

## ХИМИЯ ПОЛОНИЯ\*

Ф. Вайгель

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	686
II. Получение полония	687
1. Получение из природных источников	687
2. Образование полония путем облучения висмута	689
3. Выделение полония из облученного висмута	690
III. Свойства металлического полония	691
1. Кристаллографические свойства	691
2. Термохимические и калориметрические данные	691
3. Коэффициенты диффузии и электрические свойства	692
IV. Спектрально-аналитические исследования	692
1. Рентгеновские спектры	692
2. Оптические спектры	693
V. Химические свойства полония	694
1. Гидриды полония	694
2. Галогениды полония	694
а) Фториды полония	694
б) Хлориды полония	695
в) Бромиды полония	696
г) Иодиды полония	697
3. Халькогениды полония	697
а) Оксиды	697
б) Сульфиды	698
4. Полониды	698
5. Соединения полония высшего порядка	700
6. Химия растворов полония	701
а) Коллоидообразование	701
б) Комплексообразование	702
7. Электрохимия полония	702
VI. Источники нейтронов и термобатареи из полония	703
VII. Обращение с препаратами полония	704

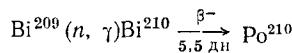
## I. ВВЕДЕНИЕ

Химия элемента 84, открытого в 1897 г. П. и М. Кюри<sup>1</sup> и названного полонием (Po), была до недавнего времени почти не исследована, поскольку были доступны лишь природные источники, в которых полоний присутствует в чрезвычайно малых концентрациях. Так, М. Кюри и А. Дебьерн<sup>2</sup> выделили из 2 т урановой смоляной руды 2 мг вещества, которое содержало ~5% полония-210. Естественно, что в таких условиях можно было исследовать лишь невесомые количества элемента<sup>3, 4</sup>, что привело, однако, к получению очень ценных сведений о химии полония в водных растворах<sup>5-19</sup>.

В 1942 г. химическая компания Монсанто в Дейтоне (Огайо) приступила к получению больших количеств полония из радиоактивного свинца по методу, разработанному Диллоном<sup>20-23</sup>. С ноября 1943 по май 1945 г. всего было переработано 37 т двуокиси свинца из отходов радиевого производства и при этом было получено ~40 кюри (приблизительно 9 мг) чистого Po<sup>210</sup>.<sup>24-26</sup>

\* Angew. Chem., 71, 269 (1959). Перев. А. А. Позднякова и С. С. Родина, под ред. Ю. А. Золотова. Статья печатается с небольшими сокращениями.

Однако, от этого очень трудоемкого способа снова отказались, когда благодаря пуску реакторов появилась возможность получать большие количества полония по открытой еще в 1935 г. Ферми с сотрудниками<sup>27</sup> реакции:



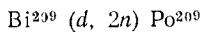
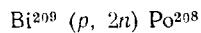
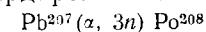
(поперечное сечение захвата  $\text{Bi}^{209}$  нейтронов равно  $0,034 \pm 0,002$  барна<sup>28, 29</sup>). В настоящее время  $\text{Po}^{210}$  продается в граммовых количествах.

ТАБЛИЦА 1

Ядерные свойства изотопов полония<sup>8</sup>

Массовое число	Тип распада	Период полураспада	Энергия частиц, MeV	Энергия $\gamma$ -квантов MeV
200	$\alpha$ , Э3	11 мин.	5,84	—
201	$\alpha$ , Э3	18 мин.	5,70	—
202	$\alpha$ , Э3	52 мин.	5,59	—
203	Э3	47 мин.	?	
204	Э3 (99%) $\alpha$ (~1%)	3,8 час.	5,57	—
205	Э3 (>99%) $\alpha$ (~0,074%)	1,5 час.	5,2	—
206	Э3 (~90%) $\alpha$ (~10%)	9 дн.	5,21; 5,06	0,8
207	Э3 (>99%) $\alpha$ (~10 <sup>-2</sup> %)	5,7 час.	5,1	1,3
208	$\alpha$	2,93 лет	5,108	—
209	Э3 (<10%) (>90%)	>100 лет	4,87	0,1—0,87
210	$\alpha$	138 дн.	5,298	0,08—0,8
211	$\alpha$	0,52 сек.	6,34—7,43	—
211*	$\alpha$	25 сек.	7,14	—
212	$\alpha$	$3,0 \cdot 10^{-7}$ сек.	8,776—10,489	—
213	$\alpha$	$4,2 \cdot 10^{-6}$ сек.	8,34	—
214	$\alpha$	$1,5 \cdot 10^{-4}$ сек.	7,680	—
215	$\alpha$ (>99%)	$1,83 \cdot 10^{-3}$ сек.	7,365	—
216	$\beta^-$ (5 · 10 <sup>-4</sup> %) $\alpha$ (>99%) $\beta^-$ (0,014%)	0,158 сек.	6,774	—
217	$\alpha$	?	6,5	—
218	$\alpha$ (>99%) $\beta^-$ (0,03%)	3,5 мин.	5,998	—

Два других долгоживущих изотопа полония,  $\text{Po}^{208}$  (период полураспада 3 года)<sup>28, 30, 31</sup> и  $\text{Po}^{209}$  (период полураспада  $\approx 100$  лет)<sup>30—32</sup>, получаются посредством облучения  $\text{Bi}^{209}$  протонами<sup>26—28, 30, 33</sup> и дейтронами<sup>26, 30—33</sup> или путем бомбардировки  $\text{Pb}^{207}$   $\alpha$ -частицами:



В этих случаях также удается выделить миллиграммовые количества полония<sup>31, 34</sup>.

Табл. 1 дает представление о ядерных свойствах всех известных в настоящее время изотопов полония. Согласно новым исследованиям вполне вероятно существование еще одного долгоживущего изотопа<sup>35—37</sup>.

## II. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛОНИЯ

## 1. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ ПРИРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Для получения полония из природного материала имеют значение лишь отходы радиевого производства. Для крупного технологического

производства оказывается пригодным следующий процесс, использованный в работе М. Кюри<sup>24, 39</sup> и состоящий из двух стадий:

1. Переработка урановой смоляной руды на уран, радий и свинец, содержащий  $Pb^{210}$ , по методу Похона<sup>40</sup>.

2. Получение полония либо методом «доения» из свинца, содержащего  $Pb^{210}$ , либо посредством извлечения из остатка кремневой кислоты, выпадающей в первой стадии процесса.

Урановая смоляная руда прокаливается в токе воздуха при 600°. При этом улетучиваются сера в виде двуокиси серы, незначительная часть полония, вероятно, в виде  $PoO_2$ , мышьяк в виде  $As_2O_3$  и сурьма в виде  $Sb_2O_3$ . Прокаленный материал обрабатывается  $NaCl$ , чтобы перевести серебро в  $AgCl$ , выщелачивается серной кислотой (1:4) в течение 6 часов, затем прибавляются хлорид бария, нитрат натрия и соляная кислота. При этом уран в виде  $UO_2SO_4$  остается в растворе, радий и свинец выпадают совместно с барием в виде сульфатов, а серебро — в виде  $AgCl$ . Осадок содержит, кроме того, основные количества полония и кремневую кислоту. Отстоявшийся раствор отфильтровывают, и подвергают переработке с целью очистки урана.

Из осадка извлекают серебро посредством  $Na_2S_2O_3$ . Остальная часть осадка, содержащая барий, радий, свинец, кремневую кислоту и полоний, нагревается с  $NaOH$ , при этом в раствор переходят свинец в виде плюмбита натрия, полоний, вероятно, в виде полонита или полоната и кремневая кислота в виде силиката натрия. Радий и барий остаются в виде нерастворимых гидроокисей; после фильтрования их проводится очистка радия. Из раствора плюмбита, образовавшегося при нагревании сульфатного шлама с  $NaOH$ , осаждается двуокись свинца путем пропускания хлора. Полученный осадок, содержащий весь  $Pb^{210}$ , кремневую кислоту и полоний, переводится в раствор при помощи азотной кислоты и перекиси водорода. Кремневая кислота при этом остается в осадке; она содержит основные количества полония, первоначально находившегося в урановой смоляной руде и образовавшегося из  $Pb^{210}$  в процессе химического отделения. Из отстоявшегося раствора свинца, содержащего весь  $Pb^{210}$ , полоний можно выделить на носителе — хлориде висмута — путем прибавления нитрата висмута и хлористого аммония; при дальнейшей переработке осадка полоний можно получить в чистом состоянии. Однако для этого процесса «доения» необходимы исключительно большие количества свинца, если требуется получить весомые количества полония. Так, например, химической компанией Монсанто было получено из остатков урановой смоляной руды в целом ~30 т радиоактивного свинца. В этих 30 т, которые находились в виде нитрата в 107 646 л воды, содержалось 0,88 г (67 кюри)  $Pb^{210}$ , которые за месяц образовывали 10 кюри (~2,5 мг)  $Po^{210}$ . Эти числа позволяют оценить, какие трудности возникают на пути выделения чистого, свободного от носителей, полония.

Из осадка кремневой кислоты, который остается при растворении двуокиси свинца, полученной по методу Похона, полоний можно выделить относительно легко. Остаток несколько раз обрабатывается 3N  $HCl$ ; кремневая кислота, образующая коллоидный раствор, коагулируется при добавлении желатины, а отстоявшийся раствор, который содержит практически весь полоний, отфильтровывается. Чтобы разрушить еще сохранившуюся  $HNO_3$ , к раствору осторожно добавляют формальдегид до исчезновения бурых паров окислов азота, и раствор еще некоторое время нагревают с избытком формальдегида. Путем добавления мелкого порошка висмута находящегося в растворе  $Fe^{3+}$  восстанавливается до  $Fe^{2+}$ ; при этом добавлением твердой углекислоты создают препятствие доступу воздуха. Когда при помощи роданида калия установлено отсутствие  $Fe^{3+}$ , раствор отстаивается и декантируется.

Теперь полоний осаждается посредством добавления металлического

висмута в атмосфере  $\text{CO}_2$ , причем одновременно осаждаются  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Se}$  и другие элементы. Осадок растворяется в царской водке, освобождается от азотной кислоты при помощи формальдегида (см. выше), а селен и теллур осаждаются при пропускании  $\text{SO}_2$ . После фильтрования  $\text{SO}_2$  окисляется азотной кислотой, последняя разрушается формальдегидом, и путем добавления меньших количеств висмута снова выделяется полоний. При этом отделяются также серебро и оставшийся теллур. Осадок вновь растворяется в царской водке, азотная кислота удаляется формальдегидом, и после охлаждения раствора до комнатной температуры теллур и полоний осаждаются вместе с благородными металлами путем добавления раствора хлористого олова<sup>41</sup>. Осадок, который содержит весь полоний, растворяется в царской водке, раствор упаривается досуха, и остаток обрабатывается 300 мл концентрированного раствора аммиака, содержащего  $\sim 10$  г хлористого аммония. При этом полоний и теллур переходят в раствор, вероятно, в виде полонита и теллурита. Путем добавления  $\text{H}_2\text{O}_2$  осаждается двуокись теллура, которая захватывает почти весь полоний. Осадок растворяется в 6N  $\text{HCl}$ , и теллур осаждается путем добавления гидразин-гидрата. В этих условиях полоний остается в растворе и может быть очищен от еще сохранившихся примесей ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Si}$  и  $\text{Bi}$ ) электролитически на платиновом катоде при потенциале 0,0 V по отношению к нормальному каломельному электроду<sup>25</sup>.

