

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) Окислы	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 термобатарей из полония	703
VII. Обращение с препаратами полония	704

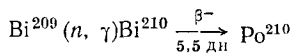
I. ВВЕДЕНИЕ

Химия элемента 84, открытого в 1897 г. П. и М. Кюри¹ 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. Дебьерн² 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^{3, 4}, что привело, однако, к получению очень ценных сведений о химии полония в водных растворах⁵⁻¹⁹.

В 1942 г. химическая компания Монсанто в Дейтоне (Огайо) приступила к получению больших количеств полония из радиоактивного свинца по методу, разработанному Диллоном²⁰⁻²³. 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 Po²¹⁰.²⁴⁻²⁶

* 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 27 реакции:



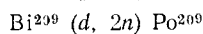
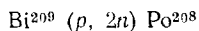
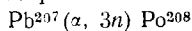
(поперечное сечение захвата Bi^{209} нейтронов равно $0,034 \pm 0,002$ барна $^{28, 29}$). В настоящее время Po^{210} продается в граммовых количествах.

ТАБЛИЦА 1

Ядерные свойства изотопов полония⁸

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

Два других долгоживущих изотопа полония, Po^{208} (период полураспада 3 года) $^{28, 30, 31}$ и Po^{209} (период полураспада $\simeq 100$ лет) $^{30-32}$, получают посредством облучения Bi^{209} протонами $^{26-28, 30, 33}$ и дейтронами $^{26, 30-33}$ или путем бомбардировки Pb^{207} α -частицами:



В этих случаях также удается выделить миллиграммовые количества полония $^{31, 34}$.

Табл. 1 дает представление о ядерных свойствах всех известных в настоящее время изотопов полония. Согласно новым исследованиям вполне вероятно существование еще одного долгоживущего изотопа $^{35-37}$.

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^{24, 39} и состоящий из двух стадий:

1. Переработка урановой смоляной руды на уран, радий и свинец, содержащий Pb^{210} , по методу Похона⁴⁰.

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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. 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 весовые 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 ($\sim 2,5$ 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 находящееся 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 CO_2 , причем одновременно осаждаются Ag, Au, Hg, Te, 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 SO_2 . После фильтрования 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 олова⁴¹. Осадок, который содержит весь полоний, растворяется в царской водке, раствор упаривается досуха, и остаток обрабатывается 300 мл концентрированного раствора аммиака, содержащего ~10 г хлористого аммония. При этом полоний и теллур переходят в раствор, вероятно, в виде полонита и теллурита. Путем добавления H_2O_2 осаждается двуокись теллура, которая захватывает почти весь полоний. Осадок растворяется в 6*N* HCl, и теллур осаждается путем добавления гидразин-гидрата. В этих условиях полоний остается в растворе и может быть очищен от еще сохранившихся примесей (Cu, Sn, Ca, Mg, Si и Bi) электролитически на платиновом катоде при потенциале 0,0 V по отношению к нормальному каломельному электроду²⁵.

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 весовых 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, σ — 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 Bi^{209} . Так как N_L , σ и M постоянны, c_s зависит только от потока нейтронов F . Согласно Мойеру, Гнэджи и Роджерсу²⁴, при 25-дневном облучении потоком в $1,3 \cdot 10^{11}$ нейтронов/см² · сек образуется 0,014 кюри = 3 мкг Po на 1 кг Bi⁴¹. Из рис. 1 даже при грубой оценке видно, что за год получается почти восьмикратное количество, т. е. 0,112 кюри = 24 мкг Po на 1 кг Bi. Реактор такой мощности, как, например, реактор для испытания материалов в Арко, шт. Айдахо (10^{14} нейтронов/см² · сек) производил бы, следовательно, в год из 1 кг Bi 112 кюри или 24 мг 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-

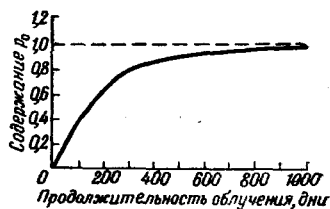


Рис. 1. Содержание полония в облученном висмуте в зависимости от продолжительности облучения. По оси ординат — содержание Po, по оси абсцисс — продолжительность облучения в днях

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 $\sim 3,75$ 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 $\text{Ag} < 10^{-5}\%$ ⁴². Кроме стержней иногда применяют висмутовые кирпичи размером $30,5 \cdot 9,5 \cdot 9,5$ см³ и весом 26,3 кг, однако их переработка из-за большого объема и незначительного выхода полония вследствие самопоглощения оказывается невыгодной⁴³.

Обращение с облученными стержнями висмута не представляет затруднений пока содержание полония не превышает $10^{-5}\%$. При больших содержаниях полония следует непременно соблюдать меры предосторожности, которые необходимы при работе с α - и γ -излучателями.

Для определения содержания полония отбирают пробу из висмутового стержня, растворяют ее и измеряют α -излучение полония⁴⁴. Возможно также оценить его содержание непосредственно по γ -излучению Bi^{210} , испускаемому облученным стержнем, в интегрирующей ионизационной камере⁴⁵⁻⁴⁷ и, наконец, можно применять калориметрические измерения²⁴.

