase; Extrapolation mit Daten nach /Barin95/ für S, Se und Te)

Temperatur (K)	$H_T \text{ Po (s)}$		$H_T \text{ Po (l)}$	
	$f(\ln A)$	$f(\ln Z)$	$f(\ln A)$	$f(\ln Z)$
298	0	0	-	-
300	0.0507	0.0510	-	-
400	2.7436	2.7457	13.3140	13.2133
500	5.7488	5.7638	16.8840	16.7778
600	8.9405	8.9816	20.3826	20.5209
700	12.361	12.441	24.5110	24.4406
800			28.3634	28.3161
900			32.0567	32.0158
1000			35.8291	35.9825
1100			39.5993	39.5872
1200			43.3712	43.3734
1300			46.3668	46.3074

Tab. 22: Reaktionsenthalpie der Bildung des dimeren gasförmigen Poloniums  $\text{Po}_2$  aus gasförmigem Po ( $\Delta H_{r5,T}$ ) und Enthalpie des gasförmigen Dimeren  $H_T \text{Po}_2$  (g) (kJ/mol)

Temperatur (K)	$\Delta H_{r5,T}$	$H_T \text{Po}_2$ (g)
	f(lnA)	berechnet mit Gl.(40)
298	-211.482	166.3
300	-211.479	166.3
400	-211.381	170.4
500	-211.239	174.5
600	-211.175	178.7
700	-211.131	182.9
800	-211.099	187.1
900	-211.079	191.4
1000	-211.067	195.8
1100	-211.065	200.2
1200	-211.071	204.7
1300	-211.084	209.2

Damit sind alle Daten abgeschätzt, die zur Charakterisierung des Verflüchtigungsverhaltens des Poloniums in reiner Form erforderlich sind.

### 3.3. Sublimations- und Verdampfungsgleichgewicht; Dampfdruck

Die zur Kalkulation der Gleichgewichtskonstanten und damit Dampfdrücke der Poloniumspezies ausgewählten, temperaturabhängigen thermodynamischen Größen werden nachfolgend aus Gründen der Uebersichtlichkeit nochmals zusammengestellt. Das erfolgt in Tabelle 23 in Form der Extrapolationsergebnisse in den jeweils vorgegebenen Temperaturschritten und in Tabelle 24 in Form der polynominalen Temperaturfunktionen in den angegebenen integralen Temperaturbereichen.

Mit den Enthalpiedaten für 298 Kelvin und Gleichung (29) ergibt sich zur Einschätzung des „metallischen Charakters“ des Poloniums ein Wert von  $m = 0.44$  in völliger Uebereinstimmung mit dem direkt über ln A extrapolierten Wert für m (s.3.2.4). Damit ist wieder eine Kohärenzbedingung erfüllt.



Tab. 23: Temperaturabhängige Standardentropien (J/molK) und Standardenthalpien (kJ/mol) des Poloniums (ausgewählte Extrapolationsergebnisse)

T (K)	S <sub>T</sub> Po(g)	H <sub>T</sub> Po(g)	S <sub>T</sub> Po (l)	H <sub>T</sub> Po (l)	S <sub>T</sub> Po(s)	H <sub>T</sub> Po(s)	S <sub>T</sub> Po <sub>2</sub> (g)	H <sub>T</sub> Po <sub>2</sub> (g)
298	187.13	188.9	-	-	55.20	0.00	282.24	166.2
300	187.28	188.9	-	-	55.36	0.05	282.49	166.3
400	193.20	190.9	-	-	66.16	2.74	294.22	170.4
500	197.89	192.9	96.13	16.88	69.68	5.75	303.40	174.5
600	201.75	194.9	99.97	20.38	75.39	8.94	310.98	178.7
700	205.06	197.0	104.08	24.51	80.54	12.36	317.47	182.9
800	207.36	199.1	107.94	28.36	-	-	323.15	187.1
900	210.52	201.3	111.94	32.06	-	-	328.22	191.4
1000	212.89	203.4	115.20	35.83	-	-	332.80	195.8
1100	215.02	205.6	118.20	39.60	-	-	337.00	200.2
1200	217.00	207.9	120.85	43.37	-	-	340.88	204.7
1300	218.83	210.1	123.22	46.37	-	-	344.49	209.2

Die vorliegenden Werte für H<sub>T</sub> Po, S<sub>T</sub> Po, H<sub>T</sub> Po<sub>2</sub>, S<sub>T</sub> Po<sub>2</sub> für die Zustände gasförmig, flüssig und fest ermöglichen nunmehr die Berechnung der Gibbs'schen Energie

$$G_T = H_T - TS_T \quad (42)$$

für den jeweiligen Zustand des Poloniums. Damit können für den betrachteten Prozess die temperaturabhängigen  $\Delta G_T$  - Werte berechnet werden. Mit der Beziehung

$$\log K_T = (-\Delta G_T)/RT \cdot \ln 10 = \log p_T \quad (43)$$

wurden die Gleichgewichtskonstanten K<sub>1</sub> bis K<sub>5</sub> kalkuliert. Für Verflüchtigungsprozesse aus reinen kondensierten Phasen des Poloniums besteht der direkte Zusammenhang zum Dampfdruck p(bar):



Tab. 24: Temperaturfunktionen der Standardentropie und der Standardenthalpie

$$\text{Temperaturfunktion: } S^0_T \text{ (J/molK)} = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (49)$$