Таким образом, видно, что получение полония из природных руд является исключительно трудной задачей. С тех пор как благодаря разработке процессов облучения висмута элемент стал намного более доступен, переработка природных руд с целью получения полония не производится. Однако описанный метод показывает, что полоний вполне можно получать из природных источников в весомых количествах.

## 2. ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛОНИЯ ПУТЕМ ОБЛУЧЕНИЯ ВИСМУТА

На рис. 1 показан рост содержания полония в облученном висмуте в зависимости от продолжительности облучения, причем граничные значения содержания полония даются выражением:

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

где  $F$  — поток нейтронов,  $\sigma$  — поперечное сечение активации нейтронами ( $0,019 \pm 0,002$  барн) для реакции  $\text{Bi}^{209} (n, \gamma) \text{Bi}^{210}$ ,  $N_L$  — число Лошмидта, равное  $6,03 \cdot 10^{23}$  и  $M$  — атомный вес  $\text{Bi}^{209}$ . Так как  $N_L$ ,  $\sigma$  и  $M$  постоянны,  $c_S$  зависит только от потока нейтронов  $F$ . Согласно Мойеру, Гнэджи и Роджерсу<sup>24</sup>, при 25-дневном облучении потоком в  $1,3 \cdot 10^{11}$  нейтронов/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$  образуется  $0,014$  кюри =  $3 \mu\text{g}$   $\text{Po}$  на 1 кг  $\text{Bi}$ <sup>41</sup>. Из рис. 1 даже при грубой оценке видно, что за год получается почти восьмикратное количество, т. е.  $0,112$  кюри =  $24 \mu\text{g}$   $\text{Po}$  на 1 кг  $\text{Bi}$ . Реактор такой мощности, как, например, реактор для испытания материалов в Арко, шт. Айдахо ( $10^{14}$  нейтронов/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ ) производил бы, следовательно, в год из 1 кг  $\text{Bi}$  112 кюри или  $24 \text{ mg}$   $\text{Po}$ .

Из поперечного сечения захвата для реакции  $\text{Bi}^{209} (n, \gamma) \text{Bi}^{210}$  ( $\sigma = 0,034 \pm 0,002$  барн) следует, однако, намного более высокое значение выхода для полония. Меньшее экспериментальное значение связано, по-видимому, с самоэкранированием облученного висмута.

Для практических целей облучение целесообразно проводить на-

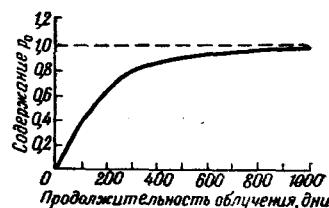


Рис. 1. Содержание полония в облученном висмуте в зависимости от продолжительности облучения. По оси ординат — содержание  $\text{Po}$ , по оси абсцисс — продолжительность облучения в днях

столько долго, чтобы концентрация полония в висмуте достигла почти 50% от равновесной, т. е. в течение промежутка времени, почти равного периоду полураспада (138,5 дней). В качестве исходного материала используют висмут высокой чистоты в виде стержней диаметром ~3,75 см, которые заключают в алюминиевые оболочки. Необходимая чистота висмута такова:  $\text{Bi} > 99,9\%$ ,  $\text{As} < 10^{-5}\%$ ,  $\text{Fe} < 10^{-3}\%$ ,  $\text{Pb} < 10^{-1}\%$ ,  $\text{Sb} < 10^{-5}\%$  и  $\text{Ag} < 10^{-5}\%$ <sup>42</sup>. Кроме стержней иногда применяют висмутовые кирпичи размером 30,5 · 9,5 · 9,5 см<sup>3</sup> и весом 26,3 кг, однако их переработка из-за большого объема и незначительного выхода полония вследствие самопоглощения оказывается невыгодной<sup>43</sup>.

Обращение с облученными стержнями висмута не представляет затруднений пока содержание полония не превышает 10<sup>-5</sup>%. При больших содержаниях полония следует непременно соблюдать меры предосторожности, которые необходимы при работе с  $\alpha$ - и  $\gamma$ -излучателями.

Для определения содержания полония отбирают пробу из висмутового стержня, растворяют ее и измеряют  $\alpha$ -излучение полония<sup>44</sup>. Возможно также оценить его содержание непосредственно по  $\gamma$ -излучению  $\text{Bi}^{210}$ , испускаемому облученным стержнем, в интегрирующей ионизационной камере<sup>45-47</sup> и, наконец, можно применять калориметрические измерения<sup>24</sup>.

### 3. ВЫДЕЛЕНИЕ ПОЛОНИЯ ИЗ ОБЛУЧЕННОГО ВИСМУТА

Для химической переработки необходимо сначала облученный стержень освободить от алюминиевой оболочки. Это можно сделать при помощи специальной машины, в которой алюминиевая оболочка отделяется как колбасная кожица<sup>48</sup>.

Можно также выплавлять висмут из алюминиевой оболочки<sup>49, 50</sup>, что однако, невыгодно, так как часть расплавленного висмута прочно пристает к оболочке. Наконец, алюминиевую оболочку можно растворить в гидроокиси натрия<sup>51</sup> или кислотах<sup>51, 82</sup>.

Переработка облученных стержней висмута возможна мокрым или сухим способами. От мокрых процессов переработки, которые основаны главным образом на классических методах, однако, почти полностью отказались. Наиболее важным процессом сухого разделения полония от висмута является дистилляция, которая легко может быть проведена, как это видно из сравнения кривых упругостей паров обоих металлов (рис. 2).

Однако полное отделение полония из висмута таким путем затруднено. Возможно, что в системе висмут — полоний образуются интерметаллические фазы, которые и ответственны за это. Представляется также не полностью исключенным существование азеотропно кипящей смеси. Дополнительной проблемой при дистилляции полония является агрессивность расплавленного висмута<sup>53, 54</sup>. Поэтому трудно найти подходящий материал для сосуда, в котором можно проводить дистилляцию. Показано, что удобно применять сосуд из легированной стали с присоединенной трубкой, через которую пропускается постоянный ток инертного газа, чаще всего гелия. Детальное описание аппарата для дистилляции приведено в работе<sup>54a</sup>.

Для выделения при помощи этого прибора полония из облученного висмута, последний расплавляют в тигле, который затем ввинчивают

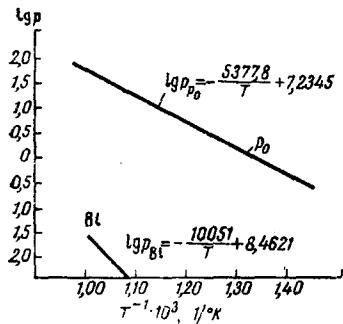


Рис. 2. Давление паров Po и Bi

полония от висмута является дистилляция, которая легко может быть проведена, как это видно из сравнения кривых упругостей паров обоих металлов (рис. 2).

Однако полное отделение полония из висмута таким путем затруднено. Возможно, что в системе висмут — полоний образуются интерметаллические фазы, которые и ответственны за это. Представляется также не полностью исключенным существование азеотропно кипящей смеси. Дополнительной проблемой при дистилляции полония является агрессивность расплавленного висмута<sup>53, 54</sup>. Поэтому трудно найти подходящий материал для сосуда, в котором можно проводить дистилляцию. Показано, что удобно применять сосуд из легированной стали с присоединенной трубкой, через которую пропускается постоянный ток инертного газа, чаще всего гелия. Детальное описание аппарата для дистилляции приведено в работе<sup>54a</sup>.

Для выделения при помощи этого прибора полония из облученного висмута, последний расплавляют в тигле, который затем ввинчивают

на загрузочный штуцер дистилляционного аппарата. Под умеренным давлением газа расплавленный висмут, содержащий полоний, подается в дистилляционную колбу. После создания в аппарате вакуума через расплавленный металл пропускают гелий, при этом полоний вместе с небольшим количеством висмута улетучивается и конденсируется в холодильнике. Дистилляцию повторяют несколько раз, но уже без пропускания гелия. Однако получаемый таким образом полоний все еще загрязнен висмутом, правда, незначительно, так что дальнейшая очистка может быть завершена при помощи химических методов.

### III. СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛОНИЯ

Полоний серебристо-белый, блестящий металл, который вследствие высокой радиоактивности дает в темноте светло-голубое свечение.

#### 1. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Полоний встречается в двух аллотропических модификациях.  $\alpha$ -Модификация, существующая при комнатной температуре, кристаллизуется в кубической системе (пространственная группа  $O_h^{11}$ ) с постоянной решетки  $a=3,345 \pm 0,02$  Å.  $\beta$ -Модификация, устойчивая при более высокой температуре, кристаллизуется в пространственной группе  $D_{3d}$  в ромбическая системе с постоянной решетки  $a=3,359 \pm 0,02$  Å и углом  $\alpha=98^{\circ}13' \pm 3'$ . Значения параметров решетки определены Гудом<sup>55</sup> по асимметрическому методу Штрауманиса. Бимер и Максвелл<sup>56</sup> нашли посредством дифракции электронов для  $\alpha$ -полония и  $a=3,345$  Å, для  $\beta$ -полония  $a=3,359$  Å и  $\alpha=89^{\circ}13'$ . Из этих данных они рассчитали для "чаметра атома металлического полония значение 3,288 Å. Гуд<sup>57</sup> нашел для него значение 3,38 Å.

Рентгенографическая плотность  $\alpha$ -полония составляет  $9,196 \pm 0,06$  г/см<sup>3</sup>, для  $\beta$ -полония  $9,398 \pm 0,06$  г/см<sup>3</sup>. Броди<sup>58</sup> посредством прямого измерения плотности нашел значения  $9,34 \pm 0,14$ ;  $9,34 \pm 0,21$  и  $9,20 \pm 0,17$  г/см<sup>3</sup>. Так как эти значения были получены при  $75^{\circ}$ , полоний должен при этом существовать в  $\beta$ -модификации. Однако нижнее значение плотности, равное 9,20, по-видимому, показывает, что в этом случае  $\alpha$ -полоний еще существует при высокой температуре. Первое экспериментальное определение плотности полония проведено Максвеллом<sup>59</sup>, который нашел значение  $9,4 \pm 0,5$  г/см<sup>3</sup>. Из рентгеновских данных Бимером и Максвеллом<sup>60</sup> было вычислено значение 9,32 г/см<sup>3</sup>.

Температура превращения модификаций  $\alpha$ -Po $\rightarrow$  $\beta$ -Po и  $\beta$ -Po $\rightarrow$  $\alpha$ -Po являлась предметом очень тщательного рентгенографического исследования Гуда<sup>61</sup>. Было найдено, что температура перехода  $\alpha$ -Po в  $\beta$ -Po равна  $54,0 \pm 1,5^{\circ}$ , температуре перехода  $\beta$ -Po в  $\alpha$ -Po —  $18 \pm 1,5^{\circ}$ , т. е. средняя температура перехода составляет  $36^{\circ}$ . Без сомнения, это значение весьма сомнительно, что связано со следующими причинами:

- 1) адиабатическое саморазогревание препарата полония при  $\alpha$ -распаде, которое вносит неточность в определение температуры;
- 2) существование  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций в пограничной области температур;
- 3) эффект гистерезиса, обусловленный определением температуры при помощи термоэлемента, припаянного к обратной стороне пластиинки, на которой находится полоний.