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 кожица⁴⁸. Можно также выплавлять висмут из алюминиевой оболочки^{49, 50}, что однако, невыгодно, так как часть расплавленного висмута прочно пристает к оболочке. Наконец, алюминиевую оболочку можно растворить в гидроокиси натрия⁵¹ или кислотах^{51, 82}.

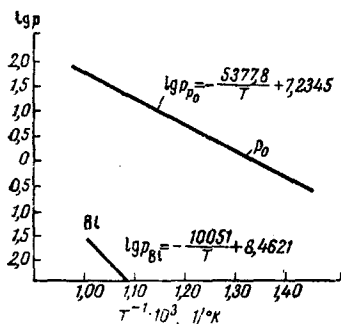


Рис. 2. Давление паров Pb и Bi

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^{53, 54}.

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^{54a}.

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 пропуска 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. α -Модификация, существующая при комнатной температуре, кристаллизуется в кубической системе (пространственная группа O_h^{11}) с постоянной решетки $a=3,345\pm0,02$ Å. β -Модификация, устойчивая при более высокой температуре, кристаллизуется в пространственной группе D_{3d} в ромбоэдрической системе с постоянной решетки $a=3,359\pm0,02$ Å и углом $\alpha=98^\circ13'\pm3'$. Значения параметров решетки определены Гудом⁵⁵ по асимметрическому методу Штрауманиса. Бимер и Максвелл⁵⁶ нашли посредством дифракции электронов для α -полония $a=3,345$ Å, для β -полония $a=3,359$ Å и $\alpha=89^\circ13'$. Из этих данных они рассчитали для параметра атома металлического полония значение 3,288 Å. Гуд⁵⁷ нашел для него значение 3,38 Å.

Рентгенографическая плотность α -полония составляет $9,196\pm0,06$ г/см³, для β -полония $9,398\pm0,06$ г/см³. Броди⁵⁸ посредством прямого измерения плотности нашел значения $9,34\pm0,14$; $9,34\pm0,21$ и $9,20\pm0,17$ г/см³. Так как эти значения были получены при 75° , полоний должен при этом существовать в β -модификации. Однако нижнее значение плотности, равное 9,20, по-видимому, показывает, что в этом случае α -полоний еще существует при высокой температуре. Первое экспериментальное определение плотности полония проведено Максвеллом⁵⁹, который нашел значение $9,4\pm0,5$ г/см³. Из рентгеновских данных Бимером и Максвеллом⁶⁰ было вычислено значение 9,32 г/см³.

Температура превращения модификаций α -Ро \rightarrow β -Ро и β -Ро \rightarrow α -Ро являлась предметом очень тщательного рентгенографического исследования Гуда⁶¹. Было найдено, что температура перехода α -Ро в β -Ро равна $54,0\pm1,5^\circ$, температуре перехода β -Ро в α -Ро — $18\pm1,5^\circ$, т. е. средняя температура перехода составляет 36° . Без сомнения, это значение весьма сомнительно, что связано со следующими причинами:

1) адиабатическое саморазогревание препарата полония при α -распаде, которое вносит неточность в определение температуры;

2) сосуществование α - и β -модификаций в пограничной области температур;

3) эффект гистерезиса, обусловленный определением температуры при помощи термозлемента, припаянного к обратной стороне пластинки, на которой находится полоний.

2. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Температура плавления полония, впервые определенная Максвеллом⁵⁹, находится в интервале 246 — 254° . Джой⁶² посредством прямого микроскопического наблюдения на нагревательном столике Кофлершена определил ее равной $252\pm2^\circ$. Другое значение ($262\pm5^\circ$) найдено Дэви-

сом⁶³. Давление пара и температура кипения полония определены Бруксом⁶⁴. Давление пара определено при помощи оригинального прибора, описанного в работе⁶⁴.

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 $962,04 \pm 1,93^\circ$. Для теплоты испарения получено значение $\Delta H_v = 24597 \pm 31$ кал/моль.

Линейный коэффициент расширения α -полония определен Броклехэстом и Вассамиллетом⁶⁵ рентгенографически; он оказался равным $(22,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$ см/град. Гуд⁶⁶ нашел в интервале температур между -196 и $+30^\circ$ среднее значение этого коэффициента, равное $(23,5 \pm 2) \cdot 10^{-8}$ см/град. Бимер и Максвелл⁶⁶ нашли для β -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 α -активностью препарата полония, исключительно трудно точно определить его температуру. Несомненно, что при использовании долгоживущего изотопа 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 автордиографического метода Фостером и Айлисом⁶⁷. Они нашли их в алюминии равными $3 \cdot 10^{-13}$ см²/сек при комнатной температуре, $5 \cdot 10^{-22}$ см²/сек при 500° ; в стали — $1 \cdot 10^{-22}$ см²/сек при 300° ; $5 \cdot 10^{-22}$ см²/сек при 750° ; в висмуте — $5 \cdot 10^{-22}$ см²/сек при 150° и $5 \cdot 10^{-10}$ см²/сек при 200° . Какое влияние оказывает на порядок этих величин образование полонидов, сказать в настоящее время нельзя.

Удельное электрическое сопротивление полония впервые определено Максвеллом⁵⁹ равным 42 ± 10 мкОм·см для α -полония и 44 ± 10 мкОм·см для β -полония. Значения отнесены к температуре 0° . Они существенно занижены по сравнению с позднее определенными Мэнрингом и Уэмейром⁶⁸ ($95,5$ мкОм·см) и Мэнрингом⁶⁹ (140 ± 10 мкОм·см, для α -полония 20°).