Standardentropie	A	B	C	D
$S_T \text{ Po (g)}$ $\pm \Delta$ 298-1300 K	164.30495 0.708	0.0947 0.0033	$-6.51757 \cdot 10^{-5}$ $4.60499 \cdot 10^{-6}$	$1.89789 \cdot 10^{-8}$ $1.94088 \cdot 10^{-9}$
$S_T \text{ Po (l)}$ $\pm \Delta$ 500-1300 K	78.25652 2.40963	0.02762 0.00876	$2.25857 \cdot 10^{-5}$ $1.01247 \cdot 10^{-5}$	$-1.32887 \cdot 10^{-8}$ $3.73800 \cdot 10^{-9}$
$S_T \text{ Po (s)}$ $\pm \Delta$ 298-700 K	21.06849 0.51653	0.14888 0.00343	$-1.33057 \cdot 10^{-4}$ $7.21707 \cdot 10^{-6}$	$5.96463 \cdot 10^{-8}$ $4.83576 \cdot 10^{-9}$
$S_T \text{ Po}_2 \text{ (g)}$ $\pm \Delta$ 298-1300 K	237.11031 1.31574	0.18734 0.00618	$-1.29537 \cdot 10^{-4}$ $8.55737 \cdot 10^{-6}$	$3.77809 \cdot 10^{-8}$ $3.6061 \cdot 10^{-9}$
Standardenthalpie:	$\Delta H^0_T \text{ (kJ/mol)} = A + BT + CT^2 + DT^3$			
	A	B	C	D
$H_T \text{ Po (g)}$ $\pm \Delta$ 298-1300 K	183.22359 0.01493	0.01829 $7.01599 \cdot 10^{-5}$	$2.15156 \cdot 10^{-6}$ $9.70807 \cdot 10^{-8}$	$-2.33463 \cdot 10^{-10}$ $4.09105 \cdot 10^{-11}$
$H_T \text{ Po (l)}$ $\pm \Delta$ 500-1300 K	2.0991 1.37678	0.02024 0.0055	$2.33896 \cdot 10^{-5}$ $6.82892 \cdot 10^{-6}$	$-9.77999 \cdot 10^{-9}$ $2.66605 \cdot 10^{-9}$
$H_T \text{ Po (s)}$ $\pm \Delta$ 298-700 K	-5.97236 0.38876	0.014 0.00258	$2.23597 \cdot 10^{-5}$ $5.43228 \cdot 10^{-6}$	$-7.07494 \cdot 10^{-9}$ $3.63987 \cdot 10^{-9}$
$H_T \text{ Po}_2 \text{ (g)}$ $\pm \Delta$ 298-1300 K	154.42684 0.07976	0.03892 $3.7491 \cdot 10^{-4}$	$2.44905 \cdot 10^{-6}$ $5.18766 \cdot 10^{-7}$	$1.74859 \cdot 10^{-12}$ $2.18611 \cdot 10^{-10}$

Abbildung 11 zeigt die Ergebnisse der Dampfdruckberechnungen aus den ausgewählten extrapolativ ermittelten thermodynamischen Daten in den markierten Temperaturschritten. Angegeben ist der Schmelzpunkt /Efim83/ mit 527 K.

Der für  $\text{Po}_2$  angegebene Dampfdruck erreicht bei 1205 K den Wert 1 bar (Interpolation im entsprechenden Temperaturabschnitt). Diese Temperatur kann als Siedepunkt betrachtet werden, da der Gleichgewichtsdruck des monomeren Po hier nur im Bereich < 1 Prozent des Gesamtdruckes liegt.

Wir verzichten auf eine nachträgliche Korrektur der thermodynamischen Daten zur Annäherung an den Literaturwert für den Siedepunkt, da dieser natürlich auch feh-

lerbehaftet ist. Ausserdem sehen wir mit dem Wert von 1205 K die Bedingung der Kohärenz der Daten hinreichend erfüllt.

Unter Verwendung der Temperaturfunktionen für den Dampfdruck des  $\text{Po}$  und  $\text{Po}_2$  erreicht der Gesamtdampfdruck bei  $1180 \pm 40$  K 1 bar. Diese Uebereinstimmung ist befriedigend. Die Regressionsrechnung führt natürlich zu einer geringfügigen Abweichung von den direkten Extrapolationsergebnissen im betrachteten Temperaturbereich.

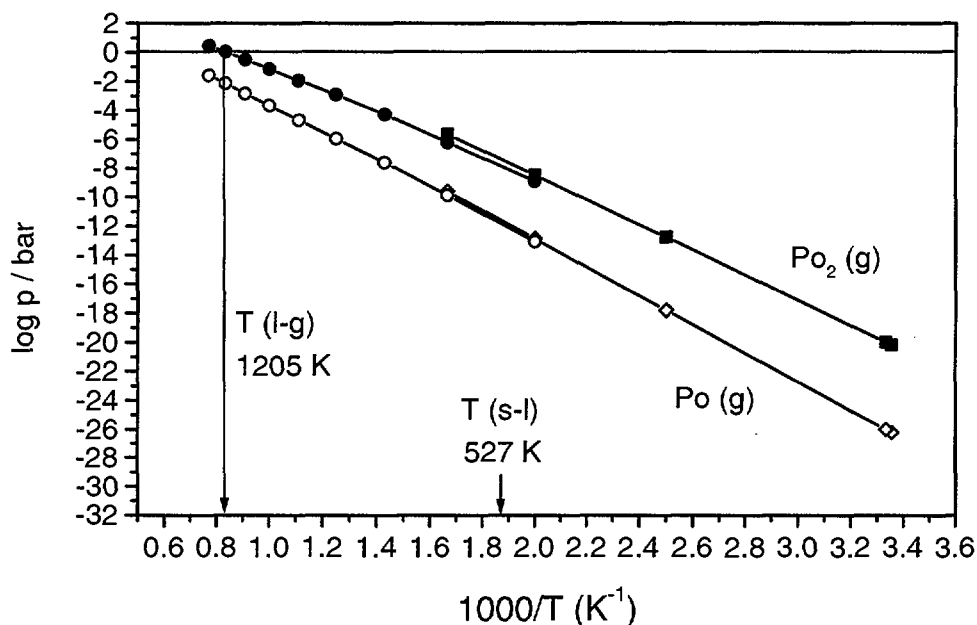


Abb. 11: Logarithmus des Dampfdrucks des Poloniums (in Bar) als Funktion der reziproken Temperatur

Tab. 25: Temperaturfunktion des Polonium-Dampfdrucks (berechnet aus den Extrapolationsergebnissen der thermodynamischen Daten für vorgegebene Temperaturschritte)

$$\log p/\text{bar} = A + B/T \quad (49)$$

$$\log p/\text{Pa} = 5 + A + B/T \quad (50)$$

$$\log p/\text{mmHg} = 2.8751 + A + B/T \quad (51)$$

Bodenkörper/ Gasphase	Temperaturbereich	A		B	
		A	B	A	B
(s)/ $\text{Po}$ (g)	298-600	$6.7974 \pm 0.0237$	$-9833.4 \pm 9.5$		
(l)/ $\text{Po}$ (g)	500-1300	$5.6608 \pm 0.0570$	$-9328.4 \pm 4.9$		
(s) $\text{Po}_2$ (g)	298-600	$8.6879 \pm 0.0490$	$-8592.3 \pm 19.6$		
(l) $\text{Po}_2$ (g)	500-1300	$6.4244 \pm 0.126$	$-7584.1 \pm 98.1$		

Als mittlere Werte für die Verflüchtigungsenthalpien ergeben sich die in Tabelle 26 zusammengefassten Daten entsprechend:  $-B \cdot 2.303 \cdot R$  ( B : s. Tab.: 25 )

Tab. 26: Mittlere Verflüchtigungsenthalpien des Poloniums aus den kondensierten Phasen (s) und (l) in die Zustände  $Po$  und  $Po_2$  im Gas

	Temperatur-Bereich (K)	$-\Delta H_T$ (s-g) (kJ/mol)	$\Delta H_T$ (l-g) (kJ/mol)
$Po$ (s-g)	298-600	$188.28 \pm 0.40$	
$Po_2$ (s-g)	298-600	$164.52 \pm 0.40$	
$Po$ (l-g)	500-1300		$178.61 \pm 1.00$
$Po_2$ (l-g)	500-1300		$145.21 \pm 1.8$

Diese Werte übertreffen die entsprechenden Literaturdaten für die mittleren Verflüchtigungsenthalpien deutlich (vergl. Tab.: 27).