#### 2. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Температура плавления полония, впервые определенная Максвеллом<sup>59</sup>, находится в интервале  $246$ — $254^{\circ}$ . Джой<sup>62</sup> посредством прямого микроскопического наблюдения на нагревательном столике Коффлершена определил ее равной  $252 \pm 2^{\circ}$ . Другое значение  $(262 \pm 5^{\circ})$  найдено Дэви-

сом<sup>63</sup>. Давление пара и температура кипения полония определены Бруксом<sup>64</sup>. Давление пара определено при помощи оригинального прибора, описанного в работе<sup>64</sup>.

Зависимость давления пара от температуры, которая изучена Бруксом в интервале температур от 438 до 745°, можно представить в виде следующего уравнения:

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

причем путем экстраполяции из него можно получить температуру кипения, равную  $962,04 \pm 1,93$ °. Для теплоты испарения получено значение  $\Delta H_v = 24597 \pm 31$  кал/моль.

Линейный коэффициент расширения  $\alpha$ -полония определен Броклехэрстом и Вассамиллетом<sup>65</sup> рентгенографически; он оказался равным  $(22,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$  см/град. Гуд<sup>66</sup> нашел в интервале температур между  $-196$  и  $+30$ ° среднее значение этого коэффициента, равное  $(23,5 \pm 2) \cdot 10^{-8}$  см/град. Бимер и Максвелл<sup>66</sup> нашли для  $\beta$ -полония значение  $(50 \pm 25) \cdot 10^{-6}$  см/град.

Большое расхождение между отдельными значениями можно объяснить тем, что вследствие постоянного адиабатического самонагревания, связанного с высокой  $\alpha$ -активностью препарата полония, исключительно трудно точно определить его температуру. Несомненно, что при использовании долгоживущего изотопа  $\text{Po}^{209}$  можно существенно уточнить эти величины.

### 3. КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Коэффициенты диффузии полония в алюминии, нержавеющей стали Армко-18-8 и висмуте измерены при помощи авторадиографического метода Фостером и Айлисом<sup>67</sup>. Они нашли их в алюминии равными  $3 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/сек при комнатной температуре,  $5 \cdot 10^{-22}$  см<sup>2</sup>/сек при 500°; в стали —  $1 \cdot 10^{-22}$  см<sup>2</sup>/сек при 300°;  $5 \cdot 10^{-22}$  см<sup>2</sup>/сек при 750°; в висмуте —  $5 \cdot 10^{-22}$  см<sup>2</sup>/сек при 150° и  $5 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/сек при 200°. Какое влияние оказывает на порядок этих величин образование полонидов, сказать в настоящее время нельзя.

Удельное электрическое сопротивление полония впервые определено Максвеллом<sup>59</sup> равным  $42 \pm 10 \mu\Omega \cdot \text{см}$  для  $\alpha$ -полония и  $44 \pm 10 \mu\Omega \cdot \text{см}$  для  $\beta$ -полония. Значения отнесены к температуре 0°. Они существенно занижены по сравнению с позднее определенными Мэнрингом и Уэймейром<sup>68</sup> ( $95,5 \mu\Omega \cdot \text{см}$ ) и Мэнрингом<sup>69</sup> ( $140 \pm 10 \mu\Omega \cdot \text{см}$ , для  $\alpha$ -полония 20°).

Максвелл<sup>59</sup> определил температурные коэффициенты электрического сопротивления; они равны 0,0046° для  $\alpha$ -полония и 0,0070° для  $\beta$ -полония. Мэнринг<sup>69</sup> в интервале температур от  $-56$  до  $+68$ ° нашел в хорошем согласии с этими данными значение температурного коэффициента для  $\alpha$ -полония 0,00421°.

Мэнринг и Уэймейр<sup>68</sup> смогли установить для напряжения Холла верхнюю границу в 0,03 mV, которая означает, что на каждые 10 атомов полония имеется один проводящий. Однако это значение не всегда верно, так как высокая  $\alpha$ -активность полония создает ток в кристаллической решетке и тем самым производит дополнительные проводящие частицы.

## IV. СПЕКТРАЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 1. РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ

Рентгеновский спектр полония впервые был исследован Хулубеем, Кошуа и Котеле<sup>70</sup>, а также Зигбаном и Фриманом<sup>71</sup>, которые, однако, смогли идентифицировать только некоторые линии  $L$ -серии. Пиду, Бэрк-сарту, Стэнифорту и Фоблу<sup>72</sup> удалось получить полный рентгеновский спектр полония. Схема термов представлена на рис. 3. В табл. 2

помещены значения длин волн  $K$ - и  $L$ -серий; они сравниваются с длинами воли, вычисленными по закону Мозли и со значениями, найденными Хулубеем с сотрудниками<sup>70</sup>.

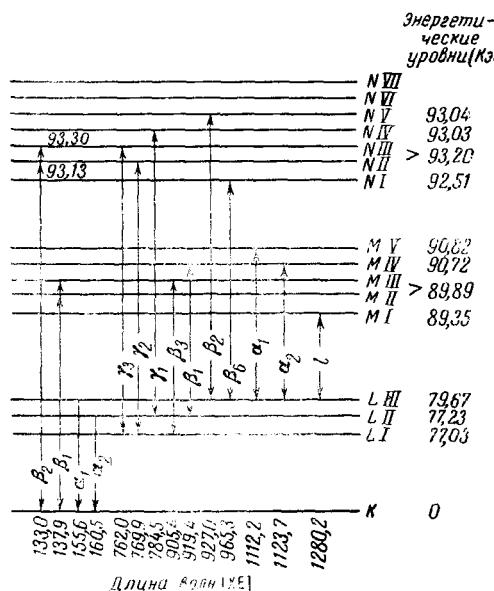


Рис. 3. Схема термов  $K$ -и  $L$ -спектров полония<sup>72</sup>.

#### ТАБЛИЦА 2

##### $K$ -и $L$ -серии рентгеновского спектра полония

Серии и линии	Экспериментальные значения <sup>72</sup> (ХЕ)	Теоретические (ХЕ)	Ранние измерения <sup>70</sup> (ХЕ)
$K$ -серия			
$K_{\alpha 1}$	$155,6 \pm 0,2$	156,12	
$K_{\alpha 2}$	$160,5 \pm 0,3$	160,89	
$K_{\beta 1}$	$137,9 \pm 0,3$	138,28	
$K_{\beta 2}$	$133,0 \pm 0,5$	134,04	
$L$ -серия			
$L$ -уровень	$1280,2 \pm 0,4$	1111,59	1111,52
$L_{\alpha 1}$	$1112,2 \pm 4$	1123,10	1123,29
$L_{\alpha 2}$	$1123,7 \pm 4$	919,79	919,89
$L_{\beta 1}$	$919,4 \pm 0,7$	927,31	227,44
$L_{\beta 2}$	$927,0 \pm 1,7$		
$L_{\beta 3}$	905,4		
$L_{\beta 6}$	965,3		
$L_{\gamma 1}$	$784,5 \pm 0,1$	785,52	785,86
$L_{\gamma 2}$	769,9		
$L_{\gamma 3}$	762,0		

#### 2. ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ

Оптический спектр полония был измерен первоначально Кюри и Дебьерном<sup>2</sup>. Они установили для него линии при 4170,5; 4642,0; 3919,6 и 3652,1 Å. Еще одну искровую линию нашел Чапек<sup>73</sup> при 2450,0 Å. Карлик и Питтерсон<sup>74</sup> наблюдали в газовом разряде в присутствии водорода, гелия и неона две линии 2450,0 и 2558,1 Å, при помощи которых можно было однозначно установить спектр полония. Подобное

исследование рентгеновского спектра проводилось Стэнфортом, Бисекером и Икономайдисом<sup>75</sup>. Наиболее обстоятельная работа по спектру полония проведена, вероятно, Чарлсом, Хантом, Пишом и Тимма<sup>76</sup>, которые нашли в безэлектронном разряде в целом 147 линий между 1920 и 9375 Å. Еще 13 линий содержат спектры искровых разрядов. Анализ термов для самого низкого уровня в атоме полония дал конфигурацию  $6s^26p^4$ .

Хант и Пиш<sup>76</sup> практически применили оптические спектры для анализа содержания изотопов в смеси  $\text{Po}^{203}$  и  $\text{Po}^{209}$ . Для возбуждения спектра служила безэлектронная разрядная трубка. Измерен край полосы молекулярных спектров  $(\text{Po}^{208})_2$  и  $(\text{Po}^{208}\text{Po}^{209})$ . Точность такого анализа без использования стандартов составляет приблизительно  $\pm 20\%$ .

#### V. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛОНИЯ

По химическим свойствам полоний подобен теллуру. В своих соединениях полоний преимущественно 2- и 4-валентен; существование валентности 6 установлено еще неточно; трехвалентные соединения, вероятно, не существуют. Ниже дается обзор полученных до настоящего времени соединений полония.

##### 1. ГИДРИДЫ ПОЛОНИЯ

В соответствии с положением в VI группе периодической системы Д. И. Менделеева, полоний должен образовывать водородные соединения типа  $\text{PoH}_2$ . Еще в 1922 г. Панет с сотрудниками<sup>78-80</sup> показали, что при действии 0,2 N HCl на магниевую фольгу, на которой в невесомых количествах был осажден полоний, образовывался летучий гидрид полония, который мог удаляться из раствора током азота, водорода или кислорода. По данным Панета, Иоханнсена и Маттиса<sup>81</sup> гидрид образуется с выходом 0,2%, если прибавляется порошок магния к кислотному раствору, содержащему полоний в следовых количествах; с еще меньшим выходом он образуется при действии кислоты на цинк, содержащий на поверхности невесомые количества полония. Можно получить гидрид полония при помощи электролиза (220 V) раствора 0,2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с катодом, покрытым полонием<sup>80, 82, 83</sup>. Путем совместного нагревания элементов получить гидрид полония не удается<sup>84</sup>. Согласно Панету с сотрудниками<sup>78, 79</sup> можно сконденсировать  $\text{PoH}_2$  при  $-84^\circ$ , однако, при этом гидрид, вероятно, быстро разлагается. Осушители ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) также, по-видимому, разлагают его.

Физические константы, полученные в исследованиях Панета, следующие: т. пл.  $\approx -36^\circ$ , т. кип.  $\approx +37^\circ$ ,  $\Delta H_v = 6,19$  ккал/моль, постоянная Траутона  $\frac{L_s}{T_b} = 20,06$ .

##### 2. ГАЛОГЕНИДЫ ПОЛОНИЯ

a. *Фториды полония.* В опытах по получению фторида полония нет недостатка, но тем не менее теплота образования летучего  $\text{PoF}_6$ , равная 300 ккал/моль, была получена из термодинамических данных путем экстраполяции. Лейтц и Коултер<sup>85</sup> пробовали получить его двумя методами: 1) фторированием полония, осажденного на золотой или платиновой фольге при температуре от 25 до  $700^\circ$  и 2) фторированием смеси из полония и больших количеств селена или теллура. Однако ни в одном случае появления летучего фторида полония не наблюдалось. Вермани<sup>86</sup> нашел, что полоний легко растворим в HF и что растворы, содержащие 2 кюри Ро на 1 мл 1N HF, являются еще ненасыщенными. Это указывает на то, что в водных растворах существует, по меньшей

мере, фторид полония или фторополониевая кислота. Представляется целесообразным снова изучить возможность получения гексафторида полония современными методами, подобными методам, оправдавшим себя при получении гексафторида плутония<sup>87-89</sup> и гексафторида платины<sup>90</sup>.