Максвелл⁵⁹ определил температурные коэффициенты электрического сопротивления; они равны $0,0046^\circ$ для α -полония и $0,0070^\circ$ для β -полония. Мэнринг⁶⁹ в интервале температур от -56 до $+68^\circ$ нашел в хорошем согласии с этими данными значение температурного коэффициента для α -полония $0,00421^\circ$.

Мэнринг и Уэмейр⁶⁸ смогли установить для напряжения Холла верхнюю границу в $0,03$ мВ, которая означает, что на каждые 10 атомов полония имеется один проводящий. Однако это значение не всегда верно, так как высокая α -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 Котеле⁷⁰, а также Зигбаном и Фриманом⁷¹, которые, однако, смогли идентифицировать только некоторые линии L-серии. Пиду, Бэрсарту, Стэнифурту и Фоблу⁷² 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 волн, вычисленными по закону Мозли и со значениями, найденными Хулубеем с сотрудниками⁷⁰.

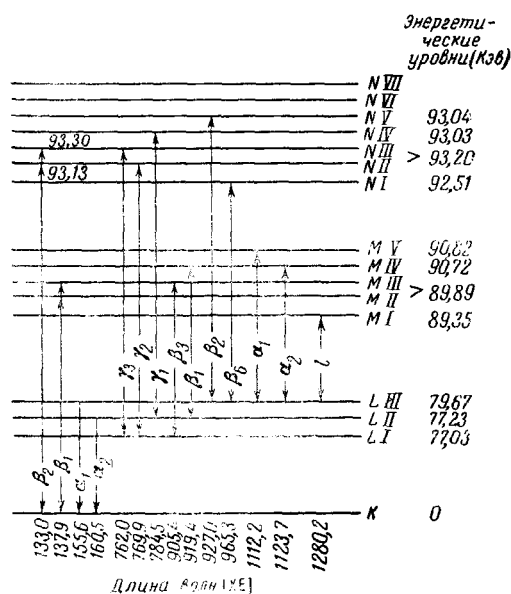


Рис. 3. Схема термов K - и L -спектров полония⁷².

ТАБЛИЦА 2

K - и L -серии рентгеновского спектра полония

Серии и линии	Экспериментальные значения ⁷² (ХЕ)	Теоретические (ХЕ)	Ранние измерения ⁷⁰ (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
$L_{\alpha 1}$	$1112,2 \pm 1$	1123,10	1123,29
$L_{\alpha 2}$	$1123,7 \pm 1$	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 Дебьерном². Они установили для него линии при 4170,5; 4642,0; 3919,6 и 3652,1 Å. Еще одну искровую линию нашел Чапек⁷³ при 2450,0 Å. Карлик и Питтерссон⁷⁴ 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 Стэнифортом, Бисекером и Икономайдисом ⁷⁵. Наиболее обстоятельная работа по спектру полония проведена, вероятно, Чарлсом, Хантом, Пишом и Тимма ⁷⁶, 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 ⁷⁶ практически применили оптические спектры для анализа содержания изотопов в смеси Po^{203} и Po^{209} . Для возбуждения спектра служила безэлектронная разрядная трубка. Измерен край полосы молекулярных спектров $(Po^{208})_2$ и $(Po^{208}Po^{209})$. 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 PoH_2 . Еще в 1922 г. Панет с сотрудниками ⁷⁸⁻⁸⁰ 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, Йоханнсена и Маттиса ⁸¹ 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 H_2SO_4 с катодом, покрытым полонием ^{80, 82, 83}. Путем совместного нагревания элементов получить гидрид полония не удастся ⁸⁴. Согласно Панету с сотрудниками ^{78, 79} можно сконденсировать PoH_2 при -84° , однако, при этом гидрид, вероятно, быстро разлагается. Осушители ($CaCl_2$, P_2O_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

а. *Фториды полония.* В опытах по получению фторида полония нет недостатка, но тем не менее теплота образования летучего PoF_6 , равная 300 ккал/моль, была получена из термодинамических данных путем экстраполяции. Лейтц и Коултер ⁸⁵ пробовали получить его двумя методами: 1) фторированием полония, осажденного на золотой или платиновой фольге при температуре от 25 до 700° и 2) фторированием смеси из полония и больших количеств селена или теллура. Однако ни в одном случае появления летучего фторида полония не наблюдалось. Верманн ⁸⁶ нашел, что полоний легко растворим в HF и что растворы, содержащие 2 кюри Po 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 методами, оправдавшим себя при получении гексафторида плутония⁸⁷⁻⁸⁹ и гексафторида платины⁹⁰.