Zum Vergleich mit der extrapolativ ermittelten Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes werden nachfolgend Literaturangaben zu den Temperaturfunktionen des Dampfdruckes zusammengestellt.

#### 4. Vergleich der kalkulierten Temperaturfunktion des Dampfdrucks des Poloniums mit Literaturangaben

Tab. 27. Temperaturfunktionen des Polonium-Dampfdrucks ( $p$  (Pa) =  $f(T(K))$ ) und Verflüchtigungsenthalpien  $\Delta H_T$  (s-g;l-g) (Literaturdaten)

Quelle	Temperaturbereich (K)	Funktion	$\Delta H_T$ (s-g;l-g) (kJ/mol)
/Broo55/	711-1018	$\log p = (9.3594 \pm 0.0068) - (5377.8 \pm 6.7) / T$	102.97
/Abak74/	641-877	$\log p = (9.4569 \pm 0.0500) - (5440 \pm 60) / T$	104.16
/Lide97/		$\log p = (8.46314 \pm 0.0228) - (5361.022 \pm 22.6) / T$	102.65
/Moye56a/		$\log p = 9.5587 - 5778 / T$	110.63
/Hand72/		$\log p = 9.2545 - 5377.8 / T$	102.97
/Lang85/		$\log p = 9.1663 - 5017.6 / (T - 32)$	
			$\Delta H_{298}$ (s-g;l-g) (kJ/mol)
/Efim83/			
/Gera78/	298-527	$\log p = 9.502 - 6423 / T - 0.119 \log T + 1.151 T / 1000$	122.98
	527-1235	$p = 7.693 - 5422 / T - 0.136$	03.82
/Nesm63/		$P_o$	
	298-527	$\log p = 13.63786 - 7112.81 / T - 0.0008874 T - 0.74735 \log T$	136.19
	527-1235	$\log p = 28.64267 - 7478.439 / T + 0.00117453 T - 6.17624 \log T$	143.19
		$P_{O_2}$	
	298-527	$\log p = 9.52548 - 7532.67 / T - 0.00220817 T + 59386 \log T$	144.23
	527-1235	$\log p = 14.19531 - 6489.47 / T - 0.00028412 T - 1.24504 \log T$	124.25

Tabellierte Angaben und Einzelwerte sind in Tabelle 28 erfasst.

Die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse zur Dampfdruckbestimmung des Poloniums wurden von /Broo55/, /Abak74/, /Ausl56/ und /Moye56a/ vorgelegt. Die Temperaturfunktionen und Einzelergebnisse sind in den Tabellen 27 und 28 erfasst bzw. in den Abbildungen 12-14 dargestellt. /Broo55/ bzw. /Moye56/ verwendeten zur Dampfdruckmessung ein sogenanntes Bourdon-Manometer. Das Messprinzip besteht in einer druckabhängigen Deformation einer gebogenen geschlossenen Quarzkapillare. Die Deformation wird durch einen gemessenen Aussendruck kompensiert.

Tab.28: Dampfdruck des Poloniums (Literaturangaben)

Quelle	Temperatur (K)	Dampfdruck (Pa)	Bemerkung
/Efim83/	526 582 653 743 862 1026 1160	0.1333 1.333 13.332 133.32 1333.2 13332 53328	
/Sams76/	527 527 527	0.01824 0.02766 0.04589	Po (g) Po <sub>2</sub> (g) Σ p
/Sams76/ /Phys59/	1035 1180 1375 1640 2040	1.3375*10 <sup>-6</sup> 1.3375*10 <sup>-4</sup> 1.3375*10 <sup>-2</sup> 1.3375 132	
/Ausl56/	298	6.666*10 <sup>-13</sup>	
/TRCV/	846 1003 1236	1 000 10 000 100 000	

/Abak74/ ermittelte den Dampfdruck durch radiometrische Bestimmung der Teilchenzahl in einem definierten Volumen in Abhängigkeit von der Temperatur.

/ Ausl56/ verwendete eine radiographische Methode zur Bestimmung der druckabhängigen Zahl der auf der Flächeneinheit registrierten Poloniumzerfälle.

Die Messung von /Ausl56/ bei Raumtemperatur stellt die einzige Dampfdruckmessung an Polonium im festen Zustand dar!

Die Methode wird in der Literatur kritisiert wegen der Oxydationsmöglichkeit des Poloniums durch Restgas /Ersc74/. Darüber hinaus ist zu bezweifeln, ob sich unter den geometrischen Bedingungen dieser Versuchsanordnung ein Gleichgewichtspartialdruck des reinen Poloniums überhaupt einstellen kann. Wahrscheinlicher ist der Aufbau eines Desorptionsdruckes in Abhängigkeit vom Adsorptionsverhalten des gasförmigen Poloniums auf der Quarzoberfläche. Ausserdem ist in hohem Masse fraglich, ob einer Polonium-Menge im µg-Massstab verteilt auf einer Silberfolie die thermodynamische Aktivität  $a=1$  zuerkannt werden kann.

Wenn zweifelsfrei ein Stofftransport erfolgt (vermutlich wird sogar mehr transportiert als dem Gleichgewichtsdruck des Po<sub>2</sub> entspricht), spielt der Sputtereffekt eine nicht zu unterschätzende Rolle.