6. *Хлориды полония*. Джой<sup>91</sup>, а также Ла Шапелле с сотрудниками<sup>92</sup> впервые получили хлорид полония путем прямого синтеза из элементов при давлении хлора в 1 атм и 125—200°. При этом получается смесь  $\text{PoCl}_2$  и  $\text{PoCl}_4$ . Путем изменения парциального давления хлора и температуры можно так сдвигать равновесие, что можно будет получать главным образом либо красно-рубиновый  $\text{PoCl}_2$  (низкие давления и температура), либо лимонно-желтый  $\text{PoCl}_4$  (высокие давления и температура).  $\text{PoCl}_2$  более летуч, чем  $\text{PoCl}_4$ , поэтому можно их разделять друг от друга путем возгонки.

Дихлорид полония кристаллизуется в орторомбической кристаллической решетке и имеет в макроскопическом кристалле угол (Zonenwinkel) 77° и 141°. Бэгналл с сотрудниками<sup>93</sup> нашли параметры решетки равными  $a=3,66$ ;  $b=4,34$ ,  $c=4,49$ ; Джой<sup>91, 94</sup> дает большие значения для этих величин:  $a=4,33$ ,  $b=8,94$ ,  $c=7,29$   $kX$ .  $\text{PoCl}_2$  плавится при 355° и возгоняется при 190°. Кроме получения непосредственно из элементов, его можно получить путем термического разложения тетрахлорида в вакууме<sup>84, 93, 94</sup> при 200°, путем восстановления тетрахлорида водородом при 200°<sup>84, 94</sup>,  $\text{SO}_2$  или гидразином на холода,  $\text{As}_2\text{O}_3$  при нагревании и  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{CO}$  при 150°<sup>93</sup>. Гидроксиламин и щавелевая кислота при температуре кипения не восстанавливают тетрахлорид. При длительном нагревании в токе  $\text{H}_2$ <sup>84, 94</sup> или  $\text{H}_2\text{S}$ <sup>93</sup> дихлорид восстанавливается до металла. В разбавленной соляной кислоте  $\text{PoCl}_2$  растворяется, образуя раствор розового цвета, в котором  $\text{Po}^{2+}$  в течение нескольких минут окисляется до  $\text{Po}^{4+}$  под действием сильного *α*-излучения.  $\text{H}_2\text{O}_2$  и хлорная вода мгновенно окисляют  $\text{Po}^{2+}$  до  $\text{Po}^{4+}$ . В 0,1  $N$  азотной кислоте  $\text{PoCl}_2$  растворяется, образуя темно-красный раствор, который разлагается с выделением белого хлопьевидного осадка неизвестного состава. Дихлорид и тетрахлорид реагируют с аммиаком при 200°, образуя соединения коричневого цвета, которые, по данным рентгеновского анализа, оказываются идентичными. Возможно, что речь идет об аммиакате  $\text{PoCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Тетрахлорид полония плавится в атмосфере хлора при 300° и превращается в соломенно-желтую жидкость<sup>93, 94</sup>. При 350° жидкость становится красноватой. Она кипит при 390° с образованием пурпурно-коричневого пара, который выше 500° становится зелено-голубым. Изменение окраски основано, вероятно, на термическом разложении, причем образуются еще точно не идентифицированные галогениды полония более низкой валентности. Возможно также, что изменение окраски связано со степенью диссоциации тетрахлорида.

$\text{PoCl}_4$  кристаллизуется в моноклинной или триклинной системах; его кристаллическую структуру до сих пор еще не определили. Соединение можно получить из элементов растворением металлического полония в  $\text{HCl}$ <sup>84, 93, 24</sup>, а также путем нагревания двуокиси полония в парах  $\text{CCl}_4$  до 200°<sup>84, 94</sup>, в токе сухого газообразного хлористого водорода, в парах  $\text{SOCl}_2$  или при нагревании с  $\text{PCl}_5$ <sup>23</sup>.  $\text{PoCl}_4$  гигроскопичен, подобно  $\text{TeCl}_4$ , и быстро гидролизуется во влажном, свободном от галогенов, воздухе, превращаясь в белое вещество неопределенного состава<sup>94</sup>. Возможно, что образуется основной хлорид или гидратированная окись<sup>93</sup>. Подобный же продукт получается при гидролизе в кипящей воде.

$\text{PoCl}_4$  растворяется в  $\text{HCl}$ ,  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , гидролизуясь при этом; умеренно растворяется в этиловом спирте, ацетоне и некоторых других кетонах. При действии на  $\text{PoCl}_4$  0,1  $N$   $\text{HNO}_3$  он разлагается, образуя белое, свободное от хлора, вещество, которое представляет собой, по-видимому, основной нитрат. При нагревании на воздухе или в атмосфере

кислорода до 300°, а также при долгом стоянии в атмосфере сухого кислорода <sup>93</sup> образуется двуокись полония. Растворы тетрахлорида имеют светло-голубой цвет, особенно солянокислые растворы, в которых существует кислота  $H_2PoCl_6$ . Старицкий <sup>95</sup> смог выделить из таких растворов путем добавления хлоридов цезия, рубидия, калия, аммония или тетраметиламмония соответствующие соли гексахлорполониевой кислоты. Эти соли кристаллизуются в кубической, объемноцентрированной системе, имеют желто-зеленый цвет и изоморфны аналогичным гексахлортеллуратам и гексахлорплатинатам.  $Cs_2PoCl_6$ , кристаллизующийся в гранецентрированной системе с  $a=10,59 \text{ \AA}$ , обладает плотностью 3,82  $\text{г/см}^3$  и имеет показатель преломления 1,86.  $(NH_4)_2PoCl_6$  кристаллизуется в той же системе с  $a=10,33 \text{ \AA}$  и имеет плотность 2,76  $\text{г/см}^3$ .  $[(CH_3)_4N]PoCl_6$  (также кубическая гранецентрированная система) имеет показатель преломления 1,618. В течение нескольких минут, благодаря действию излучения, кристаллическая решетка становится оптически неоднородной, причем наблюдается усиление окраски. Это явление было установлено также и у других галогенидов полония. Внешняя макроскопическая форма получается при этом псевдоаморфной, в то время как у свежеприготовленных кристаллов, согласно точной рентгенограмме, в течение короткого времени происходит перегруппировка.

в. *Бромиды полония* <sup>96</sup>. Дибромид полония — пурпурно-коричневое вещество, которое возгоняется при давлении 0,03  $\text{мм}$  рт. ст. и 110°, легко разлагаясь при этом. При плавлении в атмосфере азота в заплавленной трубке при 270—280° бромид диспропорционирует.

$PoBr_2$  можно получить из  $PoBr_4$  путем термического разложения при 200° или восстановлением сероводородом на холода. Сернистый газ частично восстанавливает твердый дибромид при нагревании. Растворы  $PoBr_2$  можно получать путем восстановления растворов  $PoBr_4$  гидразином на холода. В отличие от хлоридов самоокисления в  $Po^{4+}$  не наблюдается. В бромистом водороде и ряде кетонов  $PoBr_2$  растворим с образованием пурпурно окрашенных растворов, которые быстро окисляются до  $Po^{4+}$ . Твердая соль восстанавливается аммиаком до металла без образования промежуточных диаммиакатов. Кристаллическая структура дибромида еще не известна.

Тетрабромид полония впервые описан Джойем <sup>97-99</sup> и позже Бэгнallом <sup>96</sup>. Он получается непосредственно из элементов при давлении 200  $\text{мм}$  и 250° путем нагревания металла в токе сухих, нагретых до 250° паров брома, а также при растворении металлического полония или  $PoO_2$  в  $HBr$  и испарении раствора досуха или путем нагревания двуокиси полония с сухим  $HBr$ . На холода металлический полоний реагирует с бромом очень слабо. Тетрахлорид полония растворяется в разбавленной  $HBr$ , причем 10<sup>-3</sup>  $M$  растворы имеют оранжево-красную окраску, а 0,025  $M$  раствор карминово-красную. В этих растворах часто содержится кислота  $H_2PoBr_6$ . Добавление бромида цезия приводит к выделению кирпично-красного  $Cs_2PoBr_6$ . При охлаждении раствора  $PoBr_4$  в разбавленной  $HBr$  до —30° осаждается черно-коричневый осадок, который, вероятно, состоит из свободной кислоты  $H_2PoBr_6$ , при нагревании до комнатной температуры он опять переходит в раствор. Гидролиз  $PoBr_4$  подобен гидролизу тетрахлорида. Тетрабромид растворяется в тех же самых растворителях, но нерастворим в бензоле, хлороформе и четыреххлористом углероде. Он реагирует с аммиаком, образуя при комнатной температуре желтый аммиакат, который при стоянии разлагается, переходя в смесь  $PoBr_2$  и металлического полония. При определенных условиях возникает также летучий бесцветный аммиакат <sup>93</sup>. При 100° под действием аммиака образуется  $(NH_4)_2PoBr_6$  красно-оранжевого цвета, изоморфный с солями цезия. Если его нагревать в заплавленной трубке, он окрашивается в черный цвет и взрывается. Возможно, что при этом образуется взрывчатый нитрид.

$\text{PoBr}_4$  кристаллизуется в кубической гранецентрированной системе с постоянной решетки, равной  $5,60 \text{ kX}$ . Элементарная ячейка содержит лишь одну молекулу  $\text{PoBr}_4$ , и не допускается, чтобы значение постоянной решетки удваивалось. Гексабромполонат цезия кристаллизуется в кубической гранецентрированной системе с  $a = 10,99 \text{ kX}$  и вычисленной плотностью  $4,75 \text{ g/cm}^3$ ; аммонийная соль имеет постоянную решетку  $a = 10,82 \text{ kX}$ , вычисленная плотность составляет  $3,78 \text{ g/cm}^3$ .

При действии элементарного брома на дихлорид полония образуется красноватый  $\text{PoCl}_2\text{Br}_2$ .

г. *Йодиды полония*. Первые опыты по получению соединений из полония и йода были проведены Марчи с сотрудниками<sup>100</sup>, которым, однако, не удалось получить стехиометрически определенные соединения. В настоящее время известен тетрайодид  $\text{PoJ}_4$  и гексайодополонат (IV).

Тетрайодид полония<sup>101</sup> — черное летучее соединение, которое возгоняется в токе азота при  $200^\circ$ , частично разлагаясь до металла. Его можно получить из элементов при нагревании до  $40^\circ$  и давлении 1  $\text{мм}$ , при действии на окись или гидроокись полония 0,1  $N$  раствором НJ, а также путем добавления 0,1  $N$  НJ к раствору  $\text{PoCl}_4$  в разбавленной НCl. В виде черного возгона он получается при нагревании окиси полония с сухим НJ до  $\sim 200^\circ$ , соединение черного цвета образуется на холода. Металлический полоний не реагирует с йодом, растворенным в  $\text{CCl}_4$ , однако он образует соединение неопределенного состава, если находится в бензольном растворе йода.

Тетрайодид полония растворяется в ацетоне и этиловом спирте (1 г  $\text{PoJ}_4$  в 1 л), однако нерастворим в 2N HCl, I и 2N  $\text{HNO}_3$ , уксусной кислоте, хлороформе, четыреххлористом углероде, диэтиловом и дибутиловом эфирах. При стоянии в воде он медленно гидролизуется с образованием белого, не вполне определенного вещества, которое при стоянии становится бурым. При действии хлора, горячей концентрированной  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOCl}$  или подкисленного раствора нитрита натрия, а также под действием концентрированной KOH он разлагается. Растворимость в НJ исследована Бэгналлом с сотрудниками<sup>101</sup>. Константа равновесия реакции  $\text{PoJ}_4 + 2\text{J}^- \rightleftharpoons \text{PoJ}_6^{2-}$  равна  $(5,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$  при  $22^\circ$ .