б. *Хлориды полония.* Джой⁹¹, а также Ла Шапелле с сотрудниками⁹² впервые получили хлорид полония путем прямого синтеза из элементов при давлении хлора в 1 атм и 125—200°. При этом получается смесь PoCl_2 и PoCl_4 . Путем изменения парциального давления хлора и температуры можно так сдвигать равновесие, что можно будет получать главным образом либо красно-рубиновый PoCl_2 (низкие давления и температура), либо лимонно-желтый PoCl_4 (высокие давления и температура). PoCl_2 более летуч, чем 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°. Бэгнолл с сотрудниками⁹⁸ нашли параметры решетки равными $a=3,66$; $b=4,34$, $c=4,49$; Джой^{91, 94} дает большие значения для этих величин: $a=4,33$, $b=8,94$, $c=7,29$ кХ. PoCl_2 плавится при 355° и возгоняется при 190°. Кроме получения непосредственно из элементов, его можно получить путем термического разложения тетрахлорида в вакууме^{84, 93, 94} при 200°, путем восстановления тетрахлорида водородом при 200°^{84, 94}, SO_2 или гидразином на холоду, As_2O_3 при нагревании и H_2S или CO при 150°⁹³. Гидроксиламин и щавелевая кислота при температуре кипения не восстанавливают тетрахлорид. При длительном нагревании в токе H_2 ^{84, 94} или H_2S ⁹³ дихлорид восстанавливается до металла. В разбавленной соляной кислоте PoCl_2 растворяется, образуя раствор розового цвета, в котором Po^{2+} в течение нескольких минут окисляется до Po^{4+} под действием сильного α -излучения. H_2O_2 и хлорная вода мгновенно окисляют Po^{2+} до Po^{4+} . В 0,1 N азотной кислоте 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^{93, 94}. 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.

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 HCl ^{84, 93, 24}, а также путем нагревания двуокиси полония в парах CCl_4 до 200°^{84, 94}, в токе сухого газообразного хлористого водорода, в парах SOCl_2 или при нагревании с PCl_5 ²³. PoCl_4 гигроскопичен, подобно TeCl_4 , и быстро гидролизуется во влажном, свободном от галогенов, воздухе, превращаясь в белое вещество неопределенного состава⁹⁴. Возможно, что образуется основной хлорид или гидратированная окись⁹³. Подобный же продукт получается при гидролизе в кипящей воде.

PoCl_4 растворяется в HCl , SOCl_2 и H_2O , гидролизуясь при этом; умеренно растворяется в этиловом спирте, ацетоне и некоторых других кетонах. При действии на PoCl_4 0,1 N 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 ⁹³ образуется двуокись полония. Растворы тетрахлорида имеют светло-голубой цвет, особенно солянокислые растворы, в которых существует кислота H_2PoCl_6 . Старицкий ⁹⁵ 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. $(\text{NH}_4)_2\text{PoCl}_6$ кристаллизуется в той же системе с $a=10,33 \text{ \AA}$ и имеет плотность $2,76 \text{ г/см}^3$. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{PoCl}_6$ (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* ⁹⁶. 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 $270\text{--}280^\circ$ бромид диспропорционирует.

PoBr_2 можно получить из PoBr_4 путем термического разложения при 200° или восстановлением сероводородом на холоду. Сернистый газ частично восстанавливает твердый дибромид при нагревании. Растворы PoBr_2 можно получать путем восстановления растворов PoBr_4 гидразином на холоду. 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 ^{97–99} и позже Бэгналлом ⁹⁶. Он получается непосредственно из элементов при давлении 200 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 холоду металлический полоний реагирует с бромом очень слабо. Тетрахлорид полония растворяется в разбавленной HBr , причем 10^{-3} М растворы имеют оранжево-красную окраску, а $0,025 \text{ М}$ 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 ⁹³. При 100° под действием аммиака образуется $(\text{NH}_4)_2\text{PoBr}_6$ 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.

PoBr_4 кристаллизуется в кубической гранецентрированной системе с постоянной решетки, равной 5,60 кХ. Элементарная ячейка содержит лишь одну молекулу PoBr_4 , и не допускается, чтобы значение постоянной решетки удваивалось. Гексабромполонат цезия кристаллизуется в кубической гранецентрированной системе с $a=10,99$ кХ и вычисленной плотностью 4,75 г/см³; аммонийная соль имеет постоянную решетки $a=10,82$ кХ, вычисленная плотность составляет 3,78 г/см³.

При действии элементарного брома на дихлорид полония образуется красноватый PoCl_2Br_2 .

г. *Йодиды полония*. Первые опыты по получению соединений из полония и йода были проведены Марчи с сотрудниками¹⁰⁰, которым, однако, не удалось получить стехиометрически определенные соединения. В настоящее время известен тетрайодид PoJ_4 и гексайодополонат (IV).

Тетрайодид полония¹⁰¹ — черное летучее соединение, которое возгоняется в токе азота при 200°, частично разлагаясь до металла. Его можно получить из элементов при нагревании до 40° и давлении 1 мм, при действии на окись или гидроокись полония 0,1 N раствором HJ, а также путем добавления 0,1 N HJ к раствору PoCl_4 в разбавленной HCl. В виде черного возгона он получается при нагревании окиси полония с сухим HJ до ~200°, соединение черного цвета образуется на холоду. Металлический полоний не реагирует с йодом, растворенным в CCl_4 , однако он образует соединение неопределенного состава, если находится в бензольном растворе йода.