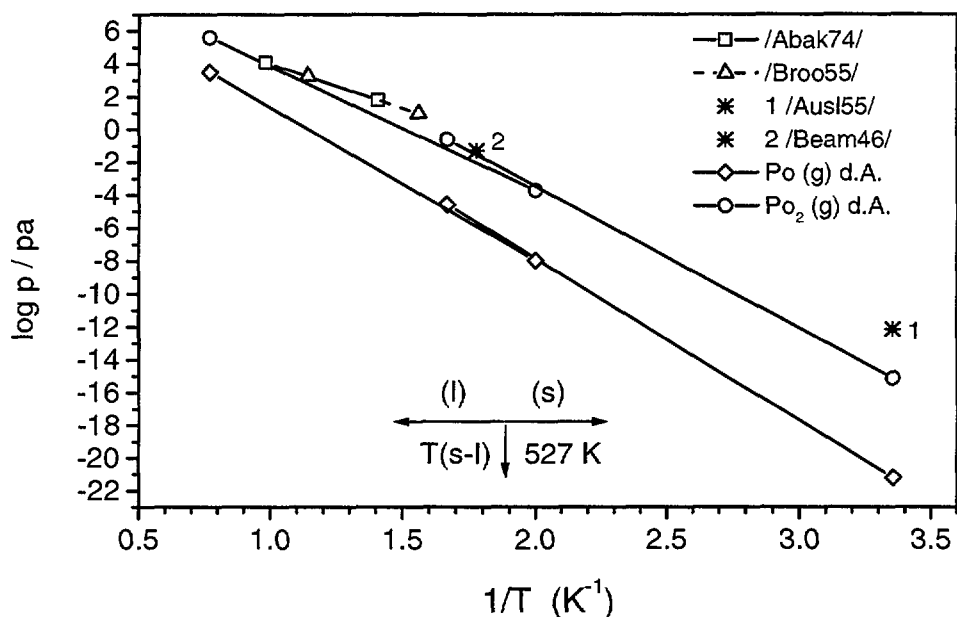


Abb. 12: Vergleich der kalkulierten Temperaturabhängigkeit des Poloniumdampfdruckes (berechnet aus extrapolierten thermochemischen Daten) mit experimentellen Literaturangaben

Die Methode der elastischen Deformation einer gebogenen Quarzkapillare /Broo55/ hat neben der exakten Temperaturmessung in der Bulk-Phase des Poloniums offensichtlich ein weiteres Problem mit der Stabilität der elastischen Eigenschaften der Quarzkapillare. Nach /Moy56/ können nach zwei Experimenttagen die Daten nicht mehr reproduziert werden. Deshalb muss damit gerechnet werden, dass die starke Strahlenbelastung des dünnen Materials zu Elastizitätsänderungen führt.

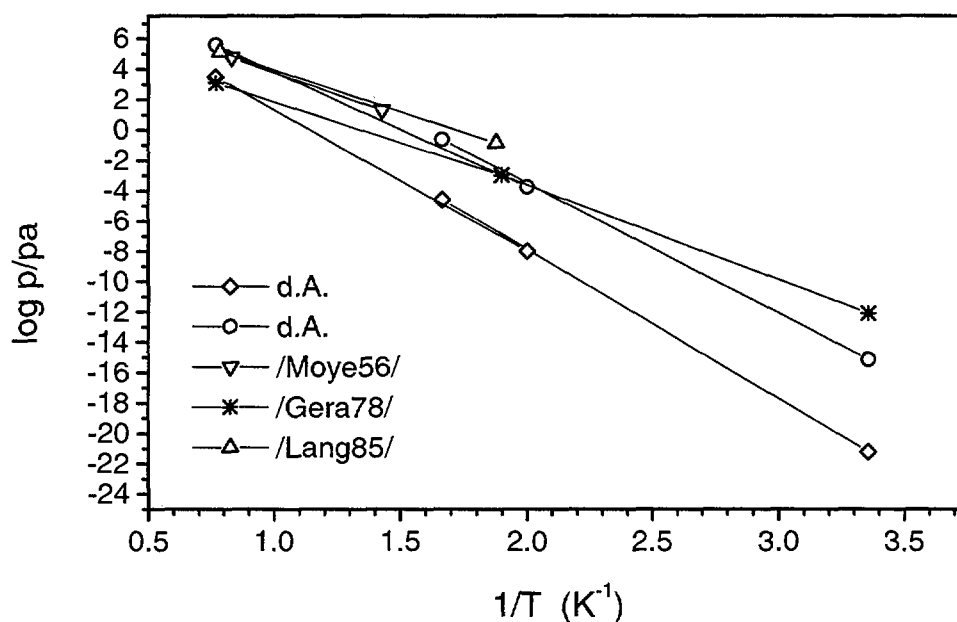


Abb.13: Vergleich der kalkulierten Temperaturabhängigkeit des Poloniumdampfdruckes (berechnet aus extrapolierten thermochemischen Daten) mit Literaturangaben.

Die wesentlichste Fehlerquelle stellt auch bei /Abak74/ die Selbsterhitzung des Poloniumpräparates dar ( $\sim 1\text{W}$  pro  $7\text{ mg }^{210}\text{Po}$ ). Sicher kann bei einer höheren Temperatur, deren Aufrechterhaltung externe Wärmezufuhr verlangt, eine genauere Gleichgewichtstemperatur ermittelt werden als im Bereich niedrigerer Temperaturen. Das würde dazu führen, dass der Dampfdruck bei tieferen Temperaturen systematisch zu hoch gemessen wird. Ein Vergleich der Verdampfungs- mit der Adsorptionswärme wurde nicht durchgeführt. Dadurch kann im Messvolumen eine höhere Konzentration des Poloniums detektiert werden, das nicht zwingend nur gasförmig vorliegt.

Die hier zusammengestellten kritischen Anmerkungen sollen nur erkennen lassen, mit welchen ausserordentlichen Schwierigkeiten die Experimentatoren rechnen müssen über die hinreichend bekannten Probleme der hohen Radiotoxizität, der Zerfallswärmeleistung, der Kumulierung des Tochterbleis und der notwendigen Entscheidung über den Zustand des Poloniums (monomer, dimer oder in welchem Verhältnis) in der Gasphase, der bisher nicht gemessen wurde, hinaus.

Die Autoren der in die Tabelle 27 und 28 aufgenommenen Literaturdaten stützen sich in der Regel auf die vorliegenden wenigen experimentellen Daten (Abb.:12-14). /Nesm63/ konstruiert eine Dampfdruckkurve mit den Stützstellen von /Ausl56/ und /Broo55/ sowie der Verdampfungsenthalpie von  $103\text{ kJ/mol}$ . Aus den von /Nesm63/ separat angegebenen Temperaturfunktionen des Dampfdruckes für die Zustände  $\text{Po}$  (g) und  $\text{Po}_2$  (g) wurden die Dampfdrücke in Abbildung 14 berechnet und können mit den Werten aus dieser Arbeit verglichen werden. /Nesm63/ geht bei dieser Abschätzung davon aus, dass die Gleichgewichtspartialdrücke von  $\text{Po}$  und  $\text{Po}_2$  mit den kondensierten Phasen des reinen Poloniums die gleiche Grössenordnung haben.