При низких концентрациях НJ ( $< 0,02N$ ) по реакции  $\text{PoJ}_4 + \text{J}^- \rightarrow \text{PoJ}_5^-$  может образоваться ион пентайодополоната. Константа равновесия для этой реакции приблизительно равна  $6,7 \cdot 10^{-5}$  при  $22^\circ$ . Растворы  $\text{H}_2\text{PoJ}_6$  в НJ окрашены в зеленый цвет при  $0^\circ$ , а при  $20^\circ$  становятся красно-коричневыми. Тетрайодид полония может восстанавливаться до металла путем нагревания в токе  $\text{H}_2\text{S}$  и не реагирует с газообразным аммиаком. Его суспензия в 0,1  $N$  НJ не восстанавливается гидразином или  $\text{SO}_2$  даже при кипячении; реакция также не происходит при добавлении водного раствора йодистоводородной кислоты или йодистого калия к раствору  $\text{PoCl}_2$  в разбавленной НCl. Следовательно, не имеется никаких признаков существования  $\text{PoJ}_2$  (см. Бэгнолла<sup>101</sup>).

Смешанием  $\text{CsJ}$  с  $\text{PoJ}_4$  в 2N НJ получают гексайодополонат (IV) цезия  $\text{Cs}_2\text{PoJ}_6$ <sup>101, 102</sup>, который кристаллизуется в кубической гранецентрированной системе с  $a = 1,77 \text{ kX}$  и изоморfen с  $\text{Cs}_2\text{TeJ}_6$ . При нагревании в вакууме он разлагается до  $\text{CsJ}$  и  $\text{PoJ}_4$ .  $\text{PoJ}_4$  растворяется в водном растворе KJ с образованием красной окраски; предполагается, что при этом возникает гексайодополонат (IV) калия, который пока не был выделен в чистом состоянии.

### 3. ХАЛЬКОГЕНИДЫ ПОЛОНИЯ

а. *Окислы*. Монокисль полония изучена недостаточно. Однако, вероятно, она является твердым соединением черного цвета, которое в виде  $\text{PoO}$  получается при разложении  $\text{PoSO}_3$  и  $\text{PoSeO}_3$ <sup>103</sup>. Двуокисль — единственный, хорошо охарактеризованный окисел полония.

Она образуется из элементов при  $250^\circ$ ; ее состав можно точно установить путем термического разложения. Впервые она была получена Мартином<sup>104</sup>, позднее Моултоном и Фэрром<sup>105</sup> и Бэгналлом<sup>106</sup>. Двуокись полония существует в двух кристаллических модификациях<sup>104, 106</sup>: тетрагональной, окрашенной в красный цвет, и кубической гранецентрированной, окрашенной в желтый цвет. Последняя существует при низких температурах, причем превращение фаз обратимо. Кубическая гранецентрированная модификация кристаллизуется по типу  $\text{UO}_2$  с переменным содержанием кислорода, причем постоянные решетки изменяются от 5,626 до 5,687  $kX$ <sup>106</sup>. Плотность по Бэгналлу<sup>106</sup> равна  $8,96 \text{ г}/\text{см}^3$ , но Мартину<sup>104</sup> —  $9,18 \text{ г}/\text{см}^3$ . Тетрагональная модификация кристаллизуется с  $a=5,44 \text{ kX}$  и  $c=8,34 \text{ kX}$ .

Двуокись полония при нагревании приобретает шоколадно-коричневый цвет. При  $885^\circ$  она возгоняется, при  $500^\circ$  в вакууме разлагается на элементы<sup>106</sup>, при  $200^\circ$  восстанавливается в токе водорода до металла<sup>105</sup>. Ее теплота образования по Бруэру<sup>107</sup> приблизительно равна 30  $\text{кал}/\text{моль}$ .

Трехокись полония. Хевеши и Панетом<sup>102, 108, 109</sup>, вероятно, был выделен  $\text{PoO}_3$  при анодном окислении раствора, содержащего невесовые количества полония.

б. *Сульфиды*. Уже в первых работах по химии полония<sup>1, 2</sup> П. и М. Кюри описано, что этот элемент при аналитическом процессе разделения попадет в сероводородную группу и, следовательно, должен образовывать сульфид. В настоящее время  $\text{PoS}$  получают в виде черного осадка путем пропускания  $\text{H}_2\text{S}$  в раствор  $\text{PoCl}_2$  или  $\text{PoCl}_4$ . В сильно-кислых растворах (6*N*  $\text{HCl}$ ) идет восстановление  $\text{Po}^{4+} \rightarrow \text{Po}^{2+}$ .  $\text{PoS}$  растворим в концентрированной  $\text{HCl}$  и нерастворим в этиловом спирте, ацетоне, толуоле. Он разлагается при действии брома,  $\text{NaOCl}$  и царской водки. В противоположность ранним данным, он нерастворим в  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (растворимость равна  $5,5 \cdot 10^{-29}$ <sup>110</sup>).

$\text{PoS}$  разлагается на элементы при  $275^\circ$  и давлении  $5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$  Остатком всегда является  $\text{PbS}$ , который возникает при распаде  $\text{Po} \rightarrow \text{Pb}$ <sup>110</sup>.

#### 4. ПОЛОНИДЫ

Исследования в этой области проводил прежде всего Гуд<sup>57</sup>, а также Виттеман, Джиорджи и Вир<sup>111</sup>. Препараторные методы этих авторов пригодились при получении двойных соединений полония. Исходным материалом является полоний, нанесенный на платиновую сетку. Он дистиллируется в кварцевом капилляре при прокаливании обоих металлов.

*Полонид цинка*  $\text{ZnPo}$  впервые получил в 1947 г. Фаубле<sup>112</sup>. Он кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке по типу  $\text{ZnS}$  с  $a=6,28 \pm 0,02 \text{ \AA}$  и  $\rho=7,93 \text{ г}/\text{см}^3$ . В вакууме при  $400^\circ$  он летуч.

*Полонид свинца*  $\text{PbPo}$  всегда находится в препаратах полония, так как при  $\alpha$ -распаде полония возникает свинец. Виттеман с сотрудниками<sup>111</sup> получал его в виде черного кристаллического вещества при 3-часовом нагревании свинца в парах полония до  $350^\circ$ .  $\text{PbPo}$  кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке типа  $\text{NaCl}$  с  $a_0=6,60 \text{ \AA}$  и  $\rho=9,64 \text{ г}/\text{см}^3$ <sup>111, 113-117</sup>. Его рентгеновские линии могут наблюдаться в свежеприготовленном металлическом полонии уже через 3 дня после его приготовления. При температуре  $\sim 600^\circ$  он разлагается.

*Полонид натрия*  $\text{Na}_2\text{Po}$ . В старых препаратах полония, которые распались приблизительно на 32% по сравнению с первоначальным содержанием, наблюдались рентгеновские линии, которые соответствуют кубической гранецентрированной структуре типа  $\text{CaF}_2$  с  $a_0=7,473 \pm 0,04 \text{ \AA}$  и были приписаны  $\text{Na}_2\text{Po}$ . Вероятно, он образуется за счет натрия пирекс-капилляра, в котором был расплавлен препарат. Вычис-

ленные параметры решетки очень хорошо совпадают с параметрами обычных халькогенидов натрия. Плотность  $\text{Na}_2\text{Po}$  определена равной  $4,08 \text{ г/см}^3$ .

**Полонид платины**  $\text{PtPo}_2$ . Мартин<sup>118</sup> в 1949 г. получил соединение из платины и полония гексагональной структуры, по-видимому, типа  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ <sup>119</sup> с  $a_0 = 4,104 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ;  $c = 1,336 \text{ \AA}$ ;  $\rho = 12,47 \text{ г/см}^3$ . Формула  $\text{PtPo}_2$  аналогична формулам сульфида, селенида и теллурида.  $\text{PtPo}_2$  разлагается в интервале температур между 450 и  $600^\circ$ .

**Полонид никеля**  $\text{NiPo}$  был получен Мартином и Ленцом<sup>120</sup>. Виттеман с сотрудниками получили его путем нагревания никеля в парах полония до  $300$ — $800^\circ$  в виде металлического, черно-блестящего слоя с  $F = 625 \pm \pm 15^\circ$ . Он имеет гексагональную структуру ( $a_0 = 3,973 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $c = 1,425 \text{ \AA}$ ;  $\rho = 11,53 \text{ г/см}^3$ ). Формула  $\text{NiPo}$  аналогична формуле сульфида, полонида и теллурида.

**Полонид серебра**  $\text{Ag}_2\text{Po}$  (?) впервые получен в 1950 г. и исследован рентгенографически<sup>119</sup>. Он кристаллизуется в орторомбической системе с  $a_0 = 1,327 \text{ \AA}$ ,  $c = 1,404 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,565 \pm 0,008 \text{ \AA}$ . Возможно, что, кроме ромбической, он образует еще моноклинную форму. Соединение распадается на элементы при  $559^\circ$ .

**Полонид висмута.** При реакции между металлическими висмутом и полонием образуется ромбоэдрическая структура с  $a_0 = 4,456$ — $4,503 \text{ \AA}$  и  $c = 1,325$ — $1,391 \text{ \AA}$ , а также кубическая гранецентрированная структура с  $a = 3,602 \pm 0,008$ <sup>57</sup>. Обе структуры приписываются  $\text{Bi-Po}$  фазе, однако до сих пор о ней нет вполне определенных данных. Система  $\text{Bi-Po}$  имеет значение при получении полония путем дистилляции из облученного висмута.

**Полонид тантала, полонид молибдена, полонид вольфрама, полонид золота.** Виттеман с сотрудниками<sup>111, 112</sup> выдерживали металлы в течение 5—8 дней в парах полония, однако ни в одном из случаев реакция не наблюдалась.

**Полонид бериллия** получается в виде черного вещества при 7-часовом нагревании бериллия в парах полония при  $600^\circ$ <sup>121</sup>. Он кристаллизуется в кубической гранецентрированной системе ( $a_0 = 5,827 \text{ \AA}$  и  $\rho = 8,35 \text{ г/см}^3$ ).

**Полонид магния** получили Виттеман с сотрудниками<sup>111</sup> в виде черного вещества путем 5-часового нагревания магния в парах полония при  $400^\circ$ . Он кристаллизуется в гексагональной системе в плотной шаровой упаковке с параметрами решетки  $a_0 = 4,345 \pm 0,001 \text{ \AA}$  и  $c_0 = 7,007 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Эти размеры элементарных ячеек являются меньшими по сравнению с элементарными ячейками теллурида магния,  $\text{MgTe}$ . Так как радиус атома полония больше радиуса атома теллура, следовало бы ожидать у  $\text{MgPo}$  большую элементарную ячейку, если оба соединения были бы изоморфны друг с другом. Однако они не изоморфны, и следовательно,  $\text{MgPo}$  кристаллизуется не по типу  $\text{ZnO}$ , а, вероятно, принадлежит к структуре арсенида никеля.

**Полонид кальция** получен Виттеманом с сотрудниками<sup>111, 121</sup> в виде вещества серого цвета путем 7-часового нагревания кальция в парах полония при  $750^\circ$ . Он кристаллизуется в кубической гранецентрированной системе по типу  $\text{NaCl}$  с постоянной решетки равной  $6,514 \pm 0,004 \text{ \AA}$  при температуре  $\sim 25^\circ$ .