Тетрайодид полония растворяется в ацетоне и этиловом спирте (1 г PoJ_4 в 1 л), однако нерастворим в 2N HCl, 1 и 2N HNO_3 , уксусной кислоте, хлороформе, четыреххлористом углероде, диэтиловом и дибутиловом эфирах. При стоянии в воде он медленно гидролизуетсся с образованием белого, не вполне определенного вещества, которое при стоянии становится бурым. При действии хлора, горячей концентрированной HNO_3 , NaOCl или подкисленного раствора нитрита натрия, а также под действием концентрированной KOH он разлагается. Растворимость в HJ исследована Бэгналлом с сотрудниками¹⁰¹. 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°.

При низких концентрациях HJ (<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°. Растворы H_2PoJ_6 в HJ окрашены в зеленый цвет при 0°, а при 20° становятся красно-коричневыми. Тетрайодид полония может восстанавливаться до металла путем нагревания в токе H_2S и не реагирует с газообразным аммиаком. Его суспензия в 0,1 N HJ не восстанавливается гидразином или SO_2 даже при кипячении; реакция также не происходит при добавлении водного раствора йодистоводородной кислоты или йодистого калия к раствору PoCl_2 в разбавленной HCl. Следовательно, не имеется никаких признаков существования PoJ_2 (см. Бэгналла¹⁰¹).

Смещением CsJ с PoJ_4 в 2N HJ получают гексайодополонат (IV) цезия Cs_2PoJ_6 ^{101, 102}, который кристаллизуется в кубической гранецентрированной системе с $a=1,77$ кХ и изоморфен с Cs_2TeJ_6 . При нагревании в вакууме он разлагается до CsJ и PoJ_4 . 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*. Монокись полония изучена недостаточно. Однако, вероятно, она является твердым соединением черного цвета, которое в виде PoO получается при разложении PoSO_3 и PoSeO_3 ¹⁰³. Двуокись — единственный, хорошо охарактеризованный окисел полония.

Она образуется из элементов при 250° ; ее состав можно точно установить путем термического разложения. Впервые она была получена Мартином ¹⁰⁴, позднее Моултоном и Фэром ¹⁰⁵ и Бэгналлом ¹⁰⁶. Двуокись полония существует в двух кристаллических модификациях ^{104, 106}: 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 UO_2 с переменным содержанием кислорода, причем постоянные решетки изменяются от 5,626 до 5,687 Å ¹⁰⁶. Плотность по Бэгналлу ¹⁰⁶ равна 8,96 г/см^3 , по Мартину ¹⁰⁴ — 9,18 г/см^3 . Тетрагональная модификация кристаллизуется с $a=5,44 \text{ Å}$ и $c=8,34 \text{ Å}$.

Двуокись полония при нагревании приобретает шоколадно-коричневый цвет. При 885° она возгоняется, при 500° в вакууме разлагается на элементы ¹⁰⁶, при 200° восстанавливается в токе водорода до металла ¹⁰⁵. Ее теплота образования по Брсуэру ¹⁰⁷ приблизительно равна 30 ккал/моль.

Трехокись полония. Хевеши и Панетом ^{102, 108, 109}, вероятно, был выделен PoO_3 при анодном окислении раствора, содержащего незначительные количества полония.

б. Сульфиды. Уже в первых работах по химии полония ^{1, 2} П. и М. Кюри описано, что этот элемент при аналитическом процессе разделения попадет в сероводородную группу и, следовательно, должен образовывать сульфид. В настоящее время PoS получают в виде черного осадка путем пропускания H_2S в раствор PoCl_2 или PoCl_4 . В сильно-кислых растворах (6N HCl) идет восстановление $\text{Po}^{4+} \rightarrow \text{Po}^{2+}$. PoS растворим в концентрированной HCl и нерастворим в этиловом спирте, ацетоне, толуоле. Он разлагается при действии брома, NaOCl и царской водки. В противоположность ранним данным, он нерастворим в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (растворимость равна $5,5 \cdot 10^{-29}$ ¹¹⁰).

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

4. ПОЛОНИДЫ

Исследования в этой области проводил прежде всего Гуд ⁵⁷, а также Витteman, Джиорджи и Вир ¹¹¹. Препаративные 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 ZnPo впервые получил в 1947 г. Фаубле ¹¹². Он кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке по типу ZnS с $a=6,28 \pm 0,02 \text{ Å}$ и $\rho=7,93 \text{ г/см}^3$. В вакууме при 400° он летуч.

Полонид свинца PbPo всегда находится в препаратах полония, так как при α -распаде полония возникает свинец. Витteman с сотрудниками ¹¹¹ получал его в виде черного кристаллического вещества при 3-часовом нагревании свинца в парах полония до 350° . PbPo кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке типа NaCl с $a_0=6,60 \text{ Å}$ и $\rho=9,64 \text{ г/см}^3$ ^{111, 113-117}. 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 Na_2Po . В старых препаратах полония, которые распались приблизительно на 32% по сравнению с первоначальным содержанием, наблюдались рентгеновские линии, которые соответствуют кубической гранецентрированной структуре типа CaF_2 с $a_0=7,473 \pm \pm 0,04 \text{ Å}$ и были приписаны Na_2Po . 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 Na_2Po определена равной $4,08 \text{ г/см}^3$.