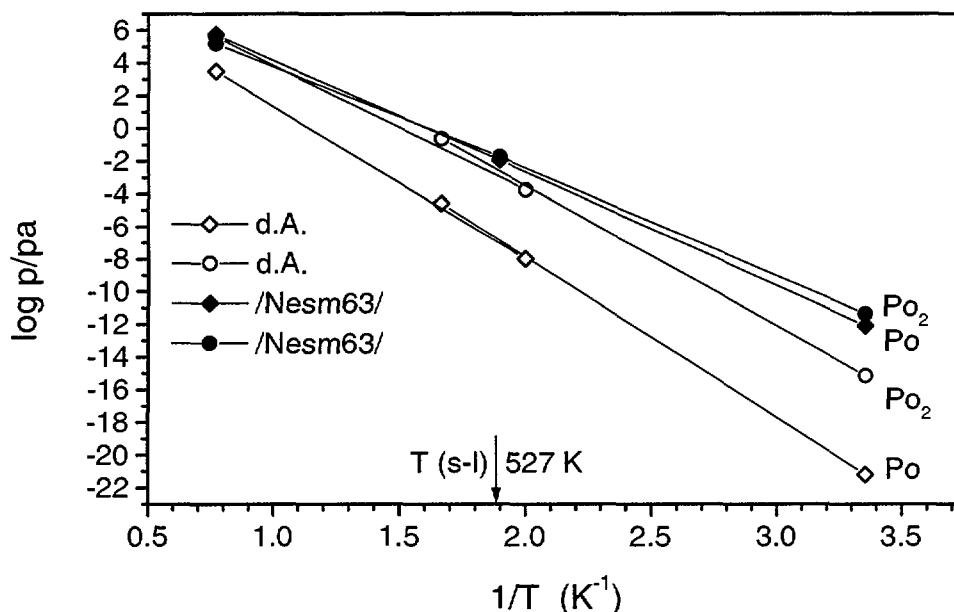


Abb.14: Vergleich der kalkulierten Temperaturabhängigkeit des Poloniumdampfdruckes (berechnet mit extrapolierten thermochemischen Daten) mit den modellierten Daten von /Nesm63/



Die Gleichgewichtskonstante der Dimerisierungsreaktion des Poloniums in der Gasphase  $K_{5T}$  ist in Abb. 15 dargestellt. Das Gleichgewicht der Dimerisierungsreaktion liegt mit hoher Sicherheit aber wesentlich weiter auf der Seite des dimeren Poloniums.

/Gera78/ leitete eine Dampfdruckgleichung für Verdampfung und Sublimation ausgehend vom Tripelpunkt ab. Er verwendete offensichtlich auch das Ergebnis von /Ausl56/ bei Raumtemperatur als Stützstelle.

In Abbildung 16 sind zum Vergleich die Dampfdruckkurven des Tellurs ( $\text{Te (g)}$  und  $\text{Te}_2 \text{(g)}$ ) nach /Bari95/ zusammen mit den entsprechenden Funktionen des Poloniums dargestellt. Dabei zeigt sich eine weitgehende Annäherung der beiden Kurvenäste für den dimeren gasförmigen Zustand. Grosse Unterschiede treten dagegen bei den Zuständen  $\text{Po (g)}$  und  $\text{Te (g)}$  als Wirkung der signifikant grösseren Dissoziationseenthalpie des dimeren Tellurs auf. Als „Modellelement“ für Polonium ist das Tellur nur wenig geeignet: lediglich bei relativ hohen Konzentrationen (bei denen die Dimerisierung überhaupt erfolgen kann) und an „inerten“ Oberflächen bzw. in eben solchen Matrix-Systemen (keine Chemisorption oder Verbindungsbildung) kann die Modellfunktion erfüllt werden.

Die Daten in /Phys59/ sind unrealistische Abschätzungen.

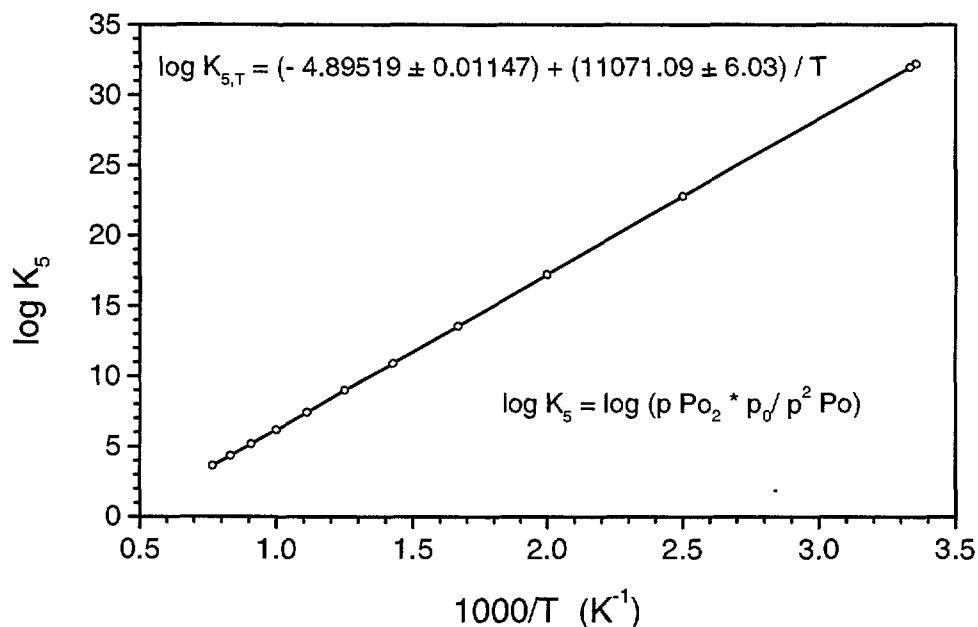


Abb. 15: Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten  $K_5$  der Dimerisierungsreaktion des gasförmigen Poloniums als Funktion der reziproken Temperatur