**Полонид ртути** образуется при нагревании полония в парах ртути при  $325^\circ$  в виде черного кристаллического вещества<sup>111, 121</sup>. Он кристаллизуется в кубической системе по типу  $\text{NaCl}$  и имеет параметры решетки  $a = 6,520 \pm 0,003 \text{ \AA}$  и  $\rho = 11,1 \text{ г/см}^3$ .

**Полонид марганца.** В системе полоний—марганец образуется, вероятно, большое число фаз, но до сих пор при помощи рентгеновских исследований удалось определить только гексагональную плотную шаровую упаковку с  $c/a = 1,6$  и  $c = 7,86 \text{ \AA}$ <sup>122</sup>.

## 5. СОЕДИНЕНИЯ ПОЛОНИЯ ВЫСШЕГО ПОРЯДКА

*Сульфит полония*<sup>103</sup>. Полоний растворяется в дымящей  $H_2SO_4$  или  $SO_3$  с образованием твердого нестабильного, красного цвета вещества, которое аналогично уже давно известным соединениям  $S_2O_3$ ,  $SeSO_3$ ,  $TeSO_3$  и которое, вероятно, существует в виде  $PoS_3$ . Оно разлагается в течение нескольких минут с образованием черного твердого вещества, которое быстро превращается в  $Po(SO_4)_2$ . В концентрированной серной кислоте  $PoS_3$  растворяется с образованием раствора, обладающего красной окраской, которая при разбавлении становится светло-розовой. Вероятно, раствор содержит  $Po^{2+}$ , который очень быстро окисляется в  $Po^{4+}$  с образованием желтой окраски.

$Po(SO_4)_2$  получается при растворении  $PoCl_2$  или гидроокиси полония в 0,5N  $H_2SO_4$  и последующем испарении раствора, причем его окраска в большинстве случаев изменяется, что, вероятно, обусловлено образованием нестабильного гидратированного сульфата полония. Наконец, имеется еще безводный  $Po(SO_4)_2$  белого цвета, который дает сложную, еще не расшифрованную рентгенограмму. Он стабилен до 400° и разлагается при 550° до  $PoO_2$  и  $SO_3$ ; соединение легко растворимо в разбавленной  $HCl$ .

Основной сульфат полония,  $2PoO \cdot SO_3$  был получен Бэгнеллом и Фриманом<sup>103</sup> при растворении  $PoCl_4$  или гидроокиси полония в 0,01—0,25 N  $H_2SO_4$  или путем гидролиза бисульфата. Это соединение белого цвета, выше 250° — желтого цвета, устойчиво до 550°, затем распадается с образованием  $PoO_2$ .

*Селенит полония*<sup>103</sup>  $PoSeO_3$  образуется, подобно соединениям серы, из металлического полония и концентрированной  $H_2SeO_4$  или  $SeO_3$ . Селенит — твердый, имеет красную окраску и в течение короткого времени распадается до черного  $PoO$  (?).

Основной селенат полония,  $2PoO \cdot SeO_3$  был получен Бэгнеллом и Фриманом из  $PoCl_4$  или гидроокиси полония путем выпаривания с 0,015—5 N  $H_2SO_4$ ; он белого цвета, выше 250° — желтого цвета, устойчив до 400° хорошо растворим в разбавленной  $HCl$ .

*Нитраты полония*. Полоний растворяется в  $HNO_3$  с образованием желтого раствора<sup>123</sup>, который содержит, по-видимому,  $Po(NO_3)_4$ . При более высокой концентрации кислоты, возможно, существует ион  $[Po(NO_3)_5]^-$  или  $[Po(NO_3)_6]^{2-}$ . Твердый нитрат или комплексный нитрат неизвестны\*, за исключением одного белого соединения, которое выпадает при разбавлении азотнокислого раствора полония, причем, вероятно, при гидролизе образуется основной нитрат  $PoO(NO_3)_2$ .

*Цианид полония* образуется при смешении твердого  $Po(OH)_4$  или  $PoCl_4$  с водным раствором  $HCN$  в виде твердого вещества белого цвета, которое быстро разлагается под действием  $\alpha$ -излучения<sup>124</sup>.

*Ацетат полония* образуется при действии водного раствора уксусной кислоты на  $PoCl_4$  или твердый  $Po(OH)_4$  в виде белого кристаллического вещества неизвестного состава<sup>124</sup>.

По Сервиню<sup>125</sup>, спиртовой раствор камфорной кислоты реагирует с щелочной суспензией полония. Образующийся продукт (камфоронат полония) может экстрагироваться бензолом или хлороформом.

Хлопин и Самарцева<sup>126, 127</sup> при действии диметилфенилбензиламмонийхлорида на смесь полонида натрия и теллурида натрия в насыщенной водородом воде получили дифенилполоний в невесомых количествах. Его можно экстрагировать из реакционной смеси эфиром.

\* В 1958 г. твердый тетранитрат  $Po$  был получен Бэгнеллом, Робинсоном и Стюартом<sup>145</sup> действием  $N_2O_4$  на  $PoO_2$ ; продукт реакции содержит одну молекулу  $N_2O_4$ , которая удаляется при высушивании. Тетранитрат медленно разлагается с образованием основного нитрата с отношением  $NO_3^- : Po$ , равным 1,5:1. *Прим. ред.*

Диметилполоний получается при действии диметилсульфата на смесь полонида и теллурида натрия приблизительно с 10%-ным выходом. Он может образовываться также и при разложении  $Pb^{210} (CH_3)_4$ <sup>128</sup>.

*Диэтилдитиокарбамат*\* полония. В присутствии Cu, Ni, Bi или Co в качестве носителей невесомые количества полония могут осаждаться из водных слабощелочных растворов при прибавлении диэтилдитиокарбамата натрия. Соединение экстрагируется хлороформом<sup>129</sup>.

*Дитизонат полония*. Существование дитизоната полония как для невесомых<sup>130, 131</sup>, так и для весомых количеств<sup>132</sup> было показано посредством экстракции. По Бэгналлу<sup>132</sup> он существует в виде соединения  $PoO$  (дитизон), где полоний 4-валентен. При  $120^\circ$  и давлении 1 атм это соединение взрываетяется.

#### 6. ХИМИЯ РАСТВОРОВ ПОЛОНИЯ

Химия полония в водных растворах хорошо исследована пока лишь для следовых количеств, причем прежде всего следует указать на вышеупомянутые работы Панета<sup>5-11</sup>, Эрбахера<sup>12-15</sup> и Марквальда<sup>16-19</sup>.

*а. Коллоидообразование в растворах полония*. Ранее было установлено, что соли двух- и четырехвалентного полония склонны к гидролизу, особенно в отсутствие кислот. На стенах стеклянных сосудов, в которых содержатся растворы полония, полоний осаждается в виде так называемых радиоколлоидов. К настоящему времени благодаря исследованиям с весовыми количествами полония было достаточно точно установлено, что образование радиоколлоидов также происходит при гидролизе щелочи стекла. Образование коллоидов исследовалось в области pH 0—14<sup>133-135</sup>.

При исследовании диализа Файнберг с сотрудниками<sup>133-135</sup> нашли характерную кривую распределения для полония между истинным раствором и коллоидом. В то время как при pH 1—5, 7—8 и 12—14 полоний присутствует в основном в виде иона, при pH 6, 9 и 10 его состояние близко к коллоидному; при pH 11 большая часть полония существует в виде коллоидов. Исследования авторов по седиментации растворов полония в основном подтвердили эти сведения\*\*.

*б. Комплексообразование*. По Ханту<sup>136</sup>, из спектров поглощения  $Po^{4+}$  в HCl можно заключить, что имеются по меньшей мере две различные ионные формы, одна из которых имеет вид  $[PoCl_6]^{2-}$ . Соответствующие комплексы получены в растворах HBr и HJ<sup>96, 101</sup>.

Растворимость полония в  $HNO_3$  концентрации от 0,1 до 7,8 N увеличивается на фактор 2. По-видимому, в растворах  $HNO_3$   $Po^{4+}$  существует в основном в ионной форме. Из-за легкой окисляемости  $Po^{2+}$  его присутствие в азотокислых растворах невозможно<sup>122, 137</sup>.

Шульте<sup>38</sup> исследовал растворимость полония в разбавленных  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , щавелевой, винной и уксусной кислотах. В первых двух кислотах комплексообразования, очевидно, не происходит. При добавлении  $H_3PO_4$  к раствору нитрата или хлорида полония, образуется хлопьевидный осадок, по-видимому, осадок фосфата полония, который, однако, достаточно полно не был охарактеризован.

Характер растворимости  $Po^{4+}$  в щавелевой, винной, уксусной и лимонной кислотах можно однозначно установить из комплексообразования, однако до сих пор соединения определенного состава не были получены. Верманн<sup>86</sup> исследовал поведение  $Po^{4+}$  в хлорной кислоте и нашел, что в ней, вероятно, не образуются комплексы. При испаре-

\* В оригиналe ошибочно написано «диэтилдитиокарбонат». Прим. ред.

\*\* Обширные исследования поведения микротомичеств полония провел Стариk<sup>146, 147</sup> с сотрудниками. Суммирование его данных по изучению состояния Po в растворах дает общую картину, несколько отличную от приводимой Вайгелем. Прим. ред.

нии раствора, содержащего хлорную кислоту,  $\text{Po}^{4+}$  выделяется в виде белого хлопьевидного осадка, нерастворимого в разбавленной  $\text{HClO}_4$ .

### 7. ЭЛЕКТРОХИМИЯ ПОЛОНИЯ

Электрохимические свойства полония ранее были исследованы на невесомых количествах<sup>12-15</sup>.

Недавно Шульте<sup>138</sup> смог показать, что металл лучше всего можно электролитически выделить из 1,5 N  $\text{HNO}_3$ . Au, Ag, Hg и Pt выделяются вместе с полонием. Поэтому в качестве катода применяют пластинки из Au или Pt. Слой в 3 кюри на 1  $\text{cm}^2$  может получаться при потенциале 0,0 V (по сравнению с нормальным каломельным электродом). Приблизительно 85% Po выделяется в течение 6 часов, 99% — в течение 12 часов. В противоположность прежним наблюдениям, проводившимся с невесомыми количествами, при работе с весомыми количествами выделения на аноде не происходит.

Нормальный потенциал Po измерялся в различных условиях. В табл. 3 сведены данные, полученные в этих опытах. Благодаря ком-

ТАБЛИЦА 3  
Нормальные потенциалы полония

Методы измерения	Раствор	Концентрация, $\text{Po}$ , моль/л	$\text{Po}/\text{Po}^{2+}$ , V	$\text{Po}/\text{Po}^{3+}$ , V	$\text{Po}/\text{Po}^{4+}$ , V	$\text{Po}^{3+}/\text{Po}^{4+}$ , V
Критический потенциал выделения	$\text{HNO}_3$ 0,5N $\text{H}_2\text{SO}_4$ $>4N \text{H}_2\text{SO}_4$ 0,3N $\text{CH}_3\text{COOH}$ 1,12N $\text{CH}_3\text{COOH}$ 1N $(\text{COOH})_2$	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$ $6 \cdot 10^{-9}$ $6 \cdot 10^{-9}$ $3 \cdot 10^{-9}$ $3 \cdot 10^{-9}$ $3 \cdot 8 \cdot 10^{-9}$	0,632—0,89 0,87 0,61 0,88 0,72 0,54	0,53—0,81 0,79 0,53 0,80 0,64 0,46	0,563—0,72 0,75 0,49 0,76 0,60 (0,41)	~1,5
Выделение на металле до установления равновесия	$\text{HNO}_3$ 1,5N $\text{NaOH}$	$\sim 1 \cdot 10^{-3}$	$\sim 0,8$		0,37—0,59	
По химическому поведению	$\text{HNO}_3$	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$			0,4—0,75	
Полярографический	$\text{HNO}_3$ $\text{HCl}$	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$ $9 \cdot 10^{-5}$ $9 \cdot 10^{-4}$	0,668	0,639	0,624	
Окисление и осаждение	$\text{NaOH}$ $\text{HCl}$	$3 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 3 \cdot 10^{-2}$	—0,315	—0,360 0,498	—0,382 0,556	0,739

плексообразованию приведенные в табл. 3 соотношения очень усложняются. Полярографическое поведение полония было исследовано в работе<sup>24</sup>.