Полонид платины PtPo_2 . Мартин ¹¹⁸ в 1949 г. получил соединение из платины и полония гексагональной структуры, по-видимому, типа $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ¹¹⁹ с $a_0 = 4,104 \pm 0,004 \text{ \AA}$; $c = 1,336 \text{ \AA}$; $\rho = 12,47 \text{ г/см}^3$. Формула PtPo_2 аналогична формулам сульфида, селенида и теллурида. PtPo_2 разлагается в интервале температур между 450 и 600°.

Полонид никеля NiPo был получен Мартином и Ленцом ¹²⁰. Виттеман с сотрудниками получили его путем нагревания никеля в парах полония до 300—800° в виде металлического, черно-блестящего слоя с $F = 625 \pm 15^\circ$. 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 NiPo аналогична формуле сульфида, полонида и теллурида.

Полонид серебра Ag_2Po (?) впервые получен в 1950 г. и исследован рентгенографически ¹¹⁹. 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°.

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 $a = 3,602 \pm 0,008$ ⁵⁷. Обе структуры приписываются Bi-Po фазе, однако до сих пор о ней нет вполне определенных данных. Система Bi-Po имеет значение при получении полония путем дистилляции из облученного висмута.

Полонид тантала, полонид молибдена, полонид вольфрама, полонид золота. Виттеман с сотрудниками ^{111, 112} 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° ¹²¹. 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 ¹¹¹ в виде черного вещества путем 5-часового нагревания магния в парах полония при 400°. 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, MgTe . Так как радиус атома полония больше радиуса атома теллура, следовало бы ожидать у MgPo большую элементарную ячейку, если оба соединения были бы изоморфны друг с другом. Однако они не изоморфны, и следовательно, MgPo кристаллизуется не по типу ZnO , а, вероятно, принадлежит к структуре арсенида никеля.

Полонид кальция получен Виттеманом с сотрудниками ^{111, 121} в виде вещества серого цвета путем 7-часового нагревания кальция в парах полония при 750°. Он кристаллизуется в кубической гранецентрированной системе по типу 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° в виде черного кристаллического вещества ^{111, 121}. Он кристаллизуется в кубической системе по типу 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 одну гексагональную плотную шаровую упаковку с $c/a = 1,6$ и $c = 7,86 \text{ \AA}$ ¹²².

5. СОЕДИНЕНИЯ ПОЛОНИЯ ВЫСШЕГО ПОРЯДКА

*Сульфит полония*¹⁰³. 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 PoSO_3 . Оно разлагается в течение нескольких минут с образованием черного твердого вещества, которое быстро превращается в $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$. В концентрированной серной кислоте PoSO_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.

$\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ 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 $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$ 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, $2\text{PoO} \cdot \text{SO}_3$ был получен Бэгналлом и Фриманом¹⁰³ 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*¹⁰³ 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, $2\text{PoO}_2 \cdot \text{SeO}_3$ был получен Бэгналлом 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 раствора¹²³, который содержит, по-видимому, $\text{Po}(\text{NO}_3)_4$. При более высокой концентрации кислоты, возможно, существует ион $[\text{Po}(\text{NO}_3)_5]^-$ или $[\text{Po}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$. 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 $\text{PoO}(\text{NO}_3)_2$.

Цианид полония образуется при смешении твердого $\text{Po}(\text{OH})_4$ или PoCl_4 с водным раствором HCN в виде твердого вещества белого цвета, которое быстро разлагается под действием α -излучения¹²⁴.

Ацетат полония образуется при действии водного раствора уксусной кислоты на PoCl_4 или твердый $\text{Po}(\text{OH})_4$ в виде белого кристаллического вещества неизвестного состава¹²⁴.

По Сервиню¹²⁵, спиртовой раствор камфорной кислоты реагирует с щелочной суспензией полония. Образующийся продукт (камфоронат полония) может экстрагироваться бензолом или хлороформом.

Хлопин и Самарцева^{126, 127} при действии диметилфенилбензиламмонийхлорида на смесь полонида натрия и теллурида натрия в насыщенном водородом воде получили дифенилполоний в невесомых количествах. Его можно экстрагировать из реакционной смеси эфиром.

* В 1958 г. твердый тетранитрат Po был получен Бэгналлом, Робинсоном и Стюартом¹⁴⁵ 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 $\text{NO}_3^- : \text{Po}$, 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 $\text{Pb}^{210}(\text{CH}_3)_4$ ¹²⁸.

*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 ¹²⁹.

Дитизонат полония. Существование дитизоната полония как для невесомых ^{130, 131}, так и для весовых количеств ¹³² было показано посредством экстракции. По Бэгналлу ¹³² он существует в виде соединения PoO (дитизон), где полоний 4-валентен. При 120° и давлении 1 атм это соединение возгоняется.

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 ⁵⁻¹¹, Эрбахера ¹²⁻¹⁵ и Марквальда ¹⁶⁻¹⁹.

а. Коллоидообразование в растворах полония. Ранее было установлено, что соли двух- и четырехвалентного полония склонны к гидролизу, особенно в отсутствие кислот. На стенках 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—14 ¹³³⁻¹³⁵.

При исследовании диализа Файнберг с сотрудниками ¹³³⁻¹³⁵ 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 ¹³⁶, из спектров поглощения Po^{4+} в HCl можно заключить, что имеются по меньшей мере две различные ионные формы, одна из которых имеет вид $[\text{PoCl}_6]^{2-}$. Соответствующие комплексы получены в растворах HBr и HI ^{96, 101}.