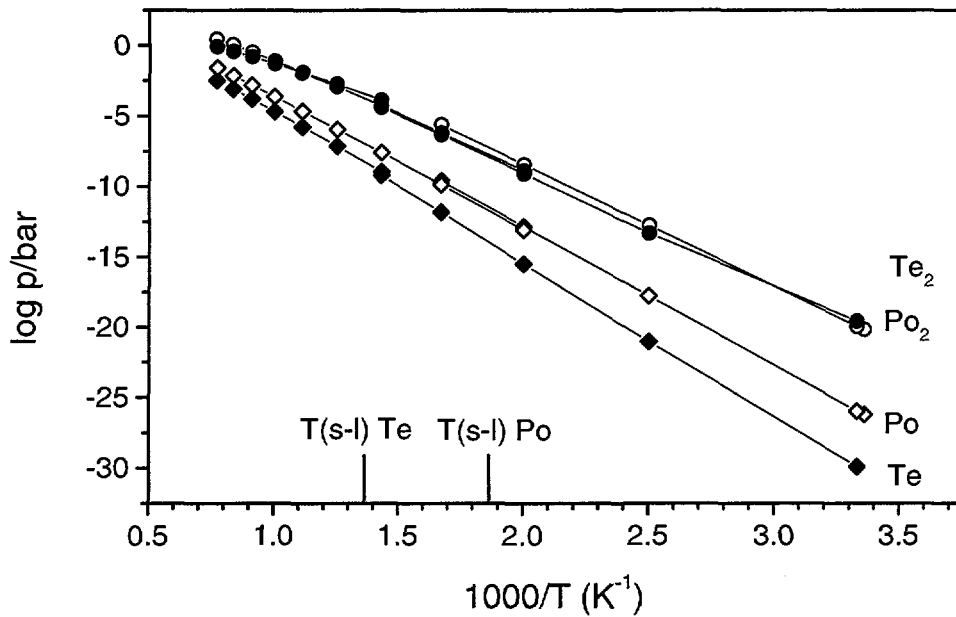


Abb.16: Vergleich des Dampfdruckes des Poloniums (d.A.) mit dem des Tellurs /Bari95/.

## 5. Schlussfolgerungen hinsichtlich des Standardzustandes des gasförmigen Poloniums

Die in dieser Arbeit abgeleiteten Werte thermodynamischer Grössen zeigen signifikante Abweichungen von entsprechenden Literaturdaten. Die Qualität dieser hier abgeleiteten Werte ist ausgewiesen durch die bessere Übereinstimmung mit einigen einfachen empirischen Grundregeln für die Abstufungen der Eigenschaften der p-Elemente innerhalb der Gruppen des Periodensystems, die gesicherten Beziehungen der thermodynamischen Grössen zueinander und bilanzierbare Kreisprozesse.

Aus den empirisch abgeleiteten Grössen folgen Beschreibungen des Sublimations- und Verdampfungsgleichgewichts sowie des Dimerisierungsgleichgewichts in der Gasphase, die sich in entsprechendem Masse von den Literaturdaten deutlich unterscheiden.

Dem Vergleich muss allerdings vorangestellt werden, dass eine hohe Genauigkeit des Dampfdruckes, der auf der Basis extrapolierter thermochemischer Daten ermittelt wurde, grundsätzlich nicht erwartet werden kann. Deshalb sind ausschliesslich nur auffällige Abweichungen von den bisher vorliegenden experimentellen Messergebnissen diskussionswürdig.

Ungeachtet dessen ist es aber notwendig zu diskutieren, wie sich die hier ermittelten Daten auf die Interpretation des Verflüchtungsverhaltens des reinen Poloniums und der Verflüchtigung aus Mischphasen auswirken können.

Gegenüber tabellierten Literaturdaten haben die Extrapolationen einen wesentlich grösseren Wert für die Standardenthalpie des monoatomaren gasförmigen Poloniums ergeben (s. Tabelle 14 und 23) sowie eine beträchtlich grössere Dissoziationsenthalpie für das dimere gasförmige Polonium (s. Tabelle 15, 18, 22). Die berechneten Abhängigkeiten der Sublimations- bzw. Verdampfungsgleichgewichtsdrücke von der Temperatur zeigen deshalb einen stärkeren Anstieg und einen relativ zu  $Po(g)$  höheren Gleichgewichtspartialdruck des  $Po_2(g)$ .

Bisher liegen abgesehen vom qualitativen Nachweis eines Dimeren keine experimentellen Messungen des Partialdruckverhältnisses vor.

Im Bereich höherer Temperaturen bis zum Siedepunkt tritt eine Annäherung an die Literaturdaten für den Dampfdruck ein. Wenn wir davon ausgehen, dass der Siedepunkt des  $Po$  hinreichend genau ermittelt wurde (dabei muss der Standarddruck erreicht sein), ist das eine Bestätigung der richtigen Grössenordnung des berechneten Dampfdruckes. Der steilere Anstieg (d.h. die grösseren latenten Phasenumwandlungsenthalpien) bedingen dann die mit abnehmender Temperatur zunehmend grösseren Abweichungen von den vorliegenden Messwerten und den Literaturdaten.

Der Beitrag des  $Po$ -Partialdrucks am Gesamtdruck bleibt bis in die Nähe des Siedepunktes gering.

Im gesamten Temperaturbereich von 298 K bis zum Schmelzpunkt liegen keine belastbaren experimentellen Daten vor. Deshalb ist eine Abschätzung auf der Basis kohärenter thermodynamischer Daten als erste Näherung unumgänglich.

Die Einschätzung des Verflüchtungsverhaltens des Poloniums aus flüssigen Mischphasen (z.B. einer  $Pb$ - $Bi$ -Schmelze bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Poloniums) ist auf eine weite Extrapolation aus dem Bereich der Dampfdruckkurve des flüssigen Poloniums heraus angewiesen und damit extrem unsicher. Das Ergebnis einer derartigen Extrapolation hängt äusserst empfindlich vom Anstieg der Temperaturfunktion bzw. dem Betrag der latenten Verflüchtigungsenthalpie ab. Die vorliegenden Literaturdaten sind dafür unbrauchbar.

Es ist ebenfalls nicht empfehlenswert, die Literaturdaten zu benutzen, die sich auf das einzige experimentelle Ergebnis bei Raumtemperatur stützen.

Wesentlichen Einfluss auf die physikalisch-chemische Interpretation von Verflüchtigungsexperimenten hat die zu erwartende starke Differenzierung des Verflüchtungsverhaltens in Form von  $Po(g)$  und  $Po_2(g)$  gegenüber den Literaturdaten.