### VI. ИСТОЧНИКИ НЕЙТРОНОВ И ТЕРМОБАТАРЕИ ИЗ ПОЛОНИЯ

В качестве сильного  $\alpha$ -излучателя  $\text{Po}^{210}$  пригоден для изготовления нейтронных источников<sup>139, 140</sup>. Недостатком этого изотопа является его короткий период полураспада, благодаря чему ежедневно теряется 0,5% первоначального количества элемента (табл. 4), и тем самым пропорционально уменьшается интенсивность нейтронного источника.

В табл. 5 приведены сведения об элементах, которые были исследованы с целью их применения в качестве мишеней в полониевом нейтронном источнике<sup>138</sup>.

Изготовление некоторых приведенных в табл. 5 нейтронных источников описано ниже.

Po — Be нейтронный источник получают путем электролитического выделения полония на пластинке бериллия. Пластина с нанесенным на нее полонием затем прессуется с пластинкой бериллия, не содержащей полония. Вследствие их неоднородности эти источники имеют за-

ниженный выход нейтронов при значительном потреблении полония

Лучшее распределение полония достигается посредством внесения твердого порошка Be (230—325 меш) в раствор полония в 1,5—3N HNO<sub>3</sub> и перемешивания смеси до тех пор, пока полоний не выделяется на бериллии. Бериллиевый порошок отсасывается, смешивается с абсолютным этиловым спиртом, помещается в металлический капсюль и плотно закупоривается<sup>24, 141, 142</sup>.

Ро—В нейтронные источники получаются путем испарения растворов солей полония на порошкообразном металлическом боре при температуре меньше 150°. Конденсация металлического полония на боре не приводит к удачным результатам.

Ро-нейтронные источники на основе фторидов и фторборатов щелочных и щелочноземельных элементов изготавливаются путем испарения водных подкисленных растворов полония с соответствующими фторидами или фторборатами.

Полоний-щелочнometаллические нейтронные источники (Ро—Na, Ро—Li) можно изготавливать посредством совместного нагревания этих компонентов в бомбе.

ТАБЛИЦА 4

Распад Ро<sup>210</sup>

Дни	% оставшегося Ро <sup>210</sup>	Дни	% оставшегося Ро <sup>210</sup>
0	100	80	66,99
40	95,12	90	63,71
20	90,47	100	60,60
30	86,05	110	57,64
40	82,84	120	54,82
50	77,85	130	52,45
60	74,04	138,39	50,00
70	70,43		

ТАБЛИЦА 5

Пригодность легких элементов для Ро-нейтронного источника

Элемент или соединение	Нейтр./10 <sup>6</sup> $\alpha$ -частиц	Нейтрон/сек. кюри Ро <sup>210</sup>	Выход нейтронов, %	
			высшая	средняя
Be	77	2,85 · 10 <sup>6</sup>	95	80—90
B	22	8,14 · 10 <sup>5</sup>	89	85—85
F	12	4,44 · 10 <sup>5</sup>		
Li	2,7	1,0 · 10 <sup>5</sup>	65	50
Na	1,5	5,55 · 10 <sup>4</sup>		90
BeF <sub>2</sub>	28,7	1,06 · 10 <sup>6</sup>		
BeO	33	1,22 · 10 <sup>6</sup>		
Na <sub>2</sub> BeF <sub>4</sub>	15,2	5,62 · 10 <sup>5</sup>		
K <sub>2</sub> BeF <sub>4</sub>	13,4	5,96 · 10 <sup>5</sup>		
BF <sub>3</sub>	14,0	5,18 · 10 <sup>5</sup>	35	25
NaBF <sub>4</sub>	11,3	4,18 · 10 <sup>5</sup>	60	
KBF <sub>4</sub>	10,4	3,85 · 10 <sup>5</sup>		
LiBF <sub>4</sub>	12,4	4,59 · 10 <sup>5</sup>	62	56
NaF	6,5	2,41 · 10 <sup>5</sup>		
KF	4,93	1,82 · 10 <sup>5</sup>		
LiF	8,50	3,45 · 10 <sup>5</sup>	89	75
CaF <sub>2</sub>	6,95	2,57 · 10 <sup>5</sup>		
AlF <sub>3</sub>	8,90	3,26 · 10 <sup>5</sup>		
SbF <sub>5</sub>	7,97	2,95 · 10 <sup>5</sup>	76	60
Смесь NaBF <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> BeF <sub>4</sub>	41,5	4,26 · 10 <sup>6</sup>	73	
Na : Be = 1 : 24				
PoF <sub>4</sub>	6,55	2,42 · 10 <sup>5</sup>		
PoO <sub>2</sub>	0,025	9,2 · 10 <sup>3</sup>		

Так как Ро<sup>210</sup> в настоящее время удается получать в граммовых количествах (1 г = 4500 кюри по  $\alpha$ -активности), то мощность нейтронного источника может быть любой. Однако у больших источников неприятной особенностью является адиабатическая теплота, возникающая под действием  $\alpha$ -излучения полония. 1 кюри Ро<sup>210</sup> дает 0,32 W или 27,54 кал/час. Ро—Be источник, который получался путем испарения полония на берил-

лиевой пластинке, покрытой Ni, и содержал 25 кюри Ро, имел в вакууме температуру  $\sim 150^\circ$ <sup>38</sup>. Данные о самых высоких температурах, обусловленных этим эффектом, еще не уточнены.

Сильное самонагревание Ро<sup>210</sup> благодаря его  $\alpha$ -излучению, дает возможность применять этот элемент для производства тока. При помощи двух термостолбиков, которые были наполнены 57 или 126 кюри Ро<sup>210</sup>, удалось получить электрическую энергию в количестве 0,1--0,2% от тепловой энергии, выделенной полонием<sup>143</sup>.

## VII. ОБРАЩЕНИЕ С ПРЕПАРАТАМИ ПОЛОНИЯ

Национальное Бюро Стандартов<sup>144</sup> рассматривает количества полония, приведенные в табл. 6, в качестве максимально допустимых. Так как 1 мг Ро<sup>210</sup> соответствует 10<sup>9</sup> предельно допустимым дозам, для работы с элементом требуются особые меры предосторожности. Целесообразно работать в герметическом перчаточном шкафу, в котором отвод воздуха осуществляется при помощи кэмбриджского фильтра или абсолютного фильтра № 55. Так как полоний диффундирует через резиновые перчатки, шкафы должны быть оборудованы перчатками из неопрена.

ТАБЛИЦА 6

Максимально допустимые количества Ро

	Максимально допустимая концентрация в воздухе		Максимально допустимая фаза для всего организма	
	μс воздуха	μг/мл воздуха	μс	μг
Ро <sup>210</sup> (растворимые соединения)	$2 \cdot 10^{-10}$	$404 \cdot 10^{-14}$	0,02	$4,4 \cdot 10^{-6}$
Ро <sup>210</sup> (металлический или нерастворимые соединения)	$7 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	0,007	$1,6 \cdot 10^{-6}$

Особенно следует быть внимательным к тому, что полоний диффундирует даже из твердых препаратов и таким образом загрязняет окружающее пространство. Это явление можно объяснить отдачей вследствие сильной  $\alpha$ -активности, а также, пожалуй, и летучестью полония. Поэтому всегда рекомендуется содержать препараты полония в закрытых сосудах. Препараты для рентгенографического исследования должны быть достаточно сухими (выделяются взрывчатые газы, взрывоопасно!) и исследоваться, по-возможности, быстрее, так как кристаллическая структура под действием  $\alpha$ -излучения нарушается. Стеклянные сосуды, в которых стоят растворы полония, быстро разрушаются; поэтому необходимо эти растворы часто переливать в другие сосуды. Сосуды, в которых находятся водные растворы полония, должны иметь отверстия для уравновешивания давления, так как растворы постоянно выделяют взрывчатые газы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. и. М. Сигит, С. г., 127, 175 (1898).
2. М. Сигит, А. Дебирье, С. г., 150, 386 (1910).
3. V. Gmelins Handbuch der anorgan. Chemie, Syst. № 12. Polonium und Isotope. Verlag Chemie, Berlin, 1941.
4. M. Haissinski, Le Polonium, Hermann. u. Cie., Paris, 1931.
5. F. A. Рапет, Ber. Wien. Radium-Institut. 1912, № 34.
6. F. A. Рапет, там же, 1913, № 44.
7. F. A. Рапет, там же, 1913, № 47.
8. F. A. Рапет, там же, 1913, № 55.