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 азотнокислых растворах невозможно ^{122, 137}.

Шульте ³⁸ 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 ⁸⁶ исследовал поведение Po^{4+} в хлорной кислоте и нашел, что в ней, вероятно, не образуются комплексы. При испаре-

* В оригинале ошибочно написано «диэтилдитиокарбонат». Прим. ред.

** Обширные исследования поведения микроколичеств полония провел Старик ^{146, 147} 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, Po^{4+} выделяется в виде белого хлопьевидного осадка, нерастворимого в разбавленной HClO_4 .

7. ЭЛЕКТРОХИМИЯ ПОЛОНИЯ

Электрохимические свойства полония ранее были исследованы на невесомых количествах ¹²⁻¹⁵.

Недавно Шульте ¹³⁸ смог показать, что металл лучше всего можно электролитически выделить из 1,5 N HNO_3 . Au, Ag, Hg и Pt выделяют-ся вместе с полонием. Поэтому в качестве катода применяют пластинки из Au или Pt. Слой в 3 микрон на 1 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 весовыми 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, Po, моль/л	Po/Po^{2+} , V	Po/Po^{3+} , V	Po/Po^{4+} , V	$\text{Po}^{3+}/\text{Po}^{4+}$, V
Критический потенциал выделения	HNO_3	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$	0,632—0,89	0,53—0,81	0,563—0,72	$\sim 1,5$
	0,5N H_2SO_4	$6 \cdot 10^{-9}$	0,87	0,79	0,75	
	>4N H_2SO_4	$6 \cdot 10^{-9}$	0,61	0,53	0,49	
	0,3N CH_3COOH	$3 \cdot 10^{-9}$	0,88	0,80	0,76	
	1,12N CH_3COOH	$3 \cdot 10^{-9}$	0,72	0,64	0,60	
	1N $(\text{COOH})_2$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	0,54	0,46	(0,41)	
Выделение на металле до установления равновесия	HNO_3	$\sim 1 \cdot 10^{-3}$	$\sim 0,8$			
	1,5N NaOH				0,37—0,59	
По химическому поведению	HNO_3	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$			0,4—0,75	
		$\sim 1 \cdot 10^{-8}$	0,668	0,639	0,624	
Полярграфический	HNO_3	$9 \cdot 10^{-5}$				
	HCl	$9 \cdot 10^{-4}$			0,784	
Окисление и осаждение	NaOH	$3,6 \cdot 10^{-4}$	—0,315	—0,360	—0,382	
	HCl	$1,3 \cdot 10^{-2}$		0,498	0,556	0,739

плексообразованию приведенные в табл. 3 соотношения очень усложняются. Полярграфическое поведение полония было исследовано в работе ²⁴.

VI. ИСТОЧНИКИ НЕЙТРОНОВ И ТЕРМОБАТАРЕИ ИЗ ПОЛОНИЯ

В качестве сильного α -излучателя Po^{210} пригоден для изготовления нейтронных источников ^{139, 140}. 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 ¹³⁸.

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

Po — Be нейтронный источник получают путем электролитического выделения полония на пластинке бериллия. Пластика 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—3*N* HNO₃ и перемешивания смеси до тех пор, пока полоний не выделится на бериллии. Бериллиевый порошок отсасывается, смешивается с абсолютным этиловым спиртом, помещается в металлический капсюль и плотно закупоривается^{24, 141, 142}.

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

Po-нейтронные источники на основе фторидов и фторборатов щелочных и щелочноземельных эле-

ментов изготавливаются путем испарения водных подкисленных растворов полония с соответствующими фторидами или фторборатами.

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

ТАБЛИЦА 4

Распад Po²¹⁰

Дни	% остающегося Po ²¹⁰	Дни	% остающегося Po ²¹⁰
0	100	80	66,99
10	95,42	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 Po-нейтронного источника

Элемент или соединение	Нейтр./40 ⁶ α -частиц	Нейтрон/сек. кюри Po ²¹⁰	Выход нейтронов, %	
			высшая	средняя
Be	77	$2,85 \cdot 10^6$	95	80—90
B	22	$8,14 \cdot 10^5$	89	85—85
F	12	$4,44 \cdot 10^5$		
Li	2,7	$1,0 \cdot 10^5$	65	50
Na	1,5	$5,55 \cdot 10^4$		90
BeF ₂	28,7	$1,06 \cdot 10^6$		
BeO	33	$1,22 \cdot 10^6$		
Na ₂ BeF ₄	15,2	$5,62 \cdot 10^5$		
K ₂ BeF ₄	13,4	$5,96 \cdot 10^5$		
BF ₃	14,0	$5,18 \cdot 10^5$	35	25
NaBF ₄	11,3	$4,18 \cdot 10^5$	60	
KBF ₄	10,4	$3,85 \cdot 10^5$		
LiBF ₄	12,4	$4,59 \cdot 10^5$	62	56
NaF	6,5	$2,41 \cdot 10^5$		
KF	4,93	$1,82 \cdot 10^5$		
LiF	8,50	$3,15 \cdot 10^5$	89	75
CaF ₂	6,95	$2,57 \cdot 10^5$		
AlF ₃	8,90	$3,26 \cdot 10^5$		
SbF ₅	7,97	$2,95 \cdot 10^5$	76	60
Смесь NaBF ₄ +Na ₂ BeF ₄	11,5	$4,26 \cdot 10^5$	73	
Na : Be=1 : 24				
PoF ₄	6,55	$2,42 \cdot 10^5$		
PoO ₂	0,025	$9,2 \cdot 10^3$		