Wie die latenten Verflüchtigungsenthalpien zeigen, ist das Polonium in seiner monomeren Form „schwerer flüchtig“ als in seiner dimeren Form. Dieses Problem gewinnt an Bedeutung, wenn die betrachteten Verflüchtigungsprozesse aus dem adsorbierten Zustand oder aus kondensierten Mischphasen heraus erfolgen. Dabei kann bei extrem geringer Konzentration des Poloniums eine Dimerenbildung verhindert oder stark gehemmt sein.

Das betrifft insbesondere solche experimentelle Methoden, bei denen unter Bedingungen des Molekularflusses gemessen wird. Bei solchen Prozessen reicht die Aufenthaltsdauer in der Gasphase (bzw. dem angrenzenden Vakuum) nicht zur Dimerenbildung aus. In diesen Fällen muss als Zustand in der Gasphase das monomere

Polonium angenommen werden. Liegt eine ausreichend hohe Konzentration vor, ist als Zustand in der Gasphase das dimere Polonium zu erwarten, besonders dann, wenn bereits an der Oberfläche der Matrix der dimere Zustand ausgebildet werden kann bzw. wenn die Verweilzeit im oberflächennahen Gasvolumen für dessen Bildung ausreichend gross ist.

Damit ergeben sich grundsätzlich unterschiedliche Schlussfolgerungen für die Wechselwirkung des Poloniums mit der jeweiligen makroskopischen Matrix. In der Regel werden zur Charakterisierung dieser Wechselwirkung Poloniumdampfdrücke der Mischphase und der reinen Poloniumphasen verglichen. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen aber, dass dafür definierte Bedingungen erfüllt sein müssen hinsichtlich des Zustandes des verflüchtigten Poloniums. Die übliche Verfahrensweise ist nur richtig, wenn Polonium aus der Mischphase als  $\text{Po}_2$  verflüchtigt wird, wie im Fall der reinen Poloniumphasen.

Am Beispiel des Poloniums hat sich im Rahmen dieser Arbeit eine alte Erfahrung /Kuba59/, /Sirt66/ bestätigt, „dass vergleichende Verfahren auf empirischer Grundlage Berechnungen mit Hilfe ungenügend bekannter molekularer Daten oder unsicheren Gleichgewichtsmessungen vorzuziehen sind“. Das trifft auch auf die Flüchtigkeitseigenschaften des Poloniums zu, solange keine exakten Dampfdruckmessungen mit massegetrenntem  $^{209}\text{Po}$  vorliegen und das  $p \text{Po} / p \text{Po}_2$  – Verhältnis nicht temperaturabhängig gemessen ist.

## Literatur:

- /Abak74/ Abukumov,A.S.,Ershova,Z.V.: Radiokhimiya 16 (1974) 397.
- /Ausl56/ Ausländer, J.S.,Georgescu, I.I. :Proc.1st Intern.Conf.Peaceful Uses At.Energy; Geneva 1955 (1956) Vol.7, p. 389.
- /Bari95/ Barin,I.: Thermochemical Data of Pure Substances, 3<sup>th</sup> Ed. ,Verlag Chemie, Weinheim1995.
- /Beam44/ Beamer,W., Maxwell,C.R.: J.chem.Phys .14 (1944) 569.
- /Beam49/ Beamer,W.,Maxwell,C.R.: J.chem.Phys. 17 (1949)1293.
- /Brad70/ Bradley;R.F., Landon,L.F., Gibson,G.W.: Report DP 1222, Savannah River Laboratory , Aiken, South Carolina , 1970.
- /Brew50/ Brewer,L.: in Quill,L.L.: The Chemistry and Metallurgy of Micellaneous Materials;Thermodynamics,NNES Vol.IV–19B Mc Graw-Hill, N.Y. (1950)13.
- /Broo55/ Brooks,L.S.: J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 3211.
- /Char57/ Charles,G.,Kenet,D.J.,Pish,G.,Timma,D.L.:J.Opt.Soc.Am. 47(1957) 291.
- /Davi46/ Davis,R. : Report MLM-M-583 (1946) (zitiert in /Gmel90/).
- /DeSa66/ De Sando,R.,Lange,R.: J.Inorg.Nucl. Chem.28 (1966) 1837.
- /Eich76/ Eichler,B.: Kernenergie 19 (10) (1976) 307.
- /Eich02/ Eichler,B.: Annual Report 2001, Labor für Radio-und Umweltchemie der Universität Bern und des Paul Scherrer Instituts, 2002, p.9.

- /Eich00/ Eichler,B: Metallchemie der Transaktinoide, Report PSI Nr.: 00-09, Paul Scherrer Institut ,Dez. 2000.
- /Efim83/ Efimov,A.I.:Svoistva neorganiceskikh soedineii,Izd. Khimiya, Leningrad 1983.
- /Ende53/ Endebrock,R.W.,Engler,P.M.: Separation of Polonium from Bismuth by Distillation; Report AECD -4146 , Mound Laboratory , Miamisbourg, Ohio, 1953-55.
- /Ersc74/ Z.V.Erschova, ,Volgin, A.G.: Polonii i ego primenenie , Moskva, Atomizdat 1974.
- /Fore58/ Foreman,B.M.: J. Inorg. Nucl. Chem. 7 (1958) 305.
- /Gayd53/ Gaydon,A.G.:DissoziationEnergies,Chapman+Hall,London,1953,p. 219.
- /Gera77/ Gerassimov,Ja.I.:Dokl. Akad.Nauk SSSR, 235 (1978) 846.
- /Gera78/ Gerassimov Ja.I.,Glazov,V.M.,Lazarev,V.B.,Zharov,V.V: Dokl.Akad.Nauk SSSR, 242 (1978) 868.
- /Glus70/ Gluschko,V.P.: Thermal Constants of Substances, Vol. II , Moskva 1970.
- /Gmel90/ Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie , 8<sup>th</sup> Ed., Polonium, Springer Verlag, Berlin 1990.
- /Good51/ Goode,J.M.: Report MLM – 615 (1951/55): (zitiert in : /Gmel90/).
- /Good53/ Goode,J.M.: Report MLM-808 (1953/1955); (zitiert in:/Gmel90/).
- /Grom96/ Gromov,B.F.,Efimov,E.I.,Geonchuk,M.P.: Atomic Energy 80 (1996) 378.
- /Grom97/ Gromov,B.F., Yefimov,E.I., Leonchuk, M.P. : Proc. Int. Conf. On Future Nuclear Systems - Global-97, Yokohama, Japan 5-10 Oct. 1997 , p.1285.
- /Gsch64/ Gschneidner,K.A.: Physical Properties and Interrelationships of Metallic and Semimetallic Elements, in: Solid State Physics 16 (1964) 275.
- /Gurv74/ Gurvic,L.V. Energija razriva khimiceskikh Svjazei. Izd. Nauka ,Moskva , 1974.
- /Hais68/ Haissinskij,A., Adlov,J.: Dictionnaire Radiochimiques des Elements, Sadesi, Geneve 1968.
- /Herz50/ Herzberg,G.: Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York, 1950 , p. 502.
- /Hils64/ Hilsenrath,J.: Report: AD-606 163 (1964) ((zitiert in: /Gmel90/).
- /Honi57/ Honig,R.E.: RCA Review 18 (1957) 195.
- /Jenn66/ Jennings,A.S.,Proctor,J.F.,Fernandes,L.P. : Large Scale Production and Application of Radioisotopes: DP-1066; vol.III, sect.II (1966).
- /Joy50/ Joy,E.F. Report MLM 443-1 p.42 (zitiert in /Gmel90/).
- /Kara68/ Karapetjanz,M.K.: Osnovnie Termodynamiceskie Konstanti Norganiceskikh Organiceskikh Veshcestv, Izd. Khimiya , Moskva 1968.
- /Kerr74/ Kerr,J.A.: in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 55<sup>th</sup> Ed., Ed.: R.C. Weast, CRC Press Cranwood Parkway, Cleveland, Ohio ,1974.
- /Kerr94/ Kerr,J.A.: in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75<sup>th</sup> Ed., Ed.: D.R.Lide, CRC Press, Boca Raton, Florida , 1994, Tab. 9.51.