9. G. v. Hevesy, F. A. Paneth, там же, 1941, № 67.
10. G. v. Hevesy, F. A. Paneth, *Mh. Chem.*, **36**, 45 (1915).
11. F. A. Paneth, *Kolloid-Ztschr.*, **13**, 1 (1913).
12. O. Erbacher, *Ztschr. physik. Chem.*, **156**, 135 (1931).
13. O. Erbacher, E. Kading, там же, **165**, 421 (1933).
14. O. Erbacher, K. Philipp, *Ztschr. Physik*, **51**, 309 (1928).
15. O. Erbacher, *Naturwiss.*, **20**, 390 (1932).
16. W. Marckwald, *Ber.*, **35**, 4239 (1902).
17. W. Marckwald, *Ber.*, **36**, 2663 (1903).
18. W. Marckwald, *Ber.*, **38**, 591 (1905).
19. W. Marckwald, *Ber.*, **38**, 14 (1903).
20. I. H. Dillon, Ам. пат. 2254169, Авг., 1941.
21. I. H. Dillon, Ам. пат. 2254170, Авг., 1941.
22. I. H. Dillon, Канадск. пат. 541302, Ноя., 1941.
23. I. H. Dillon, Канадск. пат. 419186, Марц., 1944.
24. H. v. Moyer, L. B. Gaggey, A. J. Rogers, TID-5221 (NNES-VII-3) «Poonium», Technical Inform. Service, US AEC, 1950, p. 1.
25. H. A. Kuivila, H. E. Weimer, K. G. Yalmann, Report MLM-M-1024, Juli 1945.
26. K. W. Bagnall, The Chemistry of the Rare Radicalelements, Butterworth, London, 1957.
27. E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rosetti, E. Segre, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A, **149**, 522 (1935).
28. D. H. Templeton, J. J. Howland, I. Perlman, *Phys. Rev.*, **72**, 758 (1947).
29. D. J. Hughes, J. A. Harvey, BNL-325 (2. Aufl.), стр. 22 (1958).
30. G. D. Nelson, Report MLM-617, Nov. 1951.
31. D. J. Hunt, G. Pish, Report MLM-735, Авг., 1952.
32. E. L. Kelly, E. Segre, *Phys. Rev.*, **75**, 999 (1949).
33. K. W. Bagnall, *Quart. Rev. (Chem. Soc., London)*, **11**, 30 (1957).
34. R. S. Livingston, J. A. Martin, Report ORNL-1392, Авг. 1952; R. S. Livingston, Report ORNL-1192, Dez., 1951.
35. R. Ripani, R. Paladi, H. Hulubei, *Proc. Int. Conf. Peaceful Uses Atom. Energy*, **7**, 392 (1955).
36. I. Perlman, A. Ghiorso, G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, **77**, 26 (1950).
37. I. Perlman, I. O. Rasmussen, UCRL-3424 (1957).
38. J. M. Hollaender, I. Perlman, G. T. Seaborg, *Rev. Mod. Physics*, **25**, 469 (1953); см. также D. G. Karraker, A. Chiaro, D. H. Templeton, *Phys. Rev.*, **83**, 390 (1951).
39. M. Curie, Die Radioaktivität, немецкий перевод В. Finkelsteiner, Leipzig, 1912, Bd. I, S. 173.
40. M. Pochon, *Trans. Am. Inst. chem. Eng.*, **33**, 189 (1937).
41. P. M. Hamilton, C. L. Rollinson, Report MLM-M-167, Juni, 1947.
42. S. K. Allison, Report MLM-43-7-11, Juli, 1943.
43. G. Mahfuz, P. M. Cherry, Report MLM-644, Dez., 1951.
44. S. DeBenedetti, Report MLM-M-1322, Juni, 1944.
45. S. DeBenedetti, E. Larsen, E. Kaerver, J. Payne, Report MLM-M-418, Jan. 1946.
46. S. DeBenedetti, Report MLM-45-1-57, Jan., 1945.
47. J. H. Payne, Report MLM-335, Juli, 1949.
48. D. C. Hale, Report MLM-485, Juli, 1950.
49. F. J. Leitz, W. C. Fernelius, L. B. Silverman, Report MLM-M-1204, Jan., 1944.
50. W. C. Fernelius, F. J. Leitz, Report MLM-M-1250, Марц., 1944.
51. R. F. Meehan, Report MLM-M-772, Марц., 1946.
52. G. D. Nelson, J. H. Payne, W. S. Stringham, Report MLM-510, Марц., 1950.
53. Liquid Metals Handbook, NAVEXOS-P-733, 1951.
54. H. A. Gray, R. S. Peoples, W. K. Boyd, Report BMI-773, Oktober, 1952.
- 54a. R. W. Endebrock, P. M. Engle, AECRD-4146 (1953).
55. J. M. Goode, Report MLM-808, Jan., 1953.
56. W. H. Beamer, C. R. Maxwell, Report LA-604 (LADC-284; MDDC-721), August 1946; *J. Chem. Phys.*, **17**, 1293 (1949).
57. J. M. Goode, Report MLM-677, April, 1952.
58. B. Brody, Report MLM-230, Nov., 1948.
59. C. R. Maxwell, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1288 (1949).
60. W. H. Beamer, C. R. Maxwell, *J. Chem. Phys.*, **14**, 569 (1946).
61. J. M. Goode, Report MLM-615, Oktober 1951, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1269 (1957).
62. E. E. Joy, Report MLM-443-1, стр. 42, 1950.
63. R. Davis, Report MLM-M-583, 1946.
64. L. S. Brooks, Report MLM-189, September, 1948; *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3211 (1955).
- 64a. L. S. Brooks, Report MLM-188; Report MLM-189; *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 228 (1952).
65. R. E. Brocklehurst, L. E. Vassamillet, Report MLM-112, Mai, 1948; *J. Chem. Phys.*, **27**, 985 (1957).

66. J. M. Goode, Report MLM-484-1, стр. 55, 1950.  
 67. K. W. Foster, T. E. Eyles, Report MLM-569, Juli, 1951.  
 68. E. R. Manring, D. B. Wehmeier, Report MLM-509, 1950.  
 69. E. R. Manring, Report TID-280, стр. 61, 1949.  
 70. H. Hulubei, Y. Cauchois, S. Cotelle, С. г., **207**, 1204 (1938).  
 71. M. Siegbahn, E. Friman, Physik. Ztg., **17**, 61 (1916).  
 72. W. F. Peed, L. E. Burkhardt, R. A. Staniforth, L. G. Fauble, Report ORNL-1317, 1952.  
 73. A. Czapek, S.—B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw., Kl. Abt., IIa, **139**, 593 (1930).  
 74. B. Karlik, H. Pettersson, S.—B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl. Abt., IIa, **143**, 379 (1934).  
 75. R. A. Staniforth, D. R. Beasecker, M. Economides, Report MLM-M-673, стр. 7, 1946.  
 76. G. W. Charles, D. J. Hunt, G. Pish, D. L. Timma, Report MLM-941, Januar, 1954, J. Opt. Soc. America, **45**, 869 (1955).  
 77. G. W. Charles, D. L. Timma, Report MLM-1004, August, 1954.  
 78. F. A. Paneth, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Abt. IIa, **127**, 1729 (1918).  
 79. F. A. Paneth, Ber., **51**, 1704 (1918).  
 80. F. A. Paneth, A. Johannsen, Ber., **55**, 2622 (1922).  
 81. F. A. Paneth, A. Johannsen, M. Matthies, Ber., **55**, 769 (1922).  
 82. F. A. Paneth, Ztschr. Elektrochem., **26**, 452 (1920).  
 83. F. A. Paneth, Chemiker-Ztg., **44**, 341 (1920).  
 84. J. J. Burbage, Recent Chem. Progr., **14**, 157 (1953); Report MLM-885, 1953.  
 85. F. Leitz, L. Coulter, Report MLM-M-198, Juli, 1947.  
 86. R. Wehrmann, Report MLM-18, November, 1947.  
 87. A. E. Florin, I. R. Tannenbaum, J. F. Lemons, J. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 368 (1956).  
 88. C. J. Mandelberg, H. K. Rae, R. Hurst, G. Long, D. Davis, K. E. Francis, там же, **2**, 358 (1956).  
 89. B. Weinstock, J. G. Malm, там же, **2**, 380 (1956).  
 90. B. Weinstock, H. H. Claassen, J. G. Malm, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5832 (1957).  
 91. E. F. Joy, Report MLM-205.  
 92. T. J. La Chapelle, J. J. Howland, B. B. Brody, L. Niedrach, B. M. Abramachem, A. Martin, Report MLM-529, Mai, 1946.  
 93. K. W. Bagnall, R. W. M. D'Eye, J. H. Freeman, J. Chem. Soc., **1955**, 2320.  
 94. E. F. Joy, Report M-4123, 1947.  
 95. E. Staritzky, Report LA-1286, 1951.  
 96. K. W. Bagnall, R. W. M. D'Eye, J. H. Freeman, J. Chem. Soc., **1955**, 3959.  
 97. E. F. Joy, Chem. Eng. News, **32**, 3848 (1954).  
 98. E. F. Joy, Report MLM-175, 1948.  
 99. E. F. Joy, Report MLM-252, 1948.  
 100. L. Marchi, M. M. Haring, M. B. Hicks, Report MLM-M-636, August, 1946.  
 101. K. W. Bagnall, B. W. M. D'Eye, A. J. Freeman, J. Chem. Soc., **1956**, 3385.  
 102. K. W. Bagnall, Proc. Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, **7**, 386 (1955).  
 103. K. W. Bagnall, H. J. Freeman, J. Chem. Soc., **1956**, 4579.  
 104. A. W. Martin, Report MLM-855, Juli, 1953; Report M-4122, Aug., 1947.  
 105. G. Moulton, J. Farr, Report LA-1523, März, 1953.  
 106. K. W. Bagnall, R. W. M. D'Eye, J. Chem. Soc., **1954**, 4295.  
 107. L. Brewer, Chem. Rev., **52**, 1 (1953).  
 108. G. Hevesy, F. A. Paneth, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Abt. IIa, **123**, 1619 (1914).  
 109. G. Hevesy, F. A. Paneth, Mh. Chem., **36**, 45 (1915).  
 110. K. W. Bagnall, D. S. Robertson, J. Chem. Soc., **1957**, 1044.  
 111. W. G. Witteman, A. L. Giorgi, D. T. Vier, Report LA-1562 (AECD-4237), 1953.  
 112. L. G. Fauble, Progress Report, September, 1947.  
 113. R. E. Brocklehurst, L. E. Vassamillet, Report MLM-66, März, 1948.  
 114. R. E. Brocklehurst, L. F. Vassamillet, Report MLM-113, Mai, 1948.  
 115. R. E. Brocklehurst, L. F. Vassamillet, Report MLM-132, Juni, 1948.  
 116. R. E. Brocklehurst, L. F. Vassamillet, Report MLM-221, Oktober, 1948.  
 117. R. E. Brocklehurst, Report MLM-206, September, 1948.  
 118. A. W. Martin, Mound Laboratory, не опубликовано.  
 119. J. M. Goode, Report MLM-379-1, р. 133, Oktober 1949; MLM-405-2, р. 57, Januar 1950; MLM-484-1, стр. 76, September 1950; MLM-509, стр. 29, December 1950; MLM-535, стр. 15, Februar, 1951.  
 120. A. W. Martin, L. K. Lanz, не опубликовано.  
 121. W. G. Witteman, A. L. Giorgi, D. T. Vier, Report LA-1890 (1955).  
 122. D. C. Timma, Report MLM-929 (Del. 2), стр. 5, December, 1953.  
 123. E. Orban, Report MLM-973, 1954.  
 124. K. W. Bagnall, J. H. Freeman, J. Chem. Soc., **1957**, 2161.  
 125. M. Servigne, С. г., **198**, 731 (1934).  
 126. В. Г. Хлопин, А. Г. Самарцева, ДАН, **4**, 433 (1934).

127. А. Г. Самарцева, Труды Радиевого ин-та АН СССР, **4**, 253 (1938).
128. R. A. Mortensen, P. A. Leighton, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2397 (1934).
129. M. Guillot, C. r., **190**, 127, 1553 (1930); J. Chim. physique, **28**, 14 (1931).
130. T. Ishimovi, Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 520 (1954).
131. K. Kimura, H. Mabuchi, Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 535 (1955).
132. K. W. Bagnall, D. S. Robertson, J. Chem. Soc., **1957**, 509.
133. A. Fainberg, S. Barth, M. M. Haring, Report MLM-M-467, März, 1946.
134. S. Barth, A. Fainberg, M. M. Haring, R. A. Staniforth, Report MLM-M-197, Juli, 1947.
135. S. Barth, W. H. Power, Report MLM-196, Sept., 1948; Report MLM-216 Okt., 1948; Report MLM-238, Nov., 1948; Report MLM-253, Dez., 1948.
136. D. J. Hunt, Report MLM-979, Juni, 1954.
137. E. Orban, Report MLM-M-159, Juni, 1947.
138. J. W. Schulte, Report MLM-M-573, Mai, 1946.
139. Report MLM-641, Juli, 1952.
140. Report TID-79, Nov., 1948.
141. J. H. Birden, Report MLM-187, September, 1948.
142. J. H. Birden, Report MLM-297, März, 1949.
143. K. C. Jordan, J. H. Birden, Report MLM-984, Juni, 1954.
144. NBS — Handbook № 52, Washington, 1952.
145. K. W. Bagnall, D. S. Robertson, M. A. A. Stewart, J. Chem. Soc., **1958**, 3633.
146. И. Е. Старик, Н. И. Алексеенко, Н. Г. Розовская, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 775.
147. И. Е. Старик, Основы радиохимии, Изд. АН СССР, М.—Л., 1959.