Так как Po²¹⁰ в настоящее время удается получать в граммовых количествах (1 г=4500 кюри по α -активности), то мощность нейтронного источника может быть любой. Однако у больших источников неприятной особенностью является адиабатическая теплота, возникающая под действием α -излучения полония. 1 кюри Po²¹⁰ дает 0,32 W или 27,54 кал/час. Po—Be источник, который получался путем испарения полония на берил-

ливой пластинке, покрытой Ni, и содержал 25 кюри Po, имел в вакууме температуру $\sim 150^\circ$ ³⁸. Данные о самых высоких температурах, обусловленных этим эффектом, еще не уточнены.

Сильное самонагревание Po²¹⁰ благодаря его α -излучению, дает возможность применять этот элемент для производства тока. При помощи двух термостолбиков, которые были наполнены 57 или 126 кюри Po²¹⁰, удалось получить электрическую энергию в количестве 0,1—0,2% от тепловой энергии, выделенной полонием¹⁴³.

VII. ОБРАЩЕНИЕ С ПРЕПАРАТАМИ ПОЛОНИЯ

Национальное Бюро Стандартов¹⁴⁴ рассматривает количества полония, приведенные в табл. 6, в качестве максимально допустимых. Так как 1 мг Po²¹⁰ соответствует 10⁹ 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 Po

	Максимально допустимая концентрация в воздухе		Максимально допустимая фаза для всего организма	
	мг/м ³ воздуха	мг/мл воздуха	мг	мг
Po ²¹⁰ (растворимые соединения)	$2 \cdot 10^{-10}$	$404 \cdot 10^{-14}$	0,02	$4,4 \cdot 10^{-6}$
Po ²¹⁰ (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 α -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 α -излучения нарушается. Стекланные 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 уравнивания давления, так как растворы постоянно выделяют взрывчатые газы.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. u. M. Curie, C. r., **127**, 175 (1898).
2. M. Curie, A. Debierne, C. r., **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. Paneth, Ber. Wien. Radium-Institut. **1912**, № 34.
6. F. A. Paneth, там же, **1913**, № 44.
7. F. A. Paneth, там же, **1913**, № 47.
8. F. A. Paneth, 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, *Am. pat.* 2254169, Aug., 1941.
21. I. H. Dillon, *Am. pat.* 2254170, Aug., 1941.
22. I. H. Dillon, *Канадск. пат.* 541302, Nov., 1941.
23. I. H. Dillon, *Канадск. пат.* 419186, März, 1944.
24. H. v. Moyer, L. B. Ghagey, A. J. Rogers, TID-5221 (NNES-VII-3) «Polonium», Technical Inform. Service, US AEC, 1956, p. 1.
25. H. A. Kuivila, H. E. Weimer, R. G. Yalman, Report MLM-M-1024, Juli 1945.
26. K. W. Bagnall, *The Chemistry of the Rare Radionuclides*, 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, Aug., 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, Aug. 1952; R. S. Livingston, Report ORNL-1192, Dez., 1951.
35. R. Ripan, 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. Chiorso, 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. Pochoy, *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, März, 1944.
51. R. F. Meehan, Report MLM-M-772, März, 1946.
52. G. D. Nelson, J. H. Payne, W. S. Stringham, Report MLM-510, März, 1950.
53. *Liquid Metals Handbook*, NAVEXOS-P-733, 1951.
54. H. A. Pray, R. S. Peoples, W. K. Boyd, Report BMI-773, Oktober, 1952.
- 54a. R. W. Endebrock, P. M. Engle, AEC-D-1146 (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. Manning, D. B. Wehmeyer, Report MLM-509, 1950.
69. E. R. Manning, Report TID-280, стр. 61, 1949.
70. H. Hulubei, Y. Cauchois, S. Cotellet, C. r., **207**, 1204 (1938).
71. M. Siegbahn, E. Friman, Physik. Ztg., **17**, 61 (1916).
72. W. F. Peed, L. E. Burkhart, 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. Petterson, 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. Abraham, 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. Wittman, 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, p. 133, Oktober 1949; MLM-405-2, p. 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. Wittman, 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. Urban, Report MLM-973, 1954.
124. K. W. Bagnall, J. H. Freeman, J. Chem. Soc., **1957**, 2161.
125. M. Servigne, C. r., **198**, 731 (1934).
126. В. Г. Хлопин, А. Г. Самарцева, ДАН, **4**, 433 (1934).

127. А. Г. Самарцева, Труды Радиового ин-та АН СССР, **4**, 253 (1938).
 128. R. A. Mortensen, P. A. Leighton, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2397 (1934).
 129. M. Guillet, C. r., **190**, 127, 1553 (1930); J. Chim. physique, **28**, 14 (1931).
 130. T. Ishimori, 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, П. И. Ааскеевско, Н. Г. Розовская, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 775.
 147. И. Е. Старик, Основы радиохимии, Изд. АН СССР, М.—Л., 1959.
-