- /Kerr99/ Kerr, J.A.: Strength of Chemical Bonds, in Handbook of Physics and Chemistry, Ed: D.R.Lide, CRC 1999, Tab. 9.51.
- /Knac91/ Knacke, O., Kubaschewski, O., Hesselmann, K.: Thermochemical Properties of Inorganic Substances., 2<sup>nd</sup> Ed., Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- /Kres62/ Krestov, G.A.: Radiokhimiya 4 (1962) 690.
- /Kuba59/ Kubaschewski, O., Evans, E.L.: Metallurgische Thermochemie; Springer-Verlag, Berlin, 1959.
- /Land71/ Landolt-Börnstein Struktur der Elemente und intermetallischen Phasen, Springer Berlin 1971.
- /Lang85/ Langes Handbook of Chemistry, Ed.: J.A. Dean, McGraw-Hill Book Company, New York 1985.
- /Lide99/ Lide, D.R.: Handbook of Chemistry and Physics, CRC, Chapman and Hall, 1999.
- /Lipp60/ Lippincott, E.R., Oakley, M.: Spectrochimica Acta 16(1960) 807.
- /Mats80/ Matsuda, A.: J. Res. Inst. Catal. Hokkaido University 27 (1980) 167.
- /Maxw49/ Maxwell, C.R.: J. Chem. Phys. 17 (1949) 1293.
- /Maxw49/ Maxwell, C.R.: J. Chem. Phys. 17 (1949) 1288.
- /Mill74/ Mills, K.C.: Thermodynamic Data For Inorganic Sulphides, Selenides And Tellurides, Butterworths, London 1974.
- /Moye56a/ s./Moye56/ zitiert in: Bagnal K.W. Radiochimica Acta 32 (1983) 153.
- /Moye56/ Moyer, H.V. Polonium, U.S. report TID-5221 (1956) US-Atomic Energy Comis. Technical Inform. Servic Exten. 1956.
- /Nesm63/ Nesmeyanov, A.N.: Vapor Pressure Of The Chemical Elements, Ed.: R. Gary, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York 1963.
- /Pank96/ Pankrator, D.V., Yefimov, E.I., Bugreew, M.I.: Proc. Int. Workshop On The Technology And Thermal Hydraulics Of Heavy Liquid Metals, Schrunck, Austria March 25-29 1996 p 9-23.
- /Phys59/ Physico-Chemical Measurements at High Temperatures, Ed. J.O.M. Bockris, Butterworth Scientific Publications, 1959, p.394.
- /Radz80/ Radzig, A.A. Smirnov, B.M.: Spravocnik po atomnoi i molekularnoi fizike, Atomizdat, Moskva 1980.
- /Rase57/ Raseman, C.J., Susskind, H., Waide, C.H.: Chemical Engineering Progress 53 (1957) 86-F.
- /Sams76/ Samsonov, G.V.: Svoistva Elementov, Izd. Metallurgija, Moskva 1976.
- /Scha66/ Scharifov, K.A., Razovi, Yu.R.: Zh. Fiz. Khim: 40 (1966).
- /Shai81/ Shaikhiev, G.F., Sulaimanova, A.S.: Zh. Fiz. Khim. 55 (1981) 3024.
- /Sirt66/ Sirtl, E.: Zeitschrift für Naturforschung, 21 (1966) 2001.
- /Spir62/ Spiritonov, V.P., Tatevskii, V.M.: Zh. Fiz. Khim. 36 (1962) 2024.

- /Stul56/ Stull,D.K.,Sinke,G.C.: Thermodynamic Properties of Elements, Advanc.Chem.Ser. 18 , Am.Chem. Soc. ,Washington , 1956.
- /TRCV/ TRCVP Vapor Pressure Database, Version 2.2 P, Thermodynamic Research Center, Texas A+M University, College Station, TX.
- /Tupp91/ Tupper,R.B.,Minushkin,B.,Peters,F.E.,Kardos,Z.L.: Proc. Int. Conf. On Fast Reactors And Related Fuel Cycles, Kyoto, Japan 28 Oct – 1 Nov  
Volchenkiva ,R.A.: Zh.Fiz.Khim : 69 (1985) 2851
- /Wagm82/ Wagman,D.D.: J.Phys.Chem.Ref.Data 11 (Suppl.Nr 2) :The NBS tables of chemical thermodynamic properties.
- /Waps51/ Wapstra, A.: Physica 17 (1951) 628.
- /Ward76/ Ward,J.W., Hill, H.H.: in : Heavy Element Properties, Eds.: W.Müller and H.Blanck,North Holland Publishing Company, Amsterdam , 1976.
- /Yefi96/ Yefimov,E.I.,Pankrator, D.V.: Proc. 2<sup>th</sup> Int. Conf. On Accelerator-Driven Transmutation Technologies And Applications, Kalmar, Schweden, 3-7 Jun 1996, p. 1121.
- /Yoy54/ Yoy, E.F. : Report: MLM-987 The Vapor-Liquid-Equilibrium of Dilute Solutions of Polonium in Liquid Bismuth, Mound Laboratory , Miamisbourg,Ohio, 